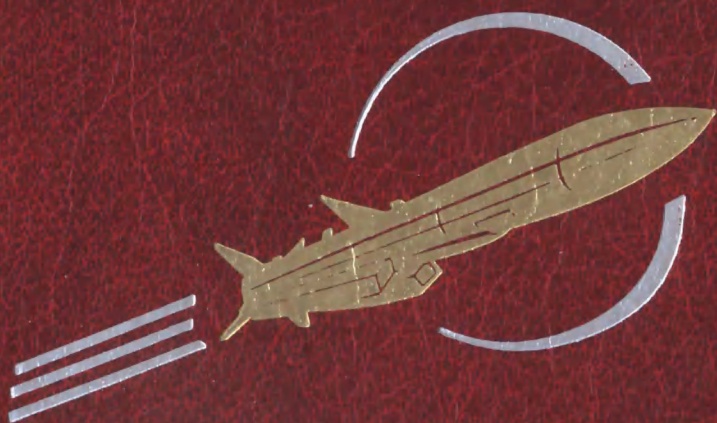


**ЭНЕРГОЕМКИЕ
ГОРЮЧИЕ
ДЛЯ
АВИАЦИОННЫХ
И РАКЕТНЫХ
ДВИГАТЕЛЕЙ**



75-летию Отдела "Двигатели и химмотология"
ФГУП "Центральный институт авиационного
моторостроения им. П. И. Баранова"
посвящается

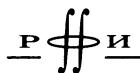
ЭНЕРГОЕМКИЕ ГОРЮЧИЕ ДЛЯ АВИАЦИОННЫХ И РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Под редакцией
заслуженного деятеля науки РФ,
доктора технических наук, профессора **А. С. Яновского**



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2009

УДК 621.43.019.2
ББК 31.352
Э 65



Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 05-02-30057

Авторский коллектив:

Бакулин В.Н., Дубовкин Н.Ф., Котова В.Н., Сорокин В.А.,
Францкевич В.П., Яновский Л.С.

Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей /

Под ред. Л.С. Яновского. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. — 400 с. —
ISBN 978-5-9221-1091-4.

В книге систематизированы и обобщены экспериментальные и расчетные данные по свойствам жидких, твердых и суспензионных энергоемких горючих и их компонентов.

Книга рассчитана на научных работников и инженеров, занимающихся разработкой горючих, а также проектированием, исследованиями и эксплуатацией авиационных и ракетных двигателей, энергетических установок и транспортных средств, и будет полезна студентам и аспирантам авиационных, энергетических и технологических специальностей технических вузов.

Табл. 591. Ил. 105. Библиогр. 501 назв.

The experimental and computational data of physical and chemical properties of liquid and solid high density fuels and their components are given.

The book is intended for scientists and engineers in fuel combustion, design, research and operation of aviation and rocket engines, power units and transport facilities.

The book will be useful for students and post-graduate students of technical universities.

Рецензенты:

член-корреспондент Российской академии наук, доктор химических наук,
профессор У. М. Джемилев (Институт нефтехимии и катализа РАН);
кафедра «Ракетные двигатели» Московского государственного технического
университета им. Н.Э. Баумана (заведующий кафедрой — доктор
технических наук, профессор Д. А. Ягодников)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Основные термины и определения.	12
Условные обозначения и сокращения.	14
Глава 1. Жидкие углеводородные горючие	18
1.1. Горючее Т-1	18
1.2. Горючее нафтил	25
1.3. Горючее Т-6	31
1.4. Горючее JP-7.	44
1.5. Горючее JP-8.	45
1.6. Горючее JP-900	47
1.7. Горючее RJ-4.	48
1.8. Горючее RJ-5.	52
1.9. Горючее RJ-6.	56
1.10. Горючее JP-9.	60
1.11. Горючее JP-10	64
1.12. Горючее SI-80	69
1.13. Горючее Carene	71
1.14. Горючее EN	72
1.15. Горючее Carene+EN	73
1.16. Горючее боктан	75
Глава 2. Жидкие борсодержащие горючие	78
2.1. Изопропилметакарборан + толуол	81
2.2. Изопропилметакарборан + изопропилбензол.	81
2.3. Изопропилметакарборан + изобутилбензол	83
2.4. Изопропилметакарборан + нафтил	84
2.5. Изопропилметакарборан + циклин	85
2.6. Изопропилметакарборан + пенталан	87
2.7. Изопропилметакарборан + толуол + циклин	88
2.8. Изопропилметакарборан + Т-6.	89
2.9. Изопропилметакарборан + RJ-5	91

Глава 3. Суспензионные тиксотропные горючие	93
3.1. Горючее Т-6+углерод	99
3.2. Горючее Т-6+Al	99
3.3. Горючее Т-6+В	101
3.4. Горючее Т-6+AlB ₂	101
3.5. Горючие на основе смесей Т-6, ИПМК, Al, AlB ₂ и углерода	102
Глава 4. Твердые легкоплавкие горючие	104
4.1. Горючие на основе полиэтилена, углерода и металлов	107
4.2. Горючие на основе ДАМСТ, углерода и металлов	110
4.3. Горючие на основе антрацена, углерода и металлов	113
4.4. Горючие на основе декаборана, углерода и металлов	116
Глава 5. Жидкие углеводородные компоненты энергоемких горючих	120
5.1. Метилциклогексан	124
5.2. Толуол	138
5.3. Изопропилбензол	153
5.4. Изобутилбензол	157
5.5. Циклин	162
5.6. Пенталан	164
5.7. Децилин	165
Глава 6. Борсодержащие компоненты энергоемких горючих	167
6.1. Диборан	170
6.2. Пентаборан	177
6.3. Декаборан	180
6.4. Изопропилметакарборан	188
Глава 7. Твердые углеводородные компоненты энергоемких горючих	196
7.1. ДАМСТ	196
7.2. Антрацен	196
7.3. Полиэтилен	199
Глава 8. Металлы и неметаллы – компоненты энергоемких горючих	204
8.1. Литий	205
8.2. Бериллий	222
8.3. Бор	231
8.4. Алюминий	239
8.5. Бориды алюминия	246
8.6. Магний	253

8.7. Бориды магния	261
8.8. Цирконий	265
8.9. Гафний	270
8.10. Торий	276
8.11. Углерод	282
8.12. Фуллерен	289
Глава 9. Гидриды металлов – компоненты энергоемких горючих	301
9.1. Гидрид лития	303
9.2. Гидрид бериллия	309
9.3. Гидрид магния	311
9.4. Гидрид алюминия	313
9.5. Гидрид циркония	317
9.6. Гидриды фуллеренов	323
9.7. Комплексные гидриды металлов	326
Литература	335
 Приложение А. Физико-химические методы определения состава продуктов сгорания металлизированных топлив	 362
Приложение Б. Характеристики ракетных топлив при теоретически максимальном удельном импульсе	371
Приложение В. Характеристики топлив с добавками свободных ра- дикалов и ионов	381
Приложение Г. Теплоты образования n-парафиновых углеводородов и компонентов продуктов сгорания, образованных металлами и неме- таллами	386

Предисловие

Со второй половины XX столетия по настоящее время в нашей стране и за рубежом (в США, Англии, Франции и др.) проводятся исследования по беспилотным летательным аппаратам (БПЛА), которые в конце прошлого века перешли в стадию создания опытных образцов БПЛА различного целевого назначения. Особенно успешно шли работы по БПЛА авиационного базирования: “воздух–воздух”, “воздух–земля”, “воздух–море”. Разработка и ввод в эксплуатацию БПЛА в настоящее время рассматривается как важнейшее направление в области стратегических и тактических систем оружия на ближайшие 20–30 лет. Для того, чтобы БПЛА авиационного базирования имели необходимые летно-технические характеристики (ЛТХ), они должны удовлетворять жестким габаритно-массовым ограничениям.

Ракеты с атмосферной зоной эксплуатации, как правило, имеют ограниченный объем, при этом бак с горючим занимает малую часть ракеты. Поэтому основным требованием, предъявляемым к ракетным горючим, является повышенная теплота сгорания на единицу объема (энергоемкость).

В некоторых случаях выбор горючего ограничивается такими свойствами, как вязкость, испаряемость или чувствительность к детонации. При благоприятном сочетании указанных свойств последние позволяют упростить обслуживание и эксплуатацию силовой установки изделия, и, тем самым, сделать горючее весьма привлекательным, даже если энергоемкость не очень велика. Так, например, создание новых горючих, обладающих более высокой энергоемкостью по сравнению с существующими, и, в то же время, достаточно удобных в эксплуатации, во многих ведущих странах относится к приоритетным направлениям научно-исследовательских работ.

В связи с этим в нашей стране и за рубежом, начиная с 70-х годов, проводятся исследования по энергоемким горючим. Благодаря разработке жидких синтетических углеводородных горючих удалось создать крылатые ракеты с дальностью полета более чем на 20% выше по сравнению с дальностью, достижимой при использовании обычных реактивных топлив.

В настоящее время сохраняется необходимость проведения исследований широкого спектра новых энергоемких горючих. При этом желательно иметь в виду возможность применения их в объектах разного целевого назначения. Среди таких горючих могут быть энергоносители в жидком, твердом и суспензионном состояниях.

В нашей стране были развернуты поисковые исследования новых высокоплотных углеводородных соединений, используя которые можно было бы создать отечественные горючие, не уступающие по энергетическим и эксплуатационным показателям зарубежным энергоемким горючим.

Для этой цели в ЦИАМ были разработаны технические требования к энергоемким горючим, определены области поиска и привлечены институты химического и технологического профиля для синтеза высокоплотных углеводородных соединений и промышленного производства (на их основе) энергоемких горючих. Одновременно, чтобы не задерживать доводку разрабатываемых БПЛА, в ЦИАМ был выполнен анализ физико-химических и эксплуатационных свойств штатных горючих. Требовалось найти горючее, на котором можно было бы выполнять доводку и летные испытания БПЛА. При этом переход на разрабатываемое синтетическое горючее с лучшими энергетическими показателями не должен был требовать дополнительной доводки материальной части.

В результате сравнения авиационных горючих между собой с учетом требований, обусловленных условиями эксплуатации БПЛА и его силовой установки, было рекомендовано: доводку двигателя и летные испытания БПЛА проводить на реактивном горючем Т-6. Эта рекомендация в дальнейшем полностью оправдалась, что позволило существенно сократить сроки доводки БПЛА различного класса.

Впервые был синтезирован ряд высокоплотных полициклических углеводородов с уникальными энергетическими и реологическими свойствами, и на их основе созданы отечественные энергоемкие горючие для БПЛА, некоторые из которых нашли практическое применение.

В настоящее время для БПЛА с ВРД разработано несколько синтетических углеводородных горючих. В частности, в России, кроме горючего Т-6, созданы горючие децилин, бицилин, бицилин-М, бицилин-С, бицилин-7 и др., в США – RJ-4, JP-9, JP-10, SI-80 и др. Отечественные горючие по объемной теплоте сгорания не уступают аналогичным горючим США.

Развитие БПЛА продолжается: улучшаются габаритно-массовые и летно-технические характеристики. Это достигается конструктивным совершенствованием летательных аппаратов, повышением надежности и экономичности двигателей и применением новых энергоемких горючих с улучшенными эксплуатационными показателями.

В ЦИАМ разработана методология, которая позволяет оценивать потенциальные возможности горючих и топлив любого агрегатного состояния и компонентного состава применительно к БПЛА разного целевого назначения. Одновременно с анализом характеристик всей системы “топливо–двигатель–аппарат” в ЦИАМ проводилась и ведется в настоящее время разработка и совершенствование комплексных программ расчета характеристик реальных объектов. Это позволяет ЦИАМ в тесном сотрудничестве с ОКБ-разработчиками БПЛА и си-

ловых установок, а также академическими и отраслевыми институтами успешно продвигаться в области синтеза новых компонентов для ракетных горючих и топлив и разработки технологических регламентов их промышленного производства.

Разработчики БПЛА по-прежнему нуждаются в информации по энергоемким горючим. Первое справочное издание по энергоносителям было опубликовано в 1997 г. За прошедшие годы номенклатура потенциально возможных компонентов энергоемких горючих для БПЛА значительно пополнилась, а область применения БПЛА расширилась.

Информация о свойствах энергоемких горючих и их компонентов содержится в различных научно-технических изданиях. Эта информация не систематизирована и часто не согласуется между собой. В то же время разработчикам энергоемких горючих и силовых установок БПЛА такая информация требуется при решении инженерных задач. Это обстоятельство сделало актуальным издание нового справочника, содержащего сведения о свойствах энергоемких горючих и их компонентов. При этом было необходимо учитывать принципиальные возможности использования отдельных энергоносителей в горючих для двигателей с разной организацией рабочего процесса (ГТД, ПВРД, ЖРД и др.).

Данные по плотности, вязкости, температурам начала кристаллизации и кипения, давлению насыщенных паров и теплоте сгорания получены, как правило, экспериментально, часть сведений взята из нормативных документов (технических условий, инструкций, руководств по эксплуатации и т.п.). Частично информация была получена расчетным путем, в предположении, что многокомпонентные горючие представляют собой физические смеси. В публикациях часто отсутствуют указания о погрешностях и областях применимости расчетных уравнений. В таких случаях авторы настоящего справочника опирались на данные по свойствам продуктов-аналогов. В ряде случаев при табулировании значений теплофизических свойств по температуре применялся графический метод.

В настоящем издании обобщены и систематизированы экспериментальные и расчетные данные по свойствам энергоемких энергоносителей и компонентов горючих, разработанных в ЦИАМ, ВНИИНП, БНЦ Уральского отделения РАН, ВНИИОС, ИНК РАН, ГИПХ, 25 ГосНИИ МО РФ, ГНИИХТЭОС и др.

Книга состоит из девяти глав.

В Главе 1 приведены данные о физических, теплотехнических и эксплуатационных свойствах жидких углеводородных горючих, разработанных в нашей стране и США в 80-х гг. Эти горючие в той или иной мере нашли практическое применение в газотурбинных двигателях БПЛА.

В Главе 2 рассмотрены потенциально возможные жидкие двухкомпонентные борсодержащие горючие.

В Главе 3 содержатся данные о свойствах суспензионных горючих на основе горючего Т-6 в смеси с техническим углеродом (ТУ), бором, алюминием и боридом алюминия.

В Главе 4 обобщены данные по твердым бинарным горючим. Они состоят из легкоплавкого углеводородного компонента и тугоплавкого энергоносителя (ТУ, С, Al, AlB₂ и В).

В Главе 5 содержатся сведения о свойствах углеводородных, в том числе синтетических, энергоносителей.

В Главе 6 приведены энергетические, физические, теплотехнические характеристики борсодержащих гидридов.

В Главе 7 дана общая характеристика полимерных энергоносителей.

В Главах 8 и 9 обобщены сведения о свойствах металлов, неметаллов и гидридов металлов – возможных эффективных компонентов многокомпонентных горючих.

При отборе информационных материалов для настоящего издания авторы сочли возможным не включать информацию по некоторым широко известным группам горючих, например, водородным, гидразинным, аминным и др., т.к. весьма содержательная информация по этим группам горючих имеется в книге «Химмотология ракетных и реактивных топлив» под ред. А.А. Браткова (М.: Химия, 1987, 304 с.), а также в новом справочнике «Газовые топлива и их компоненты. Свойства, получение, применение, экология» / Под ред. академика РАН О.Н. Фаворского – М.: Изд. дом МЭИ, 2008, 604 с. (авторы: В.Н. Бакулин, Е.М. Брещенко, Н.Ф. Дубовкин, О.Н. Фаворский).

В разработку энергоемких горючих для БПЛА большой вклад внесли научные сотрудники отдела «Двигатели и химмотология» ЦИАМ и МКБ «Искра». В книге использованы экспериментальные и расчетные данные, в получении которых непосредственное участие принимали к.т.н. Массур Ю.П., к.т.н. Федоров Е.П., Лешинский Д.Л., к.ф.-м.н. Мартыненко С.И., Смирнова Л.Н., Сапожкова Е.Ф., Теплова З.И., Мягкова Н.В., Власова Т.М. и другие.

Авторы выражают глубокую благодарность академику РАН Олегу Николаевичу Фаворскому за активное участие в постановке задач и обсуждении результатов исследований по данному направлению.

Авторы признают рецензентам: сотрудникам кафедры «Ракетные двигатели» Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана (заведующий кафедрой – доктор технических наук, профессор Д.А. Ягодников) и члену-корреспонденту Российской Академии наук, доктору химических наук, профессору У.М.Джемилеву (Институт нефтехимии и катализа РАН) за ряд ценных замечаний и советов.

Авторы благодарны ведущему инженеру Л.Н. Смирновой за большой весьма квалифицированный труд по подготовке рукописи книги к изданию.

Основные термины и определения

Теплота сгорания, Q – количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании топлива, отнесенное к единице массы топлива.

Различают высшую теплоту сгорания Q_V , которая включает теплоту конденсации водяных паров, образующихся в процессе сгорания топлива, и низшую теплоту сгорания Q_H , при определении которой теплота, выделяющаяся при конденсации водяных паров, считается потерянной и поэтому не учитывается. Q_H меньше Q_V на величину теплоты парообразования воды и разницы энтальпий пара и воды при 298,15 К. У топлив, не содержащих водорода, а следовательно, и воды в продуктах сгорания, $Q_V = Q_H$.

Теплота сгорания может быть определена экспериментально в калориметрической бомбе, либо расчетом по известным теплотам образования исходных веществ, входящих в состав топлива, и их продуктов сгорания, находящихся в соответствующем фазовом состоянии при температуре 298,15 К.

Энергоемкость, или объемная теплота сгорания, Q_V – количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании топлива, отнесенное к единице объема топлива.

Теплопроизводительность, $H_{\text{тп}}$ – тепловыделение на 1 кг стехиометрической смеси горючего с воздухом, определяющее максимальную температуру продуктов сгорания.

Стехиометрический коэффициент, L_o – отношение массы окислителя, необходимой для полного сгорания горючего, к массе этого горючего. Используют также стехиометрический коэффициент, выраженный через молярные (L_m) или объемные (L_v) единицы измерения.

Коэффициент избытка окислителя, α – избыток окислителя по отношению к массе его в стехиометрической смеси.

Жаропроизводительность, $t_{\text{ж}}$ – максимальная температура продуктов сгорания при полном сгорании стехиометрической топливовоздушной смеси.

Энтальпия, H – функция состояния термодинамической системы, равная сумме внутренней энергии и произведения объема на давление. Энтальпия относится к термодинамическим функциям, изменение которых не зависит от пути процесса, а определяется начальным и конечным состояниями системы. Значения энтальпии веществ отсчитывают от ее значения при 0 К или 298 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па.

Хладоресурс, $\Delta H_{\text{х.р.}}$ – теплопоглощение при нагреве от температуры горючего в баке до предельной температуры, характеризующей

охлаждающие возможности горючего (характеризует потенциальные возможности горючего поглощать тепло при использовании его в качестве охлаждающей среды в теплообменных устройствах).

Теплоемкость – отношение количества теплоты, сообщаемой горючему в процессе, к изменению его температуры. Различают изобарную (C_p) и изохорную (C_v) теплоемкости.

Показатель адиабаты, k – отношение изобарной теплоемкости к изохорной.

Термоокислительная стабильность – стойкость горючего к окислению в заданном эксплуатационном диапазоне температур, которому, в первую очередь, подвержены непредельные углеводороды. Термоокислительную стабильность определяют в статических и динамических условиях по массе образующихся осадков и смол. В статических условиях предусматривается нагрев горючего в бомбах в контакте с воздухом, в динамических – при движении топлива через нагреваемые трубку и контрольный фильтр.

Теплота образования – изобарный тепловой эффект химической реакции образования данного химического соединения из простейших веществ, отнесенный к одному молю или к одному килограмму этого соединения.

Стандартная теплота образования, $\Delta H_{1298,15}^\circ$ – теплота образования при условии, что как рассматриваемое сложное вещество, так и простые вещества находятся в стандартных состояниях.

Давление насыщенного пара, $p_{н.п.}$ – давление пара, находящегося в равновесии с соответствующей жидкой или твердой фазой.

Парциальное давление, p_i – давление, которое имел бы газ, находящийся в газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре.

Газовая постоянная, R_0 – характерная для каждого газа постоянная, входящая в уравнение состояния для одного килограмма идеального газа, численно равная отношению универсальной газовой постоянной к массе моля данного газа.

Диффузия – распространение горючего в какой-либо среде, обусловленное хаотическим тепловым движением молекул при наличии градиента концентрации.

Изобарный коэффициент термического расширения, α_1 , характеризует изменение объема горючего при нагревании при постоянном давлении.

Коэффициент изотермической сжимаемости, $\beta_{из.}$, характеризует изменение объема горючего от давления при постоянной температуре.

Нормальная скорость распространения пламени, u_n – это линейная скорость перемещения зоны горения по отношению к свежей гомогенной горючей смеси в направлении нормали к фронту пламени.

Условные обозначения и сокращения

a	– скорость звука, м/с
C	– концентрация вещества, % (об.)
C_B	– концентрация вещества на верхнем пределе распространения пламени, % (об.)
C_H	– концентрация вещества на нижнем пределе распространения пламени, % (об.)
C_p	– изобарная теплоемкость, кДж/(кг·К)
C_v	– изохорная теплоемкость, кДж/(кг·К)
$C_{\text{стех.}}$	– концентрация горючего в смеси стехиометрического состава, % (об.)
D	– коэффициент диффузии паров топлива в воздух, м ² /с
g	– массовая доля вещества
$h_{\text{пл.}}$	– высота некопящего пламени, мм
H	– энтальпия, $H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кДж/кг
$\Delta H_{f298,15}^\circ$	– стандартная теплота образования, кДж/кг
$H_{\text{исп}}$	– теплота испарения, кДж/кг
$H_{\text{пл}}$	– теплота плавления, кДж/кг
$H_{\text{тп}}$	– теплопроизводительность горючей смеси, кДж/кг
$\Delta H_{\text{х.р.}}$	– хладоресурс, кДж/кг
$\Delta H_{\text{субл.}}$	– теплота сублимации, кДж/кг
$I_{\text{уд.}}$	– удельный импульс, с или м/с
k	– показатель адиабаты
ЛЧ	– люминометрическое число
L_m	– мольный стехиометрический коэффициент, моль воздуха/моль горючего
L_o	– стехиометрический коэффициент, кг воздуха/кг горючего
L_v	– объемный стехиометрический коэффициент, м ³ воздуха/м ³ горючего
M	– молекулярная масса

m и n	– число атомов водорода и углерода в молекуле
n_D	– коэффициент преломления для желтой линии натрия
N	– количество молей кислорода, необходимого для полного окисления одного моля горючего
ОЧ	– октановое число
p	– давление, Па (МПа)
$p_{кр}$	– критическое давление, МПа
$p_{н.п.}$	– давление насыщенных паров, Па
$p_{пр}$	– приведенное давление ($p/p_{кр}$)
p_i	– парциальное давление i -ого компонента
$Q_{воспл.}$	– энергия, необходимая для воспламенения горючей смеси, Дж
$Q_B(Q_H)$	– теплота сгорания высшая (низшая), кДж/кг
Q_V	– объемная теплота сгорания (энергоемкость), кДж/дм ³
R	– универсальная газовая постоянная
R_0	– удельная газовая постоянная, Дж/(кг·К)
R_D	– рефракция, см ³ /г
$R_{уд.}$	– удельное электросопротивление, Ом·м, (Ом·см)
r_i	– мольная (объемная) доля i -го компонента
S	– энтропия, кДж/(кг·К)
T	– температура термодинамическая, К
$T_{кр}(t_{кр})$	– критическая температура, К (°С)
t	– температура, °С
$t_{ан}$	– анилиновая точка, °С
t_b	– температура воспламенения, °С
$t_{всп}$	– температура вспышки, °С
$t_{ж}$	– жаропроизводительность смеси стехиометрического состава, °С
$t_{кип}$	– температура выкипания 50% (об.), °С
$t_{к.к.}$	– температура конца кипения (или выкипания 98% (об.)), °С
t_n, t_b	– температуры, соответствующие α_n и α_b , °С
$t_{н.к.}$	– температура начала кипения, °С
$t_{н.кр.}$	– температура начала кристаллизации, °С

$t_{\text{св.}}$	– температура самовоспламенения, °С
$U_{\text{н}}$	– нормальная скорость распространения пламени, см/с
$U_{\text{н}}^*$	– максимальная нормальная скорость распространения пламени, см/с
V	– объем, м ³
Z	– фактор сжимаемости
$Z_{\text{кр}}$	– критический фактор сжимаемости
α	– коэффициент избытка окислителя (воздуха)
$\alpha_{\text{н}}, \alpha_{\text{в}}$	– коэффициент избытка окислителя (воздуха), соответствующий нижнему и верхнему концентрационным пределам распространения пламени
α_t	– температурный коэффициент линейного расширения, К ⁻¹ ; изобарный коэффициент термического расширения, К ⁻¹
$\alpha_{\text{кр}}$	– коэффициент Риделя
$\beta_{\text{ад.}}$	– коэффициент адиабатической сжимаемости, Па ⁻¹
$\beta_{\text{из.}}$	– коэффициент изотермической сжимаемости, Па ⁻¹
β_t	– температурный коэффициент объемного расширения, К ⁻¹
ε	– относительная диэлектрическая проницаемость
ε/k	– параметр потенциала Штокмайера, К
$\eta_{\text{т}}$	– коэффициент полноты сгорания топлива
λ	– теплопроводность, Вт/(м·К), Вт/(см·К)
μ	– динамическая вязкость, Па·с; электрический момент диполя, Д; относительная магнитная проницаемость
ν	– кинематическая вязкость, м ² /с, мм ² /с
ρ	– плотность вещества, кг/м ³
$\rho_{\text{кр}}$	– плотность вещества в критическом состоянии, кг/м ³
σ	– поверхностное натяжение, Н/м; параметр потенциала Леннарда-Джонса, Å
χ	– удельная электропроводимость, (Ом·м) ⁻¹ , (Ом·см) ⁻¹ ; удельная магнитная восприимчивость, м ³ /кг
ω	– фактор ацентричности

Примечание: индекс 20, 25 и т.д. у показателей (ρ_{20} , λ_{25} и др.) обозначает температуру в °С.

АНТР	– антрацен
Б-S	– бинор-S
ГДН	– гидрированные димеры норборнадиена
ДКБ	– декаборан
ИБ-S	– изомеризованный бинор-S
ИПБ	– изопропилбензол
ИББ	– изобутилбензол
ИПМК	– изопропилметакарборан
ЛПГ	– легкоплавкие горючие
МЦГ	– метилциклогексан
ПЭ	– полиэтилен
ПЭ-I	– полиэтилен высокого давления с молекулярной массой 18000–25000
ПЭ-II	– полиэтилен высокого давления с молекулярной массой 25000–35000
ПЭН	– полиэтилен низкого давления – смесь полимергомологов этилена с числом СН – групп от 1000 до 2000 и более
СТГ	– суспензионные тиксотропные горючие
ТУ	– технический углерод

Глава 1

ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГОРЮЧИЕ

Начиная с середины 70-х годов, в нашей стране и за рубежом ведутся работы по созданию горючих для ЛА разного целевого назначения. Требования, предъявляемые к горючим, очень разнообразны и определяются спецификой решаемой проблемы. Наиболее очевидными являются требования высокой массовой и объемной теплот сгорания горючего, а также высокой полноты сгорания (на уровне 91–99%) в условиях реальной камеры сгорания. Не менее важными являются и экологические требования.

В ведущих странах (США, Англия, Франция и др.) уделяется большое внимание проблеме создания жидких углеводородных энергоемких горючих. В США разработано около десятка таких горючих для БПЛА.

В 70–90 гг. в нашей стране были разработаны несколько энергоемких горючих для БПЛА. Некоторые из них (горючее Т-6, децилин и др.) по эксплуатационным свойствам не уступают зарубежным [1.1–1.11].

1.1. Горючее Т-1

Горючее Т-1 (ГОСТ 10227-86) было разработано Институтом нефтехимических процессов им. Мамедалиева АН Азербайджана при участии ЦИАМ. Это было первое отечественное стандартное реактивное горючее, которое длительное время являлось основным для дозвуковой и сверхзвуковой авиации (с ограниченной продолжительностью сверхзвукового полета). Горючее Т-1 до сих пор применяется в ракетах с ЖРД. Разработка технических требований на горючее Т-1, исследование опытных образцов, разработка и внедрение ГОСТ проводились в отделе химмотологии ЦИАМ [1.5–1.7].

Углеводородный состав горючего Т-1, % (мас.): парафиновых 24–42; олефиновых 1,0–1,3; нафтенных 42–69; ароматических 14–20. Брутто-формула – $C_{12,8}H_{24,12}$. В горючем Т-1 содержатся также сернистые, азотистые и кислородсодержащие соединения, смолы и др. примеси. Содержание общей серы не более 0,1% (мас.), сульфидной 0,02–0,03% (мас.).

Термоокислительная стабильность в статических условиях при 150 °С характеризуется следующими данными: содержание осадка не более 35 мг/100 мл; растворимых смол не более 28 мг/100 мл.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего Т-1 приведены в табл. 1.1–1.18.

Таблица 1.1. Растворимость газов в горючем Т-1 при температуре 20 °С и давлении 0,101 МПа [1.4]

Коэффициент	Воздух	N ₂	O ₂	CO ₂
Бунзена, α , м ³ /м ³	0,1540	0,1370	0,2190	1,39
Кюна, ν , 10 ³ м ³ /кг	0,1880	0,1670	0,2670	1,69
Рауля, δ , 10 ³ кг/100 м ³	0,0199	0,0177	0,0283	0,18
Генри, К, 10 ⁻⁵ кг/(м ³ ·Па)	0,1990	0,1770	0,2830	1,80

Таблица 1.2. Максимальная растворимость воды в горючем Т-1 при давлении 0,101 МПа и относительной влажности воздуха 100% [1.4]

t, °С	C _{H₂O} , %(мас.)	t, °С	C _{H₂O} , %(мас.)	t, °С	C _{H₂O} , %(мас.)
-10	0,001880	15	0,005847	40	0,016541
-5	0,002379	20	0,007250	45	0,020163
0	0,002997	25	0,008956	50	0,024502
5	0,003760	30	0,011025	60	0,035863
10	0,004698	35	0,013527	–	–

Таблица 1.3. Физические свойства горючего Т-1 [1.4]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
<i>M</i>	178,1	<i>T</i> _{кр} , К (°С)	660 (387)
<i>g</i> _с , % (мас.)	82,2–86,5	<i>p</i> _{кр} , МПа	2,3
<i>g</i> _н , % (мас.)	13,5–13,7	ρ _{кр} , кг/м ³	252
ρ ₂₀ , кг/м ³	≥ 800*)	μ ₂₀ , 10 ⁻³ Па·с	1,36
<i>p</i> _{кр} , Па	908,8 (20 °С)	ν ₂₀ , мм ² /с	≥ 1,50*)
α ₂₀ , 10 ⁻³ К ⁻¹	0,8697	λ ₂₀ , Вт/(м·К)	0,1168
<i>t</i> _{н.кр.} , °С	≤ -60*)	<i>D</i> ₂₀ , 10 ⁻⁶ м ² /с	5,24
<i>t</i> _{н.к.} , °С	≤ 150*)	σ ₂₀ , 10 ⁻³ Н/м	26,79
<i>t</i> _{кип} , °С	≤ 225*)	<i>a</i> ₂₀ , м/с	1292
<i>t</i> _{к.к.} , °С	≤ 280*)	ПДК, мг/м ³	300
χ , 10 ⁻¹² (Ом·м) ⁻¹	2,4	Кл. опасности	4

*) По ГОСТ 10227-86

Таблица 1.4. Теплотехнические свойства горючего Т-1 [1.4]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
Q_H , кДж/кг	$\geq 42900^{*)}$	C_B , % (об.)	8,0
Q_V , кДж/дм ³	35045	t_H , °C	50
H_{TP} , кДж/кг	2754	t_B , °C	105
$\Delta H_{исп. 20}$, кДж/кг	357	$n_{D,20}$	1,489
C_{p20} , кДж/(кг·К)	1,921	ε_{20}	2,118
R_0 , Дж/(кг·К)	53,52	ЛЧ	50
L_o , кг возд./кг горюч.	14,61	$h_{пл}$, мм	$\geq 20^*$
$t_{всп}$, °C	≥ 30	$t_{ж}$, °C	2124*
$t_{св}$, °C	220	$Q_{воспл}$, 10^{-3} Дж	0,20–0,25
C_H , % (об.)	1,8	U_H^* , см/с	38–40

*) По ГОСТ 10227-86

Таблица 1.5. Давление насыщенных паров предварительно дегазированного горючего Т-1 при соотношении $V_{ж}/V_{г} = 4$ [1.4]

t , °C	$p_{н.п.}$, 10^5 Па	t , °C	$p_{н.п.}$, 10^5 Па	t , °C	$p_{н.п.}$, 10^5 Па
20	0,009088	160	0,90053	300	9,05460
40	0,022536	180	1,37711	320	11,49660
60	0,050111	200	2,02698	340	14,37170
80	0,101786	220	2,87044	360	17,71450
100	0,191623	240	3,95603	380	21,55650
120	0,338266	260	5,32254	–	–
140	0,565150	280	7,00921	–	–

Давление насыщенных паров горючего Т-1:

- при $330 \leq T \leq 473$:

$$\lg p_{н.п.} = 9,1342 - 1810,48/T, \quad (1.1)$$

- при $453 \leq T \leq T_{кр}$:

$$\lg p_{н.п.} = 9,0325 - 1762,83/T, \quad (1.2)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па, T – в К.

Таблица 1.6. Плотность горючего Т-1 при давлении 0,1-1,0 МПа [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
-60	867,2	40	795,7	140	724,2
-40	853,0	60	781,4	160	709,9
-20	838,6	80	767,1	180	695,6
0	824,2	100	752,8	200	681,3
20	810,0	120	738,5	-	-

Таблица 1.7. Плотность горючего Т-1 на линии насыщения [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$		$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	
	ж		ж	г		ж	г
-60	878,1	80	778,2	-	220	659,6	12,19
-40	863,8	100	763,9	0,971	240	635,1	16,65
-20	849,6	120	749,6	1,640	260	609,2	22,52
0	835,3	140	735,3	2,654	280	581,8	29,88
20	821,0	160	728,0	4,062	300	551,2	39,44
40	806,7	180	705,9	6,042	340	481,3	69,27
60	792,4	200	687,2	8,705	360	436,2	94,27

Таблица 1.8. Изобарный коэффициент расширения горючего Т-1 при давлении 0,101 МПа [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
-60	0,8131	40	0,8851	140	0,9710
-40	0,8265	60	0,9010	160	0,9902
-20	0,8404	80	0,9175	180	1,0102
0	0,8548	100	0,9347	200	1,0311
20	0,8697	120	0,9525	220	1,0528

Динамическая вязкость горючего Т-1 при $213 \leq T \leq 473$:

$$\lg \lg(10^3 \mu + 1) = 457,762/T - 1,99834, \quad (1.3)$$

где μ – в Па·с, T – в К. Погрешность не более 6%.

Таблица 1.9. Динамическая и кинематическая вязкость горючего Т-1 [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-3}$ Па·с	$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-3}$ Па·с	$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-3}$ Па·с	$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$
-60	23,47	26,73	0	2,050	2,460	120	0,398	0,531
-50	12,59	14,14	20	1,360	1,660	140	0,339	0,461
-40	7,42	8,59	40	0,980	1,210	160	0,293	0,406
-30	4,86	5,75	60	0,741	0,935	180	0,256	0,362
-20	3,51	4,13	80	0,586	0,753	200	0,226	0,326
-10	2,58	3,12	100	0,477	0,625	-	-	-

Кинематическая вязкость горючего Т-1 при $213 \leq T \leq 473$:

$$\lg \lg(10^6 \nu + 1) = 414,742/T - 1,78791, \quad (1.4)$$

где ν – в $\text{м}^2/\text{с}$, T – в К. Погрешность 3%.

Таблица 1.10. Динамическая вязкость паров горючего Т-1 при давлении 0,101 МПа [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-6}$ Па·с	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-6}$ Па·с	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-6}$ Па·с
-60	4,118	100	7,211	260	10,305
-40	4,505	120	7,598	280	10,691
-20	4,891	140	7,985	300	11,078
0	5,278	160	8,371	320	11,465
20	5,665	180	8,758	340	11,851
40	6,051	200	9,145	360	12,238
60	6,438	220	9,531	380	12,625
80	6,825	240	9,918	400	13,011

Таблица 1.11. Теплопроводность жидкого горючего Т-1 [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
-60	0,1280	40	0,1140	140	0,1000
-40	0,1252	60	0,1106	160	0,0972
-20	0,1234	80	0,1084	180	0,0944
0	0,1196	100	0,1056	200	0,0916
20	0,1168	120	0,1028		

Таблица 1.12. Теплопроводность паров горючего Т-1 [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
-60	0,00807	40	0,01548	140	0,02474	240	0,03569
-40	0,00940	60	0,01719	160	0,02679	260	0,03807
-20	0,00987	80	0,01897	180	0,02892	280	0,04032
0	0,01229	100	0,02083	200	0,03111	300	0,04302
20	0,01385	120	0,02275	220	0,03337		

Таблица 1.13. Коэффициент диффузии горючего Т-1 в воздух при давлении 0,101 МПа [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$
0	4,64	100	7,93	200	11,94	300	16,60
20	5,24	120	8,68	220	12,82	340	18,64
40	5,87	140	9,45	240	13,72	360	19,70
60	6,53	160	10,25	260	14,66	380	20,78
80	7,22	180	11,08	280	15,61	400	21,88

Таблица 1.14. Поверхностное натяжение горючего Т-1 [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$
-60	34,41	40	24,95	160	14,55	260	6,960
-40	32,47	60	23,14	180	12,95	280	5,600
-20	30,55	80	21,35	200	11,38	300	4,300
0	28,66	100	19,60	220	9,85	340	1,970
20	26,79	120	17,88	240	8,38	360	0,974

Поверхностное натяжение горючего Т-1 при $223 \leq T \leq 573$:

$$\sigma = 50,8792 \cdot 10^{-3} - 71,88 \cdot 10^{-6}T - 10,0198 \cdot 10^{-8}T^2 + 1,4303 \cdot 10^{-10}T^3 \quad (1.5)$$

где σ – в Н/м, T – в К.

Совместимость с материалами. Горючее Т-1 совместимо с конструкционными и резинотехническими материалами, применяемыми в теплонапряженных авиационных и ракетных двигателях.

Противоизносные свойства. По данным ВНИИ НП и ЦИАМ горючее Т-1 обладает высокими противоизносными свойствами: износ

плунжеров топливных насосов НР-21Ф2 не превышает 0,15–0,27 мм; износ шаров – не более 3,11–3,35 мм.

Таблица 1.15. Скорость звука в горючем Т-1 [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с}$		$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с}$ при $p=10 \text{ МПа}$
	0,1 МПа	10 МПа		
–60	1675	1686	200	781
–40	1564	1576	220	736
–20	1464	1477	240	694
0	1374	1388	260	653
20	1292	1306	280	614
40	1216	1231	300	577
60	1145	1162	320	542
80	1079	1097	340	509
100	1017	1037	360	479
120	959	980	380	453
140	904	927		
160	850	876		
180	799	827		

Таблица 1.16. Диэлектрическая проницаемость горючего Т-1 [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	–60	–20	20	60	100	140
ϵ	2,239	2,178	2,118	2,062	2,010	1,963
Δ^*	$\pm 0,012$	$\pm 0,010$	$\pm 0,009$	$\pm 0,008$	$\pm 0,010$	$\pm 0,014$

* Δ – доверительный интервал значений ϵ с вероятностью 0,95

Получение. По способу получения горючее Т-1 относится к прямоточным. Его получают непосредственно из отогнанных фракций нефти без их глубокой переработки.

Перспективы применения. Горючее Т-1 применяется в БПЛА с ЖРД.

Токсические свойства. Горючее Т-1 по токсическим свойствам относится к четвертому классу малоопасных веществ. Предельно допустимая концентрация паров Т-1 в воздухе рабочей зоны 300 мг/м³. Горючее обладает наркотическим действием и поражает, главным образом, центральную нервную систему. Повышает возбудимость человека, вызывает головокружение, сердцебиение, вегетативные расстройства,

Таблица 1.17. Теплота испарения горючего Т-1 [1.4]

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$
-60	385	100	324	260	234
-40	379	120	314	280	218
-20	372	140	305	300	201
0	365	160	295	320	181
20	357	180	284	340	157
40	349	200	273	360	125
60	341	220	261	380	73,3
80	332	240	248		

Таблица 1.18. Изобарная теплоемкость горючего Т-1 при давлении 0,101 МПа [1.4]

T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$
210	1,631	310	1,955	400	2,280
230	1,691	330	2,026	410	2,318
250	1,754	350	2,097	430	2,394
270	1,820	370	2,169	440	2,432
290	1,887	390	2,243	450	2,471

общую слабость. Раздражает слизистые оболочки глаз и носоглотки, вызывает раздражение верхних дыхательных путей.

При работе с высокими концентрациями необходимо пользоваться шланговыми противогазами ПШ-5, ДПА-5 и др.

1.2. Горючее нафтил

Нафтил представляет собой смесь углеводородов, % (об.): нафты – 85–88, изопарафины – 12–10, моноциклические ароматические – 2,5–3,0. Бициклические ароматические и непредельные углеводороды, а также неуглеводородные примеси практически отсутствуют. Горючее содержит антиокислительную присадку – ионол – в количестве 0,005–0,006% (мас.). Брутто-формула нафтила – $\text{C}_{12,79}\text{H}_{24,52}$ [1.1, 1.2].

Данные по растворимости газов в нафтиле представлены в табл. 1.19.

Растворимость воды в нафтиле при температурах 20 и 50 °С составляет 0,0041 и 0,0096% (мас.) соответственно.

Данные по термической стабильности приведены в табл. 1.20.

Таблица 1.19. Растворимость газов в нафтиле ($\text{см}^3/\text{г-моль}$) [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-40	-20	0	20	50
Воздух	0,1323	0,1401	0,1450	0,1472	0,1499
Азот	0,1114	0,1147	0,1220	0,1265	0,1351
Гелий	0,0077	0,0148	0,0186	0,0220	0,0297

Таблица 1.20. Термостабильность нафтила в статических условиях¹⁾ [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$g_r, \%(\text{мас.})$	$g_k, \%(\text{мас.})$	$g_r, \%(\text{мас.})$	$g_k, \%(\text{мас.})$	$g_r, \%(\text{мас.})$	$g_k, \%(\text{мас.})$
	$\tau = 5 \text{ мин}$		$\tau = 10 \text{ мин}$		$\tau = 20 \text{ мин}$	
470	—	—	—	—	25,9	следы
480	—	—	13,5	отс.	33,2	5,1
490	10,8	отс.	22,2	4,0	40,1	8,9
500	18,0	отс.	26,3	6,8	43,6	13,1
510	19,8	1,5	28,5	9,7	—	—

¹⁾ g_r — выход газа; g_k — содержание кокса; τ — время выдержки при заданной температуре

Данные по термоокислительной стабильности нафтила приведены в табл. 1.21 и 1.22.

Таблица 1.21. Термоокислительная стабильность нафтила в динамических условиях¹⁾ (продолжительность циркуляции горючего 6 часов) [1.1]

$t_n, ^\circ\text{C}$	200	300	400	500	600
$t_{ж}, ^\circ\text{C}$	120	158	165	210	230
$g_{ф.с.}, \text{мг}/100 \text{ см}^3$	46–51	66–86	88–91	158–166	204–206

¹⁾ t_n и $t_{ж}$ — температура печи и жидкости; $g_{ф.с.}$ — содержание фактических смол

Таблица 1.22. Термоокислительная стабильность нафтила в статических условиях [1.1]

$t_{ж}, ^\circ\text{C}$	115	190	200
Осадок на фильтре, $\text{мг}/100 \text{ см}^3$	отс.	1,8	1,8
Смол в жидкости, $\text{мг}/100 \text{ см}^3$	97,5	195	348
Осадок на дне стакана	отс.	отс.	отс.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам нафтила представлены в табл. 1.23–1.33.

Таблица 1.23. Физические свойства нафтила [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	178,34	$p_{кр}^{1)}$, МПа	2,392
g_c , %(мас.)	86,41	$\rho_{кр}^{1)}$, кг/м ³	298,33
g_H , %(мас.)	13,59	$Z_{кр}^{1)}$	0,2588
ρ_{20} , кг/м ³	832,7	μ , 10 ⁻³ Па·с	2,42
$t_{н.кр.}$, °C	-60 ²⁾ , -100 ³⁾	ν_{20} , мм ² /с	2,90
$t_{кип}$, °C	≤ 210	λ_{20} , Вт/(м·K)	0,1221
$t_{к.к.}$, °C	≤ 270	$n_{D,20}$	1,4565
$p_{н.п.}$, Па	773 (20 °C)	ε_{20}	2,1
$T_{кр}^{1)}$, K(°C)	664,4 (391,2)	Кл. опасности	4

¹⁾ Расчетные значения, ²⁾ по ТУ 38.001244–81, ³⁾ фактическая величина

Таблица 1.24. Теплотехнические свойства нафтила [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
Q_H , кДж/кг	43124	$C_{стех.}$, % (об.)	1,07
$Q_{v,20}$, кДж/дм ³	35797	U_H^* , см/с	~ 40
H_{TP} , кДж/кг	2944	$Q_{воспл.}$, 10 ⁻³ Дж	~ 0,23
C_{p20} , кДж/(кг·K)	1,898	C_H , % (об.)	1
R_0 , Дж/(кг·K)	46,62	C_B , % (об.)	6
L_0 , кг возд./кг горюч.	14,65	α_B	0,169
L_m , моль возд./моль горюч.	92,35	α_H	~ 1,07
L_v , м ³ возд./м ³ горюч.	99,07	t_H , °C	54,5
$t_{св}$, °C	220	t_B , °C	99,5
$t_{ж}$, °C	~ 2130	N , моль O ₂ /моль гор.	18,92
$t_{всп}$, °C	60–73	ЛЧ	56

Таблица 1.25. Давление насыщенных паров нафтила [1.1]

t , °C	80	100	120	140	160
$p_{н.п.}$, Па	6318	8824	13890	20928	35018

Таблица 1.26. Плотность нафтила [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-60	-40	-20	0	20	40	60
$\rho, \text{кг/м}^3$	892	877	863	848	833	820	805
$t, ^\circ\text{C}$	80	100	120	140	160	180	200
$\rho, \text{кг/м}^3$	790	776	762	748	733	718	704

Таблица 1.27. Динамическая и кинематическая вязкость нафтила [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-60	-50	-40	-20	0	20	40
$\mu, 10^{-3}, \text{Па}\cdot\text{с}$	89,2	35,4	19,3	7,94	4,92	2,42	0,98
$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$	100	40,0	22,0	9,20	5,80	2,9	1,2

Таблица 1.28. Теплопроводность нафтила в жидком состоянии при давлении 0,101 МПа [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
-60	0,1330	40	0,1194	140	0,1058	240	0,0922
-40	0,1303	60	0,1167	160	0,1031	260	0,0895
-20	0,1276	80	0,1140	180	0,1004	280	0,0868
0	0,1249	100	0,1113	200	0,0977	300	0,0841
20	0,1221	120	0,1086	220	0,0950		

Таблица 1.29. Теплопроводность нафтила при различных температурах и давлениях [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}), \text{ при } p, \text{ МПа}$							
	0,098	0,196	4,9	9,8	19,6	29,4	39,2	49,0
20	0,122	0,122	0,122	0,123	0,124	0,126	0,127	0,128
50	0,119	0,119	0,119	0,120	0,121	0,123	0,123	0,124
100	0,112	0,112	0,113	0,114	0,116	0,117	0,120	0,121
150	0,105	0,105	0,106	0,107	0,110	0,113	0,115	0,116
200	0,098	0,099	0,100	0,102	0,106	0,108	0,112	0,113
250	—	0,093	0,094	0,097	0,100	0,104	0,107	0,109
300	—	0,086	0,088	0,091	0,097	0,100	0,104	0,107
350	—	0,077	0,081	0,086	0,092	0,097	0,100	0,102

Таблица 1.30. Теплопроводность газообразного нафтила при давлении 0,101 МПа [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, 10^{-3} \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, 10^{-3} \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, 10^{-3} \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$
0	11,27	100	19,08	200	28,52
20	12,70	120	20,83	300	39,43
40	14,19	140	22,70	400	51,74
60	15,79	160	24,57	500	65,40
80	17,41	180	26,53	600	80,39

Таблица 1.31. Поверхностное натяжение нафтила [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$
-40	34,07	20	27,10	80	21,96
-20	31,77	40	25,43	100	20,26
0	29,47	60	23,66	120	18,54

Таблица 1.32. Скорость звука в парах нафтила при давлении 0,101 МПа [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ м/с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ м/с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ м/с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ м/с}$
-60	101	10	116	80	130	150	142
-50	103	20	118	90	132	160	144
-40	105	30	120	100	134	170	146
-30	107	40	122	110	135	180	147
-20	110	50	124	120	137	190	149
-10	112	60	126	130	139	200	150
0	114	70	128	140	140		

Получение, хранение, транспортирование. Нафтил получают из продуктов переработки нефти по ТУ 38.001 1244-81.

Нафтил относится к веществам с относительно низкой степенью транспортной опасности: класс 9, подкласс 9.2 по ГОСТ 19433-81. Транспортирование, хранение и сливо-наливные операции проводят под азотом с точкой росы не выше минус 60 °С.

Хранят нафтил в стационарных металлических резервуарах; транспортируют в цистернах типа ЖГЦ-60 и ЖГЦ-73. Гарантийный срок хранения – 10 лет со дня изготовления. При изготовлении нафтила

Таблица 1.33. Изобарная теплоемкость нафтила при давлениях 1 и 10 МПа [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$		$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	
	1 МПа	10 МПа		1 МПа	10 МПа
-60	1,640	1,640	240	2,261	2,700
-40	1,702	1,702	260	2,321	2,783
-20	1,765	1,765	280	2,380	2,872
0	1,831	1,831	300	2,437	2,971
20	1,898	1,898	320	2,493	3,085
40	1,966	1,966	340	2,547	3,230
60	2,035	2,035	360	2,600	2,679
80	2,106	2,106	380	2,651	2,717
100	2,177	2,177	400	2,701	2,757
120	2,249	2,249	420	2,750	2,798
140	2,321	2,321	440	2,797	2,840
160	2,394	2,394	460	2,843	2,881
180	2,469	2,469	480	2,888	2,922
200	2,544	2,544	500	2,931	2,962
220	2,199	2,199			

из вторичного нефтехимического сырья срок хранения – 6 лет. Для обезвоженного нафтила срок хранения по содержанию воды – 5 лет.

Пожароопасные свойства. Нафтил относится к легковоспламеняющимся жидкостям. Температура самовоспламенения 220°C , температура вспышки 60°C . В табл. 1.34 приведены данные по температуре самовоспламенения нафтила в зависимости от давления и концентрации кислорода.

Для гашения горящего нафтила можно применять: пенные огнетушители марки ОХП-1, огнетушители углекислотные, песок, перегретый водяной пар, состав СЖБ, кошму.

При работе с горючим необходимо соблюдать общие правила техники безопасности при применении нефтепродуктов.

Токсические свойства. По степени воздействия на организм человека нафтил в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 относится к малотоксичным веществам четвертого класса опасности. Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров нафтила в воздухе рабочей зоны $300 \text{ мг}/\text{м}^3$; в атмосферном воздухе населенных мест $5 \text{ мг}/\text{м}^3$, в воде водоемов $0,1 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

Таблица 1.34. Температура самовоспламенения нафтила
в зависимости от давления и концентрации кислорода Ψ_V в окислителе
(по данным В.В. Малышева)

p		$t_{св}, ^\circ\text{C}$, при Ψ_V				
кПа	мм.рт.ст.	0,03	0,05	0,10	0,21	0,40
120,0	900	239	228	218	210	–
106,6	800	241	230	220	211	–
93,3	700	244	233	222	213	–
80,0	600	247	235	224	214	–
66,7	500	250	238	226	215	–
53,3	400	255	242	229	217	211
40,0	300	263	247	234	221	214
26,7	200	–	261	241	228	219
20,0	150	–	–	247	233	223
13,3	100	–	–	258	240	230
8,0	60	–	–	–	250	240
5,3	40	–	–	–	270	250
4,0	30	–	–	–	–	270

1.3. Горючее Т-6

Горючее Т-6 – высокотермостабильное. Углеводородный состав Т-6: парафиновых 12–20%, нафтеновых 75–80%, ароматических 3–6% (мас.). В нем могут быть серо-, азот- и кислородсодержащие соединения, смолистые продукты и другие примеси [1.1]. Брутто-формула – $\text{C}_{13,51}\text{H}_{25,34}$. В горючем не должно быть меркаптановой серы и сероводорода. Термоокислительная стабильность в статических условиях при 150 °С характеризуется следующими данными: содержание нерастворимых осадков – не более 6 мг/100 см³, растворимых смол – не более 60 мг/100 см³, нерастворимых смол – отсутствие.

Горючее Т-6 имеет высокие энергетические характеристики, обеспечивает надежную работу двигателей различных типов, стабильно при длительном хранении, термостабильно до 300 °С.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего Т-6 приведены в табл. 1.35–1.56 и на рис. 1.1–1.3.

Таблица 1.35. Растворимость газов в горючем Т-6 при температуре 20 °С и давлении 0,101 МПа [1.1]

Коэффициент	Воздух	N ₂	O ₂	CO ₂
Бунзена, α , м ³ /м ³	0,1360	0,1210	0,1930	1,220
Кюна, ν , 10 ³ м ³ /кг	0,1620	0,1440	0,2310	1,470
Рауля, δ , 10 ³ кг/100 м ³	0,0176	0,0156	0,0249	0,158
Генри, К, 10 ⁻⁵ кг/(м ³ ·Па)	0,1760	0,1560	0,2490	1,580

Таблица 1.36. Максимальная растворимость воды в горючем Т-6 при давлении 0,101 МПа и относительной влажности воздуха 100% [1.1]

t, °С	C _{H₂O} , %(мас.)	t, °С	C _{H₂O} , %(мас.)	t, °С	C _{H₂O} , %(мас.)
-10	0,001919	15	0,005449	40	0,014487
-5	0,002383	20	0,006640	45	0,017021
0	0,002947	25	0,008067	50	0,020364
5	0,003630	30	0,009768	60	0,028912
10	0,004456	35	0,011789	-	-

Таблица 1.37. Физические свойства горючего Т-6 [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
<i>M</i>	188,35	<i>T</i> _{кр} , К (°С)	712(439)
<i>g</i> _с , %(мас.)	86,41	<i>p</i> _{кр} , МПа	2,197
<i>g</i> _н , %(мас.)	13,59	ρ _{кр} , кг/м ³	275,3
ρ ₂₀ , кг/м ³	841	<i>Z</i> _{кр}	0,254
α_1 , 10 ⁻³ К ⁻¹	0,8383	μ ₂₀ , 10 ⁻³ Па·с	3,51
β _{ад} , 10 ⁻¹⁰ Па ⁻¹	6,377	ν ₂₀ , мм ² /с	4,17
β _{из} , 10 ⁻¹⁰ Па ⁻¹	7,790	<i>D</i> ₂₀ , 10 ⁻⁶ , м ² /с	4,465
<i>t</i> _{н.кр} , °С	< -60	σ ₂₀ , 10 ⁻³ Н/м	27,89
<i>t</i> _{н.к.} , °С	195	λ ₂₀ , Вт/(м·К)	0,112
<i>t</i> _{кип} , °С	224	<i>a</i> ₂₀ , м/с	1332
<i>t</i> _{кк} , °С	≤ 315	ПДК, мг/м ³	300
<i>p</i> _{нп} , Па	388,8 (20 °С)	Кл. опасности	4
	18620 (150 °С)		

Таблица 1.38. Теплотехнические свойства горючего Т-6 [1.4]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
Q_H , кДж/кг	43150	α_H	1,76
Q_V , кДж/дм ³	36290	α_B	0,202
H_{TP} , кДж/кг	2368	t_H , °C	28
$\Delta H_{исп. 20}$, кДж/кг	351	t_B , °C	36
C_{p20} , кДж/(кг·К)	1,885	N, моль O ₂ / моль гор.	39,4
R_0 , Дж/(кг·К)	44,14	$n_{D,20}$	1,4633
L_0 , кг возд./кг горюч.	14,59	ϵ_{20}	2,635
$t_{всп}$, °C	66–68	ЛЧ	46–56
$t_{св}$, °C	211–220	$t_{ж}$, °C	2135
$C_{стех. \% (об.)}$	1,041	$h_{пл}$, мм	25–26
C_H , % (об.)	0,608	$Q_{воспл}$, 10 ⁻³ Дж	0,23
C_B , % (об.)	4,94	U_H^* , см/с	≈ 39 – 40

Таблица 1.39. Давление насыщенных паров предварительно дегазированного горючего Т-6 при соотношении $V_{ж}/V_{г} = 4$ [1.4]

t , °C	$p_{н.п.}$, 10 ⁵ Па	t , °C	$p_{н.п.}$, 10 ⁵ Па	t , °C	$p_{н.п.}$, 10 ⁵ Па
20	0,003264	160	0,233781	300	3,45978
40	0,007590	180	0,361134	320	4,61327
60	0,015520	200	0,569900	340	6,03697
80	0,030821	220	0,866680	360	7,76693
100	0,055489	240	1,275640	380	9,83964
120	0,094102	260	1,823930	400	12,2913
140	0,151624	280	2,541320	420	15,1582

Давление насыщенных паров горючего Т-6:

- при $350 \leq T \leq 430$:

$$\lg p_{н.п.} = 8,2899 - 1694,95/T, \quad (1.6)$$

- при $450 \leq T \leq 690$:

$$\lg p_{н.п.} = 9,2443 - 2123,1/T, \quad (1.7)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па, T – в К. Погрешность не более 1,5 % (1.6) и 0,02 (1.7).

Таблица 1.40. Плотность горючего Т-6 при различных температурах и давлениях [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3, \text{ при } p, \text{МПа}$					
	0,1	1	2	4	6	10
-60	898,1	898,5	898,9	899,9	900,6	902,6
-50	890,1	891,5	891,8	892,8	893,7	895,6
-40	883,8	883,2	884,7	885,7	886,7	888,7
-20	869,6	870,1	870,6	871,7	872,8	874,9
0	855,5	856,0	856,6	857,8	858,9	861,2
20	841,3	841,9	842,6	843,9	841,5	847,7
40	827,2	827,9	828,6	830,0	831,4	834,2
60	813,1	813,8	814,8	816,2	817,8	820,8
80	798,9	799,7	800,6	802,4	804,1	807,5
100	784,7	785,6	786,6	788,5	790,1	794,2
120	770,4	771,4	772,6	774,7	776,8	781,0
140	755,9	757,0	758,3	760,8	763,2	767,9
160	741,3	742,6	744,0	746,8	749,5	757,5
180	726,6	728,0	729,6	732,7	736,8	741,7
200	711,6	713,3	715,1	718,6	722,0	728,7

Плотность горючего Т-6 при $-60 \leq t \leq 150$ и $p = 0, 101$ МПа:

$$\rho = 841,3 - 0,709(t - 20), \quad (1.8)$$

где ρ – в кг/м^3 , t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 1%.

Изобарный коэффициент термического расширения горючего Т-6 при $220 \leq T \leq 450$ и $p = 0, 1$ МПа:

$$\alpha_t = (0,8852 - 1,0156 \cdot 10^{-3}T + 2,9054 \cdot 10^{-6}T^2)10^{-3}, \quad (1.9)$$

где α_t – в K^{-1} , T – в К. Погрешность не более 0,17%.

Коэффициент изотермической сжимаемости горючего Т-6 при $-50 \leq t \leq 200$ и $p = 0, 1$ МПа:

$$\beta_{\text{из.}} = (7,01753 + 0,036596 \cdot t + 1,1456 \cdot 10^{-4}t^2 + 8,75494 \cdot 10^{-7}t^3)10^{-10}, \quad (1.10)$$

где $\beta_{\text{из.}}$ – в Па^{-1} , t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 0,5%.

Таблица 1.41. Плотность горючего Т-6 на линии насыщения (расчет)

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$		$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	
	ж		ж	г		ж	г
-60	898,0	100	784,2	-	260	659,0	8,794
-40	883,8	120	770,0	-	280	637,2	12,21
-20	869,6	140	755,8	0,8646	300	614,2	16,67
0	855,3	160	741,6	1,2830	320	590,4	22,25
20	841,1	180	727,3	1,9070	340	564,6	29,58
40	826,9	200	720,0	2,9100	360	536,2	39,57
60	812,7	220	700,2	4,3280	380	499,9	57,55
80	798,4	240	679,9	6,2280	400	467,8	71,22
					420	-	99,69

Таблица 1.42. Изобарный коэффициент термического расширения горючего Т-6 при различных температурах и давлениях [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3}, \text{K}^{-1}, \text{ при } p, \text{ МПа}$					
	0,1	1	2	4	6	10
-60	0,7983	0,7977	0,7971	0,7959	0,7946	0,7922
-50	0,8018	0,8013	0,8006	0,7993	0,7981	0,7956
-40	0,8085	0,8052	0,8045	0,8031	0,8018	0,7992
-20	0,8149	0,8142	0,8134	0,8118	0,8103	0,8073
0	0,8257	0,8249	0,8239	0,8221	0,8204	0,8169
20	0,8383	0,8374	0,8363	0,8342	0,8322	0,8282
40	0,8529	0,8578	0,8506	0,8482	0,8458	0,8412
60	0,8696	0,8683	0,8669	0,8641	0,8613	0,8561
80	0,8885	0,8870	0,8853	0,8821	0,8789	0,8729
100	0,9097	0,9061	0,9023	0,8987	0,8987	0,8917
120	0,9336	0,9315	0,9292	0,9249	0,9207	0,9127
140	0,9600	0,9576	0,9550	0,9499	0,9450	0,9358
160	0,9894	0,9866	0,9836	0,9776	0,9719	0,9613
180	1,0200	1,0187	1,0151	1,0082	1,0016	0,9893
200	1,0580	1,0541	1,0499	1,0417	1,0341	1,0199

Таблица 1.43. Коэффициент изотермической сжимаемости горючего Т-6 при различных температурах и давлениях [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{из.}}, 10^{-10}, \text{Па}^{-1}, \text{ при } p, \text{ МПа}$					
	0,1	1	2	4	6	10
-60	5,103	5,108	5,111	5,119	5,151	5,358
-50	5,366	5,352	5,365	5,378	5,419	5,665
-40	5,637	5,629	5,646	5,658	5,705	5,990
-20	6,253	6,259	6,265	6,277	6,337	6,703
0	6,965	6,971	6,980	6,994	7,061	7,517
20	7,790	7,795	7,801	7,815	7,867	7,459
40	8,747	8,767	8,785	8,720	8,867	9,563
60	9,862	9,866	9,871	9,880	9,998	10,871
80	11,169	11,175	11,181	11,188	11,325	12,437
100	12,706	12,707	12,710	12,717	12,890	14,330
120	14,522	14,563	14,602	14,679	14,743	16,633
140	16,675	16,717	16,761	16,856	16,943	19,452
160	19,231	19,279	19,318	19,393	19,557	22,914
180	22,288	22,353	22,423	22,545	22,660	27,168
200	25,875	25,968	26,041	26,204	23,332	32,382

Коэффициент адиабатической сжимаемости горючего Т-6 при $-50 \leq t \leq 200$ и давлении $p = 0, 1$ МПа:

$$\beta_{\text{ад.}} = (5,6718 + 3,4007 \cdot 10^{-2}t + 9,3805 \cdot 10^{-5}t^2 + 8,0422 \cdot 10^{-7}t^3)10^{-10}, \quad (1.11)$$

где $\beta_{\text{ад.}}$ – в Па^{-1} , t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 1%.

Динамическая вязкость горючего Т-6 при $213 \leq T \leq 473$ и давлении $p = 0, 101$ МПа:

$$\lg \lg(10^3 \mu + 1) = 495,816/T - 1,88926, \quad (1.12)$$

где μ – в $\text{Па} \cdot \text{с}$, T – в К. Погрешность не более 5,7%.

Кинематическая вязкость горючего Т-6 при $213 \leq T \leq 473$ и давлении $p = 0, 101$ МПа:

$$\lg \lg(10^6 \nu + 1) = 453,168/T - 1,69323, \quad (1.13)$$

где ν – в $\text{м}^2/\text{с}$, T – в К. Погрешность не более 0,14%.

Таблица 1.44. Коэффициент адиабатической сжимаемости горючего Т-6 при различных температурах и давлениях [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад}}, 10^{-10}, \text{Па}^{-1}, \text{ при } p, \text{ МПа}$					
	0,1	1	2	4	6	10
-60	3,876	3,863	3,850	3,383	3,800	3,743
-50	4,112	4,098	4,083	4,053	4,023	3,964
-40	4,369	4,363	4,336	4,303	4,269	4,204
-20	4,945	4,926	4,904	4,862	4,820	4,739
0	5,611	5,586	5,559	5,506	5,454	5,352
20	6,377	6,345	6,311	6,244	6,177	6,049
40	7,264	7,219	7,175	7,089	7,005	6,843
60	8,280	8,228	8,172	8,062	7,955	7,749
80	9,505	9,402	9,329	9,188	9,050	8,768
100	10,861	10,744	10,679	10,496	10,318	9,979
120	12,501	12,387	12,263	12,023	11,719	11,354
140	14,366	14,290	14,127	13,310	12,508	12,940
160	16,743	16,542	16,326	15,907	15,509	14,768
180	19,483	19,214	18,922	18,365	17,838	16,869
200	22,746	22,332	21,989	21,243	20,645	19,274

Таблица 1.45. Динамическая и кинематическая вязкость горючего Т-6 при $p = 0, 101 \text{ МПа}$ [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-3}$ Па·с	$\nu, \frac{\text{мм}^2}{\text{с}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-3}$ Па·с	$\nu, \frac{\text{мм}^2}{\text{с}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-3}$ Па·с	$\nu, \frac{\text{мм}^2}{\text{с}}$
-60	368,7	380,3	0	6,36	7,44	120	0,725	0,942
-50	140,0	151,1	20	3,51	4,17	140	0,599	0,793
-40	53,02	59,99	40	2,23	2,70	160	0,505	0,681
-30	25,11	29,53	60	1,560	1,92	180	0,433	0,595
-20	14,69	16,90	80	1,158	1,45	200	0,376	0,527
-10	9,19	10,78	100	0,902	1,15	-	-	-

Для пересчета динамической вязкости по давлению рекомендуется уравнение [1.2]:

$$\lg \frac{\mu}{\mu_0} = \frac{10^{-5} p_a - 1}{70,31} [0,0239 + 0,01638 (10^3 \mu_0)^{0,278}], \quad (1.14)$$

где μ – вязкость при t и p , Па·с; μ_0 – вязкость при t и давлении $p = 0, 101 \text{ МПа}$, Па·с; p_a – давление абсолютное, Па.

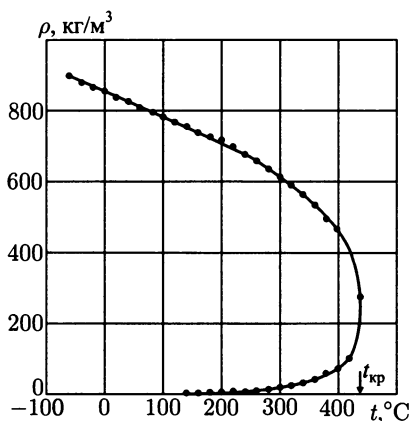


Рис. 1.1. Зависимость плотности горючего Т-6 от температуры на линии насыщения (по данным табл.1.41)

Т а б л и ц а 1.46. Теплопроводность жидкого горючего Т-6*)
при давлении 0,101 МПа [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
-60	0,1229	20	0,1125	100	0,1021	180	0,0917
-40	0,1203	40	0,1099	120	0,0995	200	0,0891
-20	0,1177	60	0,1073	140	0,0969		
0	0,1151	80	0,1047	160	0,0943		

*) Расчет по уравнению (1.15)

Теплопроводность жидкого горючего Т-6 при $p = 0,101$ МПа:

$$\lambda = 0,1125 - 0,130 \cdot 10^{-3}(t - 20), \quad (1.15)$$

где λ – в $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, t – в $^\circ\text{C}$.

Т а б л и ц а 1.47. Коэффициент диффузии паров горючего Т-6 в воздух
при давлении 0,101 МПа [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$
0	3,90	100	7,11	200	11,23	300	16,24
20	4,47	120	7,86	220	12,16	320	17,35
40	5,07	140	8,65	240	13,13	340	18,49
60	5,72	160	9,47	260	14,13	360	19,67
80	6,39	180	10,33	280	15,17	380	20,88

Коэффициент диффузии паров горючего Т-6 в воздух при давлении $p = 0,101$ МПа:

$$D = 3,90 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,924}, \quad (1.16)$$

где D – в м²/с, T – в К. Погрешность не более 0,07%.

Таблица 1.48. Поверхностное натяжение горючего Т-6 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3}$ Н/м	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3}$ Н/м	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3}$ Н/м	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3}$ Н/м
-60	34,82	60	24,55	180	15,14	300	6,87
-40	33,06	80	22,92	200	13,67	320	5,64
-20	31,31	100	21,31	220	12,23	340	4,46
0	29,59	120	19,72	240	10,83	360	3,35
20	27,08	140	18,17	260	9,47	380	2,31
40	26,21	160	16,64	280	8,18	400	1,37

Поверхностное натяжение горючего Т-6 при температурах $-60 \leq t \leq 439$:

$$\sigma = 29,49 - 0,086t + 3,45 \cdot 10^{-5}t^2 + 1,159 \cdot 10^{-21}t^8, \quad (1.17)$$

где σ – в Н/м, t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 0,6%.

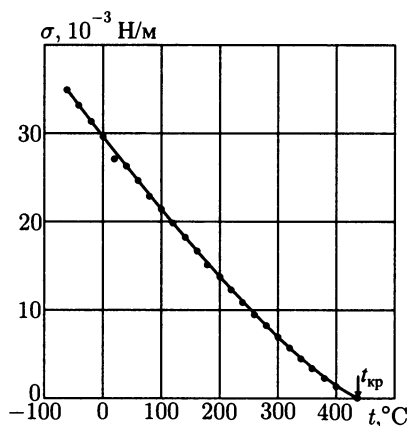


Рис. 1.2. Зависимость поверхностного натяжения горючего Т-6 от температуры:
● – по данным табл. 1.48; — – по уравнению (1.17)

Скорость звука в жидком горючем Т-6 при $-60 \leq t \leq 180$ и давлении $p = 0,101$ МПа:

$$a = 1443 - 3,96725 \cdot t + 0,00391795 \cdot t^2 - 2,62455 \cdot 10^{-6}t^3, \quad (1.18)$$

где a – в м/с, t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 0,08%.

Таблица 1.49. Скорость звука в жидком горючем Т-6 при различных температурах и давлениях [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с, при } p, \text{МПа}$					
	0,1	1	2	4	6	10
-60	1695	1697	1700	1705	1710	1720
-50	1652	1654	1657	1662	1668	1678
-40	1609	1612	1614	1620	1625	1636
-20	1525	1528	1530	1536	1542	1553
0	1443	1446	1449	1455	1461	1473
20	1365	1368	1371	1378	1384	1396
40	1291	1294	1297	1304	1310	1324
60	1219	1222	1226	1233	1240	1254
80	1150	1153	1157	1165	1172	1187
100	1083	1087	1097	1099	1107	1123
120	1019	1023	1027	1036	1045	1062
140	957	961	966	975	985	1003
160	897	902	907	917	927	947
180	840	845	851	860	873	894
200	786	791	797	808	821	844

Таблица 1.50. Диэлектрическая проницаемость горючего Т-6 [1.11]

$t, ^\circ\text{C}$	-60	-20	20	60	100	140
ε	2,247	2,189	2,134	2,083	2,032	1,985
Δ^*	$\pm 0,005$	$\pm 0,003$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,003$	$\pm 0,004$

* Δ – доверительный интервал значений с вероятностью 0,95

Теплота испарения горючего Т-6 при $-60 \leq t \leq 439$:

$$H_{\text{исп}} = 258,783 \left(\frac{439 - t}{195,125} \right)^{0,398}, \quad (1.19)$$

где $H_{\text{исп}}$ – в кДж/кг, t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 0,5%.

Изобарная теплоемкость жидкого горючего Т-6 при $220 \leq T \leq 440$:

$$C_p = 1,001 + 0,0027 T + 1,107 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.20)$$

где C_p – в кДж/(кг·К), T – в К. Погрешность не более 0,1%.

Таблица 1.51. Теплота испарения горючего Т-6 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$
-60	376	60	337	180	290	300	226
-40	370	80	330	200	280	320	212
-20	364	100	322	220	272	340	197
0	358	120	315	240	261	360	180
20	351	140	307	260	250	380	160
40	344	160	298	280	238	400	136

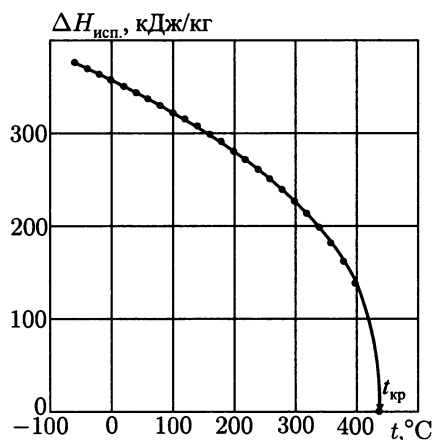


Рис. 1.3. Зависимость теплоты испарения горючего Т-6 от температуры:
 • — по данным табл. 1.51; — — по уравнению (1.19)

Таблица 1.52. Изобарная теплоемкость жидкого горючего Т-6 при давлении 0,101 МПа [1.1]

T, K	$C_p, \text{кДж/(кг·K)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг·K)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг·K)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг·K)}$
210	1,618	270	1,808	330	2,011	390	2,222
220	1,648	280	1,842	340	2,046	400	2,257
230	1,680	290	1,875	350	2,079	410	2,293
240	1,711	300	1,909	360	2,116	420	2,329
250	1,743	310	1,943	370	2,151	430	2,364
260	1,776	320	1,979	380	2,186	440	2,400

Таблица 1.53. Энтальпия жидкого горючего Т-6
при различных температурах и давлениях (по данным ЦИАМ-МЭИ)

$t, ^\circ\text{C}$	$H, \text{кДж/кг, при } p, \text{МПа}$					
	0,1	1	2	4	6	10
-60	0	0,8307	1,7533	3,5977	5,5441	9,123
-50	12,608	13,436	14,356	16,196	18,034	21,707
-40	25,808	26,634	27,551	29,385	31,218	34,880
-20	54,081	54,901	55,812	57,634	59,454	63,091
0	84,926	85,740	86,644	88,450	90,256	93,863
20	118,33	119,97	120,03	121,82	123,61	127,18
40	154,17	154,97	155,86	157,62	159,39	162,92
60	192,28	193,06	193,93	195,68	197,42	200,90
80	232,39	233,16	234,02	235,74	237,45	240,87
100	274,26	275,01	275,85	277,53	279,21	282,57
120	317,59	318,33	319,15	320,79	322,43	325,71
140	362,14	362,85	363,65	365,24	366,84	370,03
160	407,63	408,37	409,15	410,69	412,23	415,31
180	454,08	454,74	455,48	456,96	458,44	461,41
200	501,26	501,89	502,59	504,00	505,41	508,24

Таблица 1.54. Парциальные давления паров горючего Т-6,
соответствующие заданным значениям
коэффициента избытка воздуха при давлении 100 кПа (расчет)

α	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	1,0	1,4	1,6	2,0
$p_i, \text{Па}$	11037	5841	3971	3008	2026	1226	879	769	617

Совместимость с материалами. Горючее Т-6 совместимо с конструкционными и резинотехническими материалами, применяемыми в теплонапряженных авиационных и ракетных двигателях.

Противоизносные свойства. По данным ВНИИНП и ЦИАМ горючее Т-6 обладает высокими противоизносными свойствами: износ плунжеров топливных насосов НР-21Ф2 не превышает 0,05–0,07 мм, что примерно в 2 раза меньше, чем при работе на топливе ТС-1 в тех же условиях испытаний.

Таблица 1.55. Период задержки самовоспламенения смеси горючего Т-6 с бором оптимального состава ($p_i/p = 0,18^*)$ при давлении 0,0494 МПа (по данным ЦИАМ)

$t, ^\circ\text{C}$	260	250	240	235	230	225	220
$\tau, \text{с}$	12,9	27,5	60,2	95,5	151	209	338

$^*) p_i/p$ – отношение парциального давления паров горючего Т-6 к общему давлению смеси в реакционном сосуде.

Таблица 1.56. Минимальная температура самовоспламенения смеси горючего Т-6 с бором при разных давлениях (по данным ЦИАМ)

$p, \text{кПа}$	120	93,3	80,0	66,7	53,3	40,0	26,7	20,0	13,3	8,0	5,3
$t_{\text{св}}, ^\circ\text{C}$	210	211	212	213	215	218	224	228	235	245	257

Получение, хранение. Горючее Т-6 получают из нефти или вакуумного газойля по технологии гидрирования и гидрокрекинга. Гарантийный срок хранения – 10 лет со дня изготовления (ГОСТ 12308-89).

Перспективы применения. Горючее Т-6 обладает повышенной термоокислительной стабильностью (до 300°C), плотностью (840 кг/м^3) и пониженным давлением насыщенных паров (5550 Па при 100°C). Такие качества горючего Т-6 дают возможность применять его в сверхзвуковых самолетах с большой продолжительностью полета и в БПЛА разового применения. В настоящее время горючее Т-6 не вырабатывается.

Токсические свойства. Горючее Т-6 по токсическим свойствам относится к четвертому классу малоопасных веществ. Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров Т-6 в воздухе рабочей зоны 300 мг/м^3 , в воздухе населенных мест 5 мг/м^3 . Порог острого отравления достигается при содержании паров Т-6 в воздухе 3450 мг/м^3 . Горючее обладает токсическим действием и поражает, главным образом, центральную нервную систему. Раздражает слизистые оболочки глаз и носоглотки, вызывает раздражение кожного покрова. Признаки отравления: головная боль, сонливость, шум в ушах, нарушение пищеварения, раздражение верхних дыхательных путей, боли в области сердца, общая слабость, головокружение. При концентрации паров горючего от 120 до 630 мг/м^3 в течение 1–2 месяцев указанных сдвигов не наблюдается.

Меры защиты обслуживающего персонала от вредного воздействия Т-6 такие же, как при работе с реактивными топливами (ТС-1, РТ и др.).

При работе с горючим при высоких концентрациях паров в воздухе рекомендуется пользоваться шланговыми противогазами ПШ-5, ДПА-5 и др.

1.4. Горючее JP-7

Горючее JP-7 (Mil-DTL-38219) разработано в США. Относится к углеводородным горючим типа керосина. Обладает повышенной термоокислительной стабильностью: содержание фактических смол не более 5,0 мг/100 мл. Температура начала кристаллизации не более минус 43 °С. Теплота сгорания (низшая) составляет не менее 43500 кДж/кг.

За рубежом горючее JP-7 применяется на самолетах, рассчитанных на длительный сверхзвуковой полет. В НИЦ Лэнгли НАСА на горючем JP-7 успешно прошли испытания ГПВРД GDE-2 фирмы Пратт-Уитни при числе $M = 5$.

Свойства горючего JP-7 приведены в табл. 1.57.

Таблица 1.57. Свойства горючего JP-7 по спецификации Mil-DTL-38219

Показатель	Величина
Содержание:	
ароматических углеводородов, % об., не более	5
общей серы, % (мас.), не более	0,10
меркаптановой серы, % (мас.), не более	0,001
Докторская проба	Отрицательная
Фракционный состав, °С (°F):	
Н.к.	182 (360)
10% об.	196 (384)
20% об.	206
50% об.	Указывается
90% об.	260 (500)
К.к.	288 (549)
Остаток, % об., не более	1,5
Потери, % об., не более	1,5
Плотность при 15 °С, кг/м ³ , не менее:	779–806
Температура начала кристаллизации, °С, не более	–43
Теплота сгорания (низшая), МДж/кг, не менее	43,5
Испытание на медной пластинке (3 ч при 100 °С), балл, не более	1b

Продолжение табл. 1.57

Показатель	Величина
Термическая стабильность по JFTOT:	
перепад давления на фильтре, мм.рт.ст.	≤ 25
отложения на трубке, балл, не более	12
содержание фактических смол, мг/100мл, не более	5
Взаимодействие с водой:	
разделение, балл, не более	1b
состояние поверхности раздела, баллы, не более	1b
индекс сепарации воды, не менее	85
Содержание присадок:	
антиокислительная, мг/л,	Обязательно
не менее	17
не более	24
деактиватор металла, мг/л не более	5,7
ингибитор коррозии	Обязательно
противоводокристаллизационная, % об.:	
не менее	0,10
не более	0,15
Температура вспышки, °С	60
Вязкость кинематическая при -20°C , сСт, не более	8

1.5. Горючее JP-8

Горючее JP-8 (Mil-T-83133) разработано в США. Относится к углеводородным горючим типа керосина, содержит присадку, предотвращающую образование кристаллов льда, и ингибитор коррозии. Горючее JP-8 имеет хорошие энергетические характеристики. Температура начала кристаллизации не более минус 47°C . Теплота сгорания (низшая) не менее 42000 кДж/кг. Термоокислительная стабильность: содержание фактических смол не более 7 мг/100 мл [1.8, 1.9]. Горючее JP-8 является основным в военной авиации США и стран НАТО.

Свойства горючего JP-8 приведены в табл. 1.58.

Таблица 1.58. Свойства горючего JP-8 по спецификации Mil-T-83133

Показатель	Величина
Общая кислотность, мл КОН/г, не более	0,015
Содержание:	
ароматических углеводородов, % об., не более	25
олефиновых углеводородов, % об., не более	5
общей серы, % (мас.), не более	0,30
меркаптановой серы, % (мас.), не более	0,002
Докторская проба	Отрицательная
Фракционный состав, °С (°F):	
Н.к.	Указывается
10% об.	205 (186)
20% об.	Указывается
50% об.	Указывается
90% об.	Указывается
К.к.	300 (330)
остаток, % об., не более	1,5
потери, % об., не более	1,5
Плотность при 15 °С, кг/м ³ , не менее:	775–840
Температура начала кристаллизации, °С, не более	–47
Теплота сгорания (низшая), (МДж/кг), не менее	42,0
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25
Люминометрическое число, не менее	45
Содержание нафталиновых углеводородов, % об., не более	3
Испытание на медной пластинке (3 ч при 100 °С), балл, не более	1b
Термическая стабильность по JFTOT:	
перепад давления на фильтре, мм. рт.ст.	≤25
отложения на трубке, балл, не более	3
Содержание:	
фактических смол, мг/100мл, не более:	7
механических примесей, мг/л, не более	1,0

Продолжение табл. 1.58

Показатель	Величина
Взаимодействие с водой:	
разделение, балл, не более	1b
индекс сепарации воды, не менее	85
Содержание присадок:	
антиокислительная, мг/л, в гидроочищенном топливе:	
не менее	17
не более	24
в негидроочищенном топливе:	По соглашению
не более	24
деактиватор металла, мг/л, не более	5,7
ингибитор коррозии*)	Обязательно
антиэлектростатическая, мг/л,	По соглашению
не более	1,0
противоводокристаллизационная, % об.:	
не менее	0,10
не более	0,15
Электрическая проводимость (во время и при температуре заправки самолета, если введена антиэлектростатическая присадка), пСм/м:	
не менее	50
не более	450
Температура вспышки, °C	38
Вязкость кинематическая при -20 °C, (сСт), не более	8,0

*) Допущенные к применению ингибиторы коррозии и их концентрация оговорены в специальных документах

1.6. Горючее JP-900

Горючее JP-900 – синтетическое горючее, разработано в США. Представляет собой смесь продуктов, полученных из малоциклической фракции (побочного продукта нефтепереработки), очищенного мине-

рального масла (побочного продукта производства кокса) и водорода. Заключительная стадия – дистилляция.

Производство JP-900 может быть осуществлено на нефтеперерабатывающих заводах с некоторой модернизацией и введением небольших количеств добавочных компонентов на различных участках технологического процесса.

Горючее JP-900 удовлетворяет или превышает почти все требования к горючему JP-8. По сравнению с горючим JP-8 горючее JP-900 имеет более высокие температуры вспышки и образования дыма, более низкие вязкость и температуру замерзания и почти такую же теплоту сгорания. Характеризуется высокой термоокислительной стабильностью, как горючее JP-7, и экологичностью (меньше содержит ароматических углеводородов типа бензола и толуола и почти не содержит серы). Точные данные по свойствам горючего JP-900 в доступных источниках авторами не найдены.

Целью дальнейшей разработки горючего JP-900 является замена существующих горючих на горючие на основе угля в надежде, что это заинтересует как коммерческих, так и военных потребителей. Пока произведено 500 галлонов горючего JP-900 на опытном заводе, управляемом Интертек Уоррен (шт. Пенсильвания). Высказано пожелание поставить приблизительно 4500 галлонов горючего (≈ 100 баррелей) для последующих испытаний ВВС США и др.

1.7. Горючее RJ-4

Горючее RJ-4 разработано компанией Esso, выпускается по спецификации Mil-F-82522B (США) (ранее по спецификации Mil-F-82522A). Горючее представляет собой димер тетрагидрометилциклопентадиена. Брутто-формула – $C_{12}H_{20}$.

Горючее RJ-4 совместимо с конструкционными материалами, принятыми в ракетостроении, совместимо с другими углеводородными горючими.

Горючее RJ-4 признано удовлетворяющим требованиям по токсическим характеристикам. Оно не оказывает раздражающего действия на глаза и кожные покровы, но обладает очень неприятным запахом и раздражает верхние дыхательные пути.

Для повышения надежности техники в горючее предусмотрено вводить противоводокристаллизационную присадку FSII (Fuel System Icing Inhibitor), предотвращающую образование кристаллов льда и рост микроорганизмов. Однако в связи с тем, что в эксплуатации образование кристаллов льда и появление микроорганизмов не наблюдалось, применение указанной присадки приостановлено [1.1].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего RJ-4 представлены в табл. 1.59–1.70. На рис 1.4 представлена зависимость растворимости воздуха в горючем, а на рис.1.5 – минимальная

энергия, необходимая для воспламенения паровоздушной смеси в зависимости от температуры.

Таблица 1.59. Физические свойства горючего RJ-4 [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	164,29	$D_{20}, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	4,95
$g_c, (\text{мас.})$	87,73	$\nu_{20}, \text{мм}^2/\text{с}$	4,7
$g_H, (\text{мас.})$	12,27	$\mu_{20}, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	4,3
$t_{н.кр}, ^\circ\text{C}$	-46	$\sigma_{20}, 10^{-3} \text{ Н/м}$	26,7
$t_{н.к}, ^\circ\text{C}$	207	$\lambda_{20}, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,113
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	214	$a_{20}, \text{м/с}$	1425
$t_{к.к}, ^\circ\text{C}$	221	$T_{кр}, \text{К} (^\circ\text{C})$	707 (434)
$p_{н.п. 20}, \text{Па}$	323,6	$p_{кр}, \text{МПа}$	3,170
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	924	$\rho_{кр}, \text{кг/м}^3$	342
$\beta_{ад}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	5,159	$Z_{кр}$	0,259

Таблица 1.60. Теплотехнические свойства горючего RJ-4 [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
$Q_H, \text{кДж/кг}$	42180	$t_{всп}, ^\circ\text{C}$	71
$Q_V, \text{кДж/дм}^3$	38976	$C_{стех}, \% (\text{об.})$	1,217
$H_{тп}, \text{кДж/кг}$	2755	$U_H^*, \text{см/с}$	$\approx 39-40$
$\Delta H_{исп. 20}, \text{кДж/кг}$	334	$C_H, \% (\text{об.})$	0,703
$C_{p20}, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	1,597	$C_B, \% (\text{об.})$	5,22
$R_0, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	50,6	α_H	1,740
$L_o, \text{кг возд.}/\text{кг горюч.}$	14,31	α_B	0,224
$L_m, \text{моль возд.}/\text{моль горюч.}$	81,16	$t_H, ^\circ\text{C}$	56,5
$t_j, ^\circ\text{C}$	2136	$t_B, ^\circ\text{C}$	97,3
$t_{св}, ^\circ\text{C}$	329	$N, \text{моль } O_2/\text{моль гор.}$	17

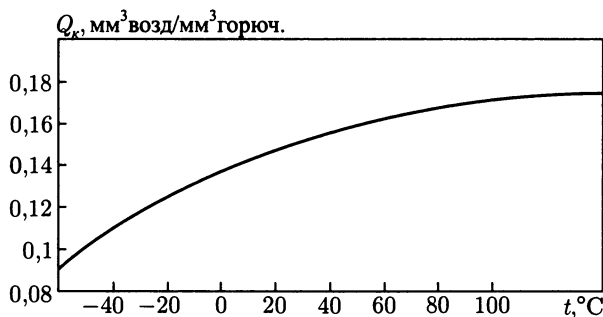


Рис. 1.4. Зависимость растворимости воздуха в горючем RJ-4 от температуры:
 Q_k – коэффициент Оствальда

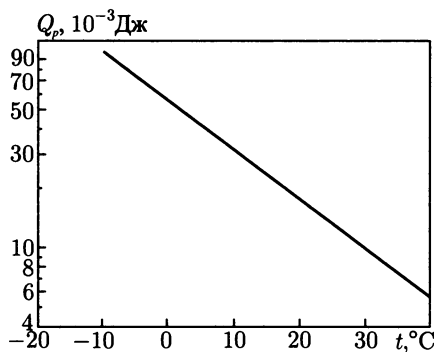


Рис. 1.5. Зависимость энергии электрического разряда Q_p горючего RJ-4, необходимой для воспламенения паровоздушной смеси, от температуры при давлении 0,101 МПа

Таблица 1.61. Давление насыщенных паров горючего RJ-4 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	80	100	150	250
$p_{\text{н.п.}}, \text{Па}$	3230	810	3715	6918	27000	186200

Таблица 1.62. Плотность горючего RJ-4 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	964	958	947	936	924
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	913	902	890	879	850

Таблица 1.63. Плотность паров горючего RJ-4 на линии насыщения [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	60	80	100	150
$\rho, \text{кг/м}^3$	0,0220	0,0516	0,1220	0,2100	0,3702	1,2740

Таблица 1.64. Динамическая и кинематическая вязкость горючего RJ-4 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	108	47,9	15,9	7,5	4,3	2,7
$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$	112	50	16,8	8,0	4,7	3,0

Таблица 1.65. Теплопроводность горючего RJ-4 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,128	0,126	0,122	0,117	0,113
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,109	0,105	0,101	0,097	0,087

Таблица 1.66. Поверхностное натяжение горючего RJ-4 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	31,5	30,8	29,4	28,1	26,7
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	25,3	23,8	22,4	21,1	17,5

Таблица 1.67. Коэффициент диффузии паров горючего RJ-4 в воздух [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	150
$D, 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}$	4,36	4,95	6,33	6,63	6,92	7,64	9,58

Таблица 1.68. Теплота испарения горючего RJ-4 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-40	-20	0	20	40	60
$H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	352,0	346,4	340,3	333,9	327,6	321,2
$t, ^\circ\text{C}$	80	100	150	200	250	300
$H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	314,3	307,1	288,3	267,3	240,0	195,6

Таблица 1.69. Объемная теплота сгорания горючего RJ-4 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40	60
$Q_V, \text{кДж/дм}^3$	40660	40410	39946	39480	38976	38512	38052

Таблица 1.70. Теплоемкость горючего RJ-4 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,314	1,347	1,420	1,507	1,597
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,682	1,776	1,860	1,954	2,129

1.8. Горючее RJ-5

Горючее RJ-5 (Shelldyne-H) разработано в США. Представляет собой смесь изомеров углеводородов, % (об.): эндо-экзо-гексациклических (20), эндо-эндо-гексациклических (70) и экзо-транс-экзо-пентациклических (10). Брутто-формула – $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего RJ-5 приведены в табл. 1.71–1.83 и на рис.1.6–1.8.

Таблица 1.71. Растворимость воздуха в горючем RJ-5 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-40	-20	0	20	40	60	80	100
Коэффициент Оствальда, $\text{мм}^3 \text{возд.}/\text{мм}^3 \text{гор.}$	0,061	0,067	0,072	0,076	0,084	0,086	0,0869	0,0872

Таблица 1.72. Физические свойства горючего RJ-4 [1.1]

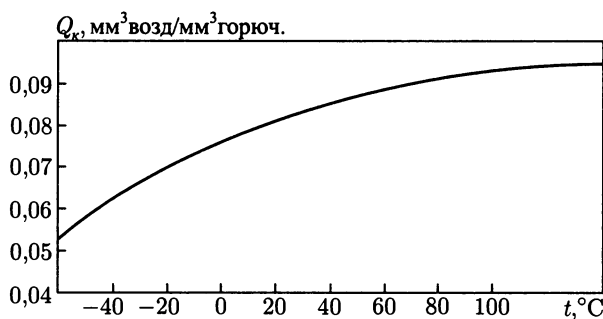
Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	186,30	$p_{кр}, \text{МПа}$	3,281
$g_c, (\text{мас.})$	90,26	$\rho_{кр}, \text{кг}/\text{м}^3$	344,3
$g_H, (\text{мас.})$	9,74	$Z_{кр}$	0,274
$\rho_{20}, \text{кг}/\text{м}^3$	1080	$\nu_{20}, \text{мм}^2/\text{с}$	17,0
$\beta_{ад}, 10^{-10} \text{Па}^{-1}$	3,12	$\mu_{20}, 10^{-3} \text{Па}\cdot\text{с}$	18,4
$t_{н.кр}, ^\circ\text{C}$	< -60	$D_{20}, 10^{-6} \text{м}^2/\text{с}$	4,66
$t_{н.к.}, ^\circ\text{C}$	260	$\lambda_{20}, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$	0,113
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	≈ 272	$\sigma_{20}, 10^{-3} \text{Н}/\text{м}$	40,2
$t_{к.к.}, ^\circ\text{C}$	285	$a_{20}, \text{м}/\text{с}$	1725
$T_{кр}, \text{K} (^\circ\text{C})$	779 (506)	ε	2,695

Таблица 1.73. Теплотехнические свойства горючего RJ-5 [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
Q_H , кДж/кг	41300	$C_{стех}$, % (об.)	1,121
Q_V , кДж/дм ³	44604	U_H^* , см/с	39–40
H_{TP} , кДж/кг	2206	C_H , % (об.)	0,659
$\Delta H_{исп. 20}$, кДж/кг	340	C_B , % (об.)	5,05
C_{p20} , кДж/(кг·К)	1,245	α_H	1,708
R_0 , Дж/(кг·К)	44,6	α_B	0,213
L_0 , кг возд./кг горюч.	13,72	t_H , °C	80,6
$t_{ж}$, °C	2193	t_B , °C	148,7
$t_{св}$, °C	234	N, моль O ₂ /моль гор.	18,5
$t_{всп}$, °C	104		

Таблица 1.74. Плотность горючего RJ-5 [1.1]

t , °C	–50	–40	–20	0	20
ρ , кг/м ³	1127	1120	1107	1093	1080
t , °C	40	60	80	100	150
ρ , кг/м ³	1066	1053	1039	1026	991

Рис. 1.6. Зависимость растворимости воздуха в горючем RJ-5 от температуры:
 Q_k – коэффициент Оствальда

Перспективы применения. Продукт RJ-5 используется в качестве компонента в горючих RJ-6 и SI-80.

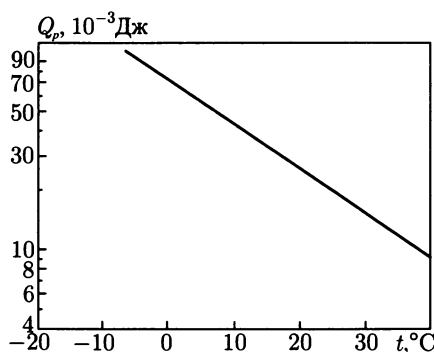


Рис. 1.7. Зависимость энергии электрического разряда Q_p горючего RJ-5, необходимой для воспламенения паровоздушной смеси, от температуры при давлении 0,101 МПа

Таблица 1.75. Коэффициент адиабатической сжимаемости горючего RJ-5 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10}, \text{Па}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10}, \text{Па}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10}, \text{Па}^{-1}$
-40	2,756	20	3,120	80	4,052
-20	2,838	40	3,403	100	4,541
0	2,950	60	3,710		

Таблица 1.76. Динамическая и кинематическая вязкость горючего RJ-5 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	тв.	2400	67,3	39,3	18,4	10,8
$\nu, \text{ мм}^2/\text{с}$	тв.	2000	60,8	35,9	17	10,2

Таблица 1.77. Теплопроводность горючего RJ-5 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
-40	0,126	20	0,113	80	0,099
-20	0,122	40	0,109	100	0,094
0	0,117	60	0,105	150	0,084

Токсические свойства. RJ-5 признано допустимым для эксплуатации. Горючее не оказывает раздражающего воздействия на глаза и кожные покровы, однако обладает очень неприятным запахом и раздражает верхние дыхательные пути. По мнению американских токсикологов, можно с минимальным риском признать отсутствие мутагенных свойств у RJ-5.

Таблица 1.78. Коэффициент диффузии паров горючего RJ-5 в воздух [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	150
$D, 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}$	4,09	4,66	6,03	6,32	6,61	7,33	9,28

Таблица 1.79. Поверхностное натяжение горючего RJ-5 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$
-40	46,1	20	40,2	80	34,1
-20	44,1	40	38,0	100	32,1
0	42,0	60	35,9	150	27,3

Таблица 1.80. Скорость звука в горючем RJ-5

$t, ^\circ\text{C}$	-40	-20	0	20
$a, \text{м/с}$	1800	1790	1780	1725
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100
$a, \text{м/с}$	1660	1595	1530	1465

Таблица 1.81. Теплота испарения горючего RJ-5 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-40	-20	0	20	40	60
$H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	356	351	345	340	334	328
$t, ^\circ\text{C}$	100	150	200	250	272	300
$H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	317	301	284	265	256	243

Таблица 1.82. Теплоемкость горючего RJ-5 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
-40	0,946	20	1,245	80	1,550
-20	1,045	40	1,350	100	1,655
0	1,143	60	1,450	150	1,906

Таблица 1.83. Объемная теплота сгорания горючего RJ-5 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40	60
$Q_V, \text{кДж/дм}^3$	46960	46256	45720	45140	44604	44024	43490

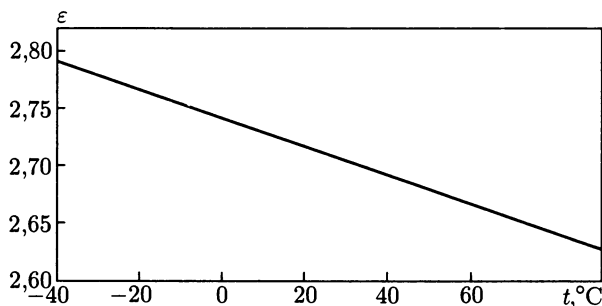


Рис. 1.8. Зависимость диэлектрической проницаемости ε в горючем RJ-5 от температуры при частоте 400 Гц

1.9. Горючее RJ-6

Горючее RJ-6 представляет собой смесь высоковязкого горючего RJ-5 с маловязким JP-10.

Состав горючего RJ-6: 63% (мас.) RJ-5 + 37% (мас.) JP-10 или 59,7% (об.) RJ-5 + 40,3% (об.) JP-10. Брутто-формула – $C_{12,52}H_{17,26}$. Это горючее имеет и другое обозначение – RJ-5A. По токсическим свойствам оно соответствует третьему классу опасности.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего RJ-6 приведены в табл. 1.84–1.97 и на рис. 1.9–1.12.

Таблица 1.84. Физические свойства горючего RJ-6 [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	167,878	$D_{20}, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	4,96
$g_c, (\text{мас.})$	89,63	$\nu_{20}, \text{ мм}^2/\text{с}$	9,7
$g_H, (\text{мас.})$	10,37	$\mu_{20}, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	9,9
$\rho_{20}, \text{ кг/м}^3$	1021	$\sigma_{20}, 10^{-3} \text{ Н/м}$	33,8
$\beta_{ад} 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	3,73	$\lambda_{20}, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	0,113
$t_{н.кр}, ^\circ\text{C}$	–54	$a_{20}, \text{ м/с}$	1620
$t_{н.к}, ^\circ\text{C}$	182	$T_{кр}, \text{ К } (^\circ\text{C})$	689 (416)
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	236	$p_{кр}, \text{ МПа}$	3,44
$t_{к.к}, ^\circ\text{C}$	285	$\rho_{кр}, \text{ кг/м}^3$	391,7
$p_{н.п.20}, \text{ Па}$	162	$Z_{кр}$	0,257

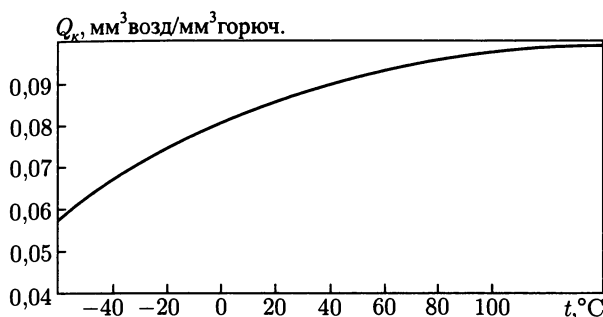


Рис. 1.9. Зависимость растворимости воздуха в горючем RJ-6 от температуры:
 Q_k – коэффициент Оствальда

Таблица 1.85. Теплотехнические свойства горючего RJ-6 [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
Q_H , кДж/кг	41790	U_H^* , см/с	$\approx 39-40$
Q_V , кДж/дм ³	42670	C_H , % (об.)	0,709
H_{TP} , кДж/кг	2808	C_B , % (об.)	5,24
$\Delta H_{исп., 20}$, кДж/кг	348,5	α_H	1,742
C_{p20} , кДж/(кг·К)	1,413	α_B	0,225
R_0 , Дж/(кг·К)	49,5	t_H , °C	50
L_0 , кг возд./кг горюч.	13,88	t_B , °C	102
L_m , моль возд./моль горюч.	80,40	$t_{ж}$, °C	2192
$t_{св}$, °C	232	$t_{всп}$, °C	61
$C_{стех.}$, % (об.)	1,228	N, моль O ₂ /моль гор.	16,83

Таблица 1.86. Давление насыщенных паров горючего RJ-6 [1.1]

t , °C	$p_{н.п.}$, Па	t , °C	$p_{н.п.}$, Па	t , °C	$p_{н.п.}$, Па
20	162	80	2344	250	$1,698 \cdot 10^5$
40	435	100	4679	$t_{кр.}$	$34,4 \cdot 10^5$
60	1030	150	20420		

Таблица 1.87. Плотность горючего RJ-6 [1.1]

t , °C	-50	-40	-20	0	20
$\rho_{ж.}$, кг/м ³	1062	1056	1044	1032	1021
t , °C	40	60	80	100	150
$\rho_{ж.}$, кг/м ³	1008	996	984	973	943

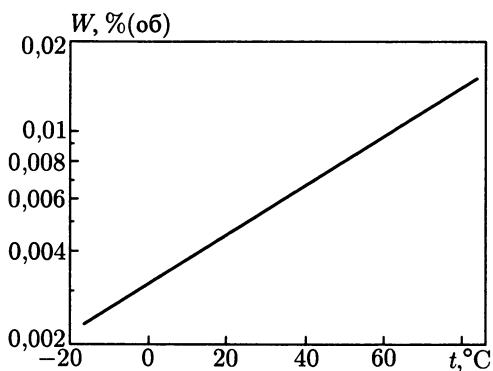
Рис. 1.10. Зависимость растворимости воды W в горючем RJ-6 от температуры

Таблица 1.88. Плотность паров горючего RJ-6 на линии насыщения [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	60	80	100
$\rho_{\text{л.н.}}, \text{кг/м}^3$	0,0113	0,073	0,0830	0,1354	0,256
$t, ^\circ\text{C}$	150	200	236	250	–
$\rho_{\text{л.н.}}, \text{кг/м}^3$	0,984	2,320	4,118	6,618	–

Таблица 1.89. Коэффициент адиабатической сжимаемости горючего RJ-6 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10} \text{Па}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10} \text{Па}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10} \text{Па}^{-1}$
–40	2,923	20	3,730	80	5,280
–20	3,096	40	4,180	100	5,989
0	3,270	60	4,730		

Таблица 1.90. Динамическая и кинематическая вязкость горючего RJ-6 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	–50	–40	–20	0	20	40
$\mu, 10^{-3} \text{Па}\cdot\text{с}$	≈ 425	148	53,7	19,6	9,9	6,2
$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$	≈ 400	140	51,5	19,0	9,7	6,1

Таблица 1.91. Теплопроводность горючего RJ-6 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	–50	–40	–20	0	20
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,128	0,126	0,122	0,117	0,113
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,109	0,105	0,101	0,097	0,087

Таблица 1.92. Коэффициент диффузии паров горючего RJ-6 в воздух [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	150
$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	4,37	4,96	6,34	6,64	6,93	7,65	9,59

Таблица 1.93. Поверхностное натяжение горючего RJ-6 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	40,8	39,9	37,9	35,8	33,8
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	31,5	29,4	27,4	25,3	19,8

Таблица 1.94. Скорость звука в горючем RJ-6 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-40	-20	0	20	40
$a, \text{ м/с}$	1835	1764	1690	1620	1540
$t, ^\circ\text{C}$	60	80	100	150	–
$a, \text{ м/с}$	1470	1395	1320	1132	–

Таблица 1.95. Теплота испарения горючего RJ-6 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-40	-20	0	20	40	60	80
$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{ кДж/кг}$	372,3	364,5	357,0	348,5	341,7	334,0	326,5
$t, ^\circ\text{C}$	100	150	200	250	272	300	–
$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{ кДж/кг}$	319,2	298,5	275,3	264,0	258,0	216,2	–

Таблица 1.96. Объемная теплота сгорания горючего RJ-6 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40	60
$Q_V, \text{ кДж/дм}^3$	44380	44130	43630	43130	42670	42127	41625

Таблица 1.97. Теплоемкость горючего RJ-6 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$C_p, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	1,090	1,132	1,225	1,320	1,413
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$C_p, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	1,520	1,620	1,720	1,820	2,070

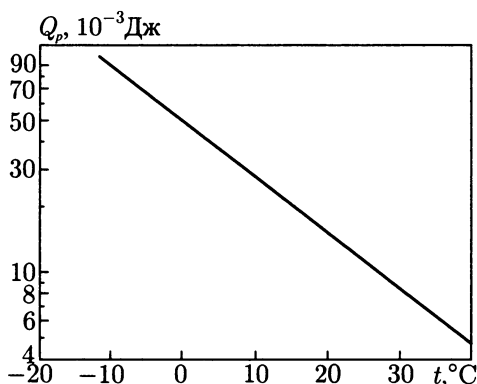


Рис. 1.11. Зависимость энергии электрического разряда Q_p , необходимой для воспламенения паровоздушной смеси горючего RJ-6, от температуры при давлении 0,101 МПа

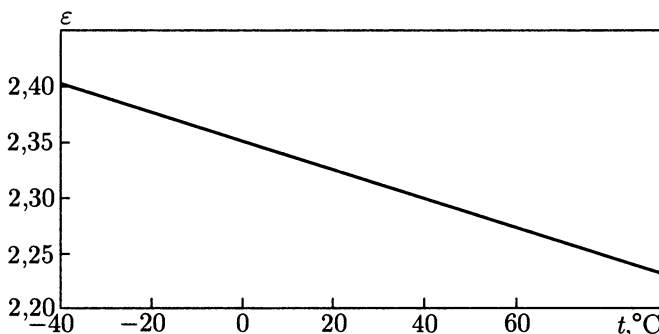


Рис. 1.12. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ горючего RJ-6 от температуры при частоте 400 Гц

1.10. Горючее JP-9

Горючее JP-9 является смесевым: 65–75% (мас.) JP-10 + 10–12% (мас.) метилциклогексана + 20–25% (мас.) RJ-5. Выпускается по спецификации Mil-D-87107. Известна модификация этого горючего JP-9A следующего состава: 52% (мас.) RJ-5 + 15% (мас.) RJ-4 + 33% (мас.) метилциклогексана. Брутто-формула – $\text{C}_{10,6}\text{H}_{16,2}$.

Горючее обладает высокой термостабильностью при длительном хранении (5 лет), совместимо со многими конструкционными и уплотнительными материалами. По токсичности горючее соответствует третьему классу опасности. При длительном контакте с горючим возможно респираторное заболевание.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего JP-9 приведены в табл. 1.98–1.109 и на рис. 1.13–1.16.

Таблица 1.98. Физические свойства горючего JP-9 [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	143,65	$D_{20}, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	5,44
$g_c, (\text{мас.})$	88,63	$\nu_{20}, \text{мм}^2/\text{с}$	3,4
$g_H, (\text{мас.})$	11,37	$\mu_{20}, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	3,2
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	946	$\sigma_{20}, 10^{-3} \text{ Н/м}$	33,0
$\beta_{ад}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	4,992	$\lambda_{20}, \text{Вт/}(\text{м}\cdot\text{К})$	0,113
$t_{н\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	-54	$a_{20}, \text{м/с}$	1455
$t_{н.к.}, ^\circ\text{C}$	99	$T_{кр}, \text{К } (^\circ\text{C})$	678 (405)
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	186	$p_{кр}, \text{МПа}$	3,677
$t_{к.к.}, ^\circ\text{C}$	295	$\rho_{кр}, \text{кг/м}^3$	364,5
$p_{н.п. 20}, \text{Па}$	1349	$Z_{кр}$	0,257

Таблица 1.99. Теплотехнические свойства горючего JP-9 [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
$Q_H, \text{кДж/кг}$	42087	$U_H^*, \text{см/с}$	$\approx 39-40$
$Q_B, \text{кДж/дм}^3$	39814	$C_H, \% (\text{об.})$	0,807
$H_{TP}, \text{кДж/кг}$	2785	$C_B, \% (\text{об.})$	5,56
$\Delta H_{исп. 20}, \text{кДж/кг}$	348,4	α_H	1,756
$C_{p20}, \text{кДж/}(\text{кг}\cdot\text{К})$	1,560	α_B	0,242
$R_0, \text{Дж/}(\text{кг}\cdot\text{К})$	57,9	$t_H, ^\circ\text{C}$	13,6
$L_0, \text{кг возд./кг горюч.}$	14,11	$t_B, ^\circ\text{C}$	55,9
$L_m, \text{моль возд./моль горюч.}$	69,98	$t_{ж}, ^\circ\text{C}$	2166
$t_{св}, ^\circ\text{C}$	250	$t_{всп}, ^\circ\text{C}$	23
$C_{стех}, \% (\text{об.})$	1,409	$N, \text{моль } O_2/\text{моль гор.}$	14,65

Таблица 1.100. Давление насыщенных паров горючего JP-9 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{н.п.}, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{н.п.}, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{н.п.}, \text{Па}$
20	1349	80	10470	250	$2,691 \cdot 10^5$
40	2920	100	17780	405	$36,45 \cdot 10^5$
60	5720	150	54900	-	-

Таблица 1.101. Плотность горючего JP-9 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	987	982	970	958	946
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	934	922	910	898	869

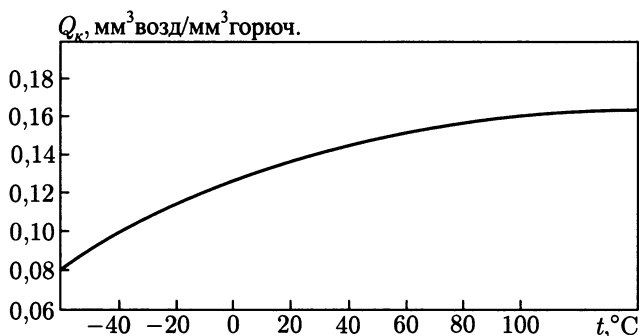
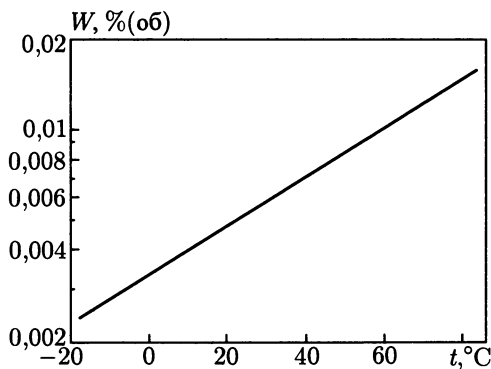
Рис. 1.13. Зависимость растворимости воздуха в горючем JP-9 от температуры:
 Q_k – коэффициент ОствальдаРис. 1.14. Зависимость растворимости воды W в горючем JP-9 от температуры

Таблица 1.102. Плотность паров горючего JP-9 на линии насыщения [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	60	80	100
$\rho_{\text{л.н.}}, \text{кг/м}^3$	0,0803	0,163	0,310	0,518	0,832
$t, ^\circ\text{C}$	150	186	200	250	405
$\rho_{\text{л.н.}}, \text{кг/м}^3$	2,265	3,802	4,660	8,979	364,5

Таблица 1.103. Динамическая и кинематическая вязкость горючего JP-9 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	43,4	23,6	9,3	4,9	3,2	2,3
$\nu, \text{ мм}^2/\text{с}$	44	24	9,6	5,1	3,4	2,5

Таблица 1.104. Теплопроводность горючего JP-9 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,128	0,126	0,122	0,117	0,113
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,109	0,105	0,101	0,097	0,087

Таблица 1.105. Поверхностное натяжение горючего JP-9 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$	39,8	38,9	36,9	34,9	33,0
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$	30,8	28,7	26,7	24,6	19,5

Таблица 1.106. Коэффициент диффузии паров горючего JP-9 в воздух [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	150
$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	4,84	5,44	6,03	6,70	7,42	8,13	10,03

Таблица 1.107. Теплота испарения горючего JP-9 [1.1]

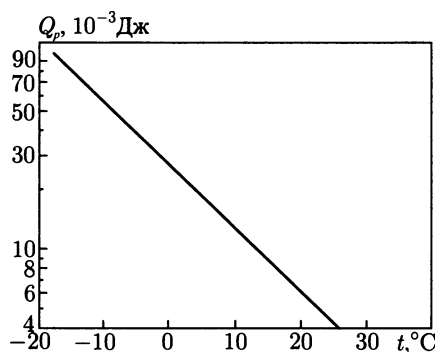
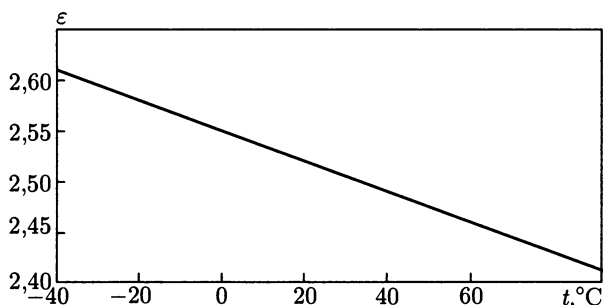
$t, ^\circ\text{C}$	-40	-20	0	20	40	60	80
$H_{\text{исп}}, \text{ кДж}/\text{кг}$	368,8	362,0	355,3	348,4	341,2	333,2	326,2
$t, ^\circ\text{C}$	100	150	186	200	250	300	—
$H_{\text{исп}}, \text{ кДж}/\text{кг}$	318,4	296,9	279,8	272,7	245	210,1	—

Таблица 1.108. Объемная теплота сгорания горючего JP-9 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40	60
$Q_v, \text{ кДж}/\text{дм}^3$	41540	41330	40824	40320	39814	39300	38804

Таблица 1.109. Теплоемкость горючего JP-9 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,270	1,305	1,385	1,470	1,560
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,640	1,730	1,820	1,902	2,12

Рис. 1.15. Зависимость энергии электрического разряда Q_p , необходимой для воспламенения паровоздушной смеси горючего JP-9, от температуры при давлении 0,101 МПаРис. 1.16. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ горючего JP-9 от температуры при частоте 400 Гц

1.11. Горючее JP-10

Горючее JP-10 получается путем гидрирования технически доступного дициклопентадиена, в результате образуется твердый продукт эндо-тетрагидродициклопентадиен. Затем промежуточная эндо-структура изомеризуется в присутствии катализатора до конечного продукта-экзо-тетрагидродициклопентадиена. Горючее обладает хорошими низкотемпературными свойствами. По токсическим свойствам

соответствует третьему классу опасности. Брутто-формула – $C_{10}H_{16}$ [1.1, 1.14].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего JP-10 приведены в табл. 1.110–1.123 и на рис. 1.17–1.20.

Таблица 1.110. Физические свойства горючего JP-10 [1.1, 1.14]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	136,24	$D_{20}, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	5,60
$g_c, (\text{мас.})$	88,16	$\nu_{20}, \text{мм}^2/\text{с}$	3,3
$g_H, (\text{мас.})$	11,84	$\mu_{20}, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	3,1
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	938	$\sigma_{20}, 10^{-3} \text{ Н/м}$	31,1
$\beta_{ад}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	5,127	$\lambda_{20}, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	0,113
$t_{н.кр.}, ^\circ\text{C}$	–79	$a_{20}, \text{м/с}$	1442
$t_{н.к}, ^\circ\text{C}$	182	$T_{кр}, \text{К } (^\circ\text{C})$	672 (399)
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	182	$p_{кр}, \text{МПа}$	3,949
$t_{к.к}, ^\circ\text{C}$	182	$\rho_{кр}, \text{кг/м}^3$	359,3
$p_{н.п.}, \text{Па}$	339 (20°C)	$Z_{кр}$	0,268

Таблица 1.111. Теплотехнические свойства горючего JP-10 [1.1, 1.14]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
$Q_H, \text{кДж/кг}$	42100	$C_H, \% (\text{об.})$	0,842
$Q_V, \text{кДж/дм}^3$	39490	$C_B, \% (\text{об.})$	5,68
$H_{TP}, \text{кДж/кг}$	2766	α_H	1,761
$\Delta H_{исп. 20}, \text{кДж/кг}$	363,2	α_B	0,248
$C_{p20}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	1,575	$t_H, ^\circ\text{C}$	37,6
$R_0, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	61,0	$t_B, ^\circ\text{C}$	81,5
$L_0, \text{кг возд./кг горюч.}$	14,22	$t_{всп}, ^\circ\text{C}$	53–66
$L_m, \text{моль возд./моль горюч.}$	66,88	$C_{стех.}, \% (\text{об.})$	1,473
$t_{ж}, ^\circ\text{C}$	2148	$N, \text{моль } O_2/\text{моль гор.}$	14,0
$U_H^*, \text{см/с}$	$\approx 39\text{--}40$	Кл. опасности	3

Таблица 1.112. Давление насыщенных паров горючего JP-10 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	60	80	100
$p_{\text{н.п.}}, \text{Па}$	339	950	2320	5128	10700
$t, ^\circ\text{C}$	150	182	200	250	399
$p_{\text{н.п.}}, \text{Па}$	46800	$1,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$3,89 \cdot 10^5$	$39,48 \cdot 10^5$

Таблица 1.113. Плотность горючего JP-10 [1.1, 1.14]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	980	974	962	950	938
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	925	913	902	889	860

Таблица 1.114. Плотность паров горючего JP-10 на линии насыщения [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	60	80	100
$\rho_{\text{л.н.}}, \text{кг/м}^3$	0,0191	0,0523	0,130	0,241	0,475
$t, ^\circ\text{C}$	150	186	200	250	399
$\rho_{\text{л.н.}}, \text{кг/м}^3$	1,831	3,638	5,420	12,31	359,3

Таблица 1.115. Коэффициент адиабатической сжимаемости горючего JP-10 [1.1, 1.14]

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$
-40	3,827	20	5,127	80	7,380
-20	4,160	40	5,748	100	8,161
0	4,635	60	6,550		

Таблица 1.116. Динамическая и кинематическая вязкость горючего JP-10 [1.1, 1.14]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40
$\mu, 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$	33,8	18,5	8,6	4,8	3,1	2,2
$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$	34	19	9,0	5,1	3,3	2,4

Таблица 1.117. Теплопроводность горючего JP-10 [1.1, 1.14]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	0,128	0,126	0,122	0,117	0,113
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	0,109	0,105	0,101	0,097	0,087

Таблица 1.118. Поверхностное натяжение горючего JP-10 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	37,3	36,5	34,7	32,9	31,1
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	29,2	27,3	25,3	23,5	19,0

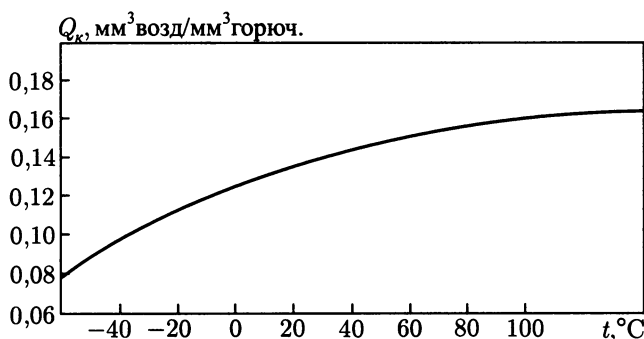
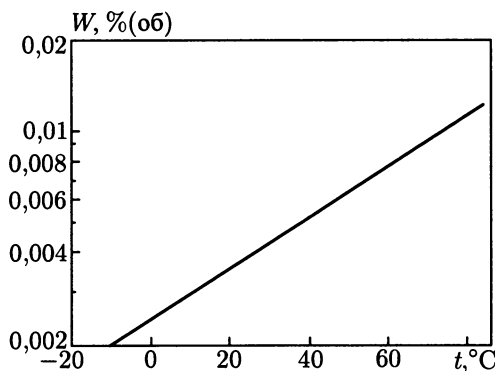
Рис. 1.17. Зависимость растворимости воздуха в горючем JP-10 от температуры: Q_k – коэффициент ОствальдаРис. 1.18. Зависимость растворимости воды W в горючем JP-10 от температуры

Таблица 1.119. Коэффициент диффузии паров горючего JP-10 в воздух [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	150
$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	5,00	5,60	6,24	6,90	7,58	8,29	10,16

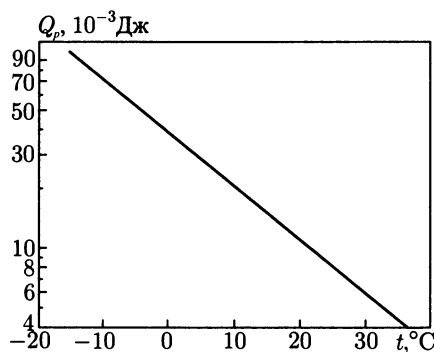


Рис. 1.19. Зависимость энергии электрического разряда Q_p , необходимой для воспламенения паровоздушной смеси горючего JP-10, от температуры при давлении 0,101 МПа

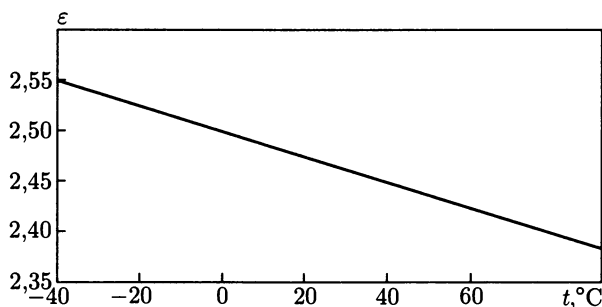


Рис. 1.20. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ горючего JP-10 от температуры при частоте 400 Гц

Таблица 1.120. Скорость звука в горючем JP-10 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-40	0	20	40	80	100	$t_{\text{кип}}$	$t_{\text{кр}}$
$a, \text{м/с}$	1637	1507	1442	1371	1240	1170	900	196

Таблица 1.121. Теплота испарения горючего JP-10 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-40	-20	0	20	40	60	80
$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	384,6	378,0	370,5	363,2	355,2	347,0	339,0
$t, ^\circ\text{C}$	100	150	186	200	250	300	—
$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	331,1	308,3	292,2	282,5	243,0	133,2	—

Таблица 1.122. Объемная теплота сгорания горючего JP-10 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40	60
$Q_v, \text{кДж/дм}^3$	41258	41005	40500	39995	39490	38941	38437

Таблица 1.123. Теплоемкость горючего JP-10 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,293	1,330	1,404	1,488	1,575
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,660	1,748	1,833	1,920	2,135

1.12. Горючее SI-80

Горючее SI-80 состоит из двух компонентов: 80% (мас.) RJ-5 + 20% (мас.) изобутилбензола или 76% (об.) RJ-5 + 24% (об.) изопропилбензола. Брутто-формула – $\text{C}_{13,2}\text{H}_{17,2}$.

Изобутилбензол введен в состав для снижения вязкости горючего. Токсические свойства горючего определяются компонентом RJ-5.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего SI-80 приведены в табл. 1.124–1.132.

Таблица 1.124. Физические свойства горючего SI-80 [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	175,89	$D_{20}, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	4,84
$g_c, \%$ (мас.)	89,77	$\sigma_{20}, 10^{-3} \text{ Н/м}$	37,3
$g_H, \%$ (мас.)	10,23	$\lambda_{20}, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$	0,115
$\rho_{20}, \text{кг}/\text{м}^3$	1030	$a_{20}, \text{м/с}$	1610
$\beta_{ад}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	3,746	$T_{кр}, \text{K } (^\circ\text{C})$	748 (475)
$t_{н\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	-63	$p_{кр}, \text{МПа}$	3,224
$t_{н\text{к}}, ^\circ\text{C}$	172,7	$\rho_{кр}, \text{кг}/\text{м}^3$	333,8
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	248	$Z_{кр}$	0,273
$t_{к.к.}, ^\circ\text{C}$	285		

Таблица 1.125. Теплотехнические свойства горючего SI-80 [1.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
$Q_H, \text{кДж}/\text{кг}$	41660	$U_H^*, \text{см/с}$	$\approx 39-40$
$Q_V, \text{кДж}/\text{дм}^3$	42910	$C_{p20}, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,349
$H_{TP}, \text{кДж}/\text{кг}$	2830	$R_0, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	47,27
$L_o, \text{кг возд.}/\text{кг горюч.}$	13,72	$t_{ж}, ^\circ\text{C}$	2190
$L_m, \text{моль возд.}/\text{моль горюч.}$	83,33	$t_{всп}, ^\circ\text{C}$	70
$C_{стех}, \%$ (об.)	1,186	$N, \text{моль } \text{O}_2/\text{моль гор.}$	35

Таблица 1.126. Плотность горючего SI-80 [1.1, 1.14]

$t, ^\circ\text{C}$	–50	–40	–20	0	20
$\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	1084	1076	1063	1048	1034
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	1018	1006	992	978	943

Таблица 1.127. Теплопроводность горючего SI-80 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	–50	–40	–20	0	20
$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	0,129	0,127	0,123	0,119	0,115
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	0,111	0,107	0,103	0,100	0,090

Таблица 1.128. Поверхностное натяжение горючего SI-80 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	–50	–40	–20	0	20
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	44,3	43,3	41,2	39,2	37,3
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	35,1	33,1	31,2	29,1	24,5

Таблица 1.129. Коэффициент диффузии паров горючего SI-80 в воздух [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	150
$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	4,25	4,84	5,46	6,15	6,80	7,52	9,46

Таблица 1.130. Теплота испарения горючего SI-80 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	–40	–20	0	20	40	60	80
$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{кДж/кг}$	361,5	356,2	350,2	344,5	338,6	332,2	325,7
$t, ^\circ\text{C}$	100	150	186	200	250	300	–
$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{кДж/кг}$	319,4	302,1	290,6	283,1	261,6	237,4	–

Таблица 1.131. Объемная теплота сгорания горючего SI-80 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	–50	–40	–20	0	20	40	60
$Q_V, \text{кДж/дм}^3$	45496	44854	44279	43679	42913	42408	41921

Таблица 1.132. Теплоемкость горючего SI-80 [1.1]

$t, ^\circ\text{C}$	–50	–40	–20	0	20
$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	1,030	1,069	1,161	1,253	1,349
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	1,450	1,543	1,640	1,737	1,980

1.13. Горючее Carene

Горючее Carene – продукт, поставляемый фирмой Dujodwala Produkts Ltd. (Mumbai, Индия). Брутто-формула – $C_{10}H_{16}$. Химически и термически стабилен. Имеет высокие температуру кипения $170^{\circ}C$ и теплоту сгорания (43548 кДж/кг), низкую температуру плавления ($-43^{\circ}C$) [1.10].

Горючее безопасно при хранении и эксплуатации, нетоксично, имеет низкую стоимость.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего Carene приведены в табл. 1.133.

Таблица 1.133. Физические и теплотехнические свойства горючего Carene [1.10]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	136,239	$\mu_{20}, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	4,1
$g_C, \text{ \% (мас.)}$	88,16	$\Delta H_{298,15}^{\circ}, \text{ кДж/кг}$	216,97
$g_H, \text{ \% (мас.)}$	11,84	$Q, \text{ кДж/кг}$	43548
$t_{\text{кип}}, ^{\circ}C$	170	$t_{\text{всп}}, ^{\circ}C$	45
$t_{\text{пл}}, ^{\circ}C$	-43	$t_b, ^{\circ}C$	78
$\rho, \text{ кг/м}^3$	856,1	$L_o, \text{ кг возд./кг горюч.}$	14,20

Перспективы применения. Carene является перспективным высокоэнергетическим горючим и может использоваться в ПВРД на жидких топливах вместо керосина, обеспечивая более высокие удельный импульс и дальность полета.

Определены теоретические характеристики горения Carene в камере при давлении 0,5 МПа в условиях “замороженного” потока (табл. 1.134). Оптимальные температура в камере, характеристическая скорость (U^*) и удельный импульс были реализованы при стехиометрическом соотношении воздух/горючее $L_o = 14,2$.

Проведены статические огневые испытания на испытательном стенде ПВРД организации DRDL. Температура воздуха поддерживалась около 540 К для имитации условий полета со скоростью $M = 2$. Длительность испытаний составляла 20 с. Удельный импульс при стехиометрическом соотношении воздух/горючее составил 1330,7 с, полнота сгорания 92%. С увеличением соотношения воздух/горючее от 20 до 30 величина удельного импульса возрастает от 1350 до 1400 с (табл. 1.135).

Таблица 1.134. Теоретические характеристики*) горючего Carene [1.10]

Возд./гор.	α	T_k , К	T_a , К	C_p/C_v	U^* , м/с	Коэф. тяги	$I_{уд}$ (ПВРД), с
10,0	0,704	2262,20	1995,17	1,2697	1258,8	0,6990	931,7
14,2	0,995	2460,18	2183,19	1,2000	1277,2	0,6953	1330,7
20,0	1,408	2106,54	1859,29	1,2680	1172,7	0,6993	1507,8
25,0	1,761	1851,27	1625,94	1,2796	1096,4	0,7029	1623,1
30,0	2,110	1666,05	1457,31	1,2893	1037,8	0,7059	1713,8
40,0	2,817	1418,37	1232,83	1,3044	954,4	0,7106	1852,4
50,0	3,521	1260,44	1090,31	1,3160	897,4	0,7141	1953,5
60,0	4,219	1150,85	991,73	1,3252	855,3	0,7190	2031,0

*) T_k – температура в камере; T_a – температура в выходном сечении сопла; U^* – характеристическая скорость

Таблица 1.135. Результаты огневых стендовых испытаний горючего Carene [1.10]

Время, с	Возд./гор.	p_k , МПа	Тяга, кгс	$I_{уд}$ (ПВРД), с	η^* , %
16,0	13,6	4,5	880	1100	86
12,7	14,2	4,3	–	1330,7	92
16,6	20,0	4,8	923	1350	89
20,0	25,0	4,4	846	1380	89
27,0	30,0	4,2	754	1400	86

*) η – полнота сгорания

1.14. Горючее EN

Горючее EN (Ethylidene Norbornene) – синтетическое горючее, относится к классу диенов. Брутто-формула – C_9H_{12} . Горючее EN – стабильно, безопасно, обладает высокой температурой кипения ($147,6^\circ\text{C}$) и низкой температурой кристаллизации (-80°C). Теплота сгорания составляет 44591 кДж/кг [1.10].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего EN приведены в табл. 1.136.

Получение. Горючее EN получают по реакции конденсации циклопентадиена с бутадиеном. Для стабилизации используют 100 promille третичного бутилкатехола. Возможно коммерческое производство горючего EN высокого качества.

Перспективы применения. EN – перспективное горючее, обладающее более высокими энергетическими показателями по сравнению

Таблица 1.136. Физические и теплотехнические свойства горючего EN [1.10]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	120,196	$\mu_{20}, 10^{-3}, \text{Па}\cdot\text{с}$	1,1
$g_c, \text{ \% (мас.)}$	89,94	$\Delta H_{298,15}^\circ, \text{кДж/кг}$	851,7
$g_H, \text{ \% (мас.)}$	10,06	$Q, \text{кДж/кг}$	44591
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	147,6	$t_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$	38
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-80	$t_{\text{в}}, ^\circ\text{C}$	57
$\rho, \text{кг/м}^3$	896	$L_o, \text{кг возд./кг горюч.}$	13,8

Таблица 1.137. Теоретические характеристики горючего EN [1.10]

Возд. гор.	α	T_k, K	T_a, K	C_p/C_v	$U^*, \text{м/с}$	Коэф. тяги	$I_{\text{уд.}} (\text{РПД}),$ м/с	$I_{\text{уд.}} (\text{ПВРД}),$ с
10,0	0,725	2348,83	2073,40	1,2675	1271,9	0,6991	889,2	948,2
13,8	1,000	2488,83	2208,16	1,2557	1279,6	0,6954	889,9	1268,3
20,0	1,449	2102,91	1855,26	1,2689	1167,8	0,6996	816,9	1495,9
25,0	1,812	1846,15	1620,82	1,2804	1091,9	0,7032	767,8	1609,7
30,0	2,174	1660,48	1451,96	1,2900	1033,8	0,7061	730,0	1699,5
40,0	2,899	1412,88	1227,72	1,3050	950,9	0,7108	675,9	1835,7
50,0	3,623	1255,36	1085,66	1,3165	894,3	0,7143	638,8	1935,3
60,0	4,348	1146,22	987,52	1,3257	852,9	0,7171	611,6	2011,4

с JP-10. Может использоваться в жидкостных ПВРД. Теоретические характеристики горения EN в камере при давлении 0,5 МПа в условиях “замороженного потока” приведены в табл. 1.137. Удельный импульс при стехиометрическом соотношении воздух/горючее (13,8) составил 1268,3 с в режиме ПВРД.

1.15. Горючее Carene+EN

Горючее Carene+EN – смесевое горючее в соотношении 50:50 (мас.). Брутто-формула – $\text{C}_{7,4265}\text{H}_{10,8824}$. Горючее стабильно, безопасно, имеет низкую стоимость. Температура кипения выше 140°C , температура плавления ниже минус 50°C , теплота сгорания 44543 кДж/кг [1.10].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам горючего Carene+EN приведены в табл. 1.138.

Таблица 1.138. Физические и теплотехнические свойства горючего Carene+EN (50:50) [1.10]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	100,17	$\Delta H_{298,15}^{\circ}$, кДж/кг	293,1
g_c , %(мас.)	89,05	Q , кДж/кг	44543
g_H , %(мас.)	10,95	$t_{всп}$, °C	34
$t_{кип}$, °C	> 140	t_b , °C	70
$t_{пл}$, °C	< -50	L_o , кг возд./кг горюч.	13,5
ρ , кг/м ³	875,6		

Перспективы применения. Carene+EN – перспективное энергоемкое горючее, может заменить авиационный керосин в ПВРД.

Теоретические характеристики горения горючего Carene+EN в камере ПВРД при давлении 5 МПа в условиях “замороженного потока” приведены в табл. 1.139. Удельный импульс при стехиометрическом соотношении воздух/горючее (13,5) составил 1247,5 с в режиме ПВРД.

Результаты огневых стендовых испытаний ПВРД на горючем Carene+EN представлены в табл.1.140. Величина удельного импульса при соотношениях воздух/горючее 25 и 29,88 составила 1430 и 1600 с соответственно. Полнота сгорания 90%.

Таблица 1.139. Теоретические характеристики горючего Carene+EN (50:50) [1.10]

Возд. гор.	α	T_k , К	T_a , К	C_p/C_v	U^* , м/с	Коеф. тяги	$I_{уд}$ (РПД), м/с	$I_{уд}$ (ПВРД), с
10,0	0,714	2305,37	2034,14	1,2686	1265,4	0,6995	885,1	940,0
13,5	0,964	2488,02	2207,83	1,2555	1284,1	0,6953	892,9	1247,5
20,0	1,429	2104,73	1857,28	1,2684	1170,2	0,6994	818,5	1501,8
25,0	1,786	1848,72	1623,39	1,2800	1094,1	0,7030	769,2	1616,3
30,0	2,141	1663,28	1454,64	1,2896	1035,8	0,7060	731,3	1706,6
40,0	2,857	1451,63	1230,28	1,3047	952,6	0,7107	677,0	1843,7
50,0	3,571	1257,90	1087,99	1,3162	895,8	0,7142	639,8	1944,1
60,0	4,292	1148,53	898,63	1,3254	854,3	0,7170	612,6	2021,2

Таблица 1.140. Результаты огневых стендовых испытаний горючего Carene+EN (50:50) [1.10]

Время, с	Возд./гор.	p_k , МПа	Тяга, кгс	$I_{уд.}$ (ПВРД), с	η^* , %
20,0	13,5	–	950	1200	90
23,5	20,0	4,5	920	1390	90
25,0	23,2	4,5	817,4	1492	91
24,5	25,0	4,3	790,0	1430	90
27,0	29,88	3,6	773,9	1600	90

*) η – полнота сгорания

1.16. Горючее боктан

Боктан – дициклобутил (C_8H_{14}) – относится к углеводородным горючим полициклической структуры и обладает высокой теплопроизводительностью. Представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным запахом. Содержание основного вещества 98,5%. В качестве примесей присутствуют только углеводородные насыщенные соединения (до 1,5%) и практически отсутствуют непредельные и кислородсодержащие соединения.

Боктан характеризуется высокой стабильностью в условиях длительного хранения (5 лет) в складских помещениях и при температуре 50 °С в течение пяти месяцев [1.12, 1.13].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам боктана приведены в табл. 1.141–1.147.

Таблица 1.141. Физические свойства боктана [1.12]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	110,2	$t_{кр}$, °С	–54,5
g_c , (мас.)	87,2	$t_{н.разл}$, °С	430
g_H , (мас.)	12,8	μ_{20} , 10^{-3} Па·с	2,421
ρ_{20} , кг/м ³	828	ν_{20} , мм ² /с	2,795
$p_{н.п.}$, Па	1511,11	λ_{25} , Вт/(м·К)	0,166
$t_{кип}$, °С	134	Кл. опасности	3

Таблица 1.142. Теплотехнические свойства боктана [1.12]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
Q_B , кДж/кг	≥ 47104	$t_{св}$, °C	205
ΔH_{f20}^0 ,	335	C_H , % (об.)	1,15
C_{p20} , кДж/(кг·K)	1,77	C_B , % (об.)	5,5
$t_{всп}$, °C	20	U_H^* , см/с	56

Таблица 1.143. Давление насыщенных паров боктана

t , °C	-20	0	20	40
$p_{н.п.}$, Па	121,15	418,78	1511,11	4234,98

Таблица 1.144. Плотность боктана

t , °C	-20	0	20	40
ρ , кг/м ³	864	846	828	810

Таблица 1.145. Динамическая вязкость боктана

t , °C	-20	0	20	40
μ , 10 ⁻³ Па·с	2,747	2,584	2,421	1,240

Таблица 1.146. Кинематическая вязкость боктана

t , °C	-20	0	20	40
ν , мм ² /с	3,155	2,975	2,795	1,474

Таблица 1.147. Изобарная теплоемкость боктана

t , °C	-20	0	20	40
C_p , кДж/(кг·K)	1,600	1,682	1,770	1,867

Совместимость с материалами. Горючее боктан совместимо с конструкционными, резинотехническими и смазочными материалами, применяемыми в теплонапряженных ракетных двигателях.

Получение. Боктан получают путем двухстадийного синтеза из метилениклобутана – побочного продукта промышленного производства изопрена. Была создана промышленная установка с производительностью боктана до 20 т в год.

Перспективы применения. Создание промышленного производства боктана в России позволит использовать это горючее на су-

ствующих кислородно-керосиновых ЖРД с повышением характеристик ракеты-носителя. Горючее боктан обеспечивает увеличение удельного импульса ЖРД на 6–7 с относительно штатного горючего – нафтил и не требует конструктивных изменений в двигателе и ракете-носителе.

Пожаро- и взрывоопасные свойства. Боктан относится к классу легковоспламеняющихся жидкостей, пары которых способны образовывать взрывоопасные смеси с воздухом. При достижении концентрации паров в помещении, равной 20% от значений нижнего концентрационного предела (0,18% об.), должна подаваться автоматическая команда на отключение подачи горючего. Наименьшая концентрация по запаху определена на уровне 18 мг/м³.

Токсические свойства. Горючее боктан по токсическим свойствам относится к третьему классу опасности. ПДК паров боктана в воздухе рабочей зоны 5 мг/м³, в атмосферном воздухе населенных мест 0,05 мг/м³, в воде водоемов 4 мг/дм³. Боктан является слабокумулирующим соединением, не обладает аллергенными свойствами и не проявляет эмбрио- и генотоксических эффектов. По комплексу показателей боктан следует рассматривать как умеренно опасное малотоксичное вещество.

Глава 2

ЖИДКИЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ ГОРЮЧИЕ

Максимально возможная энергоемкость жидких углеводородных горючих составляет примерно 46000 кДж/кг. При этом по мере повышения энергоемкости вязкостные свойства горючего ухудшаются. Энергетические характеристики углеводородных горючих можно значительно улучшить, компаундируя их с элементоорганическими энергоносителями. В качестве перспективного энергоносителя в настоящее время можно рассматривать изопропилметакарборан (ИПМК). Этот энергоноситель превосходит углеводородные горючие по объемной и массовой теплоте сгорания, по теплопроизводительности (примерно на 30%), обладает повышенной химической активностью. ИПМК совместим с многими конструкционными, резинотехническими и уплотнительными материалами, принятыми в авиадвигателестроении. Имеются достаточные сырьевые ресурсы. По токсичности ИПМК относится к третьему классу умеренно опасных веществ. Все композиции горючих с ИПМК будут иметь в продуктах сгорания борсодержащие соединения (B_2O_3 и др.), которые в зависимости от режима работы двигателя могут быть в газообразном, жидком или твердом состоянии.

На базе смесей C_nH_m +ИПМК могут быть созданы горючие с объемной теплотой сгорания от 35000 до 48000 кДж/дм³. Подбором углеводородного компонента можно получать горючие с заданными плотностью, стехиометрическим коэффициентом и приемлемыми низкотемпературными свойствами.

При участии ЦИАМ, ГНИИХТЭОС и 25 НИИ МО РФ разработано несколько рецептур борсодержащих горючих. Все они представляют собой смеси изопропилметакарборана (ИПМК) с углеводородами: толуол (тол), циклин, квадран (КВ), пенталан (ПНТ), гидрированные димеры норборнадиена (ГДН), изомеризованный бинор-S (ИБ-S). На рис. 2.1–2.4 приведены энергетические характеристики потенциально возможных бинарных композиций горючих на основе ИПМК с разными углеводородными компонентами.

Как показали термодинамические расчеты, такие борсодержащие горючие при горении образуют большое количество различных продуктов сгорания, состав которых резко изменяется при изменении режима работы двигателя. При этом изменяется и энергетическая эффективность горючих.

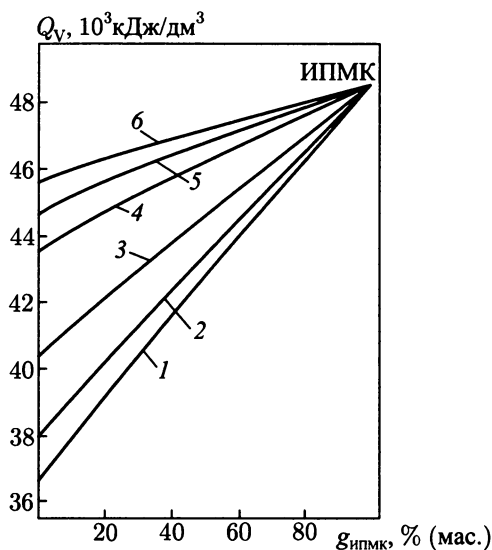


Рис. 2.1. Зависимость объемной теплоты сгорания Q_v жидких энергоемких композиций C_nH_m +ИПМК от содержания в них ИПМК: 1 – горючее Т-6; 2 – циклин; 3 – квадран; 4 – пенталан; 5 – ГДН; 6 – ИБ-S

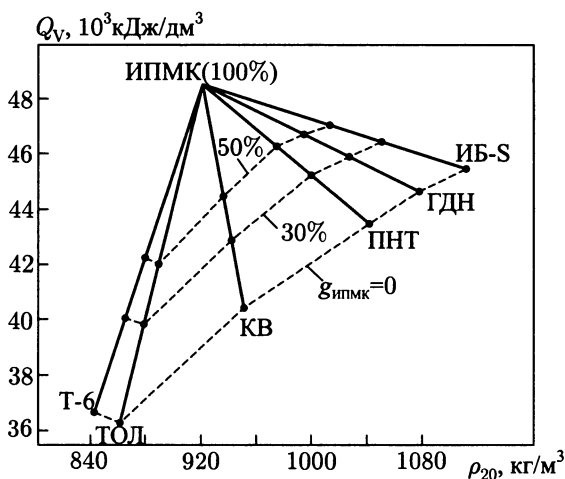


Рис. 2.2. Зависимость объемной теплоты сгорания Q_v жидких энергоемких композиций C_nH_m +ИПМК от их плотности при $t = 20^\circ\text{C}$

На примере изопропилметакарборана видно, что основные затраты тепла связаны с фазовым превращением оксида бора, т.е. с его переходом из жидкого состояния в газообразное.

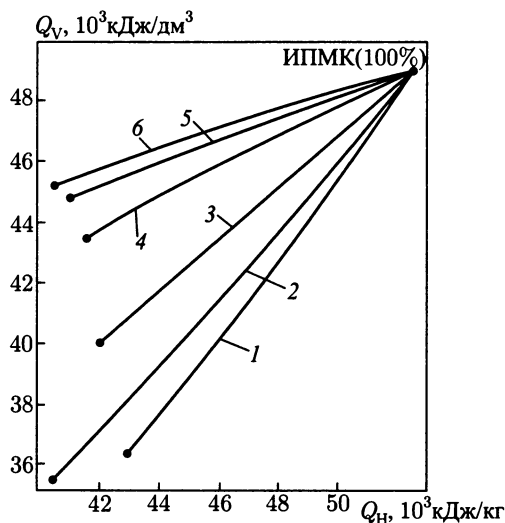


Рис. 2.3. Связь между объемной Q_V и массовой Q_H теплотами сгорания композиций C_nH_m +ИПМК: 1 – горючее Т-6; 2 – циклин; 3 – квадран; 4 – пенталан; 5 – ГДН; 6 – ИБ-S; • – $g_{\text{ИПМК}} = 0$

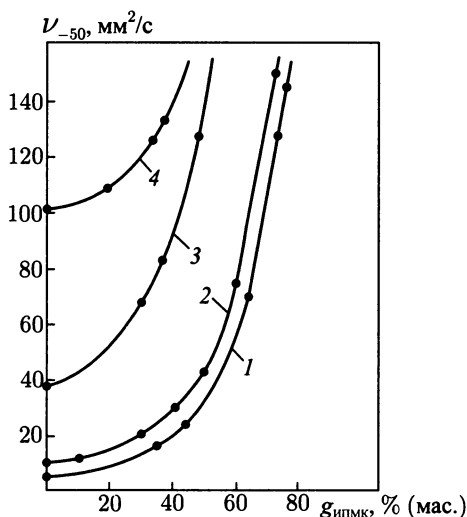


Рис. 2.4. Зависимость кинематической вязкости ν_{-50} различных композиций C_nH_m +ИПМК от содержания в них ИПМК при $t = -50^\circ\text{C}$: 1 – изопропил-бензол; 2 – циклин; 3 – горючее Т-6; 4 – метилин

При использовании в ПВРД борсодержащих горючих продукты их сгорания содержат в достаточно большом количестве газообразную ортоборную (H_3BO_3) и метаборную (HBO_2) кислоты, уровни тепло-

выделения которых существенно различны (74577 и 47700 кДж/кг, соответственно). Состав продуктов сгорания при расширении в сопле также изменяется, смещаясь по мере понижения давления в сторону еще больших количеств конденсированного B_2O_3 и газообразной H_3BO_3 , отличающихся от других продуктов сгорания наибольшим тепловыделением.

Таким образом, в области высоких температур в камере сгорания двигателя (1500–2300 К) в борсодержащих горючих, в отличие от углеводородных, наблюдается развитая диссоциация, приводящая на режимах, соответствующих коэффициенту избытка воздуха $\alpha = 1 - 1.5$, к снижению уровня тепловыделения до 30% по сравнению с теплотой сгорания Q_H при температуре 20 °С. Однако часть тепловой энергии может быть возвращена в результате рекомбинации продуктов сгорания в сопле.

2.1. Изопропилметакарборан + толуол

Теплотехнические характеристики восьми композиций горючих на основе ИПМК и толуола (C_7H_8) приведены в табл. 2.1 и на рис. 2.2. Горючие с толуолом имеют наименьшую объемную теплоту сгорания из рассматриваемых далее композиций горючих с другими углеводородами при одинаковом содержании ИПМК в горючем. Однако эти горючие обладают самой большой массовой теплотой сгорания при заданной величине объемной теплоты сгорания. Толуол, как компонент, обладает очень низкой температурой начала кристаллизации (–94, 99 °С) и малой вязкостью (0,674 мм²/с при 20 °С), что позволяет получать горючие с низкотемпературными свойствами, приемлемыми для эксплуатации. Горючие с толуолом по токсичности относятся к третьему классу умеренно опасных веществ.

Толуол широко используется в народном хозяйстве и имеет стоимость примерно в 100 раз ниже по сравнению с ИПМК. Горючие с толуолом совместимы со многими конструкционными, резинотехническими и уплотнительными материалами, используемыми в авиадвигателестроении.

2.2. Изопропилметакарборан + изопропилбензол

Горючие ИПМК + изопропилбензол (ИПБ) по энергетическим характеристикам превосходят горючие ИПМК + толуол: по массовой теплоте сгорания примерно на 0,6% и объемной – на 0,3% (при одинаковом массовом содержании компонентов). Горючие ИПМК + ИПБ удовлетворяют требованиям ракетной техники по низкотемпературным характеристикам, имеют хорошие вязкостные свойства при температуре минус 50 °С [2.2].

ИПМК, % (мас.)	0	15	20	30	40	50	60	70
ν_{-50} , мм ² /с	3,4	7,5	8,8	12,3	18,0	29,0	60,0	112

По токсичным свойствам горючие с ИПБ относятся к третьему классу умеренно опасных веществ. Они совместимы со многими конструкционными и уплотнительными материалами, используемыми в авиационном и ракетном двигателестроении. Энергетические и другие показатели горючих ИПМК + изопропилбензол приведены в табл. 2.2 и на рис. 2.4.

Таблица 2.1. Теплотехнические характеристики горючих ИПМК + толуол [2.1]

Показатель	ИПМК в смеси, % (мас.)				
	0	15	20	30	40
r , % (мас.)	0	14,28	19,09	28,88	38,62
M	92,14	106,27	110,97	120,39	129,80
ρ_{20} , кг/м ³	867,1	874,5	877,0	882,0	887,1
Q_H , кДж/кг	40963	42781	43388	44598	45812
Q_V , кДж/дм ³	35519	37413	38049	39335	40834
H_{TP} , кДж/кг	2825	2979	3030	3136	3249
$t_{ж}$, °С	2195	2303	2340	2412	2484
C_p , кДж/(кг·К)	1,693	1,906	1,977	2,119	2,261
L_o , кг возд./кг гор.	13,50	13,36	13,32	13,22	13,10
$C_{стех}$, % (об.)	2,276	1,999	1,922	1,788	1,675
Показатель	50	60	70	80	100
r , % (мас.)	48,55	58,60	68,77	79,06	100
M	139,22	148,64	158,06	167,48	186,31
ρ_{20} , кг/м ³	892,2	897,4	902,6	908,0	918,8
Q_H , кДж/кг	47022	48232	49446	50660	53080
Q_V , кДж/дм ³	41952	43283	44631	46000	48768
H_{TP} , кДж/кг	3349	3457	3567	3682	3906
$t_{ж}$, °С	2556	2,403	2629	2,546	2701
C_p , кДж/(кг·К)	2,688	2773	2,830	2918	3,114
L_o , кг возд./кг гор.	13,04	12,95	12,86	12,76	12,58
$C_{стех}$, % (об.)	1,571	1,483	1,405	1,337	1,220

Таблица 2.2. Теплотехнические характеристики горючих ИПМК + изопропилбензол [2.1]

Показатель	ИПМК в смеси, % (мас.)				
	0	15	20	30	40
r , % (мас.)	0	14,2	18,5	28,7	38,5
M	120,196	130,12	133,42	140,03	146,64
ρ_{20} , кг/м ³	861,8	869,9	872,2	878,2	883,7
Q_H , кДж/кг	41596	43317	43894	45042	46189
Q_V , кДж/дм ³	35874	37681	38238	39553	40817
H_{TP} , кДж/кг	2808	2961	3021	3123	3230
$t_{ж}$, °C	2194	2303	2339	2411	2484
L_o , кг возд./кг гор.	13,81	13,63	13,53	13,42	13,30
$C_{стех.}$, % (об.)	1,715	1,641	1,616	1,566	1,517
Показатель	50	60	70	80	100
r , % (мас.)	48,5	58,5	68,64	79,0	100
M	153,25	159,86	166,48	173,09	186,31
ρ_{20} , кг/м ³	889,4	895,1	900,9	906,8	918,8
Q_H , кДж/кг	47336	48487	49639	50783	53080
Q_V , кДж/дм ³	42077	43400	44719	46046	48768
H_{TP} , кДж/кг	3338	3446	3561	3672	3906
$t_{ж}$, °C	2556	2628	2701	2773	2918
L_o , кг возд./кг гор.	13,18	13,07	12,94	12,83	12,59
$C_{стех.}$, % (об.)	1,467	1,368	1,368	1,315	1,220

2.3. Изопропилметакарборан + изобутилбензол

Теплотехнические характеристики горючих с изобутилбензолом (ИББ) приведены в табл. 2.3. Горючие с ИББ по объемной теплоте сгорания практически такие же, как горючие с толуолом; потенциально могут иметь самые благоприятные низкотемпературные свойства (температура начала кристаллизации ИББ минус 57,48 °C, кинематическая вязкость $\approx 1,15$ мм²/с при 20 °C). По токсическим свойствам горючие с ИББ относятся к третьему классу умеренно опасных веществ.

Изобутилбензол (C₁₀H₁₄) широко используется в народном хозяйстве и имеет более низкую стоимость по сравнению с ИПМК. Горючие с ИББ совместимы со многими конструкционными, резинотехнически-

Таблица 2.3. Теплотехнические характеристики горючих ИПМК + изобутилбензол [2.1]

Показатель	ИПМК в смеси, % (мас.)				
	0	15	20	30	40
r , % (мас.)	0	14,08	18,84	28,47	38,23
M	134,22	142,04	144,64	149,85	155,05
ρ_{20} , кг/м ³	853,2	862,4	865,6	871,9	878,3
Q_H , кДж/кг	41797	43488	44053	45180	46310
Q_V , кДж/дм ³	35660	37505	38133	39394	40675
H_{TP} , кДж/кг	2811	2964	3011	3142	3227
$t_{ж}$, °C	2193	2301	2338	2410	2482
L_o , кг возд./кг гор.	13,87	13,67	13,63	13,48	13,35
$C_{стех.}$, % (об.)	1,535	1,470	1,448	1,414	1,380
Показатель	50	60	70	80	100
r , % (мас.)	48,15	58,21	68,42	78,79	100
M	160,26	165,47	170,69	175,89	186,309
ρ_{20} , кг/м ³	884,8	891,4	898,1	904,9	918,8
Q_H , кДж/кг	47436	48567	49693	50823	53080
Q_V , кДж/дм ³	41973	43291	44627	45988	48768
H_{TP} , кДж/кг	3336	3447	3550	3672	3909
$t_{ж}$, °C	2554	2627	2699	2771	2918
L_o , кг возд./кг гор.	13,22	13,09	12,97	12,84	12,58
$C_{стех.}$, % (об.)	1,349	1,320	1,292	1,266	1,220

ми и уплотнительными материалами, используемыми в авиационном и ракетном двигателестроении.

2.4. Изопропилметакарборан + нафтил

Теплотехнические характеристики горючих с нафтилом приведены в табл. 2.4. По объемной теплоте сгорания горючие с нафтилом находятся на уровне горючих с ИПБ. При одинаковой объемной теплоте сгорания имеют наибольшую массовую теплоту сгорания и наименьшую плотность по сравнению с композициями горючих, в которые входят другие углеводороды.

Таблица 2.4. Теплотехнические характеристики горючих ИПМК + нафтил [2.1]

Показатель	ИПМК в смеси, % (мас.)				
	0	15	20	30	40
τ , % (мас.)	0	13,79	18,47	27,97	37,66
M	174,77	176,50	177,08	178,23	179,38
ρ_{20} , кг/м ³	832,7	845,6	849,9	858,5	867,1
Q_H , кДж/кг	43124	44619	45117	46109	47105
Q_V , кДж/дм ³	35797	37409	38343	39586	40846
H_{TP} , кДж/кг	2755	2908	2960	3068	3178
$t_{ж}$, °C	2205	2312	2348	2419	2490
L_o , кг возд./кг гор.	14,65	14,34	14,24	14,03	13,82
$C_{стех.}$, % (об.)	1,119	1,131	1,136	1,145	1,155
Показатель	50	60	70	80	100
τ , % (мас.)	47,54	57,62	67,89	78,38	100
M	180,54	181,69	182,85	184,00	186,31
ρ_{20} , кг/м ³	875,7	884,4	893,0	901,6	918,8
Q_H , кДж/кг	48102	49099	50095	51087	53080
Q_V , кДж/дм ³	42123	43421	44736	46059	48768
H_{TP} , кДж/кг	3292	3407	3528	3652	3909
$t_{ж}$, °C	2561	2633	2704	2775	2918
L_o , кг возд./кг гор.	13,61	13,41	13,20	12,99	12,58
$C_{стех.}$, % (об.)	1,165	1,175	1,186	1,197	1,220

Нафтил ($C_{12,79}H_{24,52}$) имеет хорошие низкотемпературные свойства: температура начала кристаллизации – минус 100 °C, кинематическая вязкость 1,88 мм²/с при 20 °C. По токсическим свойствам горючие с нафтилом относятся к третьему классу умеренно опасных веществ. Горючие с нафтилом совместимы с конструкционными, резинотехническими и уплотнительными материалами, принятыми в авиационном и ракетном двигателестроении.

2.5. Изопропилметакарборан + циклин

Теплотехнические характеристики горючих с циклином ($C_{10}H_{16}$) приведены в табл. 2.5 и на рис. 2.1, 2.3, 2.4. Они превосходят горючие

с Т-6 по объемной и массовой теплотам сгорания, а также по низкотемпературным свойствам. Температура начала кристаллизации циклина – минус 130 °С. Горючие с циклином при температуре минус 50 °С имеют вязкость менее 80 мм²/с при содержании ИПМК в горючем на уровне 60 % (мас.):

ИПМК, % (мас.)	0	15	20	30	40	50	60	70
ν_{-50} , мм ² /с	7,8	11,6	13,4	18,0	28,7	42,0	75,9	154

Т а б л и ц а 2.5. Теплотехнические характеристики горючих ИПМК + циклин [2.1]

Показатель	ИПМК в смеси, % (мас.)			
	15	20	30	40
r , % (мас.)	14,05	18,80	28,41	38,17
M	143,75	146,25	151,26	156,26
ρ_{20} , кг/м ³	860,7	863,91	870,40	877,00
Q_H , кДж/кг	45435	45887	46783	47683
Q_V , кДж/дм ³	39105	39641	40721	41818
H_{TP} , кДж/кг	3043	3089	3183	3280
t_j , °С	2342	2376	2443	2511
L_o , кг возд./кг гор.	13,93	13,85	13,69	13,54
$C_{стех.}$, % (об.)	1,426	1,410	1,379	1,351
Показатель	50	60	70	80
r , % (мас.)	48,08	58,15	68,36	78,75
M	161,27	166,28	171,29	176,30
ρ_{20} , кг/м ³	883,70	892,03	897,41	904,40
Q_H , кДж/кг	48584	49484	50384	51282
Q_V , кДж/дм ³	42931	44137	45213	46377
H_{TP} , кДж/кг	3378	3480	3580	3689
t_j , °С	2579	2647	2715	2782
L_o , кг возд./кг гор.	13,38	13,22	13,06	12,90
$C_{стех.}$, % (об.)	1,325	1,301	1,278	1,258

Горючие с циклином обладают высокой токсичностью, они относятся к веществам второго класса опасности (из-за циклина). Циклин

применяется в ракетной технике. Горючие с циклином совместимы с материалами, применяемыми в авиационном и ракетном двигателестроении.

2.6. Изопропилметакарборан + пенталан

Теплотехнические характеристики горючих с пенталаном приведены в табл. 2.6–2.8 и на рис. 2.1–2.3. Они превосходят горючие с Т-6 по объемной теплоте сгорания, имеют умеренную вязкость.

Таблица 2.6. Теплотехнические характеристики горючих ИПМК + пенталан [2.1]

Показатель	ИПМК в смеси, % (мас.)							
	15	20	30	40	50	60	70	80
r , % (мас.)	16,58	21,97	32,56	42,83	52,97	62,82	72,44	81,5
M	140,3	143,0	148,4	153,9	159,3	164,7	170,1	175,5
ρ_{20} , кг/м ³	1015,0	1008,6	997,0	985,4	974,1	960,8	950,8	940,1
Q_H , кДж/кг	43417	43877	44799	45720	46641	47562	49798	50890
Q_V , кДж/дм ³	44070	44698	45251	45820	46348	46850	47348	47821
H_{TP} , кДж/кг	3005	3073	3173	3274	3374	3400	3584	3693
$t_{н\text{ кр.}}$, °C	–31,5	–36,5	–41	–49	ниже –61	ниже –60	ниже –60	–
$t_{ж}$, °C	2354	2388	2454	2520	2586	2653	2779	2785
L_0 , кг возд./кг гор.	13,45	13,40	13,30	13,19	13,09	12,99	12,89	12,76
$C_{стех}$, % (об.)	1,48	1,49	1,45	1,41	1,37	1,34	1,30	1,27

Таблица 2.7. Кинематическая вязкость горючих ИПМК + пенталан

t , °C	ν , мм ² /с, при ИПМК % (мас.)						
	0	20	40	50	60	80	100
–50	41,95	57,0	99,4	141	259	–	тв.
–40	22,66	31,85	53,2	70	90	135	306,5
–20	10,04	13,89	19,1	24	32	52	79,4
0	5,23	6,78	9,6	11,1	14	21	31,7
20	3,37	4,30	5,9	6,5	7,3	11,0	16,2

Таблица 2.8. Теплоемкость горючих ИПМК + пенталан при 20 °С

ИПМК, % (мас.)	15	20	30	40	50	60	70	80
C_p , кДж/(кг·К)	2,615	2,644	2,703	2,762	2,820	2,879	2,938	2,996

Горючие ИПМК+пенталан совместимы с основными конструкционными и уплотнительными материалами, применяемыми в топливных системах авиадвигателей. По токсическим свойствам относятся к третьему классу опасности.

Горючие ИПМК с пенталаном необходимо хранить в металлической таре из белой жести или стальных бочках в складских неотапливаемых помещениях или под навесом.

2.7. Изопропилметакарборан + толуол + циклин

В технической документации это горючее известно под условным обозначением ГН-1.

Горючее ГН-1 – бесцветная или слегка темноватая жидкость, обладающая специфическим запахом. Ее состав, % (мас.): ИПМК ≥ 80 , толуол ≤ 10 и циклин ≤ 10 . Брутто-формула горючего ГН-1 – $C_{6,26}H_{16,8}B_{7,38}$ [2.2].

Физические и теплотехнические свойства горючего ГН-1 приведены в табл. 2.9–2.12.

Таблица 2.9. Массовая и объемная теплоты сгорания горючего ГН-1¹⁾ [2.2]

	$Q_{к.б.}$	$Q_{т.ж.}$	$Q_{т.г.}$	$Q_{ж.г.}$
Q_H , кДж/кг	55475	53595	51895	50960
Q_V , кДж/дм ³	50367	48650	47120	46300

¹⁾ $Q_{к.б.}$ – определена по методике МГУ в условиях калориметрической бомбы, когда B_2O_3 переведен в борную кислоту; $Q_{т.ж.}$ – соответствует B_2O_3 (т) и H_2O (ж); $Q_{т.г.}$ – B_2O_3 (т) и H_2O (г); $Q_{ж.г.}$ – B_2O_3 (ж) и H_2O (г); было принято $\rho_{20} = 908$ кг/м³

Опытный образец горючего ГН-1 имеет: кислотность 7,2 мг КОН/100 см³, фактических смол 5,5 мг/100 см³ и нерастворимых осадков 7,6 мг/100 см³ горючего ($t = 150^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ ч). При $t = 180^\circ\text{C}$ и $\tau = 2$ ч количество нерастворимых осадков увеличивается до 12 мг/100 см³. Горючее выдерживает испытание ($t = 100^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч) на медной пластинке. Общая сера отсутствует. Взаимодействие с водой: топливо эмульгирует, разделение фаз – четкое. Максимальное содержание растворенной воды в горючем при 20 и 50 °С соответственно 0,034 и 0,040% (мас.).

Нормы на горючее ГН-1 регламентируются техническими условиями (ТУ 6-02-1-360-80).

Таблица 2.10. Физические и теплотехнические свойства горючего ГН-1 [2.2]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	171,14	Q_H , кДж/кг	50960
g_C , %(мас.)	44,31	Q_V , кДж/дм ³	46300
g_H , %(мас.)	9,86	H_{TP} , кДж/кг	3676
g_B , %(мас.)	45,83	t_{CB} , °C	≤300
$t_{H.K}$, °C	−60	t_{BCT} , °C	38
t_{KIP} , °C	139–262	L_o , кг возд./кг гор.	12,86
ρ_{20} , кг/м ³	907,5	ПДК, мг/м ³	3
ν_{20} , мм ² /с	6,45	Кл. опасности	3
μ , 10 ^{−3} Па·с	5,85		

Таблица 2.11. Плотность горючего ГН-1
(по экспериментальным данным [2.2])

t , °C	ρ , кг/м ³	t , °C	ρ , кг/м ³	t , °C	ρ , кг/м ³
−40	951,0	20	907,5	80	864,3
−30	944,5	30	901,0	90	857,3
−20	938,6	40	895,2	100	848,6
−10	932,1	50	886,7	110	842,3
0	924,7	60	879,2	120	835,0
10	916,7	70	872,3		

2.8. Изопропилметакарборан + Т-6

Теплотехнические характеристики горючих с Т-6 ($C_{13,51}H_{35,4}$) приведены в табл. 2.13 и на рис. 2.1-2.4. Горючие с Т-6 несколько превосходят горючие с нафтилом по объемной теплоте сгорания, но уступают им по массовой теплоте сгорания. Температура начала кристаллизации Т-6 ниже минус 60 °C. Вязкость горючих с Т-6 зависит от содержания в нем ИПМК:

ИПМК, % (мас.)	0	15	20	30	40	50	60
ν_{-35} , мм ² /с	37,3	46	51	67	93	128	> 200

Таблица 2.12. Динамическая и кинематическая вязкость горючего ГН-1 [2.2]

t , °C	μ , 10 ⁻³ Па·с	ν , мм ² /с	t , °C	μ , 10 ⁻³ Па·с	ν , мм ² /с	t , °C	μ , 10 ⁻³ Па·с	ν , мм ² /с
-40	58,96	62-67	20	5,85	6,45	80	1,78	2,06
-30	37,50	39,69	30	4,59	5,10	90	1,52	1,77
-20	21,93	23,67	40	3,67	4,10	100	1,30	1,53
-10	14,98	16,07	50	2,93	3,31	110	1,07	1,27
0	10,86	11,75	60	2,48	2,82			
10	8,62	9,40	70	2,00	2,29			

По токсическим свойствам Т-6 относится к четвертому классу малоопасных веществ. Это предопределяет сравнительно слабую токсичность горючих ИПМК + Т-6. Горючие с Т-6 совместимы со всеми материалами, принятыми в авиационном и ракетном двигателестроении.

Таблица 2.13. Теплотехнические характеристики горючих ИПМК + Т-6 [2.1]

Показатель	ИПМК в смеси, % (мас.)				
	0	15	20	30	40
r , % (мас.)	0	13,9	18,6	28,2	37,9
M	189,55	189,06	188,90	188,58	188,25
ρ_{20} , кг/м ³	841,0	851,8	855,5	862,9	870,5
Q_H , кДж/кг	43150	44640	45134	46126	47122
Q_V , кДж/дм ³	36289	38024	38615	39804	41018
H_{TP} , кДж/кг	2768	2920	2972	3077	3186
$t_{ж}$, °C	2120	2240	2280	2359	2439
C_p , кДж/(кг·K)	1,885	2,069	2,131	2,254	2,377
L_o , кг возд./кг гор.	14,59	14,29	14,19	13,99	13,79
$C_{стех.}$, % (об.)	1,041	1,061	1,069	1,086	1,104

Продолжение табл. 2.13

Показатель	50	60	70	80	100
r , % (мас.)	47,8	57,8	68,6	78,6	100
M	187,93	187,60	187,28	186,95	186,31
ρ_{20} , кг/м ³	878,19	886,0	893,98	902,1	918,8
Q_H , кДж/кг	48115	49107	50103	51094	53080
Q_V , кДж/дм ³	42253	43509	44790	46092	48768
H_{TP} , кДж/кг	3298	3415	3532	3844	3906
t_j , °C	2519	2599	2679	2758	2701
C_p , кДж/(кг·K)	2,499	2,622	2,745	2,868	3,114
L_o , кг возд./кг гор.	13,58	13,38	13,19	12,98	12,58
$C_{стех.}$, % (об.)	1,122	1,141	1,155	1,180	1,220

2.9. Изопропилметакарборан + RJ-5

Теплотехнические характеристики горючих ИПМК с RJ-5 приведены в табл. 2.14.

Горючие с RJ-5 по объемной теплоте сгорания превосходят горючие с другими вышерассмотренными углеводородными компонентами. Температура начала кристаллизации горючих с RJ-5 ниже минус 47 °C. Но, тем не менее, горючие с RJ-5 обладают высокой вязкостью,

Таблица 2.14. Теплотехнические характеристики горючих ИПМК + RJ-5 [2.1]

Показатель	ИПМК в смеси, % (мас.)				
	0	15	20	30	40
r , % (мас.)	0	17,18	22,71	33,50	43,94
M	186,305	186,30	186,30	186,30	186,309
ρ_{20} , кг/м ³	1080,0	1052,3	1044,1	1026,0	1009,2
Q_H , кДж/кг	41450	43195	43777	44937	46101
Q_V , кДж/дм ³	44766	45452	45707	46105	46515
H_{TP} , кДж/кг	2816	2969	3021	3125	3231
t_j , °C	2205	2312	2348	2419	2490
L_o , кг возд./кг гор.	13,72	13,55	13,49	13,38	13,27
$C_{стех.}$, % (об.)	1,121	1,136	1,141	1,151	1,161

Продолжение табл. 2.14

Показатель	50	60	70	80	100
r , % (мас.)	54,03	63,81	73,28	82,46	100
M	186,30	186,30	186,309	186,309	186,309
ρ_{20} , кг/м ³	992,9	977,1	961,9	947,1	918,8
Q_H , кДж/кг	47265	48429	49593	50754	53080
Q_V , кДж/дм ³	46930	47319	47704	48068	48768
H_{TP} , кДж/кг	3340	3449	3560	3675	3906
$t_{ж}$, °C	2561	2633	2704	2775	2918
L_o , кг возд./кг гор.	13,15	13,04	12,93	12,81	12,586
$C_{стех.}$, % (об.)	1,170	1,180	1,190	1,200	1,220

что обусловлено малой подвижностью RJ-5, особенно при отрицательных температурах. Все композиции горючих с RJ-5 относятся к третьему классу умеренно опасных веществ. Горючие с RJ-5 совместимы с материалами, принятыми в авиационном и ракетном двигателестроении.

Глава 3

СУСПЕНЗИОННЫЕ ТИКСОТРОПНЫЕ ГОРЮЧИЕ

Суспензионные горючие представляют собой многокомпонентные смеси: жидкий компонент (дисперсионная среда), твердый компонент (дисперсная фаза), структурирующие и стабилизирующие вещества. В качестве дисперсионной среды используются, как правило, углеводороды, обладающие малой вязкостью и низкой температурой кристаллизации. Энергоемкость обеспечивается введением в их состав технического углерода, алюминия, бора, боридов алюминия и других энергоносителей. В качестве структурирующих добавок применяются, как правило, каучуки разных марок. Структурирующие добавки необходимы для создания полимерной оболочки на твердых частицах дисперсной фазы. В дисперсионной среде полимерная оболочка набухает, ее объем увеличивается в 10–20 раз. Стабилизирующие добавки – поверхностно-активные вещества – вводятся в суспензионные горючие для предотвращения агрегации частиц дисперсной фазы.

Суспензионные горючие обладают уникальными энергетическими характеристиками. Многокомпонентность суспензий позволяет в широких пределах изменять такие эксплуатационные свойства, как дисперсионная устойчивость, прокачиваемость по трубопроводам, способность к распыливанию, испаряемость, пусковые свойства, характеристики горения, совместимость с конструкционными и уплотнительными материалами, взрыво- и пожаробезопасность, токсичность и другие [3.1–3.6].

По составу суспензии имеют определенные ограничения. По мере уменьшения расстояния между частицами металла ухудшаются реологические характеристики суспензий. При некотором минимальном расстоянии между ними ($\Delta_{\text{мин}}$) эффективная вязкость суспензии будет столь большой, что ее нельзя будет прокачивать по топливной системе двигателя и летательного аппарата. Если частицы металла будут слишком крупными, то время их полного сгорания может превысить время пребывания частиц в камере сгорания. Переход с жидкого горючего на суспензионное имеет смысл лишь в том случае, когда последнее существенно превосходит жидкое горючее по объемной теплоте сгорания. На рис. 3.1 представлена номограмма, иллюстрирующая зависимость объемного содержания частиц металла от их размера и расстояния между ними. Линия 74% (об.) соответствует самой плотной упаковке монодисперсного порошка (сферические частицы соприкасаются между

с собой). В суспензии, обладающей требуемой подвижностью, содержание твердого компонента должно быть значительно меньше 74% (об.).

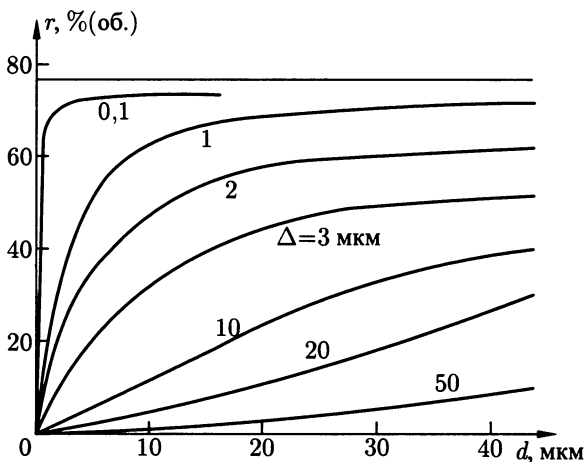


Рис. 3.1. Зависимость объемной доли τ частиц от их диаметра d и расстояния Δ между ними

Одним из свойств суспензионных горючих является седиментационная и агрегативная стабильность, устойчивость к оседанию дисперсной фазы и агрегации (слипанию) частиц. Они определяют длительность хранения, работоспособность топливной системы в эксплуатационных условиях, характеризуют способность противостоять процессам изменения распределения твердой фазы в дисперсионной среде под воздействием сил тяжести, центробежных и вибрационных нагрузок.

По реологическим свойствам суспензионные горючие занимают промежуточное положение между вязкими жидкостями модели Ньютона и идеально упругими твердыми телами модели Гука.

Для реальных композиций суспензионных горючих характерна способность восстанавливать свою структуру во времени после ее механического разрушения. Это явление называется тиксотропией. В спокойном состоянии такие горючие имеют значительную вязкость, после встряхивания сильно разжижаются и могут легко вытекать из топливного бака. Через определенное время выдержки такое горючее в спокойном состоянии снова превращается в структурированную систему. Это явление следует учитывать при перекачке суспензионных горючих, которые могут загустевать при остановке процесса перекачки. В связи с этим при использовании суспензионных горючих в системе подачи и регулирования расхода горючего необходимо иметь специальное устройство для создания начального напряжения деформации сдвига.

Вязкость суспензионных тиксотропных горючих (СТГ) определяется в основном дисперсностью твердого наполнителя: чем выше дисперсность (при том же количестве дисперсной фазы), тем больше вязкость. Исходя из требований к топливной системе, такое изменение вязкости нежелательно, в то же время повышение дисперсности наполнителя целесообразно для получения высокой полноты сгорания.

Вязкость суспензионных горючих быстро возрастает при увеличении содержания наполнителя. При малой концентрации твердой фазы (менее 20%) дисперсность порошка практически не влияет на вязкость. На реологические свойства суспензионных горючих до некоторой степени влияет вязкость стабилизатора, однако решающим является его природа.

На рис. 3.2 представлены зависимости вязкости одного из образцов СТГ от напряжения сдвига, скорости сдвига и температуры. Из этих зависимостей следует, что вязкость суспензии можно изменять в широких пределах путем подбора значений указанных параметров.

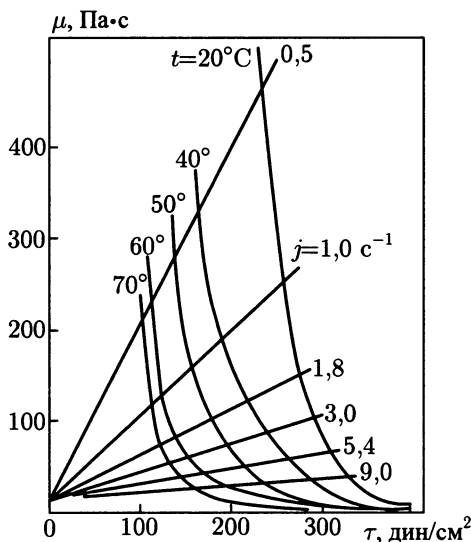


Рис. 3.2. Зависимость вязкости СТГ от напряжения сдвига τ при разных скоростях сдвига j и температурах t

Плотность суспензии определяется:

$$\rho = \sum_{i=1}^{i=j} r_i \rho_i, \quad (3.1)$$

где ρ — плотность суспензии; ρ_i , r_i — плотность и объемная доля i -компонента.

Влиянием загустителя можно пренебречь из-за его малой концентрации в суспензии (3–5%).

Температура начала кристаллизации СТГ в первом приближении принимается равной температуре кристаллизации дисперсионной среды. Загуститель не влияет, так как его температура кристаллизации, как правило, выше температуры кристаллизации дисперсионной среды, и при охлаждении суспензии он затвердевает первым. При этом суспензия в целом остается подвижной тиксотропной системой.

Возможно также влияние в определенной мере энергетических характеристик поверхности раздела фаз, и чем больше относительная площадь поверхности, тем заметнее должно быть влияние на температуру кристаллизации. Можно предположить, что это влияние прямо пропорционально объемному содержанию дисперсной фазы и стабилизатора в суспензии, т.е. определяется отношением $(r_{\tau} + r_c)/r_{ж}$. Однако суспензии, представляющие практический интерес, содержат более 26% (об.) дисперсионной среды, и величина этого отношения будет мала.

Следует иметь в виду, что подвижность суспензии будет определяться, в конечном счете, не температурой кристаллизации дисперсионной среды, а реологическими характеристиками суспензии при низких температурах.

Давление насыщенных паров СТГ следует принимать равным давлению насыщенных паров дисперсионной среды, так как фугитивность любого реального загустителя более чем на порядок ниже фугитивности дисперсионной среды. Для экспериментального определения давления насыщенных паров дисперсионной среды можно использовать метод ЦИАМ–КИИГА, принятый для реактивных топлив [3.5].

Теплота испарения. Количество тепла на испарение суспензии определяется теплотой испарения дисперсионной среды и загустителя. Твердые компоненты в процессе испарения не участвуют, так как они кипят при температурах, существенно более высоких, чем другие компоненты.

Теплота испарения СТГ (ΔH_T) определяется:

$$\Delta H_T = g_{ж} \Delta H_{исп.ж} + g_c \Delta H_{исп.с}, \quad (3.2)$$

где $g_{ж}$ и g_c – массовые доли дисперсионной среды и загустителя; $\Delta H_{исп.ж}$ и $\Delta H_{исп.с}$ – теплоты испарения дисперсионной среды и загустителя.

Если теплота испарения загустителя неизвестна, то ее условно можно принимать равной теплоте испарения дисперсионной среды. Правомочность такого приема вполне корректна, так как загустителя в суспензии по количеству на порядок меньше, чем дисперсионной среды.

Для расчета теплоты испарения жидкой фазы суспензии при температуре, отличающейся от нормальной температуры кипения, рекомен-

довано уравнение:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = \Delta H_{\text{кип.}} \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}} - T_{\text{кип.}}} \right)^{0,4}, \quad (3.3)$$

где $\Delta H_{\text{исп.}}$ и $\Delta H_{\text{кип.}}$ – теплоты испарения при температурах T и $T_{\text{кип.}}$; $T_{\text{кр}}$ – критическая температура.

Теплоемкость СТГ, в которых компоненты не вступают между собой в химическое взаимодействие, может определяться по правилу аддитивности.

Жаропроизводительность суспензии – это температура, достигаемая продуктами сгорания при полном сгорании горючей смеси стехиометрического состава в адиабатических условиях. При подсчете жаропроизводительности температуры суспензии и окислителя принимаются равными 0 °С и не учитываются потери тепла на диссоциацию продуктов сгорания.

Температура самовоспламенения СТГ определяется свойствами дисперсионной среды. Для углеводородов температура самовоспламенения тем ниже, чем выше молекулярная масса. Для авиакеросинов она находится на уровне 205–215 °С при атмосферном давлении. Углерод, алюминий, бор и их соединения при температурах самовоспламенения дисперсионной среды практически инертны. Поэтому их влиянием на температуру самовоспламенения суспензионных горючих можно пренебречь.

Концентрационные пределы распространения пламени. Исходя из физико-химических свойств компонентов суспензий, концентрационные пределы распространения пламени (КПРП) определяются свойствами дисперсионной среды.

В табл. 3.1–3.4 и на рис. 3.3 приведены результаты расчета характеристик СТГ на основе горючего Т-6 и твердых энергоносителей: технического углерода (ТУ), алюминия, бора и диборида алюминия.

Расчеты показывают, что у суспензионных горючих, не содержащих бор в своем составе, изменение массового и объемного удельного импульса $I_{\text{уд.}}$ и $I_{\text{уд.в}}$ практически полностью соответствует изменению массовой и объемной теплот сгорания $Q_{\text{Н}}$ и $Q_{\text{В}}$ во всей области режимов полета ($M_{\text{п}} = 2 - 5$, $\alpha > 1$). К таким горючим относятся суспензии с углеродом и алюминием.

Влияние бора на $I_{\text{уд.}}$ и $I_{\text{уд.в}}$ в суспензионных борных горючих такое же, как у жидких борсодержащих горючих.

Процессы диссоциации и рекомбинации свойственны всем горючим и топливам, однако эти процессы особенно сильно проявляются в ракетных двигателях, работающих на металлизированных горючих (топливах) и развивающих температуру до 3000–3500 К.

Расчеты показывают, что горючие с бором при одном и том же его содержании превосходят по величине $I_{\text{уд.}}$ и $I_{\text{уд.в}}$ суспензии с 40% Al или углерода. Наибольший эффект от использования борсодержащих

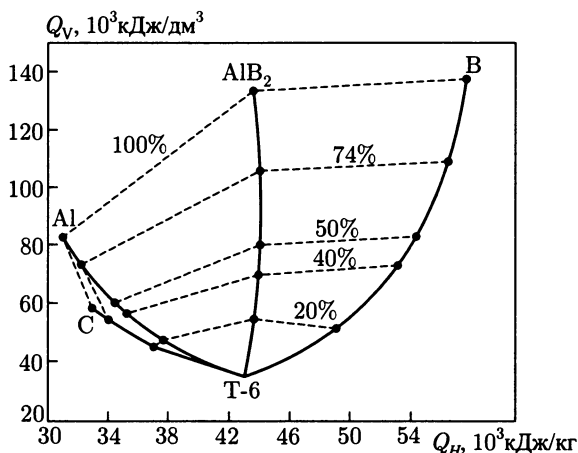


Рис. 3.3. Связь между объемной Q_V и массовой Q_H теплотами сгорания в суспензионных горючих на основе Т-6, углерода, алюминия, бора и диборида алюминия при обогащении горючего твердым продуктом

горючих следует ожидать в ЛА с ПВРД, осуществляющих длительный маршевый полет при работе двигателя на режиме $\alpha \geq 2$.

В целом суспензионные горючие на основе бора и боридов алюминия следует рассматривать как наиболее перспективные. Однако они нуждаются в улучшении ряда эксплуатационных характеристик, прежде всего, реологических, седиментационных, адгезионных, когезионных, которые сдерживают применение таких горючих на БПЛА.

По данным [3.3, 3.7], например, на основе углеводородной среды и углерода можно получить суспензионное горючее с объемной теплотой сгорания на уровне 51000–54000 кДж/дм³. Один из образцов СТГ-С имел следующий состав [3.8]: 60% (мас.) JP-10 + 38% ТУ + 2% (мас.) СТ. Здесь JP-10 – синтетическое углеводородное горючее; ТУ – технический углерод; СТ – стабилизатор.

В США создано суспензионное горючее на основе углерода, на которое имеется спецификация. Оно обладает необходимой стабильностью при хранении и имеет приемлемые реологические характеристики. Были проведены демонстрационные испытания двигателя “Williams-107 Core Engine”. Камера сгорания была оборудована специальными форсунками, имела каталитическую секцию, жаровая труба покрыта углеродом. Был выполнен большой объем работ по топливной системе двигателя.

За рубежом проводятся также работы по созданию СТГ с использованием более энергоемких, чем углерод, наполнителей, таких как алюминий, бор и их сплавы. В нашей стране состояние работ по суспензионным горючим находится примерно на таком же уровне, что и в США.

В ЦИАМ совместно с ИГИ и ЯНПО "Техуглерод" были исследованы опытные образцы СТГ-С с содержанием технического углерода до 60% (мас.) [3.5]. Некоторые образцы горючего имели удовлетворительную текучесть при температуре минус 40 °С и объемную теплоту сгорания 46720 кДж/дм³ при 20 °С.

Известно, что высокой полноты сгорания СТГ достигнуть значительно труднее, чем жидкого горючего. Опыты, проведенные на натурной камере сгорания ГТД с пневматической форсункой (диаметр сопла 0,8 мм), показали, что горючее 40% ТУ + 60% Т-6 свободно прокачивается шестеренчатым насосом и вполне удовлетворительно распыливается. Воспламенение горючего обеспечивается электрическим разрядом. Камера сгорания устойчиво работала до полного израсходования горючего (≈ 30 мин). Полнота сгорания составляла 95% при давлении в камере $P = 0,1$ МПа.

Опыт работы с образцами разных СТГ на основе углеводородов с добавками С, Al и В показал, что в первом приближении их можно рассматривать как механические смеси. Это положение весьма близко к действительности, особенно при умеренных температурах, когда дисперсионная среда и загуститель (структурирующая добавка) термохимически остаются стабильными. Твердый компонент (С, Al, В и др.), как правило, инертен в эксплуатационном интервале температур в топливной системе. Это позволяет многие свойства СТГ рассчитывать, исходя из допущения об аддитивности свойств.

3.1. Горючее Т-6+углерод

Теплотехнические характеристики суспензионных горючих Т-6+ТУ приведены в табл. 3.1, из которой видно, что суспензии с углеродом превосходят авиакеросин по объемной теплоте сгорания. Горючие Т-6+ТУ при 50% содержании ТУ по объемной теплоте сгорания на 36% превышают горючее Т-6.

Углеродные суспензии имеют хорошие эксплуатационные показатели: они могут быть массовыми, дешевыми, экологически чистыми, относятся к четвертому классу опасности; продукты сгорания практически не содержат конденсированных частиц. Они совместимы со всеми материалами, с которыми совместимы реактивные топлива; свободно прокачиваются через пневматическую форсунку, удовлетворительно распыливаются. Полнота сгорания опытного образца горючего Т-6 + ТУ в камере сгорания ГТД достигала 90–95%.

3.2. Горючее Т-6+Al

Теплотехнические характеристики суспензионных горючих Т-6+Al приведены в табл. 3.2. Как следует из приведенных данных, введение алюминия в Т-6 увеличивает объемную теплоту сгорания и уменьшает

Таблица 3.1. Теплотехнические характеристики суспензионных горючих Т-6+ТУ [3.4]

Показатель	ТУ в горючем, % (об.)						
	0	20	30	40	50	74	100
$g_{\text{ТУ}}, \% (\text{мас.})$	0	36,1	49,19	60,10	69,32	86,5	100
M	187,6	124,2	101,2	82,07	65,9	35,7	12,011
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	841	1053	1159	1265	1370	1625	1900
$Q_{\text{Н}}, \text{кДж/кг}$	43150	39406	38050	36919	35965	34181	32782
$Q_{\text{V}}, \text{кДж/дм}^3$	36287	41495	44099	46704	49270	55544	62287
$H_{\text{тп}}, \text{кДж/кг}$	2767	2721	2705	2688	2675	2646	2625
$t_{\text{ж}}, ^\circ\text{C}$	2135	2139	2140	2141	2142	2144	2145
$L_0, \text{кг возд./кг гор.}$	14,59	13,47	13,06	12,73	12,44	11,91	11,49

Таблица 3.2. Теплотехнические характеристики суспензионных горючих Т-6+Al [3.4]

Показатель	Al в горючем, % (об.)						
	0	20	30	40	50	74	100
$g_{\text{Al}}, \% (\text{мас.})$	0	44,5	57,9	68,1	76,2	90,1	100
M	187,6	116,1	94,6	78,2	65,2	42,9	26,98
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	841	1213	1398	1584	1770	2216	2699
$Q_{\text{Н}}, \text{кДж/кг}$	43150	37756	36132	34897	33917	32230	31032
$Q_{\text{V}}, \text{кДж/дм}^3$	36287	45799	50514	55278	60034	71423	83757
$H_{\text{тп}}, \text{кДж/кг}$	2767	3496	3663	4224	4589	5472	6420
$L_0, \text{кг возд./кг гор.}$	14,59	9,80	8,36	7,26	6,39	4,89	3,83

массовую теплоту сгорания. По сравнению с ТУ алюминий оказывает более существенное влияние на характеристики горючего. Суспензия горючего с 50% алюминия по энергоемкости превосходит горючее Т-6 на 65%.

Суспензионные горючие с алюминием могут быть массовыми, сравнительно дешевыми и экологически чистыми; относятся к третьему классу опасности. Они имеют благоприятные характеристики горения; продукты сгорания содержат конденсированную фазу (Al_2O_3).

3.3. Горючее Т-6+В

Теплотехнические характеристики суспензионных горючих Т-6+В приведены в табл. 3.3. Из таблицы следует, что обогащение горючего Т-6 энергоемким наполнителем – бором – приводит к более заметному росту как массовой, так и объемной теплот сгорания. Для суспензионного горючего с 50% бора рост теплоты сгорания составляет, соответственно, 25% и 137% по отношению к горючему Т-6.

Таблица 3.3. Теплотехнические характеристики суспензионных горючих Т-6+В [3.4]

Показатель	В в горючем, % (об.)						
	0	20	30	40	50	74	100
g_B , % (мас.)	0	41,05	54,4	65,0	73,6	58,8	100
M	187,6	115,0	91,4	72,7	57,5	30,6	10,81
ρ_{20} , кг/м ³	841	1141	1291	1441	1590	1950	2340
Q_H , кДж/кг	43150	49291	51289	52875	54162	56437	58113
Q_V , кДж/дм ³	36287	56241	66213	76193	86115	110054	135987
H_{TP} , кДж/кг	2767	3643	3988	4288	4555	5071	5499
L_o , кг возд./кг гор.	14,59	12,53	11,86	11,33	10,89	10,13	9,57

Суспензии с бором могут быть массовыми, сравнительно дешевыми; они обладают низкой коррозионной агрессивностью по отношению ко многим металлам, применяемым в топливных системах двигателей и летательных аппаратов; относятся к третьему классу опасности. Продукты сгорания содержат конденсированную фазу (B₂O₃). При температуре 1300–2100 °С оксид бора переходит в жидкое состояние, а при более высоких температурах – в газообразное. Во влажной среде образуется летучая борная кислота.

3.4. Горючее Т-6+AlB₂

Основные теплотехнические характеристики суспензионных горючих Т-6+AlB₂ приведены в табл. 3.4. С увеличением содержания диборида алюминия в Т-6 наблюдается такой же значительный рост объемной теплоты сгорания, как и при введении бора. Суспензия горючего с 50% диборида алюминия по энергоемкости превосходит горючее Т-6 на 130%. На массовую теплоту сгорания диборид алюминия практически не влияет.

Таблица 3.4. Теплотехнические характеристики суспензионных горючих Т-6+AlB₂ [3.4]

Показатель	AlB ₂ в горючем, % (об.)						
	0	20	30	40	50	74	100
g_{AlB_2} , % (мас.)	0	47,05	60,4	70,3	78,05	91,0	100
M	187,6	123,3	105,0	91,5	80,9	63,2	50,93
ρ_{20} , кг/м ³	841	1271	1486	1701	1915	2431	2990
Q_H , кДж/кг	43150	43433	43513	43573	43620	43595	43752
Q_V , кДж/дм ³	36287	55204	64661	74116	83529	105974	130821
H_{TP} , кДж/кг	2767	3681	4059	4392	4690	5278	5810
L_o , кг возд./кг гор.	14,59	10,80	9,72	8,92	8,30	7,26	6,53

Использование боридов алюминия в СТГ имеет определенные преимущества. Бориды алюминия обладают высокой плотностью (2500–2990 кг/м³), объемной теплотой сгорания на уровне бора (131000–142000 кДж/дм³) и лучше горят из-за наличия в них алюминия. Использование боридов алюминия позволяет сократить расход бора.

Продукты сгорания СТГ на основе боридов алюминия содержат алюминий – и борсодержащие соединения, которые в зависимости от режима работы двигателя могут быть в твердом, жидком и газообразном состоянии.

3.5. Горючие на основе смесей Т-6, ИПМК, Al, AlB₂ и углерода

В табл. 3.5 приведены энергетические характеристики бинарных смесей на основе изопропилметакарборана (ИПМК), Т-6, ТУ, Al, AlB₂ при равном (50%) содержании каждого компонента.

Таблица 3.5. Энергетические характеристики бинарных смесей [3.1]

Горючие	ρ_{20} , кг/м ³	Q_H , кДж/кг	Q_V , кДж/дм ³	H_{TP} , кДж/кг	$t_{\text{ж}}$, °С	L_o , кг возд./кг гор.
Т-6+ТУ	1370	35965	49270	2675	2142	12,44
Т-6+Al	1770	33917	60034	4589	–	6,39
Т-6+AlB ₂	1915	43620	83529	4690	–	8,30
ИПМК+ТУ	1238	42930	53176	3294	2545	12,03
ИПМК+ Al	1371	42056	57656	4568	–	8,207
ИПМК+AlB ₂	1405	48416	68052	4586	–	9,557

В табл. 3.6 дано сравнение показателей горючих с Т-6 и ИПМК.

Т а б л и ц а 3.6. Сравнительные показатели бинарных горючих

Горючие ¹⁾	Отношение показателей, в %					
	ρ_2/ρ_1	Q_{H2}/Q_{H1}	Q_{V2}/Q_{V1}	H_{TP2}/H_{TP1}	$t_{ж2}/t_{ж1}$	L_{o2}/L_{o1}
A ₂ /A ₁ (ТУ)	110,6	83,8	92,6	82,1	84,2	103,4
B ₂ /B ₁ (Al)	129,1	80,6	104,1	100,4	–	77,8
C ₂ /C ₁ (AlB ₂)	136,3	90,1	122,7	102,3	–	86,8

¹⁾ A₁, B₁, и C₁ – горючие с ИПМК; A₂, B₂, и C₂ – горючие с Т-6

Физические, теплотехнические и эксплуатационные свойства этих компонентов горючих приведены в Главах 1, 6 и 8.

Глава 4

ТВЕРДЫЕ ЛЕГКОПЛАВКИЕ ГОРЮЧИЕ

К легкоплавким горючим (ЛПГ) условно относятся горючие, температура плавления которых выше 60°C , т.е. выше максимально возможной температуры атмосферного воздуха.

Легкоплавкие горючие могут состоять из легкоплавких компонентов (ЛПК), а также содержать и тугоплавкие наполнители. В качестве легкоплавких компонентов применяются высокоплотные полициклические углеводороды или элементоорганические соединения. Как наполнители могут использоваться С, Al, В, AlB_x и др.

Борид алюминия AlB_2 по сравнению с чистым бором имеет примерно в 4 раза меньше микротвердость: 960 вместо 3800 кг/мм^2 . Исходя из этого, можно предполагать: противозносные свойства расплавленных ЛПГ на основе AlB_x будут значительно лучше, чем у ЛПГ на основе бора.

Следует отметить, что потенциальный ресурс камеры сгорания при работе на ЛПК + AlB_x будет больше, чем при работе на горючем ЛПК + Al, и меньше – на горючем ЛПК + В. Это вытекает из того положения, что продукты сгорания алюминия, по сравнению с продуктами сгорания бора, имеют более высокую температуру и, следовательно, более высокую излучательную способность.

Таким образом, исходя из физико-химических и эксплуатационных свойств, горючим с AlB_x следует отдавать предпочтение перед горючим с бором.

Легкоплавкие горючие можно применять в виде как шашек, так и расплава, в зависимости от типа двигательной установки и ЛА. Перед жидкими и суспензионными тиксотропными горючими ЛПГ имеют ряд преимуществ. Они малотоксичны и не пожароопасны, так как на борту ЛА и при хранении находятся в твердом состоянии. Даже если ЛПГ на ЛА будет использоваться в расплаве, то в жидкое состояние оно превратится постепенно в соответствии с программой полета. Так как горючее в расплавленном состоянии находится кратковременно, то проблемы седиментации и коагуляции дисперсной фазы становятся не столь значимыми по сравнению с таковыми у СТГ.

Беспилотные летательные аппараты на ЛПГ обладают повышенной боевой живучестью, так как ЛПГ не может быть взорвано осколком снаряда или каким-либо другим способом. Применение таких горючих

на БПЛА позволит существенно повысить эффективность ЛА и значительно облегчить обслуживание их на земле.

Характеристики, например, интегральных прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ИПВРД) могут быть существенно улучшены при использовании новых горючих. Введение в ЛПГ гидрида фуллерена позволит интенсифицировать процесс горения горючего вследствие ускоренного распада гидрида фуллерена на водород и элементный углерод. Улучшение энергетических и эксплуатационных характеристик горючих можно также получить при применении новых соединений типа $C_{60}[C_nH_m]_xM_k$.

Такие соединения получают путем синтеза, используя метод гомогенного металлокомплексного катализа и циклопропанирования фуллерена к напряженным молекулам полициклических углеводородов. Он позволяет синтезировать молекулы, состоящие из фуллерена, высокоплотного полициклического углеводорода и металла (Al, B и др.).

Разработка конкретных рецептур и технологии изготовления ЛПГ пока находятся на стадии лабораторных исследований. При изготовлении ЛПГ в виде шашек могут возникнуть технологические ограничения. В принципе при использовании монодисперсного порошка его объемная доля в ЛПГ не может быть более 74% (об.) (самая плотная упаковка, координатное число $i = 12$). Если использовать полидисперсный порошок, то объемное содержание его в горючем может быть несколько больше за счет размещения мелких частиц в свободных промежутках между крупными частицами.

Для того, чтобы ЛПГ было технологичным при изготовлении шашек, оно должно содержать вполне определенное количество легкоплавкого компонента (связующего). Из-за недостатка его горючее может быть чрезмерно зернистым или очень жестким. Кроме того, состав ЛПГ должен быть таким, чтобы в расплавленном состоянии горючее имело приемлемые реологические характеристики, которые определяют затраты энергии на прокачку горючего и качество распыливания.

При использовании ЛПГ в жидком состоянии работоспособность топливной аппаратуры и эффективность рабочего процесса в камере сгорания будут определяться теми же факторами, что и при использовании СТГ.

В общем виде выбор дисперсности порошка и его содержания в ЛПГ в каждом конкретном случае будет определяться компромиссом между требованиями по объемной теплоте сгорания, полноте сгорания, реологическим характеристикам и технологичностью.

Опыт по СТГ позволяет предполагать, что ЛПГ с оптимальными характеристиками, вероятно, могут быть получены при использовании порошкообразных металлов с медианным диаметром частиц в пределах 10–20 мкм.

Несомненный интерес представляют горючие, состоящие только из легкоплавких компонентов. В этом случае получают однородные однофазные горючие как в твердом, так и в жидком (в расплаве)

состоянии. В отличие от металлизированных горючих, при использовании однофазных горючих существенно упрощаются проблемы подачи их в камеру сгорания и достижения высокой полноты сгорания, отпадает проблема седиментационной устойчивости.

Перспективными представляются однофазные ЛПГ на базе элементоорганических соединений. Среди них, как показали исследования, могут быть продукты, превосходящие углеводороды по энергетическим показателям.

Как следует из данных, приведенных в табл. 4.1, однофазные горючие на базе бинора-S (Б-S) и декаборана (ДКБ) могут быть получены с объемной теплотой сгорания на уровне 50200–60000 кДж/дм³ (12000–14300 ккал/дм³). При этом, с увеличением содержания декаборана в горючем повышается и массовая теплота сгорания, относительный расход горючего по мере обогащения его декабораном снижается, достигая 66% для чистого декаборана.

Таблица 4.1. Теплотехнические характеристики горючих Б-S + ДКБ [4.2]

Показатель	ДКБ в смеси, % (мас.)						
	0	20	30	40	50	70	100
$r_{\text{ДКБ}}, \% (\text{об.})$	0	24,2	35,4	46,0	56,1	74,9	100
M	184,28	171,87	165,66	159,46	153,25	140,84	122,22
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	1200	1137	1108	1180	1054	1005	940
$Q_{\text{H}}, \text{кДж/кг}$	41022	46641	49454	52260	55073	60688	69120
$Q_{\text{V}}, \text{кДж/дм}^3$	49228	53030	54797	56438	58046	60989	64970
$H_{\text{TP}}, \text{кДж/кг}$	2835	3271	3495	3719	3951	4420	5154
$L_o, \frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	13,47	13,26	13,15	13,05	12,94	12,73	12,41

Даже на чисто углеводородных компонентах, например, на базе бинора-S и антрацена, могут быть получены ЛПГ, превосходящие жидкие углеводородные горючие по энергетическим показателям [4.1–4.2].

Сравнительную оценку энергетических возможностей потенциально возможных ЛПГ следует проводить в системе “двигатель–летательный аппарат”. При этом необходимо выявить влияние плотности горючего на перераспределение масс и размеров топливного бака, разгонной и маршевой ступеней двигательной установки и ЛА в целом с учетом конкретных габаритно-массовых ограничений, накладываемых на ЛА, например, сохранение объема топливного бака или сохранения стартовой массы ЛА и т.п. Несомненно, интерес к таким горючим будет повышаться, и они найдут свою область применения.

Ниже приведены энергетические и другие показатели возможных ЛПГ на основе полиэтилена, ДАМСТ, антрацена, декаборана, технического углерода, алюминия, бора и диборида алюминия.

4.1. Горючие на основе полиэтилена, углерода и металлов

Полиэтилен (ПЭ) по энергетическим показателям находится на уровне авиатоплив. Он плавится при температуре выше 100°C , нетоксичен, является массовым продуктом. Такие показатели дают основание рассматривать ПЭ в качестве возможного компонента ЛПГ.

На рис. 4.1 показана связь между объемной и массовой теплотами сгорания горючих на основе полиэтилена, углерода, алюминия, бора и диборида алюминия.

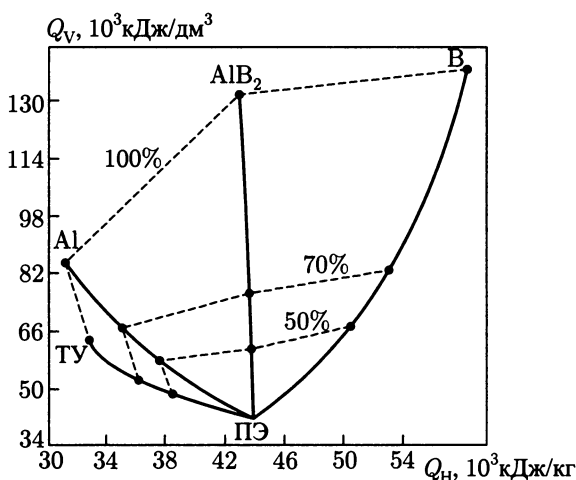


Рис. 4.1. Связь между объемной и массовой теплотами сгорания горючих на основе ПЭ, углерода, алюминия, бора и диборида алюминия при обогащении горючих высокоплавкими компонентами

Полиэтилен+ТУ. Теплотехнические характеристики легкоплавких горючих ПЭ+ТУ приведены в табл. 4.2. Как видно из приведенных данных, с увеличением содержания технического углерода в ЛПГ возрастает объемная теплота сгорания. При этом массовая теплота сгорания уменьшается. Легкоплавкое горючее ПЭ+ТУ с 50% ТУ по объемной теплоте сгорания превосходит ПЭ на 17%.

Композиции ПЭ с техническим углеродом по экологическим показателям находятся на уровне авиакеросинов, они дешевы, массовы, образуют газообразные продукты сгорания.

Таблица 4.2. Теплотехнические характеристики горючих ПЭ+ТУ [4.1]

Показатель	ТУ в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
$r_{\text{ТУ}}, \%$ (об.)	0	10,82	17,22	24,44	32,67	42,13	53,10	100
M	25000	20002	17504	15005	12506	10007	7508	12,01
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	922	1028	1090	1161	1242	1334	1441	1900
$Q_{\text{Н}}, \text{кДж/кг}$	44212	41927	40784	39641	38498	37355	36212	32783
$Q_{\text{В}}, \text{кДж/дм}^3$	40763	43099	44455	46021	47813	49831	52180	62287
$H_{\text{ТН}}, \text{кДж/кг}$	2807	2777	2761	2743	2726	2707	2688	2625
$t_{\text{ж}}, ^\circ\text{C}$	2160	2163	2165	2166	2167	2169	2171	2175
$L_{\text{о}}, \frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	14,75	14,10	13,77	13,45	13,12	12,80	12,47	11,49

Полиэтилен+Al. Теплотехнические характеристики легкоплавких горючих ПЭ+Al приведены в табл. 4.3. По мере увеличения содержания алюминия в композиции горючего повышается объемная теплота сгорания ЛПГ и уменьшается массовая теплота сгорания, как и в случае горючего ПЭ+ТУ. Однако при введении алюминия рост объемной теплоты сгорания более значительный, чем при введении ТУ, и составляет 44% для ЛПГ ПЭ+50% Al.

Таблица 4.3. Теплотехнические характеристики горючих ПЭ+Al [4.1]

Показатель	Al в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
$r_{\text{Al}}, \%$ (об.)	0	12,33	19,43	27,28	36,01	45,77	56,77	100
M	25000	20005	17508	15011	12513	10016	7519	26,98
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	922	1141	1267	1407	1562	1735	1931	2699
$Q_{\text{Н}}, \text{кДж/кг}$	44213	41575	40260	38941	37623	36307	34985	31032
$Q_{\text{В}}, \text{кДж/дм}^3$	40763	47436	51008	54788	58766	62986	67554	83757
$H_{\text{ТН}}, \text{кДж/кг}$	2807	3064	3228	3422	3656	3946	4314	6420
$L_{\text{о}}, \frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	14,75	12,57	11,47	10,38	9,20	8,20	7,11	3,83

При сгорании ЛПГ с алюминием образуется конденсированная фаза Al_2O_3 . По токсичности Al_2O_3 относится к четвертому классу опасности. ПДК аэрозоля Al_2O_3 в воздухе рабочей зоны 2 мг/м^3 .

Полиэтилен+В. Теплотехнические характеристики легкоплавких горючих ПЭ+В приведены в табл. 4.4. Видно, что введение бора в ПЭ существенно повышает как массовую, так и объемную теплоты

Таблица 4.4. Теплотехнические характеристики горючих ПЭ+В [4.1]

Показатель	В в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
$\tau_{\text{В}}, \% (\text{об.})$	0	8,97	14,45	20,80	28,26	37,15	47,90	100
M	25000	20002	17503	15004	12505	10007	7508	10,81
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	922	1049	1127	1217	1323	1449	1601	2340
$Q_{\text{Н}}, \text{кДж/кг}$	44213	46993	48383	49773	51163	52553	53943	58113
$Q_{\text{В}}, \text{кДж/дм}^3$	40763	49295	54529	60575	67688	76149	86361	135987
$H_{\text{тп}}, \text{кДж/кг}$	2807	3194	3410	3638	3888	4157	4451	5499
$L_{\text{о}}, \frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	14,75	13,71	13,19	12,68	12,16	11,64	11,12	9,57

сгорания. Для ЛПГ ПЭ+50% В повышение составляет 16% и 60%, соответственно, по отношению к ПЭ.

Плотность всех композиций растет по мере увеличения бора с 1049 кг/м³ (20% В) до 1601 кг/м³ (70% В).

Полиэтилен+AlB₂. Теплотехнические характеристики легкоплавких горючих ПЭ+AlB₂ приведены в табл. 4.5. Обогащение горючего ПЭ диборидом алюминия не влияет на массовую теплоту сгорания и увеличивает объемную теплоту сгорания. Объемная теплота сгорания ЛПГ ПЭ+50% AlB₂ возрастает на 52% по сравнению с горючим ПЭ. Плотность по мере повышения содержания диборида алюминия в горючем увеличивается с 1070 кг/м³ (20% AlB₂) до 1787 кг/м³ (70% AlB₂).

Таблица 4.5. Теплотехнические характеристики горючих ПЭ+AlB₂ [4.1]

Показатель	AlB ₂ в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
$\tau_{\text{AlB}_2}, \% (\text{об.})$	0	7,16	11,67	17,05	23,57	31,62	41,84	100
M	25000	20010	17515	15004	12506	10007	7508	50,93
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	922	1070	1163	1274	1409	1576	1787	2990
$Q_{\text{Н}}, \text{кДж/кг}$	44213	44120	44074	44028	43982	43936	43890	43752
$Q_{\text{В}}, \text{кДж/дм}^3$	40763	47206	51259	56090	61973	69241	78431	130821
$H_{\text{тп}}, \text{кДж/кг}$	2807	3128	3319	3534	3779	4061	4393	5810
$L_{\text{о}}, \frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	14,75	13,11	12,28	11,46	10,64	9,82	8,99	6,53

В табл. 4.6 приведены сравнительные данные по энергетической эффективности (относительному изменению массовой $\Delta Q_{\text{Н}}$ и объемной $\Delta Q_{\text{В}}$ теплот сгорания) ПЭ с Al, В и AlB₂ по отношению к горючему ПЭ+50% ТУ.

Таблица 4.6. Сравнительная энергетическая эффективность
ПЭ с Al, B и AlB_2 по отношению к горючему ПЭ+50% ТУ

ЛПГ	$\mathcal{E}_{Q_H}, \%$	$\mathcal{E}_{Q_V}, \%$
ПЭ + 50% Al	-2	23
ПЭ + 50% B	33	42
ПЭ + 50% AlB_2	14	30

4.2. Горючие на основе ДАМСТ, углерода и металлов

ДАМСТ может производиться в любом необходимом для потребителя количестве. Технология производства его разработана и освоена. По токсическим свойствам он относится к четвертому классу опасности.

На рис. 4.2 приведена связь между объемной и массовой теплотами сгорания горючих на основе ДАМСТ, технического углерода, алюминия, бора и диборида алюминия.

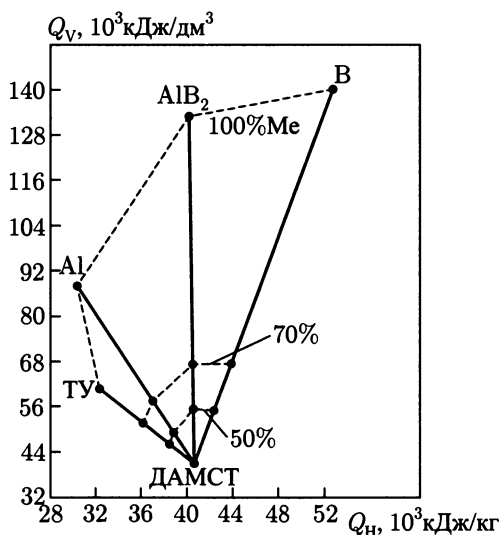


Рис. 4.2. Связь между объемной и массовой теплотами сгорания горючих на основе ДАМСТ, ТУ, Al, B и AlB_2 при обогащении горючих высокоплавкими компонентами

На базе смесей ДАМСТ с ТУ, Al, B и AlB_2 потенциально можно получить горючие с объемной теплотой сгорания от 46050 до 133980 кДж/дм³, массовой теплотой сгорания от 31400 до 57780 кДж/кг и плотностью от 1078 до 2990 кг/м³.

ДАМСТ+ТУ. Теплотехнические характеристики легкоплавких горючих ДАМСТ+ТУ приведены в табл. 4.7. Как видно из таблицы, с увеличением содержания технического углерода в ЛПГ объемная теплота сгорания увеличивается, а массовая теплота сгорания уменьшается. Рост энергоемкости горючего ДАМСТ+50% ТУ составляет 16% по отношению к энергоемкости ДАМСТ.

Таблица 4.7. Теплотехнические характеристики горючих ДАМСТ+ТУ [4.1]

Показатель	ТУ в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
$r_{\text{ТУ}}, \%$ (об.)	0	12,42	19,56	27,44	36,20	45,98	56,97	100
M	236,36	191,49	169,05	146,62	124,18	101,75	79,31	12,01
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	1078	1180	1239	1304	1376	1456	1546	1900
$Q_{\text{Н}}, \text{кДж/кг}$	40193	38711	37970	37229	36488	35747	35006	32783
$Q_{\text{V}}, \text{кДж/дм}^3$	43329	45678	47043	48546	50208	52046	54118	62287
$H_{\text{ТП}}, \text{кДж/кг}$	2787	2759	2744	2727	2711	2696	2678	2625
$L_o, \frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	13,42	13,03	12,84	12,65	12,45	12,26	12,07	11,49
$C_{\text{стех.}}, \%$ (об.)	0,905	1,148	1,317	1,538	1,839	2,269	2,937	17,350

Горючие ДАМСТ+ТУ по экологическим показателям находятся на уровне авиакеросинов, образуют газообразные продукты сгорания.

ДАМСТ+Al. Теплотехнические характеристики легкоплавких горючих ДАМСТ+Al представлены в табл. 4.8. При увеличении в горючем содержания Al повышается объемная теплота сгорания, как и при введении технического углерода. Однако рост объемной теплоты сгорания более значительный и составляет 34% для ДАМСТ+50% Al по отношению к ДАМСТ.

Горючие ДАМСТ+Al относятся к четвертому классу опасности. При сгорании образуют конденсированную фазу (Al_2O_3).

ДАМСТ+В. Теплотехнические характеристики легкоплавких горючих ДАМСТ+В приведены в табл. 4.9. Видно, что введение бора в ДАМСТ значительно увеличивает как массовую, так и объемную теплоты сгорания. Для ДАМСТ+50% В увеличение составляет, соответственно, 14% и 55% по отношению к ДАМСТ.

ДАМСТ+AlB₂. Теплотехнические характеристики легкоплавких горючих ДАМСТ+AlB₂ приведены в табл. 4.10. Обогащение горючего ДАМСТ диборидом алюминия незначительно увеличивает массовую теплоту сгорания и существенно повышает объемную теплоту сгора-

Таблица 4.8. Теплотехнические характеристики горючих ДАМСТ+Al [4.1]

Показатель	Al в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
r_{Al} , % (об.)	0	9,08	14,61	21,03	28,54	37,46	48,24	100
M	236,36	194,48	173,55	152,61	131,67	110,73	89,79	26,98
ρ_{20} , кг/м ³	1078	1225	1315	1419	1541	1685	1860	2699
Q_H , кДж/кг	40193	39364	38858	38267	37581	36764	35776	31032
Q_V , кДж/дм ³	43329	48219	51096	54303	57912	61948	66545	83753
H_{TP} , кДж/кг	2787	3149	3367	3617	3902	4240	4640	6420
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	13,42	11,50	10,54	9,58	8,63	7,67	6,71	3,83
$C_{стех.}$, % (об.)	0,905	1,279	1,559	1,943	2,486	3,298	4,588	21,879

Таблица 4.9. Теплотехнические характеристики горючих ДАМСТ+В [4.1]

Показатель	В в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
r_B , % (об.)	0	10,33	16,49	23,49	31,54	40,86	51,80	100
M	236,36	191,25	168,69	146,14	123,58	101,03	78,47	10,81
ρ_{20} , кг/м ³	1078	1208	1286	1375	1463	1594	1732	2340
Q_H , кДж/кг	40193	42044	43149	44401	45845	47516	49475	58113
Q_V , кДж/дм ³	43329	50790	55488	61052	67303	75739	85691	135987
H_{TP} , кДж/кг	2787	3080	3254	3447	3670	3924	4222	5499
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	13,42	12,65	12,26	11,88	11,49	11,11	10,72	9,57
$C_{стех.}$, % (об.)	0,905	1,183	1,381	1,641	1,999	2,516	3,329	21,877

ния. Энергоемкость ДАМСТ+50% AlB_2 возрастает на 50% по сравнению с энергоемкостью ДАМСТ. Плотность увеличивается с 1236 кг/м³ (20% AlB_2) до 1952 кг/м³ (70% AlB_2).

В табл. 4.11 приведены сравнительные данные по энергетической эффективности ДАМСТ с Al, В и AlB_2 по отношению к горючему ДАМСТ+50% ТУ.

Таблица 4.10. Теплотехнические характеристики горючих ДАМСТ+AlB₂ [4.1]

Показатель	AlB ₂ в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
τ_{AlB_2} , % (об.)	0	8,27	13,38	19,38	26,50	35,10	46,69	100
M	236,36	199,27	180,73	162,19	143,64	125,10	106,56	50,93
ρ_{20} , кг/м ³	1078	1236	1334	1448	1585	1749	1952	2990
Q_H , кДж/кг	40193	40486	40670	40884	41135	41441	41818	43752
Q_V , кДж/дм ³	43329	50040	54253	59201	65201	72482	81626	130821
H_{TP} , кДж/кг	2787	3105	3293	3506	3750	4027	4356	5810
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	13,42	12,04	11,35	10,66	9,97	9,29	8,60	6,53
$C_{стех}$, % (об.)	0,905	1,193	1,346	1,648	1,983	2,432	3,064	8,013

Таблица 4.11. Сравнительная энергетическая эффективность (Θ) ДАМСТ с 50% Al, B и AlB₂ по отношению к горючему ДАМСТ+50% ТУ

ЛПГ	Θ_{Q_H} , %	Θ_{Q_V} , %
ДАМСТ + 50% Al	3	15
ДАМСТ + 50% B	26	34
ДАМСТ + 50% AlB ₂	13	30

4.3. Горючие на основе антрацена, углерода и металлов

Антрацен (АНТР) превосходит полиэтилен по объемной теплоте сгорания на 22%, но уступает ему на 10% по массовой теплоте сгорания. По сравнению с ПЭ, он имеет температуру плавления на 100°C выше. Обладает широким температурным диапазоном жидкого состояния (130°C). Антрацен можно рассматривать в качестве компонента ЛПГ. На рис. 4.3 показана связь между объемной и массовой теплотами сгорания горючих на основе антрацена, углерода, бора и диборида алюминия.

Антрацен+ТУ. Теплотехнические характеристики горючих на основе антрацена с техническим углеродом приведены в табл. 4.12. Из таблицы видно, что объемная теплота сгорания горючих возрастает по мере обогащения последних техническим углеродом, массовая теплота сгорания при этом уменьшается. Рост объемной теплоты сгорания горючего АНТР+50% ТУ составляет 12% по отношению к антрацену. Плотность увеличивается с 1342 (20% ТУ) до 1643 (70% ТУ).

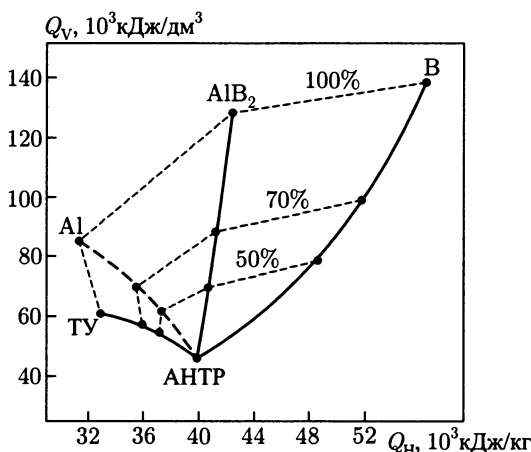


Рис. 4.3. Связь между объемной и массовой теплотами сгорания горючих на основе антрацена (АНТР), ТУ, Al, В и AlB_2 при обогащении горючих высокоплавкими компонентами

Таблица 4.12. Теплотехнические характеристики горючих АНТР+ТУ [4.1]

Показатель	ТУ в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
$r_{ТУ}$, % (об.)	0	14,12	21,99	30,49	39,68	49,67	60,55	100
M	178,23	145,0	128,39	111,78	95,17	78,56	61,95	12,01
ρ_{20} , кг/м ³	1250	1342	1393	1448	1508	1573	1643	1900
Q_h , кДж/кг	39984	38966	38401	37790	37128	36408	35621	32783
Q_v , кДж/дм ³	49978	52293	53490	54717	55990	57271	58523	62287
H_{TP} , кДж/кг	2903	2884	2870	2850	2828	2800	2768	2625
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	12,77	12,51	12,38	12,26	12,13	12,00	11,87	11,49
$C_{стех}$, % (об.)	1,245	1,572	1,790	2,070	2,448	2,981	3,790	17,35

Антрацен+Al. Основные теплотехнические характеристики горючих АНТР+Al приведены в табл. 4.13. При введении Al в горючие наблюдается такая же картина, как и при введении ТУ: объемная теплота сгорания увеличивается, а массовая теплота сгорания уменьшается. Однако алюминий оказывает более существенное влияние. Рост объемной теплоты сгорания горючего АНТР+50% Al составляет 27% по отношению к антрацену. Плотность горючих увеличивается с 1400 кг/м³ (20% Al) до 2002 кг/м³ (70% Al).

Антрацен+В. Основные теплотехнические характеристики горючих АНТР+В приведены в табл. 4.14. Обогащение горючих бором дает

Таблица 4.13. Теплотехнические характеристики горючих АНТР+Al [4.1]

Показатель	Al в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
r_{Al} , % (об.)	0	10,37	16,57	23,59	31,65	40,99	51,94	100
M	178,23	147,97	132,85	117,73	102,60	87,48	72,35	26,98
ρ_{20} , кг/м ³	1250	1400	1490	1592	1708	1844	2002	2699
Q_H , кДж/кг	39984	39054	38502	37870	37283	36316	35332	31033
Q_V , кДж/дм ³	49978	57367	58222	60286	63681	66968	70757	83757
H_{TP} , кДж/кг	2903	3260	3472	3716	4009	4318	4705	6420
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	12,77	10,98	10,09	9,19	8,30	7,41	6,51	3,83
$C_{стех}$, %(об.)	1,257	1,752	2,115	2,608	3,290	4,278	5,794	21,879

Таблица 4.14. Теплотехнические характеристики горючих АНТР+В [4.1]

Показатель	В в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
r_B , % (об.)	0	11,78	18,63	26,26	34,82	44,48	55,48	100
M	178,23	144,75	128,00	111,26	94,52	77,78	61,03	10,81
ρ_{20} , кг/м ³	1250	1378	1453	1536	1629	1735	1855	2340
Q_H , кДж/кг	39984	43610	45422	47235	49048	50861	52670	58113
Q_V , кДж/дм ³	49978	60093	65996	72553	79901	88245	97703	135987
H_{TP} , кДж/кг	2903	3321	3546	3782	4030	4292	4568	5499
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	12,77	12,13	11,81	11,45	11,17	10,85	10,53	9,53
$C_{стех}$, %(об.)	1,257	1,623	1,880	2,216	2,670	3,319	4,313	21,88

еще больший эффект: увеличиваются как объемная, так и массовая теплоты сгорания. Для горючего АНТР+50% В увеличение достигает, соответственно, 60% и 23% по отношению к антрацену, плотность возрастает с 1378 (20% В) до 1855 (70% В).

Антрацен+AlB₂. Основные теплотехнические характеристики горючих АНТР+ AlB₂ приведены в табл. 4.15, из которой следует, что диборид алюминия практически не влияет на массовую теплоту сгорания ЛПГ и увеличивает объемную теплоту сгорания, но в меньшей степени, чем бор. Увеличение энергоемкости горючего АНТР+50% AlB₂ составляет 45% по отношению к энергоемкости антрацена. Плотность ЛПГ с диборидом алюминия повышается более заметно – с 1415 кг/м³ (20% AlB₂) до 2109 кг/м³ (70% AlB₂).

Таблица 4.15. Теплотехнические характеристики горючих АНТР+AlB₂ [4.1]

Показатель	AlB ₂ в смеси, % (мас.)							
	0	20	30	40	50	60	70	100
τ_{AlB_2} , % (об.)	0	9,46	15,19	21,79	29,48	38,54	49,38	100
M	178,23	152,77	140,04	127,30	114,58	101,89	89,12	50,93
ρ_{20} , кг/м ³	1250	1415	1514	1629	1763	1920	2109	2990
Q_H , кДж/кг	39984	40340	40553	40800	41085	41412	41834	43752
Q_V , кДж/дм ³	49978	57079	61399	66465	72432	79511	88228	130821
H_{TP} , кДж/кг	2903	3237	3434	3659	3913	4204	4552	5810
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	12,77	11,46	10,81	10,15	9,50	8,85	8,19	6,53
$C_{стех.}$, %(об.)	1,257	1,628	1,878	2,193	2,592	3,113	3,817	8,013

Сравнительные данные по энергетической эффективности антрацена с Al, B и AlB₂ по отношению к горючему АНТР+50% ТУ приведены в табл. 4.16.

Таблица 4.16. Сравнительная энергетическая эффективность (Э) антрацена с Al, B и AlB₂ по отношению к горючему АНТР+50% ТУ

ЛПГ	$\mathcal{E}_{Q_H}$, %	$\mathcal{E}_{Q_V}$, %
АНТР + 50% Al	0,4	14
АНТР + 50% B	37	43
АНТР + 50% AlB ₂	11	29

4.4. Горючие на основе декаборана, углерода и металлов

Декаборан (ДКБ) обладает уникальными энергетическими характеристиками: объемная теплота сгорания 64970 кДж/дм³, массовая – 69120 кДж/кг при плотности 940 кг/м³. Технология его производства разработана и освоена промышленностью. По токсичности относится к веществам первого класса опасности. Декаборан можно рассматривать в качестве компонента ЛПГ.

На рис. 4.4 изображена связь между объемной и массовой теплотой сгорания горючих на основе декаборана, углерода, алюминия, бора и диборида алюминия.

Декаборан+ТУ. Теплотехнические характеристики декаборана с техническим углеродом приведены в табл. 4.17. Из приведенных данных видно, что объемная и массовая теплоты сгорания снижаются

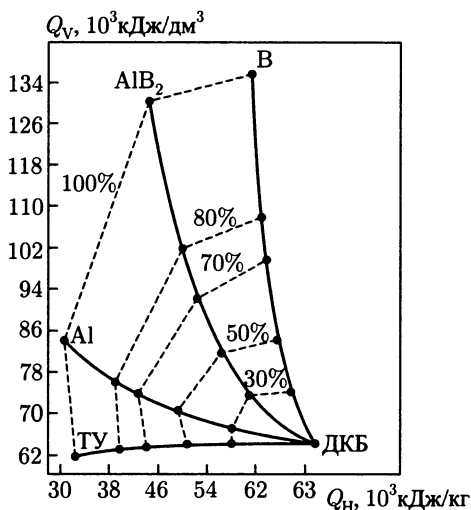


Рис. 4.4. Связь между объемной и массовой теплотами сгорания горючих на основе декаборана (ДКБ), ТУ, Al, B и AlB_2 при обогащении горючих высокоплавкими компонентами

Таблица 4.17. Теплотехнические характеристики горючих ДКБ+ТУ [4.1]

Показатель	ТУ в смеси, % (мас.)							
	0	30	40	50	60	70	80	100
$r_{ТУ}$, % (об.)	0	17,49	24,80	33,10	42,60	53,58	66,43	100
M	122,22	102,94	94,89	85,74	75,16	63,25	49,01	12,01
ρ_{20} , кг/м ³	940	1108	1178	1258	1349	1454	1578	1900
Q_h , кДж/кг	69120	58217	54583	50949	47315	43685	40051	32783
Q_v , кДж/дм ³	64970	64506	64297	64091	63828	63518	63200	62287
$H_{тп}$, кДж/кг	5154	4434	4186	3934	3679	3415	3161	2625
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	12,41	12,13	12,04	11,95	11,86	11,79	11,67	11,49
$C_{стех.}$, % (об.)	1,87	2,27	2,47	2,75	3,15	3,74	4,82	17,35

при обогащении горючего углеродом. Однако снижение энергоемкости незначительное и составляет для горючего ДКБ+50% ТУ всего 1,3% по отношению к декаборану. Кроме того, привлекают массовое производство, дешевизна и экологичность углеродных ЛПГ.

Декаборан+Al. Основные теплотехнические характеристики горючих ДКБ+Al приведены в табл. 4.18. При введении алюминия в горючее происходит снижение массовой теплоты сгорания и увеличение объемной теплоты сгорания. Для горючего ДКБ+50% Al увеличение составляет всего 7% по отношению к декаборану, в отличие от ЛПГ

Таблица 4.18. Теплотехнические характеристики горючих ДКБ+Al [4.1]

Показатель	Al в смеси, % (мас.)							
	0	30	40	50	60	70	80	100
r_{Al} , % (об.)	0	12.99	18.84	25.83	34.32	44.83	58.22	100
M	122,22	93.63	84.11	74.59	65.07	55.55	46.02	26.98
ρ_{20} , кг/м ³	940	1168	1271	1394	1540	1728	1964	2699
Q_H , кДж/кг	69120	57694	53884	50074	46268	42458	38648	31032
Q_V , кДж/дм ³	64970	67386	68488	69802	71251	73369	75906	83757
H_{TP} , кДж/кг	12,41	9.84	8.98	8.12	7.26	6.41	5.55	3.83
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	1,87	3.05	3.69	4.56	5.78	7.91	10.19	21.88

на основе полиэтилена и антрацена, где рост объемной теплоты сгорания, соответственно, 27% и 44%.

Декаборан+В. Теплотехнические характеристики горючих ДКБ+В приведены в табл. 4.19. Как следует из таблицы, с увеличением содержания бора в горючем уменьшается массовая теплота сгорания и увеличивается объемная теплота сгорания. Рост объемной теплоты сгорания горючего ДКБ+50% В составляет 31%, что в 2 раза меньше, чем при использовании в качестве основы ЛПГ полиэтилена или антрацена.

Таблица 4.19. Теплотехнические характеристики горючих ДКБ+В [4.1]

Показатель	В в смеси, % (мас.)							
	0	30	40	50	60	70	80	100
r_B , % (об.)	0	14,69	21,16	28,66	37,60	48,38	61,64	100
M	122,22	88,78	77,64	66,39	55,37	44,23	33,09	10,81
ρ_{20} , кг/м ³	940	1146	1236	1341	1466	1617	1803	2340
Q_H , кДж/кг	69120	65816	64715	63614	62516	61416	60315	58113
Q_V , кДж/дм ³	64970	75425	79989	85306	91645	99311	108748	135987
H_{TP} , кДж/кг	12,41	11,56	11,27	10,99	10,70	10,42	10,14	9,57
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	1,87	2,74	3,20	3,82	4,66	5,91	7,95	21,88

Декаборан+AlB₂. Теплотехнические характеристики горючих ДКБ+AlB₂ приведены в табл. 4.20, из которой видно, что по мере обогащения горючего диборидом алюминия снижается массовая теплота сгорания и повышается объемная теплота сгорания. Увеличение объемной теплоты сгорания горючего ДКБ+50% AlB₂ составляет 24% по отношению к декаборану. Эффект от диборида алюминия также менее значительный.

Таблица 4.20. Теплотехнические характеристики горючих ДКБ+AlB₂ [4.1]

Показатель	AlB ₂ в смеси, % (мас.)							
	0	30	40	50	60	70	80	100
γ_{AlB_2} , % (об.)	0	11,87	17,33	23,92	32,05	42,32	55,71	100
M	122,22	100,82	93,69	86,57	79,44	72,32	65,19	50,94
ρ_{20} , кг/м ³	940	1183	1295	1430	1597	1807	2082	2990
Q_H , кДж/кг	69120	61508	58971	56434	53897	51364	48826	43752
Q_V , кДж/дм ³	64970	72762	76367	80700	86072	92813	101655	130821
H_{TP} , кДж/кг	5151	5279	5332	5390	5455	5529	5606	5810
L_o , $\frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	12,41	10,65	10,06	9,47	8,88	8,29	7,71	6,53
$C_{\text{стех}}$, % (об.)	1,87	2,63	2,98	3,41	3,94	4,61	5,45	8,10

Сравнительные данные по энергетической эффективности декаборана с Al, B и AlB₂ по отношению к горючему ДКБ + 50% ТУ приведены в табл. 4.21.

Таблица 4.21. Сравнительная энергетическая эффективность (Θ) декаборана с Al, B и AlB₂ по отношению к горючему ДКБ + 50% ТУ

ЛПГ	Θ_{Q_H} , %	Θ_{Q_V} , %
ДКБ + 50% Al	-2	9
ДКБ + 50% B	25	33
ДКБ + 50% AlB ₂	11	26

Таблица 4.22. Сравнительная энергетическая эффективность (Θ , %)^{*)} ЛПГ

Основа	50% ТУ		50% Al		50% B		50% AlB ₂	
	Θ_{Q_H}	Θ_{Q_V}	Θ_{Q_H}	Θ_{Q_V}	Θ_{Q_H}	Θ_{Q_V}	Θ_{Q_H}	Θ_{Q_V}
ПЭ	-13	17	-15	44	16	66	-0,5	52
ДАМСТ	-9	16	-6	34	14	55	2	50
Антрацен	-7	12	-7	27	23	60	3	45
Декаборан	-26	-1,3	-27	7	-8	31	-18	24

^{*)} Эффективность рассчитана для горючих, содержащих 50% высокоплавленного наполнителя по отношению к ПЭ, ДАМСТ, антрацену или декаборану

В табл. 4.22 представлены сводные данные по влиянию высокоплавленных наполнителей (ТУ, Al, B, AlB₂) на энергетическую эффективность горючих на основе ПЭ, ДАМСТ, антрацена и декаборана. Как видно из таблицы, наибольшей энергоемкостью обладают ПЭ+В и Антрацен+В.

Глава 5

ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЭНЕРГОЕМКИХ ГОРЮЧИХ

В качестве компонентов энергоемких горючих в настоящее время рассматриваются индивидуальные углеводороды и их смеси, обладающие повышенной плотностью, низкой температурой плавления и малой вязкостью при отрицательных температурах.

Для углеводородов характерно повышение объемной теплоты сгорания при увеличении содержания углерода в молекуле углеводорода (рис. 5.1). Если же в углеводороде содержание углерода больше $\approx 91 - 92\%$ (мас.), то такой продукт при 20°C находится, как правило, в твердом состоянии.

В Российской Федерации и за рубежом продолжается поиск синтетических углеводородов, обладающих повышенной энергоемкостью, которые можно было бы использовать в качестве компонентов в энергоемких горючих [5.21–5.26].

Следует отметить, что в решение этой проблемы большой вклад вносят НИИ химического профиля, и, прежде всего, ИНК РАН (г. Уфа) и ИОХ РАН (г. Москва).

Высокая энергоемкость углеводородов достигается, как правило, за счет повышенной плотности. Однако неизбежным следствием увеличения плотности углеводородов является увеличение молекулярной массы, что, в свою очередь, приводит к ухудшению низкотемпературных свойств горючего (увеличение вязкости и, в пределе, переход в твердое агрегатное состояние).

Одним из путей увеличения энергоемкости углеводородов является образование ненасыщенных соединений (двойные или тройные связи) или увеличение напряженности углеродной структуры. Напряжение в углеводородных соединениях возникает тогда, когда атомы углерода связываются друг с другом в кольца, содержащие менее 6 атомов углерода. В насыщенных углеводородах шестизвенные кольца являются энергетически наиболее благоприятными структурами, содержащими все связи С-С в пределах тетраэдрной геометрии. В цепях меньшей размерности для того, чтобы связать молекулы углерода, необходимо использовать дополнительную энергию. Примером углеводорода с напряженной структурой, который был исследован в качестве потенциального компонента горючего, является квадрициклан. Квадрициклан имеет приемлемые физические свойства и обладает большими удельным импульсом ($I_{\text{уд}} = 306 \text{ с}$) и плотностью (увеличение на 22%),

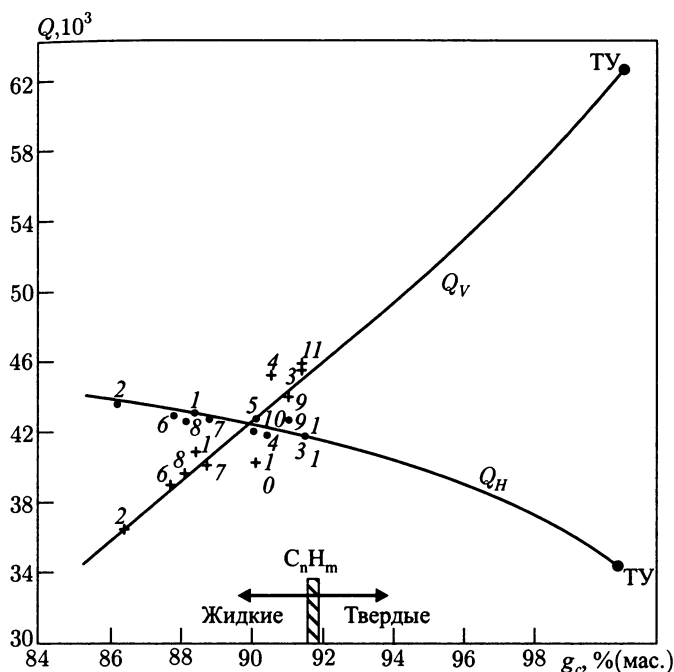


Рис. 5.1. Зависимость низшей массовой Q_H и объемной Q_V теплот сгорания энергоемких горючих и их компонентов от содержания в них углерода g_c (Q_H — кДж/кг; Q_V — кДж/дм³): 1 — децилин; 2 — горючее Т-6; 3 — изомеризованный бинор-5; 4 — гидрированные димеры норборнадиена; 5, 6, 7, 8, 10 — углеводородные компоненты энергоемких горючих; 9 — пенталан; 11 — бинор-5 (твердый); ТУ — технический углерод

по сравнению с горючим RP-1, что может привести к увеличению массы полезной нагрузки двухступенчатого разгонщика (например, ATLAS 11/CENTAUR DI-A на 25%).

В Лаборатории BBC США (AFRL) был разработан ряд углеводородов с незамкнутыми (напряженными) кольцами с расчетными значениями $I_{уд.}$ от 306 до 327 с. Эти вещества были исследованы с целью определения их физических и химических свойств: летучести (испаряемости), теплопроводности, вязкости, чувствительности к ударам, токсикологической опасности и совместимости со многими материалами. AFRL поставляет большое количество таких веществ авиационной промышленности и государственным организациям с целью испытаний их в силовых установках различной мощности и размерности.

Некоторые образцы высокоэнергетических углеводородов (ВЭУ) уже были испытаны AFRL на ракетных двигателях совместно с NASA и Центром им. Маршала. При этом было показано, что характеристики,

полученные из эксперимента, согласуются с теоретическими прогнозами, основанными на оценке теплоты образования молекул.

Рассматривая возможность создания углеводородного горючего с объемной теплотой сгорания $Q_v = 44800$ кДж/дм³, нельзя не прийти к выводу о том, что указанное горючее не может быть однокомпонентным. Оно должно состоять из высокоэнергетической основы и одного или нескольких разбавителей.

Высокоэнергетическая основа композиции должна удовлетворять, по крайней мере, следующим требованиям:

- объемная теплота сгорания $Q_v > 46000$ кДж/дм³;
- температура начала кристаллизации $t_{н.р.} \leq -55$ °С (малая вязкость).

Такая совокупность свойств практически труднодостижима, и указанным требованиям удовлетворяет ограниченное число углеводородов. В табл. 5.1 приведены несколько образцов индивидуальных углеводородов, имеющих $Q_v > 44800$ кДж/дм³ [5.20, 5.22–5.26].

Таблица 5.1

№ образца*)	ρ , кг/м ³	Q_H , кДж/кг	Q_v , кДж/дм ³	$t_{н.кр.}$, °С	ν , при -40 °С, мм ² /с
1	1070	41466	44800	–87	1800
2	1079,3	41700	45008	–21	–
3	1124	41198	46306	–57	2000
4	1180	41198	48567	–55	> 2000

*) 1 – гидрированный димер норборнадиена (ГДН); 2 – эндо-эндо димер НБД гидрированный; 3 – циклопропанированные изомеры бинора-S (ИБС-Ц); 4 – циклопропанированные димеры циклооктатетраена (ЦД-ЦОТ)

Гидрированные димеры норборнадиена широко применяются в США для получения высокоплотных и высокоэнергетических углеводородных ракетных горючих многоцелевого назначения [5.23].

При выборе компонентов для вновь разрабатываемого высокоэнергетического горючего (ВЭГ) необходимо исходить из условия, что, кроме удовлетворительных эксплуатационных характеристик, горючее при этом не должно требовать значительных затрат на его производство, иметь доступное количество дешевого сырья и простую технологию производства.

Наиболее перспективным сырьем для создания новых образцов высокоэнергетических горючих является цикlopentadiен (ЦПД), который при хранении самопроизвольно превращается в димер – дициклопентadiен (ДЦПД). Прежде всего, необходимо отметить, что ресурсы цикlopentadiена, являющегося первичным продуктом нефтепереработ-

ки, практически не ограничены. При этом их нефтехимическое происхождение позволяет прогнозировать относительно низкую стоимость ЦПД в ближайшие годы.

Важнейшим преимуществом ЦПД, как ключевого сырья, является возможность синтеза на его основе целого ряда напряженных мономеров, перспективных для создания на их основе образцов высокоплотных горючих. Первым из указанных мономеров следует назвать норборнадиен. Значительный интерес представляют также бицикло[3.2.0]гептадиен, норборнен и 7-(спироциклопропан)норборнен, 7-спироциклопропан-норборнадиен, спиро[2.4]гептадиен.

Важнейшим мономером, перспективным в качестве сырья для синтеза высоконапряженных полициклических углеводородов, остается также норборнадиен. В России имеется технология производства норборнадиена, при этом отечественная технология превосходит зарубежную по безопасности, обеспечивает высокий выход мономера (60%, считая на две стадии), чистота целевого продукта получается высокой, что позволяет избежать дорогостоящей стадии ректификационной очистки норборнадиена.

Привлекательность норборнадиена, как мономера для получения высоконапряженных углеводородов, заключается в его уникальной способности вступать всего в одну стадию в различные типы реакций присоединения. Были синтезированы пента-, гекса-, гептациклические углеводороды с плотностью $> 1000 \text{ кг/м}^3$ и объемной теплотой сгорания до 46306 кДж/дм^3 . Именно гидрированные димеры норборнадиена стали основой для создания в конце 70-х и в начале 80-х годов самых высокоэнергетических горючих, таких как RJ-6, SI-80 (США) и бицилин (СССР).

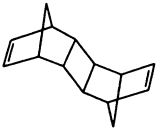
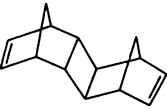
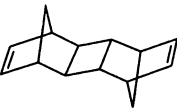
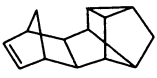
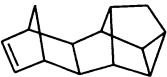
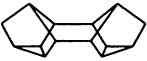
В табл. 5.2 приведены физико-химические свойства димеров норборнадиена.

Следует отметить, что одним из наиболее эффективных путей увеличения энергоемкости углеводородных горючих является циклопропанирование. Важным следствием введения циклопропановой группы (взамен гидрирования) является улучшение низкотемпературных свойств горючего.

По этой причине создание и промышленное внедрение технологии циклопропанирования является актуальной задачей. Проблема – одна из сложнейших – создания безопасного метода циклопропанирования ненасыщенных углеводородных соединений была решена в 90-е годы научными коллективами ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН под руководством академика РАН О.М. Нефедова и ИНК РАН под руководством члена-корреспондента РАН У. М. Джемилева.

Метод циклопропанирования прошел успешные испытания на опытных установках и был использован для наработки опытных образцов горючих.

Таблица 5.2. Физико-химические свойства димеров норборнадиена [5.22]

Соединение	$t_{\text{к}}, ^\circ\text{C}/p, \text{Па}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$(t_{\text{пл}})_{\text{г}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{г}}, \text{кг/м}^3$
	75/26,7	92–93	–	92–102	–
	75/26,7	–25	–	38–39	–
	237/10 ⁵	67–68	–	63,8±0,6	980 (70 °C)
	117–119/1333	14–16	1089	21,1±0,7	1065 (30 °C)
	–	–	–	12,3±0,2	1077 (20 °C)
	73/133–267	65–65,5	–	–	–
	122/1333	(–23)–(–21)	1102	8,0±0,2	1086 (20 °C)
	121–122/1333	–	1087	–	–

г – значения для гидрированного димера

5.1. Метилциклогексан

Метилциклогексан (C_7H_{14}) – нафтеновый углеводород, бесцветная жидкость с запахом бензина; горит некоптящим светящимся пламенем. В присутствии катализаторов (Pr, Pd) при 200–300 °C метилциклогексан (МЦГ) дегидрируется в толуол. Содержится в нефтях и отогнанных из них бензинах. В незначительных количествах растворяет воду. При давлении 0,101 МПа максимальная растворимость воды

при $t = 10, 20$ и 30°C составляет 0,0061, 0,0116 и 0,0179% (мас.) соответственно.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам МЦГ приведены в табл. 5.3–5.24.

Таблица 5.3. Физические свойства МЦГ [5.2]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	98,189	ν_{20} , мм ² /с	0,847
g_c , %(мас.)	85,63	D_{20} , 10^{-6} м ² /с	6,71
g_H , %(мас.)	14,37	σ_{20} , 10^{-3} Н/м	23,68
ρ_{20} , кг/м ³	769,5	λ_{20} , Вт/(м·К)	0,112
α_{20} , 10^{-2} К ⁻¹	0,1083	a_{20} , м/с	1256
$\beta_{ад}$, 10^{-10} Па ⁻¹	8,355	$n_{D,20}$	1,42312
$\beta_{из}$, 10^{-10} Па ⁻¹	10,65	ε_{20}	2,02
$t_{н\text{кр}}$, $^\circ\text{C}$	-126,59	$R_{D,20}$, см ³ /с	0,3311
$t_{кип}$, $^\circ\text{C}$	100,934	α , 10^{29} см	1,029
$p_{н\text{п}}$, Па	4830 (20 $^\circ\text{C}$)	μ , Д	0
	$3,362 \cdot 10^5$ (150 $^\circ\text{C}$)	χ , м ³ /кг	89,22
$T_{кр}$, К ($^\circ\text{C}$)	572,15 (299,13)	σ , Å	6,491
$p_{кр}$, МПа	3,48	ω	0,2564
$\rho_{кр}$, кг/м ³	267,5	ε/k , К	327,7
$Z_{кр}$	0,267	ПДК, мг/м ³	50
$\alpha_{кр}$	7,07	Кл. опасности	4
μ_{20} , 10^{-3} Па·с	0,652		

Давление насыщенных паров МЦГ [5.2]:

- при $-40 \leq t \leq 160$:

$$\lg p_{н.п.} = 8,95179 - 1272,864/(221,630 + t), \quad (5.1)$$

- при $160 \leq t \leq 240$:

$$\lg p_{н.п.} = 9,71292 - 1951,875/(316,4796 + t), \quad (5.2)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па; t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность 0,02–0,2%.

Т а б л и ц а 5.4. Теплотехнические свойства МЦГ [5.2]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
Q_B , кДж/кг	46530	$t_{ж}$, °C	2133
Q_H , кДж/кг	43747	$t_{ан.}$, °C	40,3
$Q_{V, 20}$, кДж/дм ³	35660	$C_{стех.}$, % (об.)	1,954
$H_{тп}$, кДж/кг	2769	U_H^* , см/с	37,5
$\Delta H_{пл}$, кДж/кг	68,67	C_H , % (об.)	1,11
$\Delta H_{исп., 20}$, кДж/кг	361,2	C_B , % (об.)	6,96
C_{p20} , кДж/(кг·K)	1,857	α_H	1,775
R_0 , Дж/(кг·K)	84,67	α_B	0,266
L_o , кг возд./кг гор.	14,80	t_n , °C	2,0
L_m , моль возд./моль гор.	50,16	t_b , °C	27,5
L_v , м ³ возд./м ³ гор.	9842	N, моль O ₂ /моль гор.	10,5
$t_{всп}$, °C	3,9	ЛЧ	100
$t_{св}$, °C	265	ОЧ	74,8

Т а б л и ц а 5.5. Давление насыщенных паров МЦГ

t , °C	$p_{н.п.}$, Па	t , °C	$p_{н.п.}$, Па	t , °C	$p_{н.п.}$, 10 ⁵ Па	t , °C	$p_{н.п.}$, 10 ⁵ Па
-70	3,613	30	7822	120	1,682	210	10,122
-60	11,932	40	12208	130	2,147	220	11,865
-50	34,264	50	18439	140	2,704	230	13,831
-40	87,859	60	27049	150	3,362	240	16,029
-30	177,32	70	38648	160	4,135	250	18,461
-20	435,96	80	53931	170	5,050	260	21,207
-10	865,26	90	73664	180	6,049	270	24,216
0	1617,19	100	96685	190	7,234	280	27,530
10	2861,09	110	129900	200	8,582	290	31,167
20	4830,25	-	-	-	-	-	-

Т а б л и ц а 5.6. Плотность паров МЦГ на линии насыщения

t , °C	20	40	80	100	150	250
ρ , кг/м ³	0,211	0,465	1,733	3,089	9,484	60,25

Таблица 5.7. Плотность жидкого МЦГ на линии насыщения

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
0	786,8	80	716,6	160	637,3	230	546,4
10	778,1	90	707,4	170	620,0	240	530,4
20	769,5	100	698,1	180	614,1	250	512,8
30	760,6	110	688,6	190	601,7	260	494,3
40	751,9	120	678,9	200	589,1	270	473,9
50	743,2	130	668,9	210	575,9	280	440,0
60	734,5	140	658,6	220	561,6	290	402,0
70	725,6	150	648,1	—	—	—	—

Таблица 5.8. Плотность МЦГ при давлении 0,101 МПа

$t, ^\circ\text{C}$	—50	—40	—20	0	20
$\rho, \text{кг/м}^3$	833,7	824,6	806,0	788,0	769,5
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	90	100
$\rho, \text{кг/м}^3$	752,5	735,1	716,9	708,0	698,0

Таблица 5.9. Плотность МЦГ при различных температурах и давлениях (по данным ЦИАМ—ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$, при $p, \text{МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
20	769,5	770,2	771,0	774,2	776,6
40	752,5	753,4	754,3	758,0	760,6
60	735,1	736,0	737,1	741,3	744,3
80	716,9	718,0	719,3	724,1	727,5
100	698,0	699,3	700,7	706,3	710,3
120	3,090	679,7	681,4	688,0	692,6
140	2,930	659,1	661,1	668,9	674,4
160	2,786	637,1	639,6	649,1	655,6
180	2,656	613,4	616,6	628,3	636,2
200	2,538	587,3	591,5	606,4	616,1
220	2,431	28,67	563,3	583,1	595,3
240	2,332	26,88	530,1	558,2	573,8
260	2,242	25,35	63,14	531,1	551,7

Продолжение табл. 5.9

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3, \text{ при } p, \text{ МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
280	2,158	24,03	57,23	501,3	529,1
300	2,081	22,87	52,81	467,3	506,0
320	2,009	21,84	49,20	415,9	475,8
340	1,942	20,92	46,37	342,6	440,6
360	1,879	20,08	43,90	264,0	401,2
380	1,820	19,32	41,74	212,6	360,4
400	1,765	18,62	39,85	180,9	321,2
420	1,713	17,97	38,17	159,8	284,6
440	1,664	17,38	36,65	144,9	253,7
460	1,618	16,83	35,28	133,5	229,8
480	1,575	16,31	34,03	124,4	210,7
500	1,533	15,83	32,88	117,0	195,1

Таблица 5.10. Изобарный коэффициент термического расширения МЦГ
(по данным ЦИАМ-ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \text{ при } p, \text{ МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
20	1,083	1,076	1,068	1,037	1,009
40	1,143	1,134	1,124	1,087	1,053
60	1,211	1,200	1,188	1,143	1,101
80	1,291	1,277	1,262	1,206	1,154
100	1,385	1,367	1,368	1,277	1,231
120	2,744	1,477	1,451	1,358	1,277
140	2,587	1,612	1,577	1,453	1,348
160	2,448	1,786	1,736	1,564	1,428
180	2,325	2,020	1,944	1,697	1,512
200	2,214	2,359	2,234	1,858	1,604
220	2,114	3,416	2,679	2,060	1,700
240	2,023	3,061	3,480	2,314	1,797
260	1,940	2,787	5,563	2,666	1,888

Продолжение табл. 5.10

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \text{ при } p, \text{ МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
280	1,864	2,566	4,392	3,154	1,970
300	1,794	2,385	3,697	4,585	2,484
320	1,730	2,232	3,227	7,428	2,991
340	1,670	2,101	2,884	11,96	3,600
360	1,614	1,988	2,619	12,53	4,202
380	1,562	1,888	2,408	9,335	4,623
400	1,513	1,799	2,234	7,001	4,852
420	1,467	1,720	2,089	5,453	5,042
440	1,424	1,648	1,965	4,451	5,129
460	1,384	1,584	1,857	3,769	4,638
480	1,346	1,524	1,763	3,280	4,096
500	1,310	1,470	1,680	2,913	3,676

Таблица 5.11. Коэффициент изотермической сжимаемости МЦГ (по данным ЦИАМ-ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{из}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}, \text{ при } p, \text{ МПа}$						
	0,1	1	2	4	6	8	10
10	9,882	9,83	9,77	9,65	9,55	9,44	9,336
20	10,65	10,59	10,52	10,39	10,26	10,13	10,01
40	12,43	12,35	12,25	12,07	11,89	11,72	11,55
60	14,63	14,50	14,37	14,11	13,86	13,61	13,38
80	17,38	17,20	17,00	16,63	16,27	15,93	15,60
100	20,91	20,64	20,35	19,80	19,28	18,79	18,33
120	102900	25,15	24,71	23,88	23,11	22,39	21,71
140	102500	31,26	30,56	29,26	28,07	26,98	25,98
160	102200	39,87	38,69	36,55	34,66	32,97	31,44
180	101900	52,66	50,54	46,82	43,65	40,92	38,54
200	101700	73,20	68,97	61,95	56,33	51,73	47,88
220	101500	12340	100,6	85,68	74,92	66,75	60,32
240	101300	11930	164,6	126,3	103,5	88,09	76,98

Продолжение табл. 5.11

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{из.}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}, \text{ при } p, \text{ МПа}$						
	0,1	1	2	4	6	8	10
260	101200	11620	8150	206,7	149,9	119,0	99,25
280	101000	11380	7273	415,0	231,0	164,0	128,5
300	100900	11190	6761	1597	384	229	166
320	100800	11104	6421	1111	812	351	226
340	100800	10910	6177	5544	1953	567	316
360	100700	10800	5993	4389	3029	823	441
380	100600	10710	5850	3863	3022	1286	591
400	100600	10630	5735	3554	2824	1654	753
420	100500	10560	5640	3344	2598	1668	934
440	100400	10500	5562	3202	2419	1668	1111
460	100400	10450	5495	3091	2284	1647	1151
480	100300	10410	5438	3004	2181	1613	1147
500	100300	10360	5389	2934	2101	1574	1147
520	100300	10330	5347	2877	2037	1535	1143
540	100300	10300	5309	2829	1985	1500	1136
560	100300	10270	5276	2788	1942	1469	1126
580	100200	10240	5247	2753	1905	1441	1115
600	100200	10220	5221	2723	1875	1417	1104

Таблица 5.12. Коэффициент адиабатической сжимаемости МЦГ при давлении 0,101 МПа

$t, ^\circ\text{C}$	-40	0	20	40	80	100
$\beta_{\text{ад}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	5,43	7,17	8,35	9,71	14,02	16,72

Таблица 5.13. Динамическая и кинематическая вязкость жидкого МЦГ [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	3,137	2,273	1,435	0,993	0,652	0,529
$\nu, \text{ мм}^2/\text{с}$	3,766	2,758	1,78	1,26	0,847	0,703

Таблица 5.14. Динамическая вязкость МЦГ при различных температурах и давлениях (по данным ЦИАМ-ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с, при } p, \text{ МПа}$						
	0,1	1	2	4	6	8	10
10	7,204	7,259	7,320	7,443	7,567	7,691	7,8150
20	6,520	6,590	6,668	6,827	6,994	7,161	7,3270
40	5,286	5,355	5,431	5,580	5,717	5,842	5,9580
60	4,322	4,381	4,447	4,572	4,682	4,787	4,8800
80	3,594	3,649	3,711	3,825	3,913	4,006	4,1020
100	3,095	3,153	3,218	3,332	3,405	3,690	3,5850
120	0,0863	2,780	2,826	2,912	2,986	3,062	3,1410
140	0,0905	2,412	2,447	2,518	2,589	2,659	2,7300
160	0,0947	2,064	2,096	2,162	2,230	2,296	2,3610
180	0,0988	1,771	1,818	1,906	1,973	2,031	2,0800
200	0,1029	1,513	1,559	1,644	1,712	1,780	1,8470
220	0,1069	0,1136	1,327	1,407	1,479	1,557	1,6400
240	0,1108	0,1170	1,132	1,218	1,304	1,385	1,4590
260	0,1147	0,1205	0,1330	1,000	1,119	1,216	1,2930
280	0,1185	0,1240	0,1346	0,7994	0,8995	1,010	1,1330
300	0,1223	0,1274	0,1368	0,4677	0,6064	0,6866	0,7500
320	0,1260	0,1309	0,1393	0,2064	0,4910	0,5944	0,6671
340	0,1297	0,1343	0,1420	0,1809	0,3708	0,5031	0,5865
360	0,1333	0,1377	0,1448	0,1747	0,2822	0,4204	0,5116
380	0,1368	0,1411	0,1477	0,1725	0,2408	0,3546	0,4467
400	0,1403	0,1444	0,1506	0,1721	0,2209	0,3060	0,3943
420	0,1438	0,1477	0,1535	0,1726	0,2106	0,2748	0,3529
440	0,1472	0,1510	0,1565	0,1737	0,2050	0,2557	0,3203
460	0,1506	0,1542	0,1594	0,1752	0,2018	0,2433	0,2961
480	0,1539	0,1574	0,1624	0,1769	0,2002	0,2351	0,2795
500	0,1572	0,1606	0,1653	0,1788	0,1996	0,2296	0,2677

Динамическая вязкость жидкого МЦГ при $p = 0,101 \text{ МПа}$:

$$\lg \lg(\mu + 1) = 391/T - 1,965, \quad (5.3)$$

где μ – в $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, T – в К. Погрешность 1,9%.

Динамическая вязкость жидкого МЦГ при $p \neq 0,101$ МПа:

$$\lg \frac{\mu_{t,p}}{\mu_t} = 10^{-5} p - \frac{1}{70,31} \left[0,0239 + 0,01638 \cdot (10^3 \mu_t)^{0,278} \right], \quad (5.4)$$

где $\mu_{t,p}$ – вязкость при заданных p и t ; μ_t – при t и $p = 0,1$ МПа;
 p – в Па; μ – в 10^{-3} Па·с.

Т а б л и ц а 5.15. Теплопроводность МЦГ при различных температурах и давлениях [5.17]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda^1), 10^{-1}$ Вт/(м·К), при p , МПа			
	0,1	5	10	20
27	1,10	1,12	1,14	1,17
47	1,06	1,08	1,09	1,13
67	1,01	1,03	1,05	1,09
87	–	0,99	1,01	1,04
107	0,176	0,94	0,96	1,00
127	0,190	0,90	0,92	0,96
147	0,205	0,86	0,88	0,92
167	0,223	0,82	0,83	0,87
187	0,243	0,77	0,79	0,83
207	0,264	0,73	0,75	0,79
227	0,287	0,68	0,71	0,75
247	0,311	0,64	0,67	0,71
267	0,337	0,59	0,62	0,67
287	0,366	0,55	0,58	0,63

¹⁾ Погрешность оценивается в 6%

Т а б л и ц а 5.16. Теплопроводность МЦГ при давлении 0,101 МПа [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	–50	–40	–20	0	20	40	60	80
λ , Вт/(м·К)	0,127	0,125	0,121	0,116	0,112	0,107	0,103	0,098

Теплопроводность МЦГ в жидком состоянии при $-50 \leq t \leq 50$ $^\circ\text{C}$ и $p = 0,101$ МПа:

$$\lambda = 0,112 - 149,420(1/\rho - 1/769,5), \quad (5.5)$$

где λ – в Вт/(м·К); ρ – в кг/м³.

Теплопроводность жидкого МЦГ в зависимости от температуры и давления:

$$\lambda_{p,T} = 0,112 \left(\frac{\rho_{p,T}}{769,5} \right)^z, \quad (5.6)$$

где $z = -5,138 \cdot 10^{-3}T + 4,55$; $\lambda_{p,T}$ – в Вт/(м·К), T – в К; $\rho_{p,T}$ – в кг/м³.

Таблица 5.17. Коэффициент диффузии паров МЦГ в воздух при давлении 0,101 МПа [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	0	25	50	75	100	125	150
$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	6,45	7,42	8,44	9,51	10,62	11,79	12,99
$t, ^\circ\text{C}$	175	200	225	250	275	300	–
$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	14,18	15,53	16,87	18,25	19,67	21,11	–

Коэффициент диффузии паров МЦГ в воздух при $273 \leq T \leq 570$:

$$D = -1,3198 \cdot 10^{-6} + 1,8639 \cdot 10^{-8}T + 3,5820 \cdot 10^{-11}T^2, \quad (5.7)$$

где D – в м²/с, T – в К.

Таблица 5.18. Поверхностное натяжение МЦГ

$t, ^\circ\text{C}$	–50	–40	–20	0	10	20
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	30,6	29,7	27,7	25,80	24,7	23,68
$t, ^\circ\text{C}$	25	30	40	50	75	100
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	23,15	22,62	21,56	20,50	17,85	15,20

Поверхностное натяжение МЦГ при $220 \leq T \leq T_{\text{кр}}$:

$$\sigma = 57,411 \cdot 10^{-3} (1 - T/T_{\text{кр}})^{1,222}, \quad (5.8)$$

где σ – в Н/м, $T_{\text{кр}} = 572,15 \text{ К}$, T – в К.

Таблица 5.19. Скорость звука в МЦГ при различных температурах и давлениях (по данным ЦИАМ-ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ м/с, при } p, \text{ МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
20	1256	1257	1259	1266	1273
40	1173	1175	1177	1186	1194
60	1093	1096	1098	1108	1118
80	1014	1017	1020	1032	1044

Продолжение табл. 5.19

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с, при } p, \text{ МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
100	936,3	939,6	943,2	957,4	971,3
120	181,9	862,4	866,7	883,6	900,1
140	186,9	735,0	790,2	810,6	830,2
160	191,7	707,0	713,7	738,1	761,5
180	196,7	627,6	635,5	665,9	694,1
200	200,9	545,7	556,0	594,1	628,3
220	250,3	174,1	473,4	522,7	564,7
240	209,6	182,2	385,1	451,8	504,1
260	213,8	189,5	148,3	381,8	447,4
280	217,9	196,3	162,8	312,9	395,5
300	221,9	202,5	174,4	264,8	368,3
320	225,9	208,4	184,2	200,9	327,3
340	229,7	213,9	192,9	148,6	288,4
360	233,5	219,2	200,7	134,4	255,1
380	237,2	224,2	207,8	142,7	230,4
400	240,9	229,0	214,4	154,6	213,3
420	244,5	233,7	220,6	167,6	200,7
440	248,0	238,1	226,4	179,8	193,3
460	251,5	242,5	231,9	190,8	197,6
480	255,0	246,7	237,1	200,8	204,6
500	258,4	250,8	242,1	209,9	211,1

Скорость звука в жидком МЦГ при $p = 0, 101 \text{ МПа}$:

$$a = 90 + (0,01368\rho)^3, \quad (5.9)$$

где a – в м/с; ρ – в кг/м³.

Теплота испарения МЦГ при $-120 \leq t \leq 290$:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = [(310 - t)/1,77 \cdot 10^{-15}]^{1/6} - 378, \quad (5.10)$$

где $\Delta H_{\text{исп.}}$ – в кДж/кг, t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 0,7%.

Таблица 5.20. Теплота испарения МЦГ

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$
-120	412,3	-10	373,5	100	323,2	200	251,1
-110	409,3	0	369,3	110	317,7	210	240,9
-100	406,4	10	365,4	120	311,7	220	229,8
-90	402,5	20	361,2	130	305,7	230	217,9
-80	399,1	30	357,3	140	299,3	240	204,7
-70	395,7	40	353,0	150	292,5	250	189,7
-60	392,3	50	348,8	160	285,3	260	173,1
-50	388,9	60	344,5	170	277,6	270	153,5
-40	385,0	70	338,6	180	269,0	280	129,6
-30	381,2	80	333,9	190	260,5	290	96,37
-20	377,4	90	328,8	-	-	-	-

Таблица 5.21. Изобарная теплоемкость жидкого МЦГ при давлении 0,101 МПа [5.2]

T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$
150	1,426	210	1,567	270	1,770
160	1,447	220	1,596	280	1,808
170	1,469	230	1,627	290	1,848
180	1,492	240	1,661	300	1,888
190	1,516	250	1,696	-	-
200	1,541	260	1,732	-	-

Получение. Технический МЦГ выпускается по ТУ 09-4345-76. В чистом виде МЦГ получают гидрированием толуола, тщательно очищенного сульфированием и последующим гидролизом и четкой ректификацией.

Токсические свойства. Метилциклогексан относится к веществам четвертого класса опасности. Предельно допустимая концентрация паров МЦГ в воздухе рабочей зоны 50 мг/м^3 . Значительный запах МЦГ воспринимается при концентрации $1,8\text{--}3,9 \text{ мг/м}^3$. Пары МЦГ сильно раздражают слизистые оболочки; при попадании на кожу вызывают зуд. При хронической интоксикации отмечаются изменения в крови, сходные с отравлением бензолом.

Таблица 5.22. Изобарная теплоемкость МЦГ
при различных температурах и давлениях
(по данным ЦИАМ–ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К}), \text{ при } p, \text{ МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
20	1,857	1,856	1,856	1,855	1,855
40	1,953	1,953	1,953	1,952	1,952
60	2,050	2,050	2,050	2,049	2,049
80	2,149	2,148	2,148	2,147	2,148
100	2,248	2,248	2,247	2,247	2,248
120	1,894	2,340	2,348	2,348	2,350
140	1,987	2,452	2,452	2,453	2,456
160	2,078	2,560	2,560	2,561	2,568
180	2,167	2,675	2,674	2,678	2,689
200	2,253	2,802	2,800	2,806	2,825
220	2,336	2,419	2,945	2,957	2,989
240	2,417	2,486	3,133	3,149	3,208
260	2,495	2,555	2,746	3,437	3,548
280	2,571	2,623	2,755	4,042	4,283
300	2,645	2,691	2,790	3,267	3,006
320	2,717	2,757	2,837	3,638	3,147
340	2,787	2,873	2,888	4,049	3,285
360	2,855	2,877	2,942	4,047	3,402
380	2,920	2,950	2,997	3,751	3,478
400	2,984	3,011	3,052	3,571	3,528
420	3,046	3,070	3,107	3,479	3,583
440	3,106	3,129	3,161	3,443	3,636
460	3,164	3,185	3,814	3,438	3,631
480	3,221	3,240	3,226	3,450	3,621
500	3,276	3,293	3,317	3,471	3,625

Таблица 5.23. Показатель адиабаты МЦГ
при различных температурах и давлениях
(по данным ЦИАМ–ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	k , при p , МПа			
	1	2	6	10
220	0,8691	–	–	–
240	0,8923	–	–	–
260	0,9107	0,6947	–	–
280	0,9256	0,7581	–	–
300	0,9380	0,8027	5,459	–
320	0,9483	0,8363	2,798	5,244
340	0,9570	0,8627	1,262	3,798
360	0,9644	0,8839	0,7942	2,749
380	0,9708	0,9014	0,7222	2,052
400	0,9764	0,9161	0,7208	1,599
420	0,9813	0,9285	0,7483	1,283
440	0,9856	0,9392	0,7804	1,074
460	0,9893	0,9484	0,8102	1,016
480	0,9927	0,9565	0,8366	0,9997
500	0,9956	0,9635	0,8595	0,9842

Таблица 5.24. Энтальпия МЦГ при различных температурах и давлениях
(по данным ЦИАМ–ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	H , кДж/кг, при p , МПа				
	0,1	1	2	6	10
20	–362,2	–361,4	–360,5	–356,9	–353,3
40	–324,4	–323,6	–322,7	–319,3	–315,8
60	–284,0	–283,3	–282,4	–279,1	–275,8
80	–241,2	–240,5	–239,8	–236,6	–233,4
100	–196,2	–195,6	–194,8	–191,9	–188,9
120	153,3	–148,3	–147,7	–165,1	–142,3
140	192,1	–98,94	–98,43	–96,17	–93,66
160	232,8	–47,37	–46,99	–45,21	–43,05

Продолжение табл. 5.24

$t, ^\circ\text{C}$	$H, \text{кДж/кг, при } p, \text{МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
180	275,2	6,41	6,58	7,72	9,46
200	319,4	62,46	62,31	62,57	63,77
220	365,3	347,2	120,3	119,3	119,8
240	412,9	396,2	171,1	177,9	177,6
260	462,0	446,6	422,9	239,0	237,6
280	512,6	498,4	477,8	305,6	302,8
300	564,6	551,5	533,3	378,2	371,1
320	618,4	606,0	589,5	447,0	432,6
340	673,5	661,8	646,8	524,2	497,0
360	729,9	718,9	705,1	606,5	563,9
380	787,6	777,3	764,4	684,2	632,8
400	846,7	836,9	824,9	757,2	702,8
420	907,0	897,6	886,5	827,6	773,9
440	968,5	959,7	949,2	896,7	846,2
460	1031	1023	1013	965,5	918,9
480	1095	1087	1078	1034	991,4
500	1160	1152	1144	1104	1064

5.2. Толуол

Толуол (метилбензол) – C_7H_8 – при нормальных условиях бесцветная жидкость, напоминающая по запаху бензол. C_7H_8 обладает низкой температурой начала кристаллизации (-95°C), высокой плотностью (867 кг/м^3 при 20°C), термически весьма устойчив. Он в любых соотношениях смешивается с углеводородами, эфирами, ацетоном, спиртами. В нем растворяются H_2O (табл. 5.25), O_2 , N_2 , CO_2 и другие газы (табл. 5.26).

С кислородом C_7H_8 начинает взаимодействовать только при температуре $t \geq 90^\circ\text{C}$. При $t \approx 170^\circ\text{C}$ толуол разлагается на H_2 и 1,2-дифенилэтан, при повышении температуры до 600°C образуются высокомолекулярные продукты.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам толуола приведены в табл. 5.27–5.49.

Таблица 5.25. Растворимость H_2O в толуоле при $p = 0,101$ МПа [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
$g_{\text{H}_2\text{O}}, \% (\text{мас.})$	0,0270	0,0316	0,0460	0,0615	0,0750	0,0965

Таблица 5.26. Растворимость газов в толуоле при температуре 20–25 $^\circ\text{C}$ и $p = 0,101$ МПа [5.2]

Газы	Воздух	O_2	N_2	CO_2	H_2
Коэффициент Генри, $K, 10^{-5}, \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$	0,155	0,252	0,130–0,141	1,978	0,00298

Таблица 5.27. Физические свойства толуола [5.2]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	92,141	$\mu_{20}, 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$	0,609
$g_{\text{C}}, \% (\text{мас.})$	91,28	$D_{20}, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	8,15
$g_{\text{H}}, \% (\text{мас.})$	8,72	$\sigma_{20}, 10^{-3} \text{ Н/м}$	28,53
$t_{\text{н кр}}, ^\circ\text{C}$	−94,99	$\lambda_{20}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	0,135
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	110,62	$a_{20}, \text{ м/с}$	1536
$\rho_{20}, \text{ кг/м}^3$	867,1	$n_{\text{D},20}$	1,49693
$p_{\text{н.п.}}, \text{ Па}$	2912 (20 $^\circ\text{C}$)	ε_0	2,4
	$2,753 \cdot 10^5$ (150 $^\circ\text{C}$)	$\chi_{20}, 10^{-12} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$	12,5–91
$\alpha_t, 10^{-3} \text{ К}^{-1}$	1,041	$\tilde{R}_{\text{D},20}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,3374
$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	7,154	$\mu, \text{ Д}$	0,37 $\text{г}^*)$
$T_{\text{кр.}}, \text{ К}(^\circ\text{C})$	593,9 (320,8 $^\circ\text{C}$)		(84–209 $^\circ\text{C}$)
$p_{\text{кр.}}, \text{ МПа}$	4,215	$\chi, 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}$	−0,8922
$\rho_{\text{кр.}}, \text{ кг/м}^3$	292,0	$\sigma, \text{ \AA}$	5,932
$Z_{\text{кр}}$	0,264	$\varepsilon/k, \text{ К}$	377,0
$\alpha_{\text{кр}}$	7,069	ω	0,2596
$\nu_{20}, \text{ мм}^2/\text{с}$	0,702	$\tan., ^\circ\text{C}$	300

*) г – газ

C_7H_8 относится к диэлектрикам. Однако, в зависимости от содержания в нем механических примесей, растворенной воды и др., некоторые показатели C_7H_8 могут изменяться в широких пределах и оказывать существенное влияние на условия его применения [5.12].

Чистый C_7H_8 практически не электропроводен. Однако при наличии посторонних примесей превращается в электризуемый продукт.

Поляризуемость молекулы C_7H_8 при $20^\circ C$ равна $1,232 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, молярная поляризуемость – $31,08 \text{ см}^3/\text{г-моль}$. Электропроводимость C_7H_8 при $20^\circ C$ составляет $(91-12,5) \cdot 10^{-12} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$ [5.14].

C_7H_8 является диамагнетиком, то есть отталкивается от магнита. Относительная магнитная проницаемость $\mu < 1$ [5.12].

Технический нефтяной толуол выпускается по ГОСТ 14710-78, а каменноугольный и сланцевый – по ГОСТ 9880-76.

Таблица 5.28. Теплотехнические свойства толуола [5.2]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
$Q_{H, 20}$, кДж/кг	40963	$C_{\text{стех.}}$, % (об.)	2,276
$Q_{V, 20}$, кДж/дм ³	35519	U_H^* , см/с	39–40
$H_{\text{ТП}}$, кДж/кг	2825	C_H , % (об.)	1,29
$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/кг	71,60	C_B , % (об.)	6,70
$\Delta H_{\text{исп., 20}}$, кДж/кг	414,4	α_H	1,782
C_{p20} , кДж/(кг·К)	1,693	α_B	0,324
R_0 , Дж/(кг·К)	90,26	t_H , $^\circ C$	8
L_0 , кг возд./кг гор.	13,50	t_B , $^\circ C$	37,5
L_m , моль возд./моль гор.	42,94	N, моль O_2 /моль гор.	9
L_v , м ³ возд./м ³ гор.	722	ЛЧ	101,0
$t_{\text{всп}}$, $^\circ C$	4,4	ОЧ	3
$t_{\text{св}}$, $^\circ C$	552	ПДК, мг/м ³	50
t_j , $^\circ C$	2231	Кл. опасности	3

Таблица 5.29. Давление насыщенных паров толуола [5.2, 5.12]

t , $^\circ C$	$p_{\text{н п}}$, Па	t , $^\circ C$	$p_{\text{н п}}$, Па	t , $^\circ C$	$p_{\text{н п.}}$, 10^5 Па	t , $^\circ C$	$p_{\text{н п.}}$, 10^5 Па
–70	0,121	30	4888,92	130	1,704	230	12,979
–60	4,426	40	7887,33	140	2,181	240	15,256
–50	13,865	50	12281,6	150	2,753	250	17,772
–40	37,596	60	18526,4	160	3,433	260	20,508
–30	95,992	70	27164,3	170	4,234	270	23,487
–20	217,31	80	38824,7	180	5,166	280	25,699
–10	457,29	90	54226,0	190	6,242	290	30,154
0	895,92	100	74301,7	200	7,475	300	33,832
10	1657,19	110	99534,2	210	9,095	310	37,753
20	2911,75	120	131200	220	10,939	–	–

Давление насыщенных паров толуола:

- при $0 \leq t \leq 200$:

$$\lg p_{\text{н.п.}} = 9,07068 - 1339,1838/(218,878 + t), \quad (5.11)$$

- при $200 \leq t \leq 300$:

$$\lg p_{\text{н.п.}} = 8,43388 - 743,633/(90,456 + t), \quad (5.12)$$

где $p_{\text{н.п.}}$ - в Па, t - в °С. Погрешность не более 0,1% (5.11) и 2,5% (5.12).

Таблица 5.30. Плотность жидкого толуола на линии насыщения [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{л.н.}}, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{л.н.}}, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{л.н.}}, \text{кг/м}^3$
-100	979,9	-20	903,9	50	838,8
-90	970,1	-10	894,7	60	829,3
-80	960,4	0	885,5	70	819,7
-70	950,8	10	876,2	80	809,9
-60	941,3	20	866,9	90	800,0
-50	931,8	25	862,3	100	790,0
-40	922,5	30	857,6	110	779,8
-30	913,2	40	848,3	150	746,8

Плотность жидкого толуола при $-50 \leq t \leq 150$ и $p = 0,1$ МПа:

$$\rho = 885,5 - 0,9243t, \quad (5.13)$$

где ρ - в кг/м³, t - в °С.

Таблица 5.31. Плотность паров толуола на линии насыщения

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	60	80	100	110,6	150	250
$\rho, \text{кг/м}^3$	0,118	0,282	0,680	1,205	2,230	2,918	7,285	41,732

Динамическая вязкость толуола при $233 \leq T \leq 313$ и $p = 0,1$ МПа:

$$\lg \lg(\mu + 1) = 379,8416/T - 1,918416, \quad (5.14)$$

где μ - в Па·с, T - в К.

Кинематическая вязкость толуола при $233 \leq T \leq 313$:

$$\lg \lg(\nu + 1) = 328,599/T - 1,7722, \quad (5.15)$$

где ν - в мм²/с, T - в К.

Таблица 5.32. Плотность толуола при различных температурах и давлениях
(по данным ЦИАМ–ТЦ «Нефтехим»)

t, °C	ρ , кг/м ³ , при p, МПа				
	0,1	1	2	6	10
20	867,1	967,6	868,2	870,7	873,1
40	848,8	849,4	850,1	852,9	855,6
60	829,9	830,6	834,4	834,6	837,7
80	810,4	811,3	812,2	815,8	819,3
100	790,2	791,2	792,2	796,4	800,5
120	2,894	770,3	771,5	776,4	781,1
140	2,745	748,4	749,9	775,6	761,1
160	2,611	725,4	727,2	734,0	740,5
180	2,489	700,9	703,1	711,4	719,2
200	2,379	644,4	677,2	687,6	697,1
220	2,279	26,50	648,8	662,3	674,2
240	2,187	24,90	616,9	635,2	650,4
260	2,102	23,84	579,0	605,7	625,7
280	2,024	22,35	52,22	572,9	600,3
300	1,951	21,30	48,48	535,2	574,4
320	1,884	20,36	45,44	489,8	548,8
340	1,821	19,51	42,88	406,3	514,3
360	1,762	18,74	40,68	275,8	473,4
380	1,707	18,04	38,77	203,0	426,8
400	1,656	17,40	37,07	168,4	378,4
420	1,607	16,81	35,54	148,2	331,7
440	1,561	16,26	34,17	134,3	290,0
460	1,518	15,75	32,92	124,0	258,2
480	1,477	15,27	31,77	115,7	233,6
500	1,439	14,82	30,72	109,0	214,0

Таблица 5.33. Динамическая вязкость толуола
при различных температурах и давлениях
(по данным ЦИАМ-ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с, при } p, \text{ МПа}$							
	0,1	1	2	4	6	8	10	20
10	6,819	6,429	6,472	6,559	6,645	6,732	6,819	7,250
20	6,086	5,720	5,760	5,841	5,923	5,576	6,086	6,491
40	5,169	4,719	4,770	4,87	4,973	5,074	5,169	5,588
60	4,223	3,846	3,893	3,988	4,071	4,153	4,225	4,576
80	3,428	3,114	3,154	3,234	3,299	3,364	3,428	3,745
100	2,992	2,695	2,737	2,821	2,877	2,930	2,992	3,288
120	0,2626	2,354	2,392	2,469	2,519	2,567	2,625	2,896
140	0,2296	2,073	2,099	2,151	2,200	2,248	2,296	2,538
160	0,1999	1,797	1,818	1,862	1,907	1,953	1,999	2,227
180	0,1745	1,546	1,569	1,616	1,661	1,705	1,745	1,943
200	0,1340	1,322	1,354	1,419	1,465	1,509	1,540	1,688
220	0,1357	0,1223	1,165	1,222	1,267	1,311	1,357	1,543
240	0,1200	0,1264	0,9972	1,050	1,099	1,148	1,200	1,405
260	0,1066	0,1304	0,8475	0,9025	0,9600	1,018	1,066	1,275
280	0,09387	0,1345	0,1435	0,7302	0,8071	0,8857	0,9387	1,163
300	0,07962	0,1386	0,1466	0,5861	0,6540	0,7209	0,7962	1,051
320	0,06727	0,1426	0,1499	0,1963	0,6074	0,6994	0,7678	1,005
340	0,06727	0,1466	0,1533	0,1835	0,4494	0,5895	0,6727	0,9303
360	0,05787	0,1506	0,1568	0,1809	0,2950	0,4771	0,5787	0,8376
380	0,04918	0,1545	0,1603	0,1807	0,2411	0,3796	0,4918	0,7883
400	0,04199	0,1584	0,1638	0,1818	0,2228	0,3129	0,4199	0,7236
420	0,03646	0,1623	0,1674	0,1835	0,2152	0,2779	0,3646	0,6646
440	0,03245	0,1661	0,1709	0,1856	0,2117	0,2586	0,3245	0,6123
460	0,02995	0,1698	0,1745	0,1879	0,2103	0,2474	0,2995	0,5670
480	0,02833	0,1736	0,1780	0,1905	0,2102	0,2408	0,2833	0,5285
500	0,02725	0,1773	0,1815	0,1931	0,2108	0,2369	0,2725	0,4960

Таблица 5.34. Динамическая и кинематическая вязкость жидкого толуола [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	2,436	1,587	1,112	0,754	0,609	0,517
$\nu, \text{ мм}^2/\text{с}$	2,614	1,72	1,23	0,87	0,702	0,609

Таблица 5.35. Динамическая вязкость толуола на линии насыщения [5.1, 5.15, 5.16]

$T, \text{ К}$	$\mu_{\text{л.н.}}, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$		$T, \text{ К}$	$\mu_{\text{л.н.}}, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	
	ж	г		ж	г
383,8	251	9,0	500	118	12,5
400	220	9,5	525	104	13,7
425	183	10,1	550	92	15,0
450	153	10,7	575	82	17,2
475	134	11,4	594	50	50

Таблица 5.36. Изобарный коэффициент термического расширения толуола при давлениях 0,1 и 10 МПа (по данным ЦИАМ-ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ К}^{-1}$		$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ К}^{-1}$		$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ К}^{-1}$	
	0,1 МПа	10 МПа		0,1 МПа	10 МПа		0,1 МПа	10 МПа
20	1,041	0,991	200	2,207	1,614	360	1,610	4,662
40	1,094	1,034	220	2,108	1,733	380	1,559	5,658
60	1,154	1,082	240	2,018	1,865	400	1,511	6,325
80	1,223	1,135	260	1,936	2,005	420	1,465	6,791
100	1,304	1,193	280	1,860	2,141	440	1,423	6,340
120	2,731	1,259	300	1,791	2,246	460	1,382	5,370
140	2,576	1,332	320	1,726	2,879	480	1,344	4,670
160	2,439	1,415	340	1,667	3,654	500	1,309	4,094
180	2,317	1,508						

Коэффициент диффузии паров толуола в воздух [5.1]:

$$D = 7,09 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,98}, \quad (5.16)$$

где D – в $\text{м}^2/\text{с}$, T – в К.

Таблица 5.37. Коэффициент адиабатической сжимаемости толуола при давлениях 0,1 и 10 МПа (по данным ЦИАМ-ТЦ «Нефтехим»)

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$		$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$		$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{ад}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	
	0,1 МПа	10 МПа		0,1 МПа	10 МПа		0,1 МПа	10 МПа
20	7,154	6,876	200	10,16	32,64	360	10,06	406
40	8,304	7,922	220	10,14	41,45	380	10,06	618
60	9,698	9,167	240	10,12	53,75	400	10,05	877
80	11,42	10,67	260	10,11	71,23	420	10,05	1170
100	13,58	12,51	280	10,10	96,36	440	10,04	1314
120	10,27	14,79	300	10,09	132,1	460	10,04	1302
140	10,23	17,67	320	10,08	180,3	480	10,04	1299
160	10,20	21,33	340	10,07	264,4	500	10,03	1284
180	10,18	26,19						

Таблица 5.38. Теплопроводность жидкого толуола [5.17]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
-80	0,159	20	0,135	70	0,123
-60	0,154	30	0,132	80	0,120
-40	0,149	40	0,130	100	0,116
-20	0,144	50	0,127	110,6	0,111
0	0,140	60	0,125		

Таблица 5.39. Теплопроводность толуола на линии насыщения [5.1]

$T, \text{ К}$	$\lambda, 10^{-1} \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$		$T, \text{ К}$	$\lambda, 10^{-1} \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	
	ж	г		ж	г
200	1,57	—	500	0,85	0,198
280	1,37	—	525	—	0,219
360	1,17	—	550	0,76	0,244
400	1,08	0,123	575	0,65	0,278
450	0,97	0,160	594	0,378	0,378

Таблица 5.40. Теплопроводность толуола
при различных температурах и давлениях [5.2]

Т, К	$\lambda, 10^{-1}$ Вт/(м·К), при p , МПа			
	0,1	2	10	20
200	1,570	1,58	1,59	1,60
220	1,530	1,53	1,55	1,57
240	1,475	1,48	1,50	1,52
260	1,425	1,43	1,45	1,47
280	1,375	1,38	1,40	1,44
300	1,325	1,34	1,36	1,39
320	1,275	1,29	1,31	1,35
340	1,225	1,24	1,27	1,30
360	1,175	1,19	1,22	1,26
380	1,125	1,14	1,17	1,22
400	0,187	1,10	1,13	1,18
420	0,210	1,05	1,09	1,13
440	0,233	1,01	1,04	1,09
460	0,256	0,959	1,00	1,05
480	0,279	0,919	0,959	1,01
500	0,302	–	0,915	0,975
520	0,325	–	0,876	0,937
540	0,348	0,378	0,846	0,917
560	0,371	0,394	0,825	0,892
580	0,394	0,413	0,812	0,883
600	0,417	0,438	0,798	0,874
620	0,440	0,461	0,791	0,869
640	0,464	0,485	0,781	0,864
660	0,488	0,509	0,773	0,861
680	0,512	0,534	0,764	0,858

Погрешность λ составляет 2–3% при $p = 0,1$ МПа и 3–4% при $0,1 < p \leq 20$ МПа.

Таблица 5.41. Коэффициент диффузии паров толуола в воздух (расчет)

$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}$
-40	5,18	10	7,61	60	10,51
-30	5,63	20	8,15	70	11,14
-20	6,10	30	8,71	80	11,79
-10	6,58	40	9,29	90	12,46
0	7,09	50	9,89	100	13,15

Таблица 5.42. Поверхностное натяжение толуола [5.1, 5.18]

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$
-50	36,8	60	23,9	152	13,8
-40	35,6	70	22,9	177	11,4
-20	33,2	80	21,8	202	8,99
0	30,9	90	20,7	227	6,74
20	28,5	100	19,6	252	4,62
30	27,3	110,6	18,0	277	2,66
40	26,2	127	16,3	302	0,95
50	25,0	—	—	—	—

Поверхностное натяжение толуола:

$$\sigma = 65,563 \cdot 10^{-3} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{кр}}} \right)^{1,228}, \quad (5.17)$$

где σ – в Н/м, T и $T_{\text{кр}}$ – в К. Погрешность 0,6–1,4%.

Таблица 5.43. Скорость звука в жидком толуоле на линии насыщения [5.1, 5.19]

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с}$
-70	1722	-10	1463	100	1015
-60	1660	0	1420	120	936
-50	1620	20	1335	140	857
-40	1592	40	1251	160	779
-30	1549	60	1172	180	699
-20	1506	80	1094	—	—

Скорость звука в жидком толуоле:

$$a = 2,3995 \cdot 10^{-6} \rho^3, \quad (5.18)$$

где a – в м/с, ρ – в кг/м³.

Таблица 5.44. Скорость звука в толуоле при различных температурах и давлениях (по данным ЦИАМ–ТЦ «Нефтехим») [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с, при } p, \text{ МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
20	1536	1529	1524	1514	1512
40	1455	1450	1447	1444	1448
60	1372	1369	1367	1371	1381
80	1288	1286	1286	1296	1311
100	1206	1203	1205	1220	1240
120	189,8	1121	1124	1144	1168
140	194,8	1042	1046	1069	1069
160	199,8	965,3	970,5	996,8	1026
180	204,5	892,5	898,3	926,8	958,0
200	209,2	823,8	830,0	860,0	892,5
220	213,7	184,8	765,9	796,8	829,9
240	218,1	192,7	706,0	737,3	770,7
260	222,4	199,8	650,5	681,6	714,9
280	226,6	206,4	176,0	629,8	662,7
300	230,7	212,6	186,7	581,8	613,9
320	234,8	218,4	196,0	243,3	354,4
340	238,8	223,9	204,3	161,9	307,8
360	242,6	229,1	211,9	129,6	263,5
380	246,5	234,2	218,8	139,3	227,3
400	250,2	239,0	225,3	157,2	202,7
420	253,9	243,7	231,3	173,3	187,3
440	257,6	248,2	237,1	187,1	186,5
460	261,2	252,6	242,5	199,0	194,2
480	264,7	256,9	247,7	209,5	201,1
500	268,2	261,0	252,7	219,0	208,5

Теплота испарения толуола при $233 \leq T \leq 493$:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 423,03 \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{T - 273} \right)^{0,3535}, \quad (5.19)$$

где $\Delta H_{\text{исп.}}$ – в кДж/кг, T и $T_{\text{кр}}$ – в К. Погрешность 0,2–0,8%.

Таблица 5.45. Теплота испарения толуола [5.1, 5.12]

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{кДж/кг}$
-80	449,84	60	393,50	200	298,08
-60	444,34	80	382,14	220	278,54
-40	438,34	100	370,78	240	255,37
-20	431,21	120	358,51	260	227,65
0	423,03	140	345,33	280	193,57
20	414,40	160	331,70	300	147,22
40	403,95	180	315,80	320	30,44

Таблица 5.46. Изобарная теплоемкость жидкого толуола при давлении 0,101 МПа

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,485	1,510	1,565	1,626	1,693
$t, ^\circ\text{C}$	40	40	80	100	110,6
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,753	1,814	1,880	1,946	1,970

Теплоемкость жидкого толуола при $0 \leq t \leq 100$ и $p = 0,101$ МПа:

$$C_p = 1,626(1 + 1,927 \cdot 10^{-3}t), \quad (5.20)$$

где C_p – в кДж/(кг·K), t – в $^\circ\text{C}$.

Таблица 5.47. Изобарная теплоемкость толуола при различных температурах и давлениях (по данным ЦИАМ-ТЦ «Нефтехим») [5.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K}), \text{ при } p, \text{ МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
20	1,693	1,693	1,693	1,692	1,692
40	1,752	1,752	1,752	1,751	1,750
60	1,814	1,814	1,814	1,813	1,812
80	1,879	1,879	1,878	1,878	1,877
100	1,946	1,946	1,946	1,945	1,945
120	1,506	2,016	2,016	2,015	2,015
140	1,574	2,089	2,089	2,088	2,089
160	1,639	2,167	2,166	2,166	2,169
180	1,708	2,250	2,249	2,250	2,255

Продолжение табл. 5.47

$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К}), \text{ при } p, \text{ МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
200	1,764	2,343	2,341	2,343	2,552
220	1,824	1,904	2,448	2,451	2,467
240	1,882	1,949	2,579	2,585	2,614
260	1,937	1,995	2,763	2,766	2,824
280	1,991	2,042	2,160	3,958	3,179
300	2,044	2,088	2,180	3,729	4,035
320	2,094	2,134	2,208	2,971	2,544
340	2,144	2,179	2,240	3,879	2,699
360	2,191	2,223	2,275	4,130	2,860
380	2,237	2,263	2,311	3,331	2,981
400	2,281	2,308	2,347	2,929	3,043
420	2,324	2,349	2,384	2,773	3,096
440	2,366	2,388	2,419	2,706	3,063
460	2,406	2,427	2,455	2,679	2,976
480	2,445	2,466	2,490	2,772	2,925
500	2,483	2,500	2,523	2,677	2,890

Совместимость с конструкционными материалами. Толуол является неагрессивным продуктом по отношению к большинству конструкционных материалов (сталь Ст3, стали хромистые X13, X17, X25, X28, X21H5T, X18H10M2T, X17H8M2T, OX23H28M3ДЗТ, медь М3, латунь Л63, алюминий АДОМ, АМГ6, свинец).

При комнатной температуре в контакте с толуолом перечисленные материалы обладают высокой коррозионной устойчивостью; по шкале коррозионной стойкости они могут быть отнесены к 1 группе совершенно стойких материалов (балл стойкости – 1) по ГОСТ 9.908-85. По мере повышения температуры толуола коррозионная стойкость материалов ухудшается.

Совместимость с полимерными материалами. По отношению к большинству известных полимерных материалов толуол чрезвычайно активен, взаимодействует как с полярными, так и неполярными полимерами. Вызывает сильное набухание полимера или растворение и вымывание пластификаторов.

Таблица 5.48. Показатель адиабаты толуола при различных температурах и давлениях (по данным ЦИАМ-ТЦ «Нефтехим») [5.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{ при } p, \text{ МПа}$		$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{ при } p, \text{ МПа}$		$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{ при } p, \text{ МПа}$	
	0,1 МПа	10 МПа		0,1 МПа	10 МПа		0,1 МПа	10 МПа
20	20040	203,0	200	1,041	39,81	360	1,038	3,287
40	17290	176,0	220	1,041	30,73	380	1,037	2,205
60	14810	151,6	240	1,040	23,12	400	1,037	1,555
80	12580	129,7	260	1,040	16,92	420	1,036	1,164
100	10580	110,0	280	1,039	12,04	440	1,036	1,009
120	1,042	92,35	300	1,039	8,358	460	1,036	0,9736
140	1,042	76,61	320	1,038	6,895	480	1,035	0,9447
160	1,042	62,67	340	1,038	4,874	500	1,035	0,9307
180	1,041	50,43						

Из полимерных материалов химической стойкостью в толуоле обладают фторопласты Ф-4, Ф-40, Ф-42, Ф-4М, Ф-3, Ф-30, паронит 4В-10 или ПК (современная марка); резины ИРП-1287, ИРП-2013, ИРП-1345.

Совместимость с маслами и смазками. Химической стойкостью к толуолу обладают смазки кремнийорганические (Ц-221) и приготовленные на фтороэфирах (В-282, В-284, СК), а также масла и жидкости на этих основах.

Перспективы применения. Толуол благодаря низкой температуре начала кристаллизации, широкому температурному диапазону жидкого состояния (от минус 95 до 110 °С), малой вязкости и повышенной плотности может быть использован для улучшения низкотемпературных свойств энергоемких горючих.

Токсические свойства. Толуол относится к веществам третьего класса опасности. Порог восприятия запаха 1,8 мг/м³. Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров C₇H₈ в воздухе рабочей зоны 50 мг/м³, в воздухе населенных мест 0,6 мг/м³, в воде 0,5 мг/дм³.

Пары толуола при высоких концентрациях действуют наркотически. Они влияют на нервную систему, оказывают раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки носа, горла, глаз. При работе с высокими концентрациями толуола необходимо применять фильтрующие противогазы марки А, или, в особых случаях, шланговые изолирующие противогазы с принудительной подачей воздуха. Необходимо строго соблюдать меры личной гигиены, применять ожиряющие и защитные кремы, мази, пасты. Спецодежда должна быть хлопчатобумажной с хлорвиниловым или силикатно-казеиновым покрытием. Работающие

Таблица 5.49. Энтальпия толуола при различных температурах и давлениях (по данным ЦИАМ–ТЦ «Нефтехим») [5.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$H, \text{кДж/кг, при } p, \text{МПа}$				
	0,1	1	2	6	10
20	–412,3	–411,6	–410,8	–407,5	–404,3
40	–378,8	–378,1	–377,3	–374,2	–371,0
60	–343,3	–342,7	–341,9	–338,9	–335,9
80	–306,0	–305,4	–304,7	–301,8	–298,9
100	–267,0	–266,4	–265,7	–263,1	–260,3
120	122,8	–225,7	–225,1	–222,6	–220,1
140	153,7	–183,3	–182,7	–180,6	–178,3
160	185,8	–139,2	–138,8	–137,0	–135,0
180	219,2	–93,5	–93,2	–91,9	–90,3
200	253,9	–46,1	–46,0	–45,3	–44,2
220	289,8	272,0	2,94	2,64	3,18
240	326,8	310,5	53,81	52,08	51,81
260	365,0	349,9	107,3	103,1	101,8
280	404,3	390,3	370,6	156,5	153,8
300	444,7	431,6	414,0	216,3	211,6
320	486,1	473,8	457,8	282,6	272,0
340	528,4	517,0	502,3	349,6	342,4
360	571,8	561,0	547,5	435,3	380,0
380	616,1	605,9	593,3	509,5	438,5
400	661,3	651,6	639,9	571,5	498,8
420	707,3	698,2	687,2	628,3	560,2
440	754,2	745,6	735,2	683,0	622,1
460	802,0	793,7	784,0	736,8	682,4
480	850,5	842,6	833,4	790,3	741,4
500	899,7	892,3	883,6	843,8	799,5

с толуолом должны находиться под постоянным медицинским наблюдением [5.2].

Небольшие проливы толуола (15–20 дм^3) ликвидируются путем обработки места пролива опилками, ветошью.

5.3. Изопропилбензол

Изопропилбензол (кумол) – $C_6H_5CH(CH_3)_2$ – ароматический углеводород бензольного ряда. При нормальных условиях – бесцветная со своеобразным нерезким запахом жидкость. Изопропилбензол (ИПБ) обладает достаточно высокой термоокислительной стабильностью: при $t = 150^\circ C$ и выдержке 4 часа образуется нерастворимых смол не более 2 мг/100 см^3 ИПБ, растворимых смол не более $1,2 \text{ мг/100 см}^3$.

Чистый ИПБ является диэлектриком. При наличии в нем примесей он приобретает свойства электропроводника.

Изопропилбензол смешивается со спиртами, эфирами, бензолом, ограниченно растворяется в воде (менее 0,01% при $20^\circ C$).

Данные по физическим и теплотехническим свойствам изопропилбензола приведены в табл. 5.50–5.61.

Т а б л и ц а 5.50. Максимальная растворимость H_2O в ИПБ при $p = 0,101 \text{ МПа}$ [5.2]

$t, ^\circ C$	0	20	40	50
$g_{H_2O}, \% (\text{мас.})$	0,0156	0,0303	0,055	0,071

Т а б л и ц а 5.51. Физические свойства изопропилбензола [5.2]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	120,196	$\mu_{20}, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,788
$g_c, \% (\text{мас.})$	89,94	$\nu_{20}, \text{ мм}^2/\text{с}$	0,914
$g_H, \% (\text{мас.})$	10,06	$D_{20}, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	6,15
$\rho_{20}, \text{ кг/м}^3$	861,8	$\lambda_{20}, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,125
$\beta_{ад}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	6,413	$\sigma_{20}, 10^{-3} \text{ Н/м}$	28,2
$\beta_{из}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	6,54	$a_{20}, \text{ м/с}$	1270
$t_{пл}, ^\circ C$	–96,035	$n_{D,20}$	1,49146
$t_{кип}, ^\circ C$	152,392	ε_{20}	2,384
$p_{нп}, \text{ Па}$	445 ($20^\circ C$)	$R_{D,20}, \text{ см}^3/\text{с}$	0,3360
	95192 ($150^\circ C$)	$\mu, \text{ Д}$	0,43
$T_{кр}, \text{ К}(^\circ C)$	635,85(362,85)	$\sigma, \text{ \AA}$	7,017
$p_{кр}, \text{ МПа}$	3,14	$\varepsilon/k, \text{ К}$	334
$\rho_{кр}, \text{ кг/м}^3$	280,0	ω	0,2862
$Z_{кр}$	0,262		

Таблица 5.52. Теплотехнические свойства изопропилбензола [5.2]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
Q_B , кДж/кг	42654	$C_{стех.}$, % (об.)	1,715
Q_H , кДж/кг	41596	U_H^* , см/с	39–40
Q_V , кДж/дм ³	35847	C_H , % (об.)	0,975
H_{TP} , кДж/кг	2390	C_B , % (об.)	6,22
$\Delta H_{пл}$, кДж/кг	59,25	α_H	1,722
$\Delta H_{исп. 20}$, кДж/кг	374,1	α_B	0,263
C_{p20} , кДж/(кг·К)	1,765	t_H , °C	32,8
R_0 , Дж/(кг·К)	69,17	t_B , °C	69,5
L_0 , кг возд./кг гор.	13,81	N, моль O ₂ /моль гор.	12
L_m , моль возд./моль гор.	57,31	ЛЧ	9
L_v , м ³ возд./м ³ гор.	9877	ОЧ	105,9
$t_{всп}$, °C	38	ПДК, мг/м ³	50
$t_{св}$, °C	424	Кл. опасности	4
t_j , °C	2195		

Таблица 5.53. Давление насыщенных паров ИПБ [5.1,5.2]

t , °C	$p_{н.п.}$, Па	t , °C	$p_{н.п.}$, 10 ⁵ Па	t , °C	$p_{н.п.}$, 10 ⁵ Па
–20	19,198	70	6350,12	160	1,229
–10	47,462	80	9671,18	170	1,565
0	107,59	90	14318,8	180	1,970
10	226,65	100	20667,6	190	2,450
20	445,29	110	29150,8	200	3,015
30	829,26	120	40260,8	210	3,674
40	1466,54	130	53887,4	220	4,434
50	2482,99	140	72641,8	230	5,307
60	4040,99	150	95191,9		

Давление насыщенных паров ИПБ при $50 \leq t \leq 230$:

$$\lg p_{н.п.} = 9,05325 - 1453,244/(206,619 + t), \quad (5.21)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па, t – в °C. Погрешность не более 1 %.

Таблица 5.54. Плотность ИПБ при давлении 0,101 МПа [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
-50	920,0	10	870,2	40	845,0	80	811,5
-40	912,0	20	861,8	50	836,6	90	803,1
-20	896,0	25	857,5	60	828,3	100	796,0
0	878,6	30	853,4	70	819,9	150	753,9

Плотность жидкого ИПБ при $-50 \leq t \leq 150$ и $p = 0,10$ МПа:

$$\rho = 878,6 - 0,826t, \quad (5.22)$$

где ρ – в кг/м^3 , t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 0,1%.

Таблица 5.55. Коэффициент адиабатической сжимаемости ИПБ [5.1]

$t, ^\circ\text{C}$	-40	0	20	40	80	100	152,39
$\beta_{\text{ад.}}, 10^{-10} \text{Па}^{-1}$	4,564	5,725	6,413	7,337	9,730	11,08	16,71

Таблица 5.56. Динамическая и кинематическая вязкость жидкого ИПБ [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40
$\mu, 10^{-3} \text{Па}\cdot\text{с}$	3,08	2,32	1,47	1,05	0,79	0,62
$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$	3,35	2,54	1,64	1,19	0,91	0,73

Таблица 5.57. Теплопроводность ИПБ [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,136	0,134	0,131	0,128	0,125
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	110,6
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,122	0,119	0,116	0,113	0,104

Теплопроводность жидкого ИПБ при $-50 \leq t \leq 110$ $^\circ\text{C}$ и давлении $p = 0,10$ МПа:

$$\lambda = 0,128 - 0,12685(1/\rho - 1,138 \cdot 10^{-3}), \quad (5.23)$$

где λ – в $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, ρ – в кг/м^3 . Погрешность не более 0,01%.

Поверхностное натяжение ИПБ при $227 \leq T \leq 423$:

$$\sigma = 30,19 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}} - 273} \right)^{1,305}, \quad (5.24)$$

где σ – в Н/м , T – в К , $T_{\text{кр}} = 635,85$ К . Погрешность не более 0,6%.

Таблица 5.58. Поверхностное натяжение ИПБ [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	35,5	34,5	32,4	30,3	28,20
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	152,39
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	26,09	24,07	21,9	19,8	14,4

Таблица 5.59. Скорость звука в жидком ИПБ при давлении 0,101 МПа [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$a, \text{ м/с}$	1550	1480	1410	1345	1270
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	150
$a, \text{ м/с}$	1205	1132	1065	995	892

Скорость звука в жидком ИПБ при $-40 \leq t \leq 150 ^\circ\text{C}$ и давлении $p = 0,101 \text{ МПа}$:

$$a = (12,7629 \cdot 10^{-3} \rho)^3, \quad (5.25)$$

где a – в м/с, ρ – в кг/м^3 . Погрешность не более 1,5%.

Таблица 5.60. Теплота испарения ИПБ [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{ кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{ кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{ кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{ кДж/кг}$
-90	407,8	30	370,2	150	316,6	260	243,8
-80	407,5	40	366,4	160	311,4	270	234,4
-70	404,4	50	362,2	170	306,2	280	224,3
-60	401,2	60	358,0	180	300,6	290	212,8
-50	398,1	70	353,9	190	295,0	300	200,6
-40	395,0	80	349,7	200	289,1	310	178,7
-30	391,8	90	345,2	210	282,8	320	171,7
-20	388,3	100	340,6	220	276,2	330	154,3
-10	384,9	110	336,1	230	268,9	340	133,0
0	381,4	120	331,2	240	260,9	350	105,2
10	377,9	130	326,4	250	252,9	360	55,7
20	374,1	140	321,5				

Теплота испарения ИПБ при $183 \leq T \leq 573$:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 382,066 \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}} - 273} \right)^{0,364}, \quad (5.26)$$

где $\Delta H_{\text{исп.}}$ – в кДж/кг, $T_{\text{кр}}$ и T – в К. Погрешность не более 1,4%.

Таблица 5.61. Изобарная теплоемкость жидкого ИПБ
при давлении 0,101 МПа

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,532	1,560	1,624	1,695	1,765
$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100	152,4
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,839	1,913	1,988	2,063	2,26

Изобарная теплоемкость жидкого ИПБ при $-50 \leq t \leq 150$ и давлении $p = 0,101$ МПа:

$$C_p = 1,395 + 0,368 \cdot 10^{-2}t, \quad (5.27)$$

где C_p – в кДж/(кг·К), t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 0,15%.

Получение. Технический ИПБ выпускается по ГОСТ 20491-75. Гарантийный срок хранения – один год со дня изготовления.

Перспективы применения. ИПБ используется в основном как высокооктановая добавка к авиационным бензинам, как растворитель лаков и красок и как исходное сырье для получения фенола и ацетона. ИПБ обладает низкой температурой плавления (-96°C), высокой температурой кипения (152°C) и повышенной плотностью ($861,8 \text{ кг}/\text{м}^3$), что делает его привлекательным компонентом ракетных горючих.

Токсические свойства. Изопропилбензол относится к четвертому классу опасности. ПДК паров ИПБ в воздухе рабочей зоны $50 \text{ мг}/\text{м}^3$, в воздухе населенных мест $0,014 \text{ мг}/\text{м}^3$, в водоемах $0,1 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

При попадании ИПБ на кожу его следует смыть струей воды, а затем кожу смазать защитным кремом.

Индивидуальные средства защиты: спецодежда согласно действующим типовым отраслевым нормам, фильтрующий противогаз марки А. Меры защиты и оказания первой помощи такие же, как при работе с бензолом и толуолом.

5.4. Изобутилбензол

Изобутилбензол (2-метил-1-фенилпропан) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ при нормальных условиях бесцветная жидкость, смешивается с этанолом и эфиром в любых соотношениях, практически не растворяется в воде. Чистый изобутилбензол (ИББ) является диэлектриком, при наличии примесей – теряет указанное свойство.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам ИББ приведены в табл. 5.62–5.72.

Давление насыщенных паров ИББ при $60 \leq t \leq 250$:

$$\lg p_{\text{н.п.}} = 9,05516 - \frac{1526,384}{204,171 + t}, \quad (5.28)$$

где $p_{\text{н.п.}}$ – в Па, t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 0,15%.

Т а б л и ц а 5.62. Физические свойства ИББ [5.2]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	134,223	$\alpha_{кр}$	0,848
g_c , %(мас.)	89,48	μ_{20} , 10^{-3} Па·с	0,985
g_H , %(мас.)	10,52	ν_{20} , мм ² /с	1,154
ρ_{20} , кг/м ³	853,21	λ_{20} , Вт/(м·К)	0,123
$\beta_{ад.}$, 10^{-10} Па ⁻¹	6,290	D_{20} , 10^{-6} м ² /с	5,73
$t_{н.кр.}$, °С	-51,48	σ_{20} , 10^{-3} Н/м	28,0
$t_{кип}$, °С	172,759	a_{20} , м/с	1365
$p_{н.п.}$, Па	176,25 (20 °С) 55378 (150 °С)	$n_{D,20}$	1,48646
$T_{кр}$, К (°С)	650 (377)	ε_{20}	2,391
$p_{кр}$, МПа	3,043	$R_{D,20}$, см ³ /г	0,33675
$\rho_{кр}$, кг/м ³	261,0	μ , Д	0,37
$Z_{кр}$	0,260	χ , м ³ /кг	-0,9538
		ω	0,3437

Т а б л и ц а 5.63. Теплотехнические свойства ИББ [5.2]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
Q_B , кДж/кг	42903	t_j , °С	2160
Q_H , кДж/кг	41797	$C_{стех.}$, % (об.)	1,535
$Q_{V, 20}$, кДж/дм ³	35661	U_H^* , см/с	39-40
$H_{тп}$, кДж/кг	2811	$Q_{воспл.}$, 10^{-3} Дж	0,25
$\Delta H_{исп., 20}$, кДж/кг	360,5	C_H , % (об.)	0,871
C_{p20} , кДж/(кг·К)	1,765	C_B , % (об.)	5,80
R_0 , Дж/(кг·К)	61,94	α_H	1,775
L_0 , кг возд./кг гор.	13,87	α_B	0,253
L_m , моль возд./моль гор.	58,20	N , моль O ₂ /моль гор.	13,5
L_v , м ³ возд./м ³ гор.	9180	ПДК, мг/м ³	50
$t_{всп.}$, °С	50	Кл. опасности	3

Таблица 5.64. Давление насыщенных паров ИББ [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{н.п.}}, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{н.п.}}, \text{Па}$
20	176,25	116,8	19942
40	636,55	128,1	28974
60	1892,9	141,3	43345
80	4820,9	150,0	55378
86,6	6414,4	165,2	83740
95,0	8989,7	171,9	99229
100,0	10888,8	173,8	103972
106,4	13837,9	250	494686

Таблица 5.65. Плотность жидкого ИББ при $p = 0,101 \text{ МПа}$ [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40
$\rho, \text{кг/м}^3$	911	903	886	870	853	836
$t, ^\circ\text{C}$	60	80	100	150	172,7	-
$\rho, \text{кг/м}^3$	819	802	786	744	724	-

Плотность жидкого ИББ при $-50 \leq t \leq 170$:

$$\rho = 870 - 0,832t, \quad (5.29)$$

где ρ – кг/м^3 , t – $^\circ\text{C}$. Погрешность не более 0,3%.

Таблица 5.66. Коэффициент адиабатической сжимаемости ИББ при давлении 0,101 МПа

$t, ^\circ\text{C}$	-40	0	20	40
$\beta_{\text{ад}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	4,493	5,621	6,290	7,077
$t, ^\circ\text{C}$	80	100	172,7	-
$\beta_{\text{ад}}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	9,158	10,61	19,58	-

Таблица 5.67. Теплопроводность жидкого ИББ при $p = 0,101 \text{ МПа}$ [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40
$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	0,135	0,133	0,130	0,127	0,123	0,120
$t, ^\circ\text{C}$	60	80	100	150	172,7	-
$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	0,117	0,114	0,111	0,103	0,099	-

Теплопроводность ИББ при $-50 \leq t \leq 150^\circ\text{C}$ и $p = 0,101$ МПа:

$$\lambda = 0,1218 - 126,051 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{840} \right), \quad (5.30)$$

где λ – в Вт/(м·К), ρ – в кг/м³. Погрешность не более 0,9%.

Таблица 5.68. Коэффициент диффузии паров ИББ в воздух при давлении 0,101 МПа [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	150	172,7
$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	5,12	5,73	6,36	7,03	7,70	8,40	10,26	11,15

Коэффициент диффузии ИББ при $273 \leq T \leq 423$ и $p = 0,101$ МПа:

$$D = 5,12 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T}{273,15} \right)^{1,588}, \quad (5.31)$$

где D – в м²/с, T – в К. Погрешность не более 0,04%.

Таблица 5.69. Поверхностное натяжение ИББ

$t, ^\circ\text{C}$	–50	–40	–20	0	20	40
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	35,3	34,3	32,2	30,0	28,0	26,0
$t, ^\circ\text{C}$	60	80	100	150	172,7	–
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	24,1	22,2	19,7	15,5	13,4	–

Поверхностное натяжение ИББ при $273 \leq T \leq 423$:

$$\sigma = 30,0 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}} - 273,15} \right)^{1,3058}, \quad (5.32)$$

где σ – Н/м, T – в К, $T_{\text{кр}} = 650$ К. Погрешность не более 0,3 %.

Таблица 5.70. Скорость звука в жидком ИББ при давлении 0,101 МПа [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	–40	–20	0	20	40
$a, \text{ м/с}$	1570	1500	1430	1365	1300
$t, ^\circ\text{C}$	60	80	100	150	172,7
$a, \text{ м/с}$	1230	1160	1095	919	840

Скорость звука в жидком ИББ при $-40 \leq t \leq 150^\circ\text{C}$ и давлении $p = 0,101$ МПа:

$$a = 4,0714\rho - 2107,014, \quad (5.33)$$

где a – м/с, ρ – кг/м³. Погрешность не более 0,3%.

Таблица 5.71. Теплота испарения ИББ¹⁾

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}},$ кДж/кг	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}},$ кДж/кг	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}},$ кДж/кг
-40	383,1	100	326,6	280	216,8
-20	375,8	150	302,2	300	198,1
0	368,3	172,7	290,0	320	176,1
20	360,5	200	274,2	340	148,7
40	352,5	220	261,7	360	109,6
60	344,2	240	248,1	370	77,2
80	335,6	260	233,3	376,85	0,0

¹⁾ При $t > 174,2^\circ\text{C}$ $\Delta H_{\text{исп.}}$ рассчитана по уравнению (5.34)

Теплота испарения ИББ при $200 \leq T \leq T_{\text{кр}}$:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 368,3 \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}} - 273,15} \right)^{0,39}, \quad (5.34)$$

где $\Delta H_{\text{исп.}}$ – в кДж/кг, T – в К; $T_{\text{кр}} = 650$ К.

Таблица 5.72. Изобарная теплоемкость ИББ
в идеально-газовом состоянии [5.2]

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-40	-20	0	20	40
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	1,532	1,560	1,624	1,695	1,765	1,839
$t, ^\circ\text{C}$	60	80	100	150	172,7	–
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	1,913	1,988	2,063	2,250	2,330	–

Перспективы применения. ИББ может использоваться для тех же целей, что и ИПБ, но с меньшей эффективностью.

Токсические свойства. ИББ относится к веществам третьего класса опасности. Предельно допустимая концентрация паров ИББ в воздухе рабочей зоны $50 \text{ мг}/\text{м}^3$. При контакте с кожей рук вызывает сухость, зуд, красноту, дерматит. Пары ИББ действуют наркотически. Признаки интоксикации ИББ: сонливость, головокружение, тошнота, бледность кожи и слизистых оболочек. Меры защиты: фильтрующий противогаз, маски, шлем, спецодежда из хлопчатобумажной ткани, пропитанная непроницаемым для растворителей покрытием, резиновые перчатки. Небольшие проливы ИББ ликвидируют путем обработки места пролива опилками, ветошью. Твердые отходы сжигают, а место пролива обрабатывают водой.

5.5. Циклин

Циклин – синтетический углеводород циклопропанового ряда, состоит из смеси двух изомеров: цис- и транс-1-метил-1,2-дициклопропилциклопропана. Бесцветная прозрачная жидкость со специфическим запахом. Хорошо растворяется в органических растворителях (бензине, керосине, спиртах, ацетоне) и практически не растворяется в воде (0,002%).

Растворимость воздуха в циклине:

$t, ^\circ\text{C}$	-20	0	20	50
$10^{-5} \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$	0,173	0,177	0,182	0,190

Циклин термостабилен, не окисляется кислородом воздуха при температуре 100°C в течение 10 часов. При нагреве до 370°C в течение 25 мин или 310°C в течение 1 часа циклин не претерпевает изменений. Наблюдается изомеризация без образования газообразных продуктов разложения при температуре $300\text{--}370^\circ\text{C}$ и продолжительности термостатирования 1 час и при температуре $450\text{--}520^\circ\text{C}$ в течение 1с. Разложение циклина с коксообразованием наблюдается при $t > 460^\circ\text{C}$ и продолжительность нагрева более 3 мин. В условиях эксплуатации нагрев циклина допускается не выше 400°C .

Циклин не чувствителен к детонации, тепловым импульсам и механическим ударам. В условиях хранения циклин стабилен во всем интервале эксплуатационных температур при контакте (без доступа воздуха) с нержавеющей, углеродистой и оцинкованной сталями, чугуном, алюминием и его сплавами в течение гарантийного срока хранения.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам циклина приведены в табл. 5.73. Более подробно свойства циклина изложены в работах ЦИАМ.

Таблица 5.73. Физические и теплотехнические свойства циклина [5.2]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	136,24	$H_{\text{тп}}, \text{кДж/кг}$	2906
$g_{\text{с}}, \text{\% (мас.)}$	88,16	$t_{\text{ж}}, ^\circ\text{C}$	2020
$g_{\text{н}}, \text{\% (мас.)}$	11,84	$L_{\text{о}}, \text{кг возд./кг гор.}$	14,17
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	851,2	$L_{\text{м}}, \text{моль возд./моль гор.}$	66,64
$Q_{\text{н}}, \text{кДж/кг}$	44087	$L_{\text{в}}, \text{м}^3 \text{ возд./м}^3 \text{ гор.}$	9330
$Q_{\text{в}}, \text{кДж/дм}^3$	37518	$C_{\text{стех}}, \text{\% (об.)}$	1,478
$\Delta H_{1298,15}^\circ, \text{кДж/кг}$	950,4		

Совместимость с материалами. Продукт отличается малой коррозионной активностью по отношению к большинству обычно применяемых конструкционных материалов и сплавов. Алюминий и его сплавы, нержавеющая и углеродистая сталь, медь и ее сплавы, титан и припой, оцинкованные стали стойки в циклине.

Для применения в контакте с циклином рекомендуются смазки СК-2-06 и ЦИАТИМ-205 и герметики УГ-1к, УГ-1, УГ-5М. В качестве прокладочно-уплотнительных материалов для средств хранения рекомендуются фторопласт-4 и фторопласт-3.

Получение, хранение, транспортирование. Разработана технология получения циклина. Циклин транспортируется в железнодорожных цистернах типа ЖГЦ-60 или ЖГЦ-73, автоцистернах типа АЦГ-5-375, бочках из нержавеющей стали, рассчитанных на давление $0,588 \cdot 10^5$ Па и др.

Хранят циклин в герметично закрытых стальных резервуарах. Емкости должны иметь приспособления для герметичного налива и слива. Гарантийный срок хранения 5 лет со дня изготовления.

Пожароопасные свойства. Циклин относится к легковоспламеняющимся жидкостям. Температура самовоспламенения 323°C .

Токсические свойства. По токсическим свойствам циклин относится к третьему классу опасности. При ингаляционном пути поступления возможны острые отравления. Длительное воздействие циклина на кожу приводит к развитию сухого дерматита.

Предельно допустимая концентрация паров циклина в воздухе рабочей зоны 50 мг/м^3 , в воде водоемов $0,02 \text{ мг/дм}^3$. Хроническая интоксикация проявляется симптомами: раздражением слизистых оболочек дыхательных путей, нарушением функций центральной нервной системы, появлением одышки, изменением состава крови, снижением массы тела.

При выполнении всех технологических операций с циклином должны соблюдаться правила по технике безопасности, принятые при работе с химическими и огнеопасными продуктами. При работе с циклином обслуживающий персонал должен быть обеспечен средствами защиты кожных покровов, органов дыхания и глаз: спецодеждой из хлопчатобумажной ткани (из маслобензостойкого материала), перчатками из фторополимеров и защитными очками или щитками. В аварийных ситуациях применять фильтрующие противогазы марки А или ПРВ.

При попадании циклина на слизистые оболочки глаз необходимо промыть их 2%-ным раствором питьевой соды или 2%-ным раствором борной кислоты или обильной струей воды; при попадании на кожу его необходимо тщательно смыть водой с мылом или содовым раствором.

5.6. Пенталан

Пенталан (ПНТ) – $C_{10}H_{12}$ – синтетический продукт, относится к классу алициклических углеводородов. При температуре 20°C – подвижная бесцветная или светло-желтого цвета прозрачная жидкость со специфическим запахом. ПНТ обладает высокой летучестью, термически стабилен до температуры 250°C . ПНТ хорошо растворяется в спиртах, ацетоне, гексане, бензоле, растворяется в воде до 0,005%.

ПНТ совместим со всеми конструкционными и резинотехническими материалами, применяемыми в топливных системах авиационных и ракетных изделий.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам ПНТ приведены в табл. 5.74. Более подробно свойства пенталана изложены в работах ЦИАМ.

Таблица 5.74. Физические и теплотехнические свойства пенталана [5.20]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	132,207	ρ_{20} , кг/м ³	1035
g_c , %(мас.)	90,85	μ_{20} , 10^{-3} Па·с	3,49
g_H , %(мас.)	9,15	Q_H , кДж/кг	42077
$t_{пл}$, $^\circ\text{C}$	$-35 \div -36$	Q_V , кДж/дм ³	43550
$t_{кип}$, $^\circ\text{C}$	178		

Получение, хранение. Разработана технология промышленного получения ПНТ и имеется установка для его промышленного производства.

ПНТ следует хранить в сухих помещениях вдали от нагревательных приборов, он должен быть защищен от влаги и прямых солнечных лучей. При выполнении технологических операций с ПНТ следует руководствоваться основными правилами работы с химическими веществами.

Гарантийный срок хранения – один год со дня изготовления.

Перспективы применения. ПНТ как горючее или как компонент смесового горючего обладает определенными преимуществами перед многими углеводородными горючими. Он имеет высокие плотность (1035 кг/м^3) и объемную теплоту сгорания (43550 кДж/дм^3), малую вязкость ($3,49 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$), достаточно низкую температуру начала кристаллизации (-35°C) и высокую температуру кипения (178°C).

ПНТ, несмотря на его относительно высокую токсичность, может рассматриваться в качестве перспективного горючего для ракетных топлив.

Пожароопасные свойства. Находится на уровне ароматических углеводородов (толуола, изопропилбензола и других жидких углеводородов).

Токсические свойства. По токсическим свойствам ПНТ относится к веществам третьего класса опасности; ПДК в воздухе рабочей зоны 1 мг/м³. Пороговая концентрация паров ПНТ по органолептическому показателю вредности при температуре 60 °С установлена на уровне 0,033 мг/дм³, по влиянию на санитарный режим водоемов 0,05 мг/дм³. В качестве ПДК для воды водоемов санитарно-бытового водопользования рекомендуется 0,03 мг/дм³ по органолептическому методу.

5.7. Децилин

Децилин представляет собой смесь изомеров тетрагидродициклопентадиена. Брутто-формула – C₁₀H₁₆. Горючее содержит антиокислительную присадку ионол. Децилин – бесцветная или слабоокрашенная в желтый цвет жидкость с характерным запахом [5.21].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам децилина приведены в табл. 5.75–5.77. Более подробно свойства децилина изложены в работах ЦИАМ.

Таблица 5.75. Максимальная растворимость воды в децилине при давлении 0,101 МПа

<i>t</i> , °С	g _{H₂O} , г/т	<i>t</i> , °С	g _{H₂O} , г/т	<i>t</i> , °С	g _{H₂O} , г/т	<i>t</i> , °С	g _{H₂O} , г/т
–60	1,53	–10	17,30	15	49,06	40	127,7
–50	2,60	–5	21,42	20	60,00	45	153,1
–40	4,31	0	26,47	25	72,78	50	183,5
–30	6,99	5	32,63	30	88,14	60	260,2
–20	11,77	10	40,12	35	106,20		

Таблица 5.76. Растворимость воздуха, азота и кислорода в децилине. Коэффициент Генри, 10^{–5} кг/(м³·Па)

<i>t</i> , °С	Воздух	N ₂	O ₂	<i>t</i> , °С	Воздух	N ₂	O ₂
–30	0,118	0,0918	0,223	40	0,126	0,107	0,213
–20	0,119	0,0938	0,221	50	0,128	0,109	0,212
–10	0,120	0,0959	0,220	60	0,130	0,111	0,205
0	0,121	0,0979	0,218	70	0,131	0,114	0,201
10	0,123	0,0999	0,216	90	–	0,123	–
20	0,124	0,102	0,215	120	–	0,132	–
30	0,125	0,104	0,214	150	–	0,137	–

Таблица 5.77. Физические и теплотехнические свойства децилина [5.21]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	136,1	Q_H , кДж/кг	42415
g_c , %(мас.)	87,9	Q_V , кДж/дм ³	39750
g_H , %(мас.)	12,1	H_{TP} , кДж/кг	2790
ρ_{20} , кг/м ³	941	t_j , °C	2163
$t_{н\text{ кр.}}$, °C	-55 ÷ -60	L_o , кг возд./кг гор.	14,22
ν_{20} , мм ² /с	3,84		

Совместимость с материалами. Децилин совместим с конструкционными и резинотехническими материалами, применяемыми в теплонапряженных авиационных и ракетных двигателях.

При температуре 950–1150 °C агрессивность продуктов сгорания децилина находится на уровне агрессивности продуктов сгорания горючего Т-6.

Токсические свойства. Децилин относится к третьему классу опасности. ПДК в воздухе рабочей зоны 5 мг/м³. Децилин раздражает слизистые оболочки и кожные покровы.

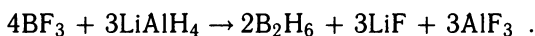
Глава 6

БОРСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОНЕНТЫ ЭНЕРГОЕМКИХ ГОРЮЧИХ

Гидриды бора (B_2H_6 , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$) являются высокореакционно-способными соединениями. Они легко окисляются, при их окислении выделяется значительно больше энергии, чем при окислении соответствующего количества углеводородов. При сгорании гидриды бора дают повышенный удельный импульс. Теплота сгорания составляет около 70000 кДж/кг [6.1–6.6].

Сводные данные по физическим и теплотехническим свойствам гидридов бора B_2H_6 , B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$ приведены в табл. 6.1.

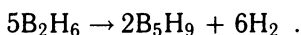
Получение, хранение и транспортирование. Диборан B_2H_6 получают по реакции трехфтористого бора и алюмогидрида лития в эфирном растворе при комнатной температуре:



Известны также и другие способы получения диборана: восстановлением соединений бора водородом, восстановлением галогенидов бора простыми и комплексными гидридами, электролизом боргидридов металлов [6.3].

Диборан может храниться и транспортироваться в стандартных стальных баллонах с латунными вентилями. Хранить баллоны с дибораном рекомендуется при температуре не выше 17,8 °С. В этих условиях повышение давления составляет $0,436 \cdot 10^5$ Па в месяц. Проверка давления в баллонах производится каждые полгода [6.3].

Пентаборан B_5H_9 получают путем термического разложения диборана при температуре 225–290 °С в статических или динамических условиях [6.3]:



Лучшие результаты достигаются при циркуляции диборана через нагреваемую реакционную зону.

Декаборан $B_{10}H_{14}$ получают посредством пиролиза диборана при 120–240 °С и других бороводородов. Получение $B_{10}H_{14}$ в больших количествах ведут в циркуляционных системах при атмосферном или повышенном давлении с быстрым охлаждением продуктов реакции

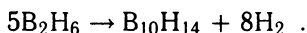


Таблица 6.1. Физические и теплотехнические свойства гидридов бора [6.1–6.6, 6.15–6.25]

Показатель	B_2H_6	B_5H_9	$B_{10}H_{14}$
M	27,67	63,13	122,22
$g_{Me}, \%$	78,14	85,63	88,45
$g_H, \%(мас.)$	21,86	14,37	11,55
$t_{пл}, ^\circ C$	–165,5	–46,74	99,7
$t_{кип}, ^\circ C$	–92,53	60	213
$\rho, кг/м^3$	447 (–112 °C) ж 557 (–183 °C) тв	650 (0 °C) ж 630 (–46 °C) тв	780 (100 °C) ж 940 (20 °C) тв
$p_{н.п.}, Па$	$2,73 \cdot 10^6$ (0 °C)	8798 (0 °C)	2666 (100 °C)
$\mu, 10^{-3} Па \cdot с$	0,18 (–109 °C)	0,32(25 °C)	1,69 (100 °C)
$\sigma, 10^{-3} Н/м$	10,9 (–69,4 °C)	21,2 (21,2 °C)	27,38 (100 °C)
$a_{100}, м/с$	–	–	1193
$\beta_{(-45 \div 10)}, 10^{-3} град^{-1}$	–	1,25	–
$\alpha, 10^{-3} K^{-1}$	–	–	0,9634 (20 °C)
$t_{кр}, ^\circ C$	16,7	274	403
$p_{кр}, МПа$	3,99	3,967	3,035
$\rho_{кр}, кг/м^3$	166	285	265
$Z_{кр}$	–	–	0,249
$\lambda_{20}, Вт/(м \cdot K)$	–	0,12	0,13
$\Delta H_{пл}, кДж/кг$	160,4	149,2	267,7
$\Delta H_{исп.}, кДж/кг$	579,5	510,7	397,4
$Q_{сгор.}, кДж/кг$	72560	69294	65422
$\Delta H_{f298,15}^\circ, кДж/кг$	295,1 ж 1482,9 г	678,8 ж 1160,7 г	–236,4 тв –58,2 ж 387,1 г
$C_{p298,15 K}, кДж/(кг \cdot K)$	2,01	2,38 ж 1,48 г	1,78 тв 1,46 г
$H_{298,15 K}, кДж/кг$	428,50	470,69 ж 239,18 г	231,67 тв 201,86 г
$S_{298,15 K}, кДж/(кг \cdot K)$	8,36	2,91 ж 4,35 г	1,44 тв 2,89 г

Перспективы применения. Гидриды бора, благодаря высокой тепловорной способности, представляют большой интерес как перспективные высокоэффективные горючие. Разработан [6.9–6.13] ряд твердых ракетных топлив, содержащих B_2H_6 и B_5H_9 . Однако высокая токсичность ограничивает их практическое применение. Кроме того, следует учитывать потери энергии при конденсации таких продуктов окисления, как B_2O_3 [6.14]. Были проведены только стендовые испытания экспериментальных ЖРД на ди- и пентаборанах.

Пожаро- и взрывоопасные свойства. В воздухе или в атмосфере кислорода все гидриды бора энергично горят. Самовоспламенение гидридов бора зависит от влажности воздуха, содержания примесей, скорости смешения паров гидрида с воздухом.

Среди гидридов бора наиболее опасным является диборан. B_2H_6 , содержащий следы высших гидридов бора, или при взаимодействии с влагой взрывается с воспламенением на воздухе уже при комнатной температуре. В обычном лабораторном воздухе даже малые количества неочищенного B_2H_6 загораются с сильным взрывом. Он горит также в N_2 и CO_2 и реагирует с CCl_4 . Все работы должны проводиться в атмосфере инертного газа. Чистый B_2H_6 не воспламеняется в сухом воздухе и в O_2 до температур 125–150 °C [6.4].

Пределы воспламенения B_2H_6 в сухом воздухе, не содержащем CO_2 , варьируются от 0,9 до 93%. Смеси B_2H_6 с 75–98% воздуха при поджигании электрической искрой взрываются. B_2H_6 воспламеняется в воздухе при температуре 40–50 °C, но в присутствии примесей (B_5H_9 , B_2H_5Cl и др.) воспламенение диборан-воздушных смесей может произойти и при комнатной температуре [6.3].

Чистый B_5H_9 не воспламеняется в сухом воздухе при 10–20 °C, но в присутствии примесей и во влажном воздухе пары B_5H_9 легко загораются. Реакция окисления B_5H_9 может происходить в форме взрыва.

Чистый $B_{10}H_{14}$ не воспламеняется при комнатной температуре, и с ним можно безопасно работать на воздухе. При температуре 100 °C и длительном хранении на воздухе пары $B_{10}H_{14}$ могут самопроизвольно взрываться.

Для тушения воспламенившихся гидридов бора следует использовать сухой песок и бикарбонат натрия.

Токсические свойства. Гидриды бора – очень токсичные вещества. Вдыхание небольших количеств B_2H_6 , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$ может вызвать головную боль, тошноту, отек легких, удушье, слабость, судороги, психическую депрессию. Они специфически действуют на нервную систему, поражают почки и печень. B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$ способны проникать через неповрежденную кожу, вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

Предельно допустимая концентрация B_2H_6 , B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$ в воздухе рабочей зоны составляет, соответственно, 0,1, 0,1 и 0,3 мг/м³, в воде водоемов 0,1, 0,01 и 0,5 мг/л [6.7, 6.8].

Для защиты от гидридов бора применяют специальные фильтрующие противогазы с гопкалитом, силикагелем, алюмогелем, натронной известью, а также изолирующие шланговые противогазы. Активированный уголь плохо адсорбирует пары бороводородов. Для защиты от проникновения гидридов бора в организм через кожу рук следует надевать резиновые перчатки.

6.1. Диборан

Диборан (B_2H_6) – бесцветный газ с неприятным запахом, напоминающим запах сероуглерода. При комнатной температуре медленно разлагается с образованием высших гидридов бора и водорода. Выделяющийся водород тормозит дальнейшее разложение B_2H_6 . Поэтому в присутствии водорода разложение B_2H_6 происходит очень медленно. При температуре выше $300^\circ C$ B_2H_6 быстро разлагается на бор и водород. В отсутствие влаги и воздуха при комнатной температуре разложение составляет 10–20% в год.

Диборан является чрезвычайно реакционноспособным соединением. Бурно и самопроизвольно реагирует со свободным хлором с образованием хлористого водорода и треххлористого бора. Быстро гидролизует в воде в течение нескольких секунд с выделением водорода и образованием борной кислоты. Взаимодействует с водными растворами щелочей, спиртами, щелочными металлами, непредельными соединениями [6.3–6.6, 6.21].

Физические и теплотехнические свойства диборана приведены в табл. 6.2–6.20 и на рис. 6.1–6.6.

Таблица 6.2. Давление насыщенных паров B_2H_6 [6.15, 6.16, 6.23]

T, K	117	130	150	170	190
$p_{н.п.}, Pa$	160	1692,9	12423,6	53986,5	$1,64 \cdot 10^5$
T, K	210	230	250	273,15	289,86
$p_{н.п.}, Pa$	$4,0 \cdot 10^5$	$8,23 \cdot 10^5$	$15,05 \cdot 10^5$	$26,0 \cdot 10^5$	$39,92 \cdot 10^5$

Давление насыщенных паров B_2H_6 при $130 \leq T \leq 290$:

$$\lg \left(\frac{p_{н.п.}}{133,3} \right) = 8,1251 - \frac{870,68}{T} - 0,002339T, \quad (6.1)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па, T – в К. Погрешность 1–4% (130–273,15 К), 7% (289,86 К).

Плотность жидкого B_2H_6 на линии насыщения при $140 \leq T \leq 289$:

$$\rho = 63,45 + 81,5(290,31 - T)^{0,28} + 10844,6/T, \quad (6.2)$$

где ρ – в kg/m^3 , T – в К. Погрешность $< 0,5\%$.

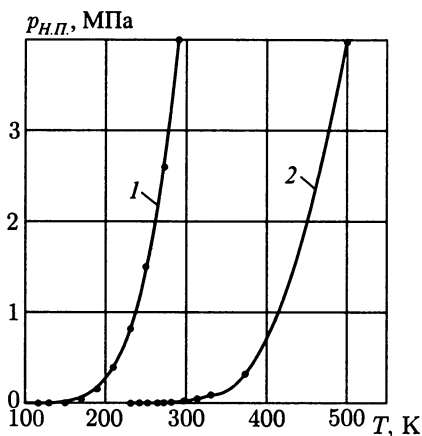


Рис. 6.1. Зависимость давления насыщенных паров B_2H_6 (1) и B_5H_9 (2) от температуры (по данным табл. 6.2 и 6.21)

Таблица 6.3. Плотность B_2H_6 на линии насыщения [6.3]

T, K	$\rho_{ж}, \text{кг/м}^3$	$\rho_{г}, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho_{ж}, \text{кг/м}^3$	$\rho_{г}, \text{кг/м}^3$
140	471,56	0,119	240	351,76	19,987
160	450,64	0,578	260	316,07	37,066
180	428,81	1,889	280	260,02	73,367
200	405,66	4,791	289,86	165,82	165,82
220	380,46	10,303			

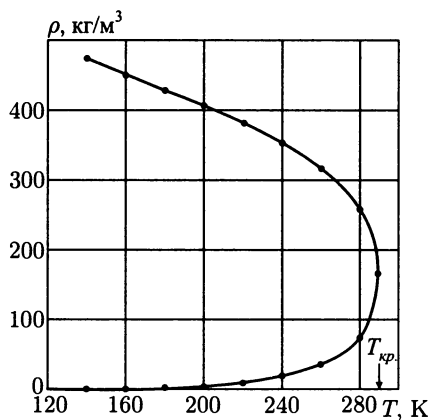


Рис. 6.2. Зависимость плотности B_2H_6 от температуры на линии насыщения (по данным табл.6.3)

Таблица 6.4. Плотность газообразного B_2H_6 при давлении 0,101 МПа

$t, ^\circ C$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ C$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ C$	$\rho, \text{кг/м}^3$
-73,15	1,7394	25,0	1,1407	126,84	0,8460
-53,15	1,5675	26,84	1,1336	146,84	0,8053
-33,15	1,4289	46,84	1,0612	166,84	0,7885
-13,15	1,3140	66,84	0,9976	186,44	0,7348
0	1,2483	86,84	0,9413	206,44	0,7039
6,84	1,2169	106,84	0,8911	226,84	0,6756

Таблица 6.5. Плотность B_2H_6 при различных температурах и давлениях [6.15]

T, K	$\rho, \text{кг/м}^3, \text{ при } p, \text{ МПа}$			
	0,1	0,4	1,0	10,1
200	1,7394	—	—	—
250	1,3689	5,7315	16,043	—
273,15	1,2483	5,1629	13,937	—
298,15	1,1407	4,6774	12,345	273,58
360	0,94134	3,8153	9,7995	158,37
400	0,84609	3,4151	8,6961	114,09
500	0,67563	2,7123	6,8286	73,734
600	0,56253	2,2525	5,6425	56,995
800	0,42167	1,6849	4,2034	40,534
1000	0,33742	1,3468	3,3556	31,933
1500	0,22481	0,89756	2,2355	21,218

Таблица 6.6. Динамическая вязкость жидкого B_2H_6 [6.17]

T, K	145,6	152,7	164,0	198,8	203,9
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,245	0,210	0,177	0,104	0,0976

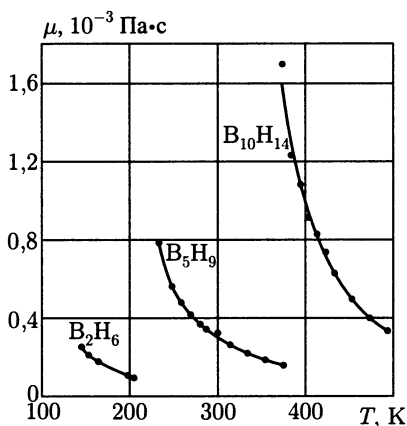
Динамическая вязкость жидкого B_2H_6 при $145 \leq T \leq 204$:

$$\mu = 36,86 \cdot 10^{-7} \rho^{1/3} e^{0,6518\rho/T}, \quad (6.3)$$

где μ – в Па·с, ρ – в кг/м³, T – в К. Погрешность 1–2%.

Таблица 6.7. Динамическая вязкость газообразного B_2H_6 при давлении 0,101 МПа

$t, ^\circ C$	-130	-110	-100	-92,5	-80
$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	9,75	9,24	8,98	8,78	8,46
$t, ^\circ C$	-60	-40	-20	0	15
$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	7,95	7,45	6,93	6,42	6,03

Рис. 6.3. Зависимость динамической вязкости B_2H_6 , B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$ от температуры: • — по данным табл. 6.6, 6.23 и 6.32; — по уравнениям (6.3.), (6.10) и (6.15)Таблица 6.8. Поверхностное натяжение B_2H_6 [6.17]

$t, ^\circ C$	143,6	155,9	161,3	170,3	181,1	203,7
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	19,94	16,98	16,38	14,84	13,41	10,90

Поверхностное натяжение B_2H_6 при $143 \leq T \leq T_{кр}$:

$$\sigma = 169,06 - 0,33T - 27949,32/T + 1912492,1/T^2, \quad (6.4)$$

где σ — в Н/м, T — в К. Погрешность 1–2%.

Таблица 6.9. Диэлектрическая постоянная B_2H_6 [6.16]

T, K	108,26	120,12	140,11	160,00	170,01	180,66
ϵ	2,0735	2,040	1,9841	1,9307	1,9020	1,8725

Диэлектрическая постоянная B_2H_6 при $108 \leq T \leq 180$:

$$\epsilon = 2,3721 - 0,002765T, \quad (6.5)$$

где T — в К. Погрешность 0,05%.

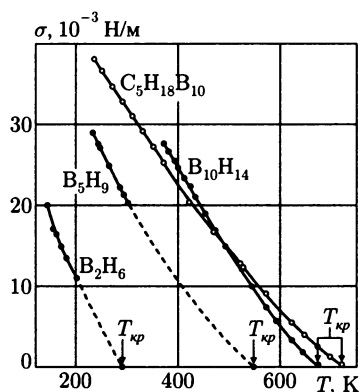


Рис. 6.4. Зависимость поверхностного натяжения B_2H_6 , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$ и $C_5H_{18}B_{10}$ от температуры: • – по данным табл. 6.8, 6.25, 6.37 и 6.63; — – по уравнениям (6.4.), (6.11), (6.18) и (6.29)

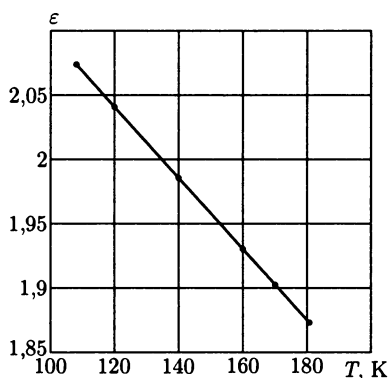


Рис. 6.5. Зависимость диэлектрической постоянной B_2H_6 от температуры: • – по данным табл. 6.9; — – по уравнению (6.5)

Таблица 6.10. Теплота испарения B_2H_6

T, K	$\Delta H_{исп.}, кДж/кг$	T, K	$\Delta H_{исп.}, кДж/кг$	T, K	$\Delta H_{исп.}, кДж/кг$
140	580,58	200	474,60	260	316,03
160	550,53	220	428,65	280	202,27
180	518,75	240	385,48	289,6	0,0

Теплота испарения диборана при $140 \leq T \leq T_{кр}$:

$$\Delta H_{исп.} = 518,75 \left(\frac{T_{кр} - T}{T - 180} \right)^{0,3807} \quad (6.6)$$

где $\Delta H_{исп.}$ – кДж/кг, $T_{кр}$ и T – в К. Погрешность 0.5-2%.

Таблица 6.11. Изобарная теплоемкость твердого B_2H_6 [6.16]

$t, ^\circ C$	-259,3	-252,6	-250,4	-229,3	-218,1	-205,5	-168,6
$C_{pTB}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	0,0616	0,1970	0,2542	0,8819	1,1078	1,6387	2,0398

Таблица 6.12. Изобарная теплоемкость жидкого B_2H_6
на линии насыщения [6.23]

T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
170,09	2,73	224,11	3,07	269,14	4,08
180,86	2,79	234,87	3,21	271,95	4,46
192,0	2,86	245,64	3,40	274,58	4,79
203,36	2,92	255,64	3,64	282,31	6,18
213,63	2,98	263,14	3,93		

Таблица 6.13. Изобарная теплоемкость газообразного B_2H_6
при давлении 0,101 МПа [6.18]

T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
100	1,25	600	3,58	1200	5,28
200	1,55	700	3,98	1500	5,67
298,15	2,01	800	4,34	1800	5,93
400	2,59	900	4,63	2000	6,05
500	3,11	1000	4,89	2500	6,24

Таблица 6.14. Теплоемкость B_2H_6
при различных температурах и давлениях [6.15]

T, K	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}, \text{ при } p, \text{ МПа}$			
	0,1	0,4	1,0	10,1
200	1,600	—	—	—
250	1,795	1,914	2,262	—
273,15	1,911	1,991	2,195	—
298,15	2,046	2,099	2,228	5,609
360	2,392	2,416	2,471	4,292
400	2,613	2,630	2,666	3,620
500	3,131	3,140	3,159	3,486
600	3,592	3,598	3,610	3,791
800	4,340	4,343	4,349	4,438
1000	4,884	4,886	4,891	4,946
1500	5,667	5,668	5,669	5,694

Таблица 6.15. Энтальпия жидкого B_2H_6 на линии насыщения [6.23]

T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$
180,68	470,36	230	617,44	275	788,67
190	496,79	240	651,26	280	815,85
200	525,78	250	685,24	285	849,07
210	555,38	260	722,99	289,7	$\approx 885,01$ (экстрап.)
220	585,88	270	764,97		

Таблица 6.16. Энтальпия газообразного B_2H_6 при давлении 0,101 МПа [6.18]

T, K	298,15	500	800	1000	1200	1500	1800	2000	2500
$H, \text{кДж/кг}$	428,5	949,8	1519,8	3014,0	4043,8	5697,2	7441,3	8640,3	11715,9

Таблица 6.17. Энтальпия B_2H_6 при различных температурах и давлениях [6.15]

T, K	$H, \text{кДж/кг, при } p, \text{ МПа}$			
	0,1	0,4	1,0	10,1
200	248,8	—	—	—
250	333,2	322,4	297,3	—
273,15	376,1	367,5	348,6	—
298,15	425,5	418,6	403,8	85,3
360	562,7	558,1	548,4	363,3
400	662,8	659,0	651,2	519,7
500	1056,2	947,9	942,7	866,2
600	1287,3	1285,3	1281,5	1229,1
800	1666,9	1665,7	1662,7	1625,4
1000	3009,7	3009,1	3007,9	2994,6
1500	5673,5	5674,0	5674,0	5679,4

Таблица 6.18. Энтропия газообразного B_2H_6 при давлении 0,101 МПа [6.18]

T, K	298,15	500	800	1000	1200	1500	1800	2000	2500
$S, \text{кДж/(кг·K)}$	8,36	9,67	11,43	12,48	13,41	14,64	15,70	16,34	17,71

Таблица 6.19. Энтропия жидкого B_2H_6 на линии насыщения [6.23]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$
180,68	4,62	230	5,33	275	5,99
190	4,77	240	5,47	280	6,08
200	4,92	250	5,61	285	6,19
210	5,06	260	5,75	289,7	$\approx 6,32$ (экстрап.)
220	5,20	270	5,90		

Таблица 6.20. Энтропия B_2H_6
при различных температурах и давлениях [6.15]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K), \text{ при } p, \text{ МПа}$			
	0,1	0,4	1,0	10,1
200	7,65	—	—	—
250	8,02	7,60	7,29	—
273,15	8,41	7,76	7,47	—
298,15	8,36	7,94	7,65	6,66
360	8,78	8,36	8,08	7,27
400	9,04	8,63	8,34	7,57
500	9,68	9,26	8,98	8,25
600	10,29	9,87	9,51	8,87
800	11,43	11,01	10,74	10,02
1000	12,46	12,04	11,77	11,06
1500	14,61	14,19	13,92	13,21

6.2. Пентаборан

Пентаборан (B_5H_9) – бесцветная летучая жидкость с характерным резким запахом. B_5H_9 является одним из наиболее стабильных гидридов бора. Чистый B_5H_9 , защищенный от действия света, при комнатной температуре практически не разлагается, начинает разлагаться при температуре выше $150^\circ C$. Разложение B_5H_9 на бор и водород при $300^\circ C$ происходит значительно медленнее, чем разложение B_2H_6 .

При комнатной температуре B_5H_9 гидролизуется довольно медленно. Гидролиз ускоряется перемешиванием, а также добавлением инертных растворителей, например, диоксана, с которым вода и B_5H_9 легко смешиваются. Для полного гидролиза при температуре $90\text{--}100^\circ C$ требуется значительное время [6.3–6.6, 6.21].

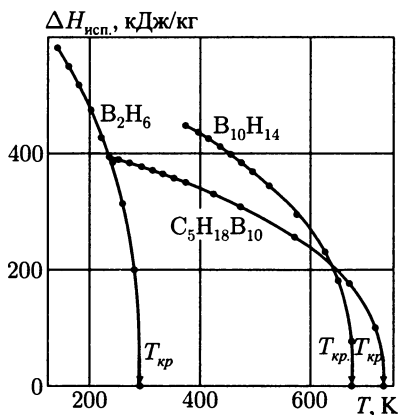


Рис. 6.6. Зависимость теплоты испарения B_2H_6 , $B_{10}H_{14}$ и $C_5H_{18}B_{10}$ от температуры: • – по данным табл. 6.10, 6.39 и 6.65; — по уравнениям (6.6.), (6.2) и (6.31)

Физические и теплотехнические свойства B_5H_9 приведены в табл. 6.21–6.30 и на рис. 6.1, 6.3, 6.4, 6.7.

Таблица 6.21. Давление насыщенных паров B_5H_9 [6.3,6.19]

T , К	232,8	242,5	253,2	265,2	272,8	282,8
$p_{н.п.}$, Па	666,5	1333	2666	5332	7998	13330
T , К	297,8	313,9	331,3	373,1	500	
$p_{н.п.}$, Па	$0,2666 \cdot 10^5$	$0,5332 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$3,24 \cdot 10^5$	$39,67 \cdot 10^5$	

Давление насыщенных паров B_5H_9 :
при $230 \leq T \leq 330$ К:

$$\lg p_{н.п.} = 10,3846 - 1737,15/T - 0,4076 \cdot 10^{-3}T, \quad (6.7)$$

при $330 \leq T \leq 500$ К:

$$p_{н.п.} = (15,467 - 0,0923T + 0,0001386T^2)10^6, \quad (6.8)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па, T – в К. Погрешность 0,5–1,2%.

Таблица 6.22. Плотность B_5H_9 [6.3,6.17]

T , К	226,9	235,2	246,1	253,0	263,2
ρ , кг/м ³	681	675	666	660	652
T , К	274,6	283,5	289,3	298,15	323,15
ρ , кг/м ³	642	635	630	618	596

Плотность B_5H_9 при $230 \leq T \leq 323$:

$$\rho = 777,35 - 0,099T - 1,43 \cdot 10^{-3}T^2, \quad (6.9)$$

где ρ – в $кг/м^3$, T – в К. Погрешность $< 1\%$.

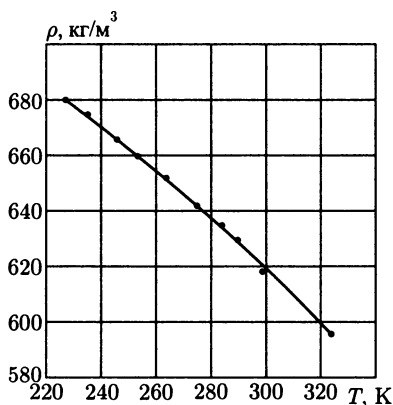


Рис. 6.7. Зависимость плотности B_5H_9 от температуры: • – по данным табл. 6.22, — – по уравнению (6.9)

Таблица 6.23. Динамическая вязкость B_5H_9 при давлении 0,101 МПа [6.3, 6.17]

T, K	232,2	246,5	258,4	269,0	279,6	286,4
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,782	0,564	0,478	0,417	0,368	0,342
T, K	298,15	313,15	333,1	353,1	373,1	
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,318	0,265	0,222	0,185	0,161	

Динамическая вязкость B_5H_9 при $230 \leq T \leq 373$:

$$\mu = 41,15 \cdot 10^{-7} \rho^{1/3} e^{1,024\rho/T}, \quad (6.10)$$

где μ – в $Па\cdot\text{с}$, ρ – в $кг/м^3$, T – в К. Погрешность 1–6% (240–373 К), 8% (232 К).

Таблица 6.24. Теплопроводность жидкого B_5H_9

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	60	80	100
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,132	0,127	0,122	0,119	0,112

Поверхностное натяжение B_5H_9 при $230 \leq T \leq 300$:

$$\sigma = (64,484 - 0,1186T)\rho^{1/3} 10^{-5}, \quad (6.11)$$

где σ – в Н/м, ρ – в $кг/м^3$, T – в К. Погрешность 1–2%.

Таблица 6.25. Поверхностное натяжение B_5H_9 [6.3, 6.17]

T, K	233,9	245,1	249,0	264,7	286,2	294,4	303,3
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	28,9	27,4	27,0	24,8	22,0	21,2	20,1

Таблица 6.26. Диэлектрическая постоянная B_5H_9

$t, ^\circ C$	-46,1	-36,2	-26,2	-12,2	-0,20	14,8	24,8
ϵ	53,1	46,5	39,2	32,6	28,0	22,9	21,1

Таблица 6.27. Теплоемкость жидкого B_5H_9

T, K	-30	-10	10	25
$C_p, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	2,03	2,15	2,27	2,38

Таблица 6.28. Теплоемкость газообразного B_5H_9
при давлении 0,101 МПа [6.18]

T, K	298,15	500	800	1000	1200	1500	1800	2000	2500
$C_p, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	1,48	2,56	3,59	4,01	4,31	4,59	4,77	4,85	4,98

Таблица 6.29. Энтальпия газообразного B_5H_9
при давлении 0,101 МПа [6.18]

T, K	298,15	500	800	1000	1200
$H, \text{ кДж/кг}$	239,18	650,10	1585,06	2347,62	3181,46
T, K	1500	1800	2000	2500	
$H, \text{ кДж/кг}$	4519,35	5925,74	6887,76	9316,89	

Таблица 6.30. Энтропия газообразного B_5H_9 при давлении 0,101 МПа [6.18]

T, K	298,15	500	800	1000	1200
$S, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	4,35	5,38	6,80	7,67	8,43
T, K	1500	1800	2000	2500	
$S, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	9,42	10,37	10,78	11,88	

6.3. Декаборан

Декаборан ($B_{10}H_{14}$) – белое кристаллическое вещество. Стабилен при комнатной температуре. В отсутствие воздуха его можно нагревать значительное время при $150^\circ C$ без заметного разложения. Незначи-

тельное разложение наблюдается при нагревании в течение 48 часов при 200 °С. Разложение на бор и водород при 300 °С происходит очень медленно. Гидролиз $B_{10}H_{14}$ протекает также медленно даже при 100 °С [6.3–6.6, 6.21].

Физические и теплотехнические свойства $B_{10}H_{14}$ приведены в табл. 6.31–6.51 и на рис. 6.3, 6.4, 6.6, 6.8–6.11.

Т а б л и ц а 6.31. Давление насыщенных паров $B_{10}H_{14}$ [6.3, 6.15]

T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, Па$
240	$3,25 \cdot 10^{-3}$	373,1	2666	553,1	3,57
250	$1,49 \cdot 10^{-2}$	390,9	7998	573,1	5,25
260	$6,06 \cdot 10^{-2}$	415,4	13330	593,1	7,59
270	$2,19 \cdot 10^{-1}$	436,9	26660	613,1	10,82
298,15	6,665	486,1	$1,01 \cdot 10^5$	633,1	15,21
333,1	133,3	513,1	$1,60 \cdot 10^5$	653,1	21,12
353,9	666,5	533,1	$2,39 \cdot 10^5$	673,1	28,96

Давление насыщенных паров:

– над твердым $B_{10}H_{14}$ при $240 \leq T \leq 370$:

$$\lg p_{н.п.} = 2962,553/T + 116,8167 \lg T - 0,091579T - 270,9057, \quad (6.12)$$

– над жидким $B_{10}H_{14}$ при $400 \leq T \leq 700$:

$$\lg p_{н.п.} = 8,0034 + 0,001977T - 1947,6278/T, \quad (6.13)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па, T – в К. Погрешность 1–5%.

Т а б л и ц а 6.32. Плотность $B_{10}H_{14}$ на линии насыщения

$t, ^\circ C$	$\rho_{л.н. (ж)}, КГ/М^3$	$t, ^\circ C$	$\rho_{л.н. (ж)}, КГ/М^3$	$\rho_{л.н. (г)}, КГ/М^3$
98,7	757,4	220	660,4	6,395
100	756,6	250	632,5	11,896
120	743,0	300	575,7	31,321
140	729,4	350	493,8	75,800
160	715,8	375	431,5	119,42
180	702,2	400	321,4	210,84
200	688,6	403	265,0	265,0

Плотность жидкого $B_{10}H_{14}$ при $98,7 \leq t \leq 375$:

$$\rho_{ж} = 294,739 + 26,625(407,617 - t)^{0,5}, \quad (6.14)$$

где $\rho_{ж}$ – в кг/м³, t – в °С. Погрешность 0,5–2%.

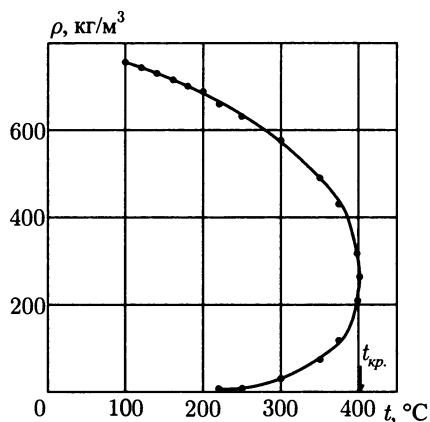


Рис. 6.8. Зависимость плотности $B_{10}H_{14}$ от температуры на линии насыщения (по данным табл. 6.32)

Таблица 6.33. Коэффициент термического расширения $B_{10}H_{14}$ (расчет)

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
-50	0,8646	40	0,9973	100	1,1207
-40	0,8771	60	1,0345	150	1,2595
-20	0,9036	80	1,0754	200	1,4528
0	0,9323	98,78	1,1178	219,16	1,5495
20	0,9634				

Таблица 6.34. Коэффициенты адиабатической ($\beta_{ад.}$) и изотермической ($\beta_{из.}$) сжимаемости $B_{10}H_{14}$ (расчет)

$t, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$\beta_{\text{ад}}$	$\beta_{\text{из.}}$	$t, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$\beta_{\text{ад}}$	$\beta_{\text{из.}}$
	$10^{-10}, \text{ Па}^{-1}$			$10^{-10}, \text{ Па}^{-1}$	
98,78	9,244	9,486	160	14,591	14,922
100	9,282	9,525	180	17,167	17,532
120	10,645	10,914	200	20,542	20,951
140	12,433	12,731	219,15	23,922	24,367

Динамическая вязкость $B_{10}H_{14}$ при $373 \leq T \leq 493$:

$$\lg \lg(\mu + 1) = 796,226/T - 2,5133, \quad (6.15)$$

где μ – в Па·с, T – в К. Погрешность 1–4%.

Кинематическая вязкость $B_{10}H_{14}$ при $373 \leq T \leq 493$:

$$\lg \lg(\nu + 1) = 523,79/T - 1,748, \quad (6.16)$$

где ν – в $\text{мм}^2/\text{с}$; T – в К. Погрешность 0,5–2%.

Таблица 6.35. Динамическая и кинематическая вязкость $B_{10}H_{14}$ при давлении 0,101 МПа

$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$\nu, \text{ мм}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$\nu, \text{ мм}^2/\text{с}$
100	1,693	1,840	150	0,735	1,038
110	1,228	1,623	160	0,629	0,948
120	1,080	1,452	180	0,499	0,803
130	0,914	1,252	200	0,407	0,693
140	0,827	1,155	219,5	0,341	0,611

Таблица 6.36. Теплопроводность жидкого $B_{10}H_{14}$

$t, ^\circ\text{C}$	98,78	100	120	130	140
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,113	0,114	0,115	0,116	0,117
$t, ^\circ\text{C}$	150	160	180	200	219,6
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,118	0,119	0,122	0,126	0,130

Теплопроводность $B_{10}H_{14}$ при $100 \leq t \leq 220$:

$$\lambda = 0,118 - 0,12 \cdot 10^{-3}t + 8,03 \cdot 10^{-7}t^2, \quad (6.17)$$

где λ – в $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность 1–2%.

Теплопроводность $B_{10}H_{14}$ в твердом состоянии при $t = 70, 80$ и $90 ^\circ\text{C}$ равна 0,206, 0,217 и 0,227 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ соответственно.

Таблица 6.37. Поверхностное натяжение $B_{10}H_{14}$

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$
100	27,38*)	160	20,89	270	9,98
110	26,48*)	180	18,80	300	7,29
120	25,29*)	200	16,75	320	5,60
130	24,40*)	220	14,76	350	3,23
140	23,25*)	240	12,80	370	1,81
150	22,10	250	11,94	400	0,096

*) экспериментальные данные, при $t > 140 ^\circ\text{C}$ – расчетные

Поверхностное натяжение $\text{В}_{10}\text{H}_{14}$ при $373 \leq T \leq 673$:

$$\sigma = 27.38 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{303} \right)^{1.2238}, \quad (6.18)$$

где σ – в Н/м; T и $T_{\text{кр}}$ – в К. Погрешность 0,4–1,2%.

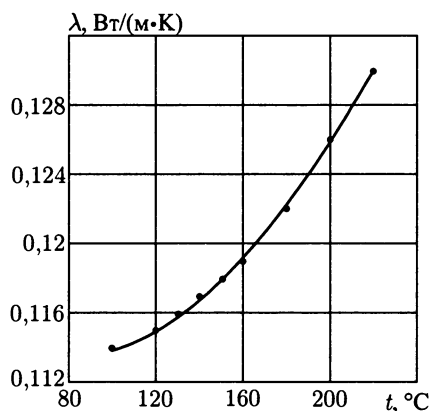


Рис. 6.9. Зависимость теплопроводности $\text{В}_{10}\text{H}_{14}$ от температуры: • – по данным табл. 6.36; — по уравнению (6.17)

Таблица 6.38. Скорость звука в жидком $\text{В}_{10}\text{H}_{14}$

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м/с}$
98,78	1197	140	1050	190	876
100	1193	150	1014	200	841
110	1158	160	978	210	813
120	1124	170	944	219,15	786
130	1087	180	911		

Скорость звука в жидком $\text{В}_{10}\text{H}_{14}$ при $100 \leq t \leq 220$ °С:

$$a = 1537,78 - 3,47t, \quad (6.19)$$

где a – в м/с; t – в °С. Погрешность 0,2–1%.

Теплота испарения при $373 \leq T \leq 673$:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 375,8 \left(\frac{676 - T}{190} \right)^{0.38}, \quad (6.20)$$

где $\Delta H_{\text{исп.}}$ – в кДж/кг, T – в К.

Таблица 6.39. Теплота испарения $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (расчет)

$t, ^\circ\text{C}$	$H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$
98,78	449,2	180	399,0	300	297,8
100	448,7	200	385,4	350	231,4
120	438,3	219,15	370,9	375	181,5
140	425,8	250	346,1	400	77,7
160	412,4				

Таблица 6.40. Теплота сгорания*) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$

Состав продуктов реакции	кДж/кг	ккал/кг
$\text{B}_{10}\text{H}_{14} + 11\text{O}_2 = 5\text{B}_2\text{O}_3 (\text{т}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$	68157	16279
$\text{B}_{10}\text{H}_{14} + 11\text{O}_2 = 5\text{B}_2\text{O}_3 (\text{ж}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$	67575	16140
$\text{B}_{10}\text{H}_{14} + 11\text{O}_2 = 5\text{B}_2\text{O}_3 (\text{т}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{г})$	65377	15615

*) Теплоты сгорания приведены с учетом фазового состояния H_2O и B_2O_3

Таблица 6.41. Теплоемкость твердого ($C_{\text{ТВ}}$) и жидкого ($C_{\text{ж}}$) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ [6.24]

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{ТВ}}, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{ж}}, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
-23	1,405	100	2,663
2	1,614	110	2,717
25	1,795	120	2,767
27	1,808	130	2,834
77	2,203	140	2,872
97	2,388	150	2,982

Теплоемкость твердого $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ при $-23 \leq t \leq 97$:

$$C_{\text{ТВ}} = 1,592 + 0,008t, \quad (6.21)$$

где $C_{\text{ТВ}}$ – в $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$, t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность 0,2–0,8%.

Теплоемкость жидкого $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ при $100 \leq t \leq 150$:

$$C_{\text{ж}} = 3 - 0,0094t + 6,19 \cdot 10^{-5}t^2, \quad (6.22)$$

где $C_{\text{ж}}$ – в $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$; t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность 0,1–0,8%.

Таблица 6.42. Изохорная теплоемкость жидкого $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$

$t, ^\circ\text{C}$	98,78	100	120	140	160	180	200	219,15
$C_v, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	2,59	2,59	2,70	2,83	3,00	3,19	3,42	3,62

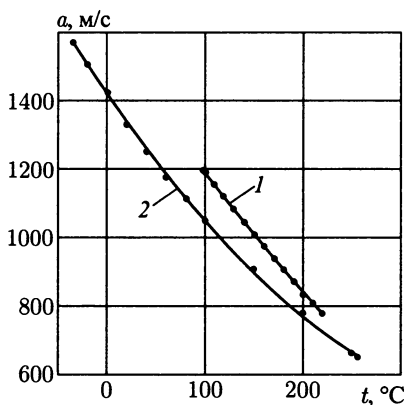


Рис. 6.10. Зависимость скорости звука в B₁₀H₁₄ (1) и C₅H₁₈B₁₀ (2) от температуры: • – по данным табл. 6.38 и 6.64, — – по уравнениям (6.19) и (6.30)

Таблица 6.43. Изобарная теплоемкость газообразного B₁₀H₁₄ при давлении 0,101 МПа [6.15, 6.18, 6.22]

T , К	298,15	500	800	1000	1200
C_p , кДж/(кг·К)	1,46	2,49	3,39	3,74	3,98
T , К	1500	1800	2000	2500	
C_p , кДж/(кг·К)	4,21	4,35	4,41	4,52	

Таблица 6.44. Энтальпия кристаллического B₁₀H₁₄ [6.24]

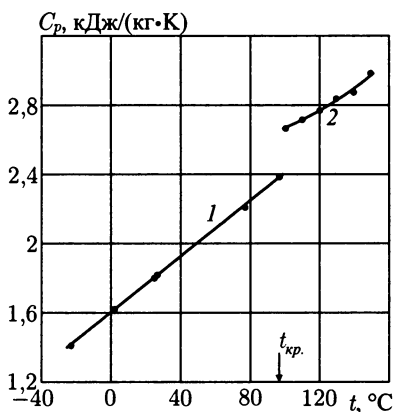
T , К	H , кДж/кг	T , К	H , кДж/кг	T , К	H , кДж/кг
14	0,097	125	37,50	275	193,32
25	0,85	150	53,01	298,15	231,67
50	6,06	175	72,09	300	236,50
75	14,42	200	95,38	350	334,82
100	24,89	250	155,91	370	380,93

Таблица 6.45. Энтальпия газообразного B₁₀H₁₄ при давлении 0,101 МПа [6.15, 6.18]

T , К	298,15	500	800	1000	1200
H , кДж/кг	201,86	607,41	1504,16	2219,52	2993,09
T , К	1500	1800	2000	2500	
H , кДж/кг	4223	5509,22	6385,83	8622,40	

Таблица 6.46. Энтальпия жидкого $B_{10}H_{14}$

T, K	371,93	375,0	380,0
$H, кДж/кг$	565,22	573,10	585,78

Рис. 6.11. Зависимость теплоемкости твердого (1) и жидкого (2) $B_{10}H_{14}$ от температуры: • – по данным табл. 6.41; — – по уравнению (6.21)Таблица 6.47. Энтропия кристаллического $B_{10}H_{14}$ [6.24, 6.25]

T, K	$S, кДж/(кг·К)$	T, K	$S, кДж/(кг·К)$	T, K	$S, кДж/(кг·К)$
14	0,01	125	0,55	275	1,32
25	0,046	150	0,66	298,15	1,45
50	0,18	175	0,78	300	1,46
75	0,32	200	0,90	350	2,15
100	0,44	250	1,17	370	2,31

Энтропия кристаллического $B_{10}H_{14}$ при $25 \leq T \leq 300$:

$$S = -0,07643 + 0,005T, \quad (6.23)$$

где S – в $кДж/(кг·К)$; T – в $К$. Погрешность 1–7%.

Таблица 6.48. Энтропия газообразного $B_{10}H_{14}$ при давлении 0,101 МПа [6.15, 6.18]

T, K	298,15	500	800	1000	1200
$S, кДж/(кг·К)$	2,89	3,88	5,30	6,07	6,77
T, K	1500	1800	2000	2500	
$S, кДж/(кг·К)$	7,69	8,47	8,93	9,92	

Таблица 6.49. Энтропия жидкого $B_{10}H_{14}$

T, K	371,93	375,0	380,0
$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	2,49	2,94	2,98

Таблица 6.50. Скорость разложения $B_{10}H_{14}$ в инертной атмосфере

$\tau, \text{ч}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{\text{моль } H_2}{\text{моль } B_{10}H_{14}}$	Степень разложения, %	Состав твердых продуктов разложения
1	125	0	0	—
1	200	0,0625	3,13	0
1	208	0,106	5,30	0
1	217	0,432	21,6	0
1	225	0,900	45,4	$(BH_{1,00})_n$
1	250	3,100	100,0	$(BH_{0,78})_n$
8	200	0,687	30,7	$(BH_{0,98})_n$
15	200	1,826	89,6	$(BH_{0,99})_n$

Таблица 6.51. Растворимость $B_{10}H_{14}$ в различных растворителях при 20°C

Растворитель	Растворимость, %	Растворитель	Растворимость, %
Бензол	62,5	Н-гептан	1,66
Толуол	50,0	Изооктан	1,45
Диоксан	36,8	Бензин	10,6
Диэтиловый эфир	28,0	автомобильный	
Тетралин	25	Дизельное топливо ^{*)}	5,6
Циклогексан	4–5	Керосин тракторный	5,6

*) зимнее

6.4. Изопропилметакарборан

Изопропилметакарборан (ИПМК) – $(C_5H_{18}B_{10})$ – представляет собой прозрачную жидкость, бесцветную или слегка желтого цвета с специфическим резким запахом и высокой температурой кипения ($255\text{--}260^\circ\text{C}$). ИПМК химически и термически устойчив до 300°C , не окисляется кислородом воздуха и не гидролизуетс водой при нормальных условиях. Хорошо растворяется в индивидуальных углеводородах и реактивных топливах. Обладает повышенной химической активностью [6.3, 6.6, 6.26–6.28].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам ИПМК приведены в табл. 6.52–6.66 и на рис. 6.4, 6.12, 6.13.

Таблица 6.52. Физические свойства ИПМК [6.27]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	186,309	$p_{н.п. 20}$, Па	~ 666
g_c , %(мас.)	32,23	ν_{20} , мм ² /с	16,2
g_H , %(мас.)	9,74	μ_{20} , 10 ⁻³ Па·с	14,9
g_B , %(мас.)	58,03	λ_{20} , Вт/(м·К)	0,105
$t_{пл.}$, °С	-43	σ_{20} , 10 ⁻³ Н/м	32,8
$t_{кип.}$, °С	255–260	a_{20} , м/с	1332
ρ_{20} , кг/м ³	918,8	$T_{кр}$, К	733
α_t , 10 ⁻³ К ⁻¹	0,877	$p_{кр}$, МПа	2,761
$\beta_{ад.}$, 10 ⁻¹⁰ Па ⁻¹	6,18	$\rho_{кр}$, кг/м ³	317,0
$\beta_{из.}$, 10 ⁻¹⁰ Па ⁻¹	6,27	$Z_{кр}$	0,267

Таблица 6.53. Теплотехнические свойства ИПМК [6.27]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
Q_H , кДж/кг	53080	$C_{стех.}$, % (об.)	1,22
Q_V , кДж/дм ³	48768	C_H , % (об.)	0,703
$H_{ТП}$, кДж/кг	4217	C_B , % (об.)	5,20
$\Delta H_{пл.}$, кДж/кг	100,04	α_H	2,032
$\Delta H_{исп. 20}$, кДж/кг	376	α_B	0,262
C_{p20} , кДж/(кг·К)	3,114	t_H , °С	82
$t_{всп.}$, °С	105	t_B , °С	125
$t_{св.}$, °С	292	R_0 , Дж/(кг·К)	44,5
$t_{ж.}$, °С	2918	L_0 , кг возд./кг гор.	12,58

Таблица 6.54. Теплота сгорания ИПМК*) [6.27]

Единица измерения	$Q_{кб}$	$Q_{в (т.ж.)}$	$Q_{в (т.г.)}$	$Q_{н (ж.г.)}$
кДж/кг	58142	58797	53670	53080
кДж/дм ³	—	51267	49312	48768

*) $Q_{кб}$ — теплота сгорания, определенная в калориметрической бомбе по методике МГУ; $Q_{в (т.ж.)}$ — B_2O_3 в твердом, а H_2O в жидком состоянии; $Q_{в (т.г.)}$ — B_2O_3 в твердом, а H_2O в газообразном состоянии; $Q_{н (ж.г.)}$ — B_2O_3 в жидком, а H_2O в газообразном состоянии

Таблица 6.55. Давление насыщенных паров ИПМК [6.27]

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{н.п.}}, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{н.п.}}, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{н.п.}}, 10^5 \text{Па}$
20	666	150	8350	350	5,97
40	800	200	32000	375	8,82
60	960	250	90900	400	12,69
80	1440	255	100000	450	24,45
100	2133	300	249000	460	27,61

Давление насыщенных паров ИПМК при $20 \leq t \leq 450$:

$$\lg p_{\text{н.п.}} = 2,81 - 0,002t + 9,71 \cdot 10^{-5}t^2 - 2,8 \cdot 10^{-7}t^3 + 2,53 \cdot 10^{-10}t^4, \quad (6.24)$$

где $p_{\text{н.п.}}$ – в Па, t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность 2–8 %.

Таблица 6.56. Плотность жидкого ИПМК на линии насыщения [6.27]

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
–40	961,9	80	876,7	350	651,7
–35	958,3	100	861,3	375	610,2
–20	947,5	150	825,5	400	557,0
0	933,2	200	789,4	425	500,0
20	918,8	250	760,5	450	377,1
40	904,2	255	754,9	460	317,0
60	889,6	300	713,2		

Плотность жидкого ИПМК:

– при $-40 \leq t \leq 300$:

$$\rho = 918,8 - 0,7187(t - 20), \quad (6.25)$$

где ρ – в кг/м^3 , t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность $< 0,6\%$;

– при $-40 \leq t \leq 460$:

$$\rho = 936,47 - 0,61t - 0,0035t^2 + 2,19 \cdot 10^{-5}t^3 - 3,85 \cdot 10^{-8}t^4, \quad (6.26)$$

где ρ – в кг/м^3 , t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность 0,2–3% при $-40 \leq t \leq 375$ $^\circ\text{C}$ и 5–10% при $400 \leq t \leq 460$ $^\circ\text{C}$.

Таблица 6.57. Плотность паров ИПМК на линии насыщения

$t, ^\circ\text{C}$	255	300	350	375	400	425	450	460
$\rho, \text{кг/м}^3$	8,5	20,5	48,9	74,0	110,0	160,0	257,5	317,0

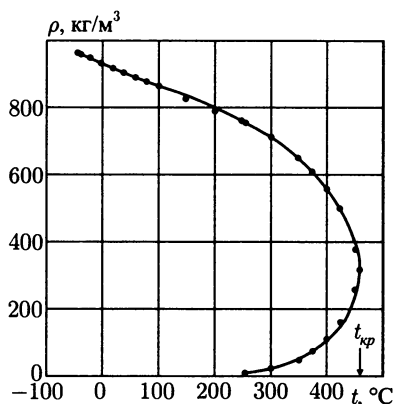


Рис. 6.12. Зависимость плотности ИПМК от температуры на линии насыщения (по данным табл. 6.56 и 6.57)

Таблица 6.58. Изобарный коэффициент теплового расширения ИПМК

$t, ^{\circ}\text{C}$	-40	-35	-20	0	20	40	60
$\alpha_t, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	0,808	0,813	0,829	0,852	0,877	0,903	0,932
$t, ^{\circ}\text{C}$	80	100	150	200	250	255	
$\alpha_t, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	0,963	0,997	1,097	1,228	1,408	1,430	

Таблица 6.59. Коэффициент адиабатической сжимаемости ИПМК

$t, ^{\circ}\text{C}$	-35	-20	0	20	40	60
$\beta_{ад}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	4,23	4,54	4,95	6,18	7,05	8,06
$t, ^{\circ}\text{C}$	80	100	150	200	250	255
$\beta_{ад}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	9,16	10,41	14,48	20,79	29,38	30,60

Таблица 6.60. Коэффициент изотермической сжимаемости ИПМК

$t, ^{\circ}\text{C}$	-35	-20	0	20	40	60
$\beta_{из}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	4,30	4,61	5,02	6,27	7,15	8,16
$t, ^{\circ}\text{C}$	80	100	150	200	250	255
$\beta_{из}, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	9,27	10,53	14,63	20,98	29,62	30,85

Динамическая вязкость ИПМК при $253 \leq T \leq 373$:

$$\lg \lg(\mu + 1) = 365,61/T - 1,176, \quad (6.27)$$

где μ – в Па·с, T – в К. Погрешность 3–7%.

Таблица 6.61. Динамическая и кинематическая вязкость жидкого ИПМК [6.27]

$t, ^\circ\text{C}$	-20	0	20	40	60	80	100
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	75,2	29,6	14,9	8,18	6,00	3,83	3,33
$\nu, \text{ мм}^2/\text{с}$	79,4	31,7	16,2	9,05	6,75	4,38	3,87

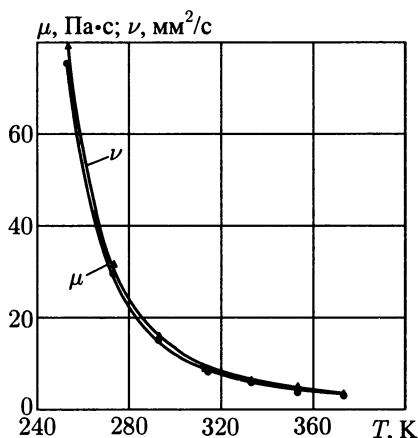


Рис. 6.13. Зависимость динамической и кинематической вязкости ИПМК от температуры (по данным табл. 6.61)

Таблица 6.62. Теплопроводность ИПМК при давлении 0,101 МПа (расчет) [6.27]

$t, ^\circ\text{C}$	-40	-35	-20	0	20	40	60
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,117	0,116	0,113	0,109	0,105	0,101	0,097
$t, ^\circ\text{C}$	80	100	150	200	250	255	
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,093	0,089	0,079	0,069	0,059	0,058	

Теплопроводность ИПМК при $-40 \leq t \leq 255$:

$$\lambda = 0,109 - 0,2 \cdot 10^{-3} t, \quad (6.28)$$

где λ – в Вт/(м·К), t – $^\circ\text{C}$.Поверхностное натяжение ИПМК при $238 \leq T \leq 723$:

$$\sigma = 32,8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}} - 293} \right)^{1,274}, \quad (6.29)$$

где σ – в Н/м, T и $T_{\text{кр}}$ – в К. Погрешность 3–6%.

Таблица 6.63. Поверхностное натяжение ИПМК [6.27]

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$
-35	38,1	80	27,3	300	9,09
-20	36,6	100	25,4	350	5,64
0	34,7	150	20,4	375	4,06
20	32,8	200	16,8	400	2,60
40	31,0	250	12,8	425	1,30
60	29,2	255	12,4	450	0,28

Таблица 6.64. Скорость звука в ИПМК [6.27]

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ м/с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ м/с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ м/с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ м/с}$
-35	1573	20	1332	80	1116	200	787
-20	1510	40	1252	100	1054	250	669
0	1425	60	1181	150	913	255	658

Скорость звука в ИПМК при $-35 \leq t \leq 255$:

$$a = 1419,82 - 4,13t + 0,0046t^2, \quad (6.30)$$

где a – в м/с, t – в $^\circ\text{C}$. Погрешность 0,5–1,2%.

Таблица 6.65. Теплота испарения ИПМК [6.27]

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{ кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{ кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{ кДж/кг}$
-35	393	40	369	150	329
-20	388	60	363	200*)	308
0	382	80	356	300	256
20	376	100	348	400	176

*) 200 $^\circ\text{C}$ – расчетные данные

Теплота испарения ИПМК при $238 \leq T \leq T_{\text{кр}}$:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 376 \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}} - 293} \right)^{0,3813}, \quad (6.31)$$

где $\Delta H_{\text{исп.}}$ – в кДж/кг, T и $T_{\text{кр}}$ – в К. Погрешность 1,5–1,8%.

Получение, хранение и транспортирование. Имеются достаточные сырьевые ресурсы и возможности промышленного производства ИПМК (ТУ 6-02-1328-85). ИПМК хранят в металлической таре из белой

Таблица 6.66. Теплота сгорания низшая на единицу объема (энергоемкость) ИПМК

$t, ^\circ\text{C}$	-40	-20	0	20	40
$Q_v, \text{кДж/дм}^3$	51420	50290	49534	48770	47993
$t, ^\circ\text{C}$	60	80	100	120	
$Q_v, \text{кДж/дм}^3$	47220	46480	45715	45054	

Таблица 6.67. Изобарная и изохорная теплоемкость ИПМК при давлении 0,101 МПа

$t, \text{ }^{\circ}\text{C}$	C_p	C_v	$t, \text{ }^{\circ}\text{C}$	C_p	C_v
	кДж/(кг·К)			кДж/(кг·К)	
−20	2,842	2,798	80	3,595	3,551
0	2,973	2,929	100	3,776	3,731
20	3,114	3,070	150	4,270	4,226
40	3,265	3,220	200	4,826	4,782
60	3,425	3,380	250	5,443	5,398

жести или стальных бочках. Коэффициент заполнения не более 0,8. Нельзя хранить продукт вблизи открытого огня и окислителей.

Продукт перевозят на автомашинах, они должны быть оборудованы средствами пожаротушения – огнетушителем, ящиком с песком, кошмой, как при перевозке горючих жидкостей.

Перспективы применения. ИПМК рассматривается как перспективный энергоноситель. Этот продукт превосходит углеводородные горючие C_nH_m по массовой и объемной теплоте сгорания, а также по теплопроизводительности (примерно на 30%).

Недостатком ИПМК является то, что при его сгорании образуются соединения (B_2O_3 и др.), которые, в зависимости от режима работы двигателя, могут быть в жидком или твердом состоянии. Однако этот недостаток несуществен применительно к ПВРД.

Совместимость с материалами. ИПМК совместим со многими конструкционными, резинотехническими и уплотнительными материалами, используемыми в авиационном и ракетном двигателестроении.

Пожароопасные свойства. ИПМК относится к горючим пожароопасным веществам, температура вспышки составляет 105°C температура самовоспламенения 292°C . Концентрационные пределы распространения пламени 0,709–5,2% (об.), температурные 25 – 82°C .

Работы с $C_5H_{18}B_{10}$ следует проводить вдали от открытого огня. Для тушения $C_5H_{18}B_{10}$ использовать песок, кошму, углекислотные огнетушители.

Токсические свойства. ИПМК относится к третьему классу умеренно опасных веществ; ПДК в воздухе рабочей зоны 3 мг/м³. Продукт может вызывать отравления при проникновении в организм.

ИПМК относится к политропным ядам, преимущественно поражает нервную систему и печень. При остром отравлении нарушается координация движения, отмечается угнетение, но это явление быстро проходит в клинических условиях. Действие на слизистые оболочки глаз и кожу не обнаружено.

Так как давление насыщенных паров ИПМК при обычной температуре мало, то концентрация их в воздухе не достигает опасной величины, вызывающей отравление. При попадании продукта на кожу необходимо быстро смыть его струей воды, затем промыть этиловым спиртом и теплой водой с мылом. Работающие с ИПМК должны быть в хлопчатобумажной одежде, иметь резиновые перчатки, защитные очки и противогаз с коробкой марки Б. Все емкости и детали, находившиеся в контакте с ИПМК, промываются толуолом, изопропиловым спиртом или керосином [6.27].

Глава 7

ТВЕРДЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЭНЕРГОЕМКИХ ГОРЮЧИХ

В качестве легкоплавких компонентов применяются высокоплотные полициклические углеводороды (ДАМСТ, антрацен, полиэтилен и др.). Они имеют определенные преимущества перед жидкими углеводородными компонентами: удобны в обращении, менее опасны в пожарном отношении, экологически более чистые, образуют газообразные продукты сгорания. Могут использоваться как в твердом состоянии, так и в расплаве [7.1–7.8].

7.1. ДАМСТ

ДАМСТ ($C_{18}H_{20}$) – продукт нефтепереработки. Исходным сырьем для его производства является α -метилстирол. Содержание фактических смол $g_{ф.с.} = 6,5$ мл/100 $см^3$. Показатели термоокислительной стабильности ($t = 250^\circ C$, $\tau = 5$ час): содержание нерастворимых смол 12,0–12,6 мг/100 $см^3$; содержание нерастворимых осадков – отсутствие. Зольность – отсутствие.

По токсичности ДАМСТ относится к веществам четвертого класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам ДАМСТ [7.1] приведены в табл. 7.1–7.7.

7.2. Антрацен

Антрацен ($C_{14}H_{10}$) – ароматический диен; бесцветные кристаллы с голубовато-фиолетовой флуоресценцией.

Растворимость антрацена при $15^\circ C$, г/100 г: в этиловом спирте ($\rho = 0,8$ г/ $см^3$) – 0,591, в эфире – 1,175, в хлороформе – 1,786 и бензоле – 1,661; в воде не растворяется.

Температура возгонки антрацена $216^\circ C$. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 3,46$ при $17^\circ C$. Дипольный момент при $25^\circ C$ равен нулю.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам антрацена приведены в табл. 7.8–7.11.

Получение. Выпускается промышленностью по ТУ6-09-2283-77. Выделяют из каменноугольной смолы.

Таблица 7.1. Физические и теплотехнические свойства ДАМСТ

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	236,36	Q_H , кДж/кг	40193
g_C , %(мас.)	91,36–91,52	Q_V , кДж/дм ³	43333
g_H , %(мас.)	8,64–8,48	H_{TP} , кДж/кг	2787
ρ_{20} , кг/м ³	1078	$\Delta H_{пл}$, кДж/кг	166,6
$t_{пл}$, °C	52	$\Delta H_{исп. 100}$, кДж/кг	328,6
$t_{кип}$, °C	301–302	L_o , кг возд./кг гор.	13,42
$p_{н.п. 200}$, Па	3400	L_m , моль возд./моль гор.	112,12
μ_{100} , 10 ⁻³ Па·с	2,40	L_v , м ³ возд./м ³ гор.	12045,6
ν_{100} , мм ² /с	2,59	$t_{всп}$, °C	125
λ_{100} , Вт/(м·К)	0,127	Кл. опасности	4
C_p , кДж/(кг·К)	1,390 (0 °C) 2,051 (100 °C)	–	–

Таблица 7.2. Давление насыщенных паров ДАМСТ

t , °C	200	250	300
$p_{н.п}$, Па	3400	18800	70600

Таблица 7.3. Плотность жидкого ДАМСТ

t , °C	62	100	150	200	250
ρ , кг/м ³	1057	926	876	843	815

Таблица 7.4. Кинематическая вязкость жидкого ДАМСТ

t , °C	62	100	150	200	250
ν , мм ² /с	6,59	2,59	1,33	0,80	0,56

Таблица 7.5. Теплопроводность жидкого ДАМСТ

t , °C	62	100	150	200	250	300
λ , Вт/(м·К)	0,132	0,127	0,119	0,112	0,105	0,098

Пожароопасные свойства. Пыль антрацена пожароопасна. Температура самовоспламенения 946 °C. Нижний концентрационный предел воспламенения 5 г/м³.

Таблица 7.6. Теплота испарения жидкого ДАМСТ

$t, ^\circ\text{C}$	62	100	150	200	250	300
$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$	≈ 338	$\approx 328,6$	313,0	296,4	278,0	257,1

Таблица 7.7. Теплоемкость жидкого ДАМСТ

$t, ^\circ\text{C}$	100	150	200	250	300
$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	2,051	2,217	2,386	2,563	2,763

Токсические свойства. Антрацен токсичен. При вдыхании пыли антрацена наблюдается отек век, раздражение слизистых оболочек, жжение и зуд кожи. Предельно допустимая концентрация пыли антрацена в воздухе рабочей зоны $0,1 \text{ мг/м}^3$. При работе с антраценом необходимо соблюдать меры предосторожности, принятые для веществ высокой токсичности.

Таблица 7.8. Физические и теплотехнические свойства антрацена [7.1]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	178,23	$\Delta H_{\text{исп.}}, \text{кДж/кг}$	312
$g_c, \text{\% (мас.)}$	94,4	$Q_H, \text{кДж/кг}$	39984
$g_H, \text{\% (мас.)}$	5,6	$Q_V, \text{кДж/дм}^3$	49990
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	1250	$H_{\text{ТП}}, \text{кДж/кг}$	2918
$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	216	$C_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	1,46 (100°C) тв 2,01 (342°C) ж
$t_{\text{н.к.}}, ^\circ\text{C}$	342	$S_{298 \text{ K}}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	1,16
$t_{\text{к.к.}}, ^\circ\text{C}$	351	$L_o, \frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	12,7
$p_{\text{н.п.}}, 150, \text{Па}$	118	$L_v, \frac{\text{м}^3 \text{ возд.}}{\text{м}^3 \text{ гор.}}$	13218
$\Delta H_{1298,15}^\circ, \text{кДж/кг}$	-718	$N, \frac{\text{моль } \text{O}_2}{\text{моль горючего}}$	16,5
$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж/кг}$	162	ПДК, мг/м^3	0,1

Таблица 7.9. Давление насыщенных паров антрацена [7.1, 7.8]

$t, ^\circ\text{C}$	67,1	80	100	150	200	250	300	350
$p_{\text{н.п.}}, \text{Па}$	0,14	0,49	1,65	118	2200	13000	44000	110000

Таблица 7.10. Теплопроводность антрацена [7.1]

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
380	0,157	420	0,153	460	0,150
390	0,156	430	0,153	470	0,149
400	0,155	440	0,152	480	0,149
410	0,154	450	0,151	–	–

Таблица 7.11. Теплоемкость антрацена [7.1]

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	50	100	150	350
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	1,151	1,214	1,289	1,465	1,599	2,01

7.3. Полиэтилен

Полиэтилен $(\text{CH}_2)_n$ – твердый белый полимер, термопласт. В полиэтилене (ПЭ) отмечают наличие кристаллических и аморфных структур. При повышении температуры кристаллические структуры постепенно переходят в аморфное состояние. Вблизи точки плавления, когда весь полимер становится мягким и прозрачным, кристаллическая фаза полностью исчезает.

Полиэтилен обладает высокой химической стойкостью к различным агрессивным средам: кислотам, щелочам и органическим жидкостям. Разрушается 50%-ной азотной кислотой, а также жидкими и газообразными Cl_2 и F_2 . В толуоле, бензоле, ацетоне и некоторых других жидкостях он набухает, а при повышенных температурах – растворяется.

Полиэтилен проявляет повышенную чувствительность к окислению. При нагревании он энергично окисляется кислородом воздуха. При нагревании без доступа воздуха (в вакууме или атмосфере азота) полиэтилен расщепляется на низкомолекулярные продукты. При 400°C расплав ПЭ переходит из вязкотекучего состояния в жидкость. При этом выделяются газообразные продукты. При нагревании до 430°C происходит глубокий распад полиэтилена на парафины (65–70%) и олефины (16–19%). Кроме того, в продуктах разложения обнаруживаются: H_2 (до 10%), CO (до 12%), CO_2 (до 1,6%). Из олефинов основную массу составляет этилен. Наличие окислов углерода свидетельствует о присутствии кислорода в полиэтилене, т.е. о наличии карбонильных групп.

Под воздействием тепла, ультрафиолетового излучения, кислорода воздуха происходит старение полиэтилена, которое выражается в постепенном ухудшении физико-механических и диэлектрических свойств. Одним из признаков старения полиэтилена является увеличение хрупкости.

Таблица 7.12. Физико-химические свойства полиэтилена [7.4]

Показатель	ПЭ-I	ПЭ-II	ПЭН
Молекулярная масса (условно)	18000–25000	25000–35000	–
Плотность, кг/м ³	922	925	940–960
Насыщенная масса гранулята, кг/м ³	500–540	500–540	500–550
Коэффициент объемного расширения на 1 °С: в интервале от 0 до 50 °С	0,00057	0,00062	–
в интервале от 50 до 100 °С	0,00156	0,00165	–
Коэффициент линейного расширения на 1 °С: в интервале от 0 до 50 °С	0,00022	0,00021	–
в интервале от 50 до 100 °С	0,00052	0,00055	–
Усадка, % ¹⁾	1,0–2,0	1,0–2,5	3,0
Температура плавления, °С	≈ 120	≈ 120	–
Температура размягчения, °С	108–115	110–120	125
Температура хрупкости, °С	ниже минус 70	ниже минус 70	ниже минус 70
Твердость по Джонсу	43–46	52	70–120
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,293	–	0,402
Теплоемкость при 25 °С, кДж/(кг·К)	2,093–2,847	–	2,303
Диэлектрическая проницаемость при 20 °С и частоте 10 ⁶ Гц	2,2–2,3	2,2–2,3	2,3–2,4
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	≥ 10 ¹⁷	≥ 10 ¹⁷	≥ 10 ¹⁷
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц	0,0001–0,0005	–	–

¹⁾ При наличии внутренних напряжений возможна усадка изделия [7.4]

Таблица 7.13. Плотность полиэтилена марок ПЭ-I и ПЭ-II [7.1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$		$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	
	ПЭ-I	ПЭ-II		ПЭ-I	ПЭ-II
-60	956	955	30	917	920
-50	953	952	40	909	914
-40	951	949	50	901	907
-30	949	946	60	892	898
-20	942	942	70	883	888
-10	935	939	80	871	871
0	931	935	90	858	854
10	927	932	100	836	838
20	922	925	110	750	—

Для подавления процесса старения полиэтилена используются ароматические амины и фенольные соединения. Хорошие результаты получаются при введении в полиэтилен 2% тонкодиспергированной газовой канальной сажи, увеличивающей срок службы ПЭ в атмосферных условиях в 30 раз. Сажа оказывает положительное воздействие и при тепловом старении полиэтилена. К эффективным стабилизаторам полиэтилена при тепловом старении относятся также сернистые соединения (например, додецилмеркаптан в количестве 0,1%).

Плотность ПЭ зависит от соотношения между аморфной и кристаллической составляющими.

Данные по физико-химическим свойствам полиэтилена разных марок приведены в табл. 7.12–7.17.

Вязкость расплава полиэтилена в зависимости от температуры описывается уравнением:

$$\mu = A \exp \left(\frac{E}{\bar{R}T} \right), \quad (7.1)$$

где A – константа; E – энергия активации вязкого течения, зависит от скорости сдвига U_c и напряжения сдвига τ (табл. 7.15); $\bar{R}$ – универсальная газовая постоянная, T – в К.

Расплав полиэтилена является неньютоновской жидкостью. Эффективная вязкость жидкого полиэтилена в зависимости от скорости сдвига описывается уравнением:

$$\mu_{\text{эф}} = B U_c^{\frac{1-n}{n}}, \quad (7.2)$$

где U_c – скорость сдвига, B – коэффициент пропорциональности; $n = 1,4 - 2,5$ (зависит от молекулярной массы, структуры полимера и температуры расплава).

Таблица 7.14. Температурный коэффициент линейного и объемного расширения полиэтилена [7.1]

Температура, °C	$\alpha_t, 10^{-5}, K^{-1}$		$\beta_t, 10^{-5}, K^{-1}$	
	ПЭ-I	ПЭ-II	ПЭ-I	ПЭ-II
-50-0	15	12	46	36
0-10	14	11	43	33
10-20	18	-	54	-
20-30	-	18	55	54
30-40	29	22	88	66
40-50	30	26	89	77
50-60	33	33	101	100
60-70	34	35	102	103
70-80	46	65	138	195
80-90	51	67	152	200
90-100	88	64	264	192
0-50	22	21	67	62
0-100	38	35	114	104
20-100	43	39	129	118
50-100	52	55	156	165

Таблица 7.15. Энергия активации вязкого течения полиэтилена [7.4]

U_c, c^{-1}	$E, кДж/моль$	$\tau, Па$	$E, кДж/моль$
0	53,59	0	53,59
0,1	47,73	10^3	62,80
1	43,12	10^4	72,43
10	35,59	10^5	79,55
100	30,14	-	-
1000	25,54	-	-

Таблица 7.16. Теплоемкость твердого полиэтилена [7.1]

$t, ^\circ C$	20	40	60	80	90	100	110
$C_p, кДж/(кг \cdot K)$	2,303	2,554	2,931	3,601	4,187	5,610	8,374

Таблица 7.17. Проницаемость полиэтилена для различных веществ (г/сутки/25мк/645 см²)* [7.1]

Вещество	Проницаемость при t, °C				
	0	21	38	54	74
Бензол	50,5	440	1585	4480	13670
Циклогексан	31,6	281	1223	3730	–
Декан	9,94	71,2	297	1220	4120
Ацетон	1,38	6,75	32,45	184	–
Метанол	0,253	1,22	5,35	27,8	–
Бутанол	–	0,462	3,12	20,4	164
Вода	–	0,279	0,835	3,94	18,4

*) Проницаемость выражена в г/сутки вещества, прошедшего через слой ПЭ толщиной 25 мк и площадью 645 см²

Индекс расплава – показатель, характеризующий текучесть расплава, представляет собой массовое количество полиэтилена, проходящего при 190 °C в течение 10 мин через стандартное сопло.

Механические свойства полиэтилена зависят от молекулярной массы, степени разветвленности и его кристалличности. При механической переработке расплавов полиэтилена, особенно при повышенных давлениях, происходит значительная деструкция цепей полимера.

Получение, хранение. В промышленности ПЭ получают полимеризацией этилена. Процесс при высоком давлении протекает по радикальному механизму под действием кислорода, пероксидов. Процесс при низком давлении осуществляют в условиях гетерогенного или гомогенного катализа.

При хранении товарного полиэтилена в складских помещениях при нормальной температуре без доступа прямого солнечного света все виды полиэтилена в течение нескольких лет полностью сохраняют свои свойства.

Глава 8

МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛЛЫ – КОМПОНЕНТЫ ЭНЕРГОЕМКИХ ГОРЮЧИХ

Горючие на основе металлов (Li, Be, Al, Mg, Zr, Hf, Th) и неметаллов (B, C) занимают особое место ввиду их высокой энергоемкости и плотности. В табл. 8.1 даны основные свойства горючих.

Таблица 8.1. Свойства металлов и неметаллов [8.3, 8.6]

Горючее	ρ , кг/м ³	Q_H , кДж/кг	Q_V , кДж/дм ³	H_{TP} , кДж/кг	Продукты сгорания
Li	537	43124	23038	7175	Li ₂ O
Be	1848	62676	115825	7218	BeO
B	2354	58113	135987	5549	B ₂ O ₃
Al	2699	31033	83757	6388	Al ₂ O ₃
Mg	1739	33243	57810	6444	MgO
Zr	6490	11848	77130	–	ZrO ₂
Hf	13150	6364	83305	–	HfO ₂
Th	11604	5276	59455	–	ThO ₂
C	2266	32783	73763	2623	CO ₂

Из приведенных данных видно, что высокой теплотой сгорания обладают Be и B (≈ 60000 кДж/кг), средний уровень характерен для Li, Al, Mg и C (30000 – 40000 кДж/кг). Объемная теплота сгорания высока у Be, B, Al, Zr, Hf и C (70000–136000 кДж/дм³). Большой теплопроизводительностью характеризуются Li, Be, Al, B, Mg (5000 – 7000 кДж/кг). Следует отметить, что все металлы образуют при сгорании твердые оксиды. За счет присутствия в продуктах сгорания конденсированной фазы определенное количество тепла будет снижаться, поскольку значительное количество тепла расходуется на плавление и испарение оксидов, что снизит удельный импульс.

Наиболее огнеопасны литий, цирконий и гафний. Торий, как радиоактивный металл, требует создания биологической защиты. Особые меры необходимо принимать при работе с бериллием вследствие его токсичности.

8.1. Литий

Литий (Li) – мягкий пластичный металл серебристо-белого цвета, способен вступать в реакцию с O_2 , N_2 , H_2 и другими элементами. С совершенно сухим воздухом Li практически не реагирует при комнатной температуре и окисляется в нем только при нагревании. Во влажном воздухе образует преимущественно LiN, при влажности воздуха более 80% – LiOH и Li_2CO_3 . С сухим O_2 при комнатной температуре не реагирует, при нагревании горит голубым пламенем с образованием Li_2O . Li бурно реагирует с H_2O и кислотами, вытесняя H_2 . При температуре 500–600 °C Li соединяется с H_2 , образуя гидрид лития. При нагревании Li энергично реагирует с углеродом [8.1–8.32].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам Li приведены в табл. 8.2–8.26 и на рис. 8.1–8.11.

Таблица 8.2. Физические и теплотехнические свойства лития [8.12, 8.13, 8.20, 8.23, 8.26]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	6,941	$Z_{кр}$	0,11
$t_{пл.}, ^\circ C$	180,5	$Q_H, \text{кДж/кг}$	43124
$t_{кип.}, ^\circ C$	1343	$Q_V, \text{кДж/дм}^3$	23038
$p_{н.п.25}, \text{Па}$	$6,6 \cdot 10^{-18}$	$\Delta H_{f298,15}^\circ, \text{кДж/кг}$	22961 г
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	537	$\Delta H_{пл}, \text{кДж/кг}$	432
$\alpha_{27}, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	0,047	$\Delta H_{исп}, \text{кДж/кг}$	19406
$\mu_{453,67 \text{ К}}, \text{Па}\cdot\text{с}$	$0,599 \cdot 10^{-3}$	$\Delta H_{субл.}, \text{кДж/кг}$	22951 (298 К)
$\lambda_{453,67 \text{ К}}, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	72,02 тв	$C_{p298,15 \text{ К}}, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	3,58 тв
	42,8 ж		2,99 г
$\nu_{453,67 \text{ К}}, \text{м}^2/\text{с}$	$1,165 \cdot 10^{-6}$	$H_{298,15 \text{ К}}, \text{кДж/кг}$	667,43
$\sigma_{453,67 \text{ К}}, \text{Н/м}$	0,407	$S_{298,15 \text{ К}}, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	4,19 тв
$R_{уд}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	14,72 (453,67 К)		20,0 г
$\rho_{кр}, \text{кг/м}^3$	126	$L_o, \text{кг } O_2/\text{кг Li}$	2,305
$T_{кр}, \text{К}$	3680	$L_o, \text{кг воздуха/кг Li}$	9,938
$p_{кр}, \text{МПа}$	60		

Механические свойства [8.12, 8.24, 8.25]. Модуль нормальной упругости 5 ГПа; твердость по Бринеллю 5 МПа; коэффициент Пуассона

сона 0,42; предел прочности 115 ГПа, сжимаемость, Па^{-1} : $1,1 \cdot 10^{-10}$ (600°C), $1,5 \cdot 10^{-10}$ (1000°C).

Давление насыщенных паров Li при $453 \leq T \leq 3000 \text{ K}$:

$$\ln p_{\text{н.п.}} = 9,4993 - 2,0532 \ln(T \cdot 10^{-3}) - 19,4269 \cdot 10^3/T + 0,753 \cdot 10^{-3}T, \quad (8.1)$$

где $p_{\text{н.п.}}$ – в МПа. Погрешность < 1% ($453\text{--}2600 \text{ K}$) и 2–7% ($2700\text{--}3000 \text{ K}$).

Таблица 8.3. Давление насыщенных паров Li [8.23, 8.26]

$T, \text{ K}$	$p_{\text{н.п.}}, \text{ Па}$	$T, \text{ K}$	$p_{\text{н.п.}}, 10^5 \text{ Па}$	$T, \text{ K}$	$p_{\text{н.п.}}, 10^5 \text{ Па}$
298,15	$6,60 \cdot 10^{-18}$	1200	0,02111	2200	20,27
300	$9,81 \cdot 10^{-18}$	1300	0,06710	2300	29,29
453,67	$2,408 \cdot 10^{-8}$	1400	0,18070	2400	41,14
500	$1,079 \cdot 10^{-6}$	1500	0,42640	2500	56,39
600	$5,195 \cdot 10^{-4}$	1600	0,90480	2600	75,08
700	$4,165 \cdot 10^{-2}$	1700	1,759	2700	97,44
800	1,096	1800	3,183	2800	124,10
900	13,78	1900	5,420	2900	155,50
1000	103,6	2000	8,770	3000	191,90
1100	537,4	2100	13,59	3680	600

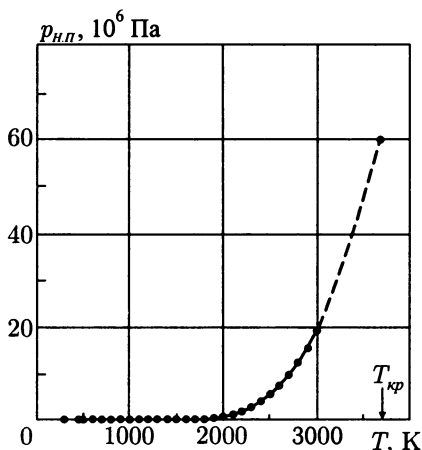


Рис. 8.1. Зависимость давления насыщенных паров лития от температуры:

• – по данным табл. 8.3; — – по уравнению (8.1)

Таблица 8.4. Плотность Li [8.23, 8.26]

T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$
273,15	539,0	1000	463,9	2100	359,2
300	536,8	1100	453,8	2200	350,5
350	532,4	1200	443,7	2300	341,9
400	527,9	1300	433,6	2400	333,2
450	523,3	1400	423,7	2500	324,2
453,67	514,7	1500	413,9	2600	314,9
500	511,0	1600	404,3	2800	294,3
600	502,4	1700	394,9	3000	268,8
700	493,3	1800	385,7	3200	239,2
800	483,8	1900	376,7	3400	199,6
900	473,9	2000	367,9	3680	126,0

Плотность:

– твердого Li при $273, 15 \leq T \leq 450 K$:

$$\rho = 563,426 - 0,089T, \quad (8.2)$$

где ρ – в кг/м^3 . Погрешность 1,5–2%;– жидкого Li при $453,67 \leq T \leq 3680 K$ [8.26]:

$$\rho \cdot 10^{-3} = \sum_{i=0}^{n=6} a_i \left(\frac{T}{1000} \right)^i, \quad (8.3)$$

где ρ – в кг/м^3 , $a_0 = 0,54043$, $a_1 = -2,729 \cdot 10^{-2}$, $a_2 = -8,035 \cdot 10^{-2}$,
 $a_3 = 3,799 \cdot 10^{-2}$, $a_4 = -7,79 \cdot 10^{-3}$, $a_5 = 1,11 \cdot 10^{-3}$, $a_6 = -1,8 \cdot 10^{-4}$.

Погрешность < 1% (453–3200 K), 1–5% (3400–3680 K).

Таблица 8.5. Плотность паров Li на линии насыщения [8.26]

T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$
900	$0,1284 \cdot 10^{-4}$	1600	0,05045	2400	2,012
1000	$0,8724 \cdot 10^{-4}$	1800	0,1640	2600	3,754
1200	$0,1500 \cdot 10^{-2}$	2000	0,4306	2800	6,299
1400	$0,1121 \cdot 10^{-1}$	2200	0,9805	3000	9,829

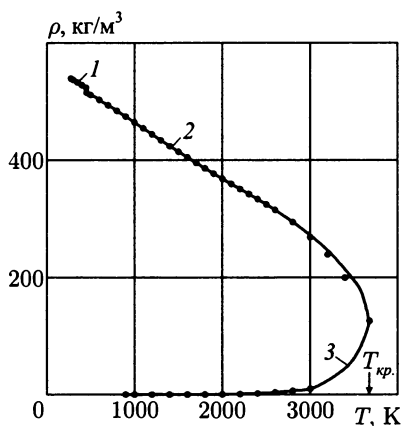


Рис. 8.2. Зависимость плотности твердого (1), жидкого (2) и газообразного (3) Li от температуры: • – по данным табл. 8.4 и 8.5; — – по уравнениям (8.2) и (8.3)

Таблица 8.6. Плотность паров Li при различных температурах и давлениях [8.26]

T, K	ρ , кг/м ³ при $p = 10$ МПа			
	0,1	0,4	1,01	4,04
1500	0,06282	–	–	–
1600	0,05615	–	–	–
1700	0,05148	0,2414	–	–
1800	0,04788	0,2125	–	–
1900	0,04493	0,1928	0,5742	–
2000	0,04243	0,1784	0,5048	–
2100	0,04042	0,1670	0,4562	–
2200	0,03830	0,1576	0,4204	2,489
2300	0,03656	0,1495	0,3926	2,180
2400	0,03499	0,1424	0,3699	1,936
2500	0,03355	0,1361	0,3509	1,745
2600	0,03224	0,1305	0,3344	1,595
2700	0,03102	0,1253	0,3198	1,476
2800	0,02990	0,1206	0,3068	1,380
2900	0,02886	0,1163	0,2950	1,301
3000	0,02789	0,1122	0,2842	1,234

Динамическая вязкость Li при $453,67 \leq T \leq 3400$ К [8.26]:

$$\ln \mu = -11,07211 - 0,63740 \cdot \ln T + 292,1/T, \quad (8.4)$$

где μ – в Па·с, T – в К. Погрешность < 1%.

Таблица 8.7. Динамическая и кинематическая вязкость Li [8.26]

$T, \text{ К}$	$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$\nu, 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$	$T, \text{ К}$	$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$\nu, 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$
453,67	0,5994	1,1650	1800	0,1538	0,3987
500	0,5306	1,0380	1900	0,1473	0,3911
600	0,4286	0,8530	2000	0,1415	0,3846
700	0,3624	0,7346	2100	0,1362	0,3792
800	0,3159	0,6530	2200	0,1314	0,3748
900	0,2814	0,5937	2300	0,1270	0,3714
1000	0,2547	0,5490	2400	0,1229	0,3690
1100	0,2334	0,5143	2500	0,1192	0,3677
1200	0,2160	0,4868	2600	0,1157	0,3674
1300	0,2014	0,4645	2800	0,1095	0,3721
1400	0,1891	0,4463	3000	0,1041	0,3873
1500	0,1784	0,4311	3200	0,0993	0,4150
1600	0,1692	0,4185	3400	0,0950	0,4758
1700	0,1610	0,4078	3680	0,0620	0,4920

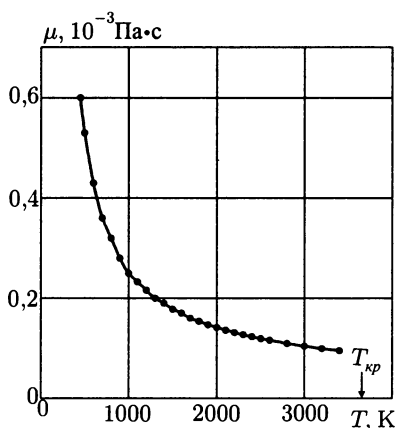


Рис. 8.3. Зависимость динамической вязкости жидкого Li от температуры:
● – по данным табл.8.7; — – по уравнению (8.4)

Таблица 8.8. Динамическая вязкость паров Li при различных температурах и давлениях [8.26]

T, K	$\mu, 10^{-7}$ Па·с, при p, МПа			
	0,1	0,4	1,0	5,05
1700	146	–	–	–
1800	167	–	–	–
1900	184	145	–	–
2000	199	165	–	–
2200	225	201	162	–
2400	249	231	198	–
2600	269	255	229	157
2800	290	279	258	189
3000	310	302	285	220

Теплопроводность:

– твердого Li при $273,15 \leq T \leq 453,67$ K:

$$\lambda = 62,95 + 0,02T, \quad (8.5)$$

– жидкого Li при $453,67 \leq T \leq 3600$ K [8.26]:

$$\lambda = 24,8 + 45,0 \cdot 10^{-3}T - 11,6 \cdot 10^{-6}T^2, \quad (8.6)$$

где λ – в Вт/(м·K). Погрешность < 1%.

Таблица 8.9. Теплопроводность Li [8.12, 8.23, 8.28]

T, K	λ , Вт/(м·K)	T, K	λ , Вт/(м·K)	T, K	λ , Вт/(м·K)
273,15	68,38	900	55,9	2000	68,4
300	68,97	1000	58,2	2200	67,7
350	69,90	1100	60,3	2400	66,0
400	70,94	1200	62,1	2600	63,4
453,67 _{ТВ}	72,02	1300	63,7	2800	59,9
453,67 _Ж	42,8	1400	65,1	3000	55,4
500	44,4	1500	66,2	3200	50,0
600	47,6	1600	67,1	3400	43,7
700	50,6	1700	67,8	3600	36,5
800	53,4	1800	68,2		

Таблица 8.10. Теплопроводность паров Li при различных температурах и давлениях [8.26]

T, K	$\lambda, 10^{-4}$ Вт/(м·К), при p, МПа			
	0,1	0,4	1,0	5,05
1700	1056	—	—	—
1800	1025	—	—	—
1900	1019	1112	—	—
2000	1034	1107	—	—
2200	1086	1119	1132	—
2400	1164	1178	1191	—
2600	1239	1245	1253	1267
2800	1324	1329	1334	1243
3000	1407	1410	1415	1418

Таблица 8.11. Температурный коэффициент линейного расширения Li [8.13, 8.26]

T, K	$\alpha, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
100	0,0364	1100	0,202	2100	0,247
200	0,0431	1200	0,204	2200	0,260
280	0,0469	1300	0,206	2300	0,276
300	0,0471	1400	0,208	2400	0,294
500	0,196	1500	0,210	2500	0,312
600	0,197	1600	0,213	2600	0,332
700	0,198	1700	0,217	2800	0,381
800	0,199	1800	0,222	3000	0,473
900	0,200	1900	0,228	3200	0,680
1000	0,201	2000	0,236	3400	1,140

Поверхностное натяжение Li при $453 \leq T \leq 1700$ К:

$$\sigma = (438,98 - 18,44 \cdot 10^{-3}T - 132,20 \cdot 10^{-6}T^2 + 37,44 \cdot 10^{-9}T^3) \cdot 10^{-3}, \quad (8.7)$$

где σ – в Н/м. Погрешность < 1%.

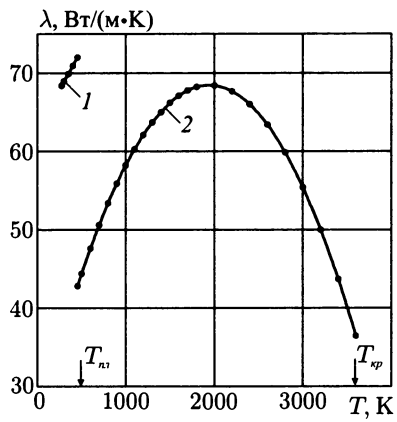


Рис. 8.4. Зависимость теплопроводности твердого (1) и жидкого (2) Li от температуры: ● – по данным табл. 8.9; — – по уравнениям (8.5 и 8.6)

Таблица 8.12. Поверхностное натяжение Li [8.26]

T, K	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	T, K	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	T, K	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$
453,67	406,9	900	342,6	1400	256,8
500	401,4	1000	325,8	1500	240,2
600	388,4	1100	308,6	1600	224,4
700	374,1	1200	291,2	1700	209,5
800	358,8	1300	273,8		

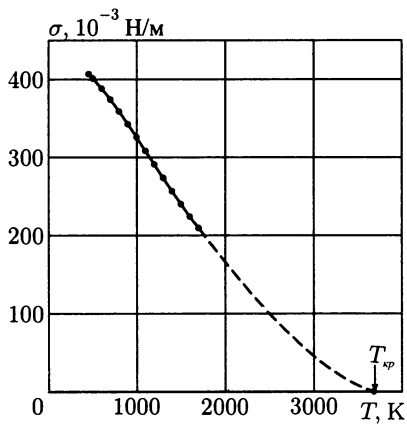


Рис. 8.5. Зависимость поверхностного натяжения жидкого Li от температуры: ● – по данным табл. 8.12; — – по уравнению (8.7)

Удельное электросопротивление:

– твердого Li при $298 \leq T \leq 453,7$ К:

$$R_{\text{уд.}} = (-1,867 + 3,6562 \cdot 10^{-2}T) \cdot 10^{-6}; \quad (8.8)$$

– жидкого Li при $453,67 \leq T \leq 1300$ К:

$$R_{\text{уд.}} = (8,702 + 3,710 \cdot 10^{-2}T - 6,795 \cdot 10^{-6}T^2) \cdot 10^{-6}, \quad (8.9)$$

где $R_{\text{уд.}}$ – в Ом·см. Погрешность $< 1\%$.

Таблица 8.13. Удельное электросопротивление Li [8.23, 8.28]

$T, \text{ К}$	$R_{\text{уд.}}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$T, \text{ К}$	$R_{\text{уд.}}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$T, \text{ К}$	$R_{\text{уд.}}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$
273,15	8,12	500	25,55	1000	39,00
300	9,10	600	28,51	1100	41,29
400	12,76	700	31,34	1200	43,44
453,67 тв	14,72	800	34,03	1300	45,45
453,67 ж	24,13	900	36,59		

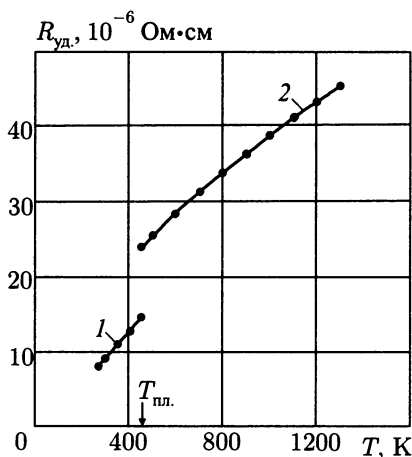


Рис. 8.6. Зависимость удельного электросопротивления твердого (1) и жидкого (2) Li от температуры: • – по данным табл. 8.13; — – по уравнениям (8.8) и (8.9)

Удельная электропроводимость Li при $453,67 \leq T \leq 2200$ К:

$$\chi = 0,9249 \cdot 10^9 T^{-1} + 2,3167 \cdot 10^6 - 0,7131 \cdot 10^3 T, \quad (8.10)$$

где χ – в $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$. Погрешность $< 1\%$.

Таблица 8.14. Удельная электропроводимость жидкого Li [8.26]

T, K	$\chi, 10^6 (Ом \cdot м)^{-1}$	T, K	$\chi, 10^6 (Ом \cdot м)^{-1}$	T, K	$\chi, 10^6 (Ом \cdot м)^{-1}$
453,67	4,03	1000	2,53	1600	1,75
500	3,81	1100	2,37	1800	1,55
600	3,43	1200	2,23	1900	1,45
700	3,14	1300	2,10	2000	1,35
800	2,90	1400	1,98	2100	1,26
900	2,70	1500	1,86	2200	1,17

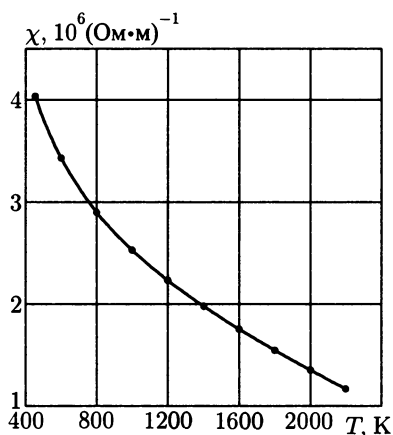


Рис. 8.7. Зависимость удельной электропроводимости жидкого Li от температуры: • – по данным табл.8.14; — – по уравнению (8.10)

Таблица 8.15. Скорость звука в жидком Li [8.26]

T, K	453,67	500	600	700	800	900	1000	1100
$a, м/с$	4516	4489	4430	4372	4313	4254	4195	4136

Скорость звука в жидком Li при $453,67 \leq T \leq 1100 K$:

$$a = 4783,4 - 0,5884T, \quad (8.11)$$

где a – в м/с. Погрешность 3% (453,67 K), < 1% (500–1100 K).

Теплота испарения Li при $450 \leq T \leq 2000 K$:

$$\Delta H_{исп.} = 778,0627(3800 - T)^{0,418}, \quad (8.12)$$

где $\Delta H_{исп.}$ – в кДж/кг. Погрешность < 1% (800–1800 K), 1–2% (453–900 K и 1900–2000 K).

Таблица 8.16. Скорость звука в парах Li при различных температурах и давлениях [8.26]

T, К	a, м/с, при p, МПа			
	0,1	0,4	1,0	4,04
1500	1455	–	–	–
1600	1572	–	–	–
1700	1676	1448	–	–
1800	1770	1612	–	–
1900	1854	1719	1533	–
2000	1929	1814	1657	–
2200	2055	1976	1863	1449
2400	2159	2108	2027	1684
2600	2259	2216	2159	1893
2800	2331	2309	2268	2067
3000	2405	2389	2359	2208

Таблица 8.17. Теплота испарения Li [8.6, 8.20]

T, К	$\Delta H_{\text{исп.}}$, кДж/кг	T, К	$\Delta H_{\text{исп.}}$, кДж/кг	T, К	$\Delta H_{\text{исп.}}$, кДж/кг
453	22556	1000	21537	2200	17150
500	22485	1200	21170	2400	15850
600	22340	1400	20660	2600	14580
700	22172	1600	19425	2800	13450
800	22062	1800	18788	3000	12420
900	21805	2000	18233		

Теплоемкость:

– твердого Li при $298, 15 \leq T \leq 453, 67$ К:

$$C_p = 0,189 + 8,111 \cdot 10^{-3}T + 8,67 \cdot 10^4 T^{-2}, \quad (8.13)$$

– жидкого Li при $453, 67 \leq T \leq 3000$ К:

$$C_p = 4,925 - 2,33 \cdot 10^{-3}T + 6,95 \cdot 10^{-5}T^{1,45}, \quad (8.14)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность < 1% (298–2800 К), 2% (3000 К).

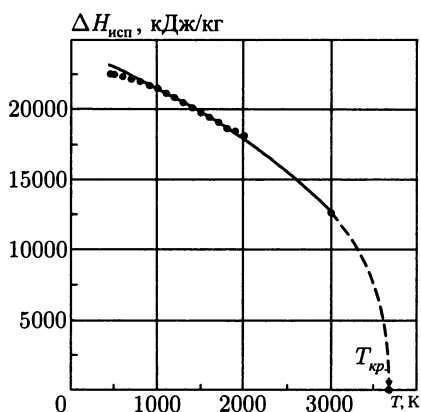


Рис. 8.8. Зависимость теплоты испарения Li от температуры: • – по данным табл. 8.17; – – по уравнению (8.12)

Таблица 8.18. Теплоемкость Li [8.10, 8.26]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
298,15	3,582	1100	4,147	2200	4,669
300	3,585	1200	4,156	2300	4,755
400	3,974	1300	4,170	2400	4,856
453,67 тв	4,290	1400	4,194	2500	4,971
453,67 ж	4,376	1500	4,226	2600	5,086
500	4,333	1600	4,266	2700	5,216
600	4,262	1700	4,314	2800	5,346
700	4,215	1800	4,370	2900	5,490
800	4,182	1900	4,434	3000	5,490
900	4,160	2000	4,496		
1000	4,148	2100	4,582		

Таблица 8.19. Теплоемкость паров Li на линии насыщения [8.26]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
900	3,936	1600	7,172	2400	9,619
1000	4,432	1800	8,216	2600	8,674
1200	5,451	2000	9,329	2800	7,624
1400	6,325	2200	9,924	3000	6,722

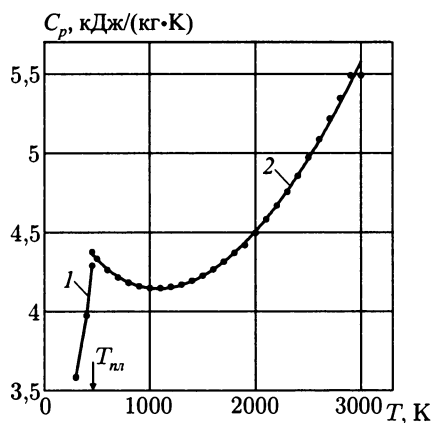


Рис. 8.9. Зависимость теплоемкости твердого (1) и жидкого (2) Li от температуры: • – по данным табл. 8.18; — – по уравнениям (8.13) и (8.14)

Таблица 8.20. Теплоемкость паров Li при различных температурах и давлениях [8.26]

T, K	C _p , кДж/(кг·К)			
	0,1	0,4	1,0	4,04
1500	11,031	–	–	–
1600	7,580	–	–	–
1700	5,716	12,884	–	–
1800	4,682	9,542	–	–
1900	4,082	7,242	12,385	–
2000	3,723	5,808	10,092	–
2200	3,360	4,359	6,618	10,423
2400	3,217	3,751	4,914	9,586
2600	3,166	3,477	4,127	7,861
2700	3,160	3,403	3,904	7,016
2800	3,162	3,355	3,749	6,285
2900	3,171	3,326	3,640	5,688
3000	3,184	3,310	3,565	5,215

Энтальпия:

– твердого Li при $298,15 \leq T \leq 453,67$ K:

$$H = 3,853T - 483,18, \quad (8.15)$$

– жидкого Li при $453,67 \leq T \leq 3000$ K:

$$H = 81,471 + 3,614T + 2,51 \cdot 10^{-4}T^2, \quad (8.16)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность 0,3–4%.

Таблица 8.21. Энтальпия Li [8.24, 8.26]

T , K	H , кДж/кг	T , K	H , кДж/кг	T , K	H , кДж/кг	T , K	H , кДж/кг
298,15	667,43	800	3177,23	1600	6520,17	2400	10144,09
300	674,06	900	3595,10	1700	6948,13	2500	10634,01
400	1049,0	1000	4010,01	1800	7383,28	2600	11138,33
453,67 тв	1270,75	1100	4429,39	1900	7822,77	2700	11642,65
453,67 ж	1703,17	1200	4840,05	2000	8270,89	2800	12175,79
500	1904,9	1300	5256,48	2100	8717,58	2900	12723,34
600	2334,29	1400	5674,35	2200	9193,08	3000	13270,89
700	2757,92	1500	6095,10	2300	9654,18		

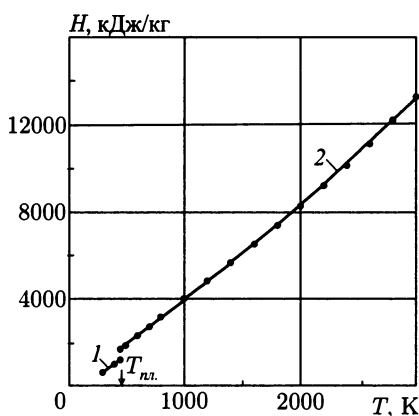


Рис. 8.10. Зависимость энтальпии твердого (1) и жидкого (2) Li от температуры: — по данным табл. 8.21; — — по уравнениям (8.15) и (8.16)

Таблица 8.22. Энтальпия паров Li на линии насыщения [8.26]

T , K	H , кДж/кг	T , K	H , кДж/кг	T , K	H , кДж/кг
900	25350	1600	26570	2400	25990
1000	25600	1800	26670	2600	25710
1200	26010	2000	26590	2800	25630
1400	26340	2200	26330	3000	25690

Таблица 8.23. Энтальпия паров Li при различных температурах и давлениях [8.26]

T, К	H, кДж/кг, при p, МПа			
	0,1	0,4	1,01	4,04
1500	25,54	—	—	—
1600	26,48	—	—	—
1700	27,14	25,19	—	—
1800	27,65	26,30	—	—
1900	28,09	27,14	25,16	—
2000	28,48	27,78	26,29	—
2200	29,18	28,78	27,92	24,06
2400	29,83	29,58	29,05	26,09
2600	30,47	30,30	29,95	27,84
2800	31,10	30,98	30,73	29,25
3000	31,74	31,65	31,46	30,39

Энтропия:

– твердого Li при $298,15 \leq T \leq 453,67$ К:

$$S = 1,081 + 1,046 \cdot 10^{-2}T, \quad (8.17)$$

Таблица 8.24. Энтропия Li [8.24, 8.26]

T, К	S, кДж/(кг·К)	T, К	S, кДж/(кг·К)	T, К	S, кДж/(кг·К)
298,15	4,19	1100	10,51	2200	13,49
300	4,22	1200	10,87	2300	13,70
400	5,29	1300	11,20	2400	13,90
453,67 тв	5,81	1400	11,51	2500	14,11
453,67 ж	6,47	1500	11,80	2600	14,31
500	7,19	1600	12,08	2700	14,50
600	8,00	1700	12,34	2800	14,68
700	8,62	1800	12,59	2900	14,88
800	9,19	1900	12,83	3000	15,07
900	9,68	2000	13,05		
1000	10,12	2100	13,27		

– жидкого Li при $453,67 \leq T \leq 3000$ K:

$$S = -20,38 + 4,50 \ln T - 1,46 \cdot 10^4 T^{-2} - 0,759 \cdot 10^{-3} T + 0,189 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (8.18)$$

где S – в кДж/(кг·K). Погрешность < 1%.

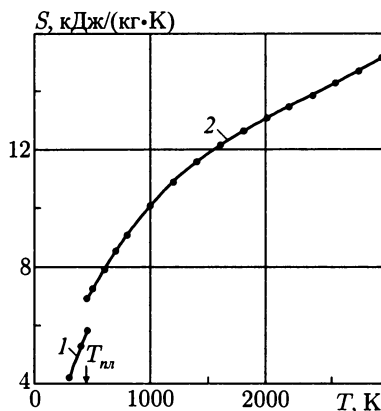


Рис. 8.11. Зависимость энтропии твердого (1) и жидкого (2) Li от температуры:
• – по данным табл. 8.24; — – по уравнениям (8.17) и (8.18)

Таблица 8.25. Энтропия паров Li на линии насыщения [8.26]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
900	33,85	1600	24,62	2400	20,50
1000	31,71	1800	23,81	2600	19,90
1200	28,52	2000	22,21	2800	19,49
1400	26,28	2200	21,28	3000	19,21

Получение, хранение, транспортирование. В промышленности Li получают путем электролиза расплавленного хлорида лития или смеси расплавленных хлоридов лития и калия. Li высокой чистоты (99,95%) получают электролизом насыщенного раствора LiCl в пиридине, разложением NH_3Li в вакууме при температуре 50–60 °C и восстановлением оксида лития алюминием в вакууме при 950–1000 °C [8.12].

Литий выпускают в виде слитков, проволоки, гранул. Для защиты Li от окисления его покрывают пленкой вазелина или слоем масла, керосина. Расфасованный Li хранят в герметически закрытых жестяных емкостях под слоем пастообразной массы из парафина и минерального масла или в тонкостенных алюминиевых или медных оболочках,

Таблица 8.26. Энтропия паров Li при различных температурах и давлениях [8.26]

T, К	S, кДж/(кг·К)			
	0,1	0,4	1,0	4,04
1500	23,88	—	—	—
1600	24,47	—	—	—
1700	24,87	22,23	—	—
1800	25,16	22,86	—	—
1900	25,40	23,31	21,34	—
2000	25,59	23,64	21,92	—
2200	25,93	24,12	22,70	19,66
2400	26,22	24,47	23,19	20,54
2600	26,47	24,76	23,55	21,24
2800	26,70	25,01	23,84	21,76
3000	26,92	25,24	24,10	22,16

допускается хранение под слоем газа или петролейного эфира. Отходы утилизируют обработкой этанолом с последующим разложением образовавшегося этилата водой.

При транспортировке Li тару следует предохранять от механических повреждений и попадания влаги. На складах Li хранят при температуре не выше 240 °С и относительной влажности не более 85% [8.12, 8.32].

Перспективы применения. Li может быть использован как эффективный энергоноситель в твердых ракетных топливах [8.29, 8.30]. Топливо Li-H₂-F [8.1, 8.31] в ЖРД с регенеративным охлаждением при $P_k = 7,03$ МПа, F/Li=2,74, относительном расходе H₂ 25% и степени расширения сопла 100 развивает удельный импульс в пустоте 523 с. Широкое использование Li в ракетной технике сдерживается в основном его высокой токсичностью и стоимостью.

Пожароопасные свойства. Работа с Li на воздухе относится к категории взрыво- и пожароопасных. Чистый металлический Li воспламеняется на воздухе при температуре 640 °С и горит голубым пламенем с образованием оксида лития, температура горения 1300 °С. В сухом воздухе не загорается. Для тушения горящего Li применяют порошкообразный хлористый калий, сухой графитовый порошок, инертный газ (аргон) [8.12].

Токсические свойства. По воздействию на организм человека Li относится к веществам второго класса опасности; ПДК паров Li

в воздухе $0,02 \text{ мг/м}^3$, в воде водоемов $0,03 \text{ мг/дм}^3$. Li поражает желудочно-кишечный тракт, почки и центральную нервную систему. Оказывает влияние на углеводный обмен и тканевое дыхание.

Клиника острого отравления: общая слабость, сонливость, потеря аппетита, жажда и сухость во рту, тошнота, рвота, профузный понос, тремор губ, нижней челюсти, рук, головокружение, расстройство зрения. В более тяжелых случаях – эпилептические припадки, судороги, иногда психические расстройства, кома.

Мелкие крошки Li вызывают химические ожоги влажной кожи и слизистых оболочек глаз.

Для защиты органов дыхания следует применять респираторы типа “Лепесток”, “Астра” и др. Для защиты кожи рук необходимо использовать индифферентные и гидрофобные защитные мази, перчатки биологические, резиновые [8.33, 8.34].

8.2. Бериллий

Бериллий (Be) – серебристо-белый, блестящий, сравнительно мягкий, легкий металл. Имеет две кристаллические модификации: α -Be (гексагональная решетка) и β -Be (кубическая решетка). Температура перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ 1277°C . Металлический бериллий химически устойчив и слабо реакционноспособен при температурах до 700°C , так как на воздухе при комнатной температуре на его поверхности образуется тонкая защитная пленка оксида BeO. При 700°C начинается окисление, и с 800 – 1000°C этот процесс протекает довольно быстро. Выше 650°C Be взаимодействует с азотом, образуя нитрид, при 1700 – 2100°C с углеродом с образованием карбида Be_2C . С водородом до 1300°C и водой Be не реагирует. Взаимодействует с серной и соляной кислотами, а также с разбавленной азотной кислотой. При взаимодействии с растворами щелочей выделяется водород.

Be обладает устойчивостью против коррозии как на воздухе, так и в воде. При выдержке бериллия на воздухе при температуре 400°C в течение 200 ч значительной коррозии металла не наблюдается. При дальнейшем повышении температуры коррозионная стойкость бериллия ухудшается. Так, значительная коррозия наступает через 62, 12 и 1 час, соответственно, при температурах 700, 800 и 900°C . Be коррозионно-устойчив в холодной и горячей воде. Опыты проводились при температуре воды до 300°C [8.1–8.19; 8.35–8.42].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам Be приведены в табл. 8.27–8.37 и на рис. 8.12–8.18.

Механические свойства [8.12]. Механические свойства Be зависят от чистоты, обработки образца и температуры.

Модуль нормальной упругости 311 и 290 ГПа , модуль сдвига 150 и 147 ГПа , относительное удлинение 2,3 и 15,8%, соответственно, для Be горячепрессованного в вакууме и горячевыдавленного.

Таблица 8.27. Физические и теплотехнические свойства Be [8.6, 8.7, 8.12, 8.13, 8.26, 8.40]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	9,012	$p_{кр}$, Па	989
$t_{пл}$, °C	1287 ± 10	$\rho_{кр}$, кг/м ³	434
$t_{кип}$, °C	2450	Q_H , кДж/кг	62676
ρ , кг/м ³	1848 (298 К) тв 1690 (1560 К) ж	Q_V , кДж/дм ³	115825
$p_{н.п. 25}$, Па	$7,231 \cdot 10^{-46}$	$\Delta H_{пл}$, кДж/кг	1625
$\mu_{1556 К}$, 10^{-3} Па·с	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$\Delta H_{исп.}$, кДж/кг	34395
λ_{27} , Вт/(м·К)	182	$\Delta H_{субл.}$, кДж/кг	36715
$\sigma_{1560 К}$, Н/м	1,145	$\Delta H_{1298,15}^\circ$, кДж/кг	36019 г
α_{25} , К ⁻¹	$11,5 \cdot 10^{-6}$		1,82 тв
$R_{уд 100}$, Ом·см	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$C_{p298,15 К}$, кДж/(кг·К)	2,31 г
$\chi_{1560 К}$, (Ом·м) ⁻¹	$1,88 \cdot 10^6$ тв $1,17 \cdot 10^6$ ж	$H_{298,15 К}$, кДж/кг	216,7
a , м/с	12600	$S_{298,15 К}$, кДж/(кг·К)	1,05 тв 15,12 г
$T_{кр}$, К	7500 ± 800	L_o , кг возд./кг Be	7,65
		L_o , кг O ₂ /кг Be	1,775

Модуль нормальной упругости, E :

t , °C	27	200	400	600	750
E , ГПа	311,1	281	272	262	254

Твердость Be (99,5%) по Бринеллю, H_B :

t , °C	20	300	600	800	1000
H_B , МПа	1370–1570	863	598	206	88,3

Коэффициент Пуассона 0,05. Сжимаемость $(0,78-0,93) \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.
Скорость звука 12600 м/с.

Давление насыщенных паров над жидким Be при $1560 \leq T \leq 2300$:

$$\lg p_{н.п.} = -14,6778 + 0,01361T - 2,4042 \cdot 10^{-6}T^2, \quad (8.19)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па. Погрешность 1–6%.

Таблица 8.28. Давление насыщенных паров Be [8.26]

T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, Па$
298,15	$7,231 \cdot 10^{-46}$	800	$3,029 \cdot 10^{-10}$	1400	0,3064	1800	111,4
300	$1,619 \cdot 10^{-45}$	900	$6,696 \cdot 10^{-8}$	1500	1,896	1900	319,5
400	$2,084 \cdot 10^{-31}$	1000	$4,990 \cdot 10^{-6}$	1550	4,065	2000	822,3
500	$6,141 \cdot 10^{-23}$	1100	$1,686 \cdot 10^{-4}$	1560	4,755	2100	1929
600	$2,712 \cdot 10^{-17}$	1200	$3,145 \cdot 10^{-3}$	1600	9,018	2200	4176
700	$2,901 \cdot 10^{-13}$	1300	$3,175 \cdot 10^{-2}$	1700	34,19	2300	8439

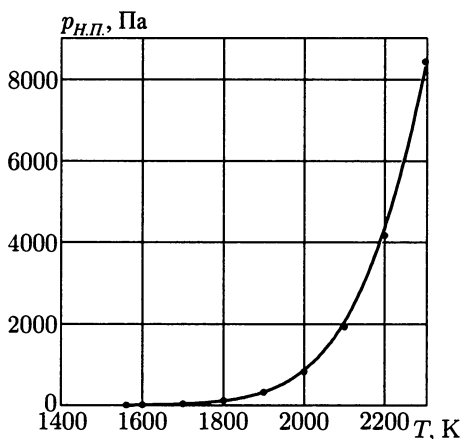


Рис. 8.12. Зависимость давления насыщенных паров над жидким Be от температуры: • – по данным табл. 8.28, — по уравнению (8.19)

Таблица 8.29. Плотность Be [8.12]

T, K	$\rho, кг/м^3$	T, K	$\rho, кг/м^3$	T, K	$\rho, кг/м^3$
298	1848	1273	1756	2200	1616
473	1837	1560 тв	1746	2400	1593
673	1820	1560 ж	1690	2600	1569
873	1800	1800	1662	2750	1552
1073	1779	2000	1639		

Плотность:

– твердого Be при $298 \leq T \leq 1500 K$:

$$\rho = 1887,01 - 0,1015T, \quad (8.20)$$

– жидкого Be при $1560 \leq T \leq 2750$ К:

$$\rho = 1875,65 - 0,1185T, \quad (8.21)$$

где ρ – в кг/м^3 . Погрешность $< 1\%$.

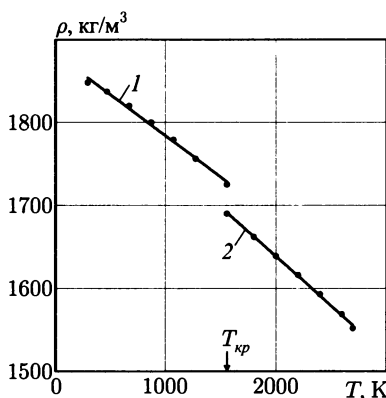


Рис. 8.13. Зависимость плотности твердого (1) и жидкого (2) Be от температуры: • – по данным табл. 8.29, — – по уравнениям (8.20) и (8.21)

Таблица 8.30. Температурный коэффициент линейного расширения Be [8.13]

T, K	$\alpha_t, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		T, K	$\alpha_t, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		T, K	$\alpha_t, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
	$\perp$	$\parallel$		$\perp$	$\parallel$		$\perp$	$\parallel$
100	1,48	0,66	400	14,9	11,5	1000	21,4	17,6
150	4,63	2,88	500	16,9	12,9	1100	22,2	18,5
200	7,89	5,25	600	18,3	14,0	1200	23,4	19,5
280	11,8	8,58	700	19,4	15,0	1250	–	20,1
300	12,4	9,20	800	20,2	15,9			
350	13,8	10,5	900	20,9	16,8			

$\perp$ – перпендикулярно направлению кристаллографической оси,

$\parallel$ – в направлении кристаллографической оси

Таблица 8.31. Коэффициент объемного расширения Be (99,95%) [8.6, 8.7]

t, °C	$\beta, 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	t, °C	$\beta, 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	t, °C	$\beta, 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$
60	32,0	300	50,0	700	60,0
100	39,0	400	52,6	800	62,6
150	42,3	500	55,0	900	65,0
200	46,0	600	57,0		

Таблица 8.32. Динамическая вязкость жидкого Be (99,85–99,9%) [8.40]

T, K	1556	1560	1563,4	1574,5	1606	1656	1706
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	1,0	0,855	0,71	0,55	0,45	0,39	0,36

Динамическая вязкость жидкого Be при $1560 \leq T \leq 1700 \text{ K}$:

$$\mu = (T - 1558)^{-0,2084} \cdot 10^{-3}, \quad (8.22)$$

где μ – в Па·с. Погрешность 1,5–2%.

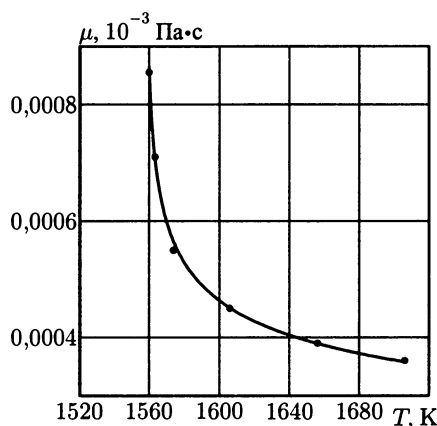


Рис. 8.14. Зависимость динамической вязкости жидкого Be от температуры:
• – по данным табл. 8.32; — – по уравнению (8.22)

Таблица 8.33. Теплопроводность Be (99,9%),
полученного горячим прессованием [8.7, 8.9]

T, K	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
100	206	500	156	900	109	1300	82
200	194	600	145	1000	96	1500	76
300	182	700	135	1100	86	1560	67 ^{*)}
400	170	800	120	1200	84		

^{*)} По данным [8.26]

Теплопроводность Be при $100 \leq T \leq 1560 \text{ K}$:

$$\lambda = 227,306 - 0,169T + 4,293 \cdot 10^{-5}T^2, \quad (8.23)$$

где λ – в Вт/(м·К). Погрешность 0,5–2% (100–900 K), 1–8% (1000–1560 K).

При температуре плавления теплопроводность Ве в жидкой фазе равна 38 Вт/(м·К) [8.26].

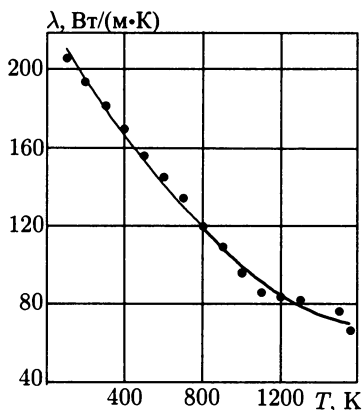


Рис. 8.15. Зависимость теплопроводности твердого Ве от температуры:
● – по данным табл. 8.33; — – по уравнению (8.23)

Таблица 8.34. Удельное электрическое сопротивление Ве [8.7, 8.38]

$t, ^\circ\text{C}$	0	200	400	600	800	927 ^{*)}	1287 ^{**)}
$R_{\text{уд}}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	4	9	15	22	32	35,7	53,2

^{*)} – по данным [8.14], ^{**)} – по данным [8.26]

Электропроводность Ве (99,0%) при температуре плавления равна $1,17 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (жидкая фаза) и $1,88 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (твердая фаза). Погрешность $\approx 10\%$ [8.26].

Таблица 8.35. Теплоемкость Ве [8.26]

$T, \text{ K}$	$C_p, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	$T, \text{ K}$	$C_p, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	$T, \text{ K}$	$C_p, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
298,15	1,824	800	2,830	1400	3,497
300	1,833	900	2,945	1500	3,603
400	2,182	1000	3,027	1550	3,656
500	2,398	1100	3,172	1560 ж	3,329
600	2,562	1200	3,281		
700	2,782	1300	3,390		

Теплоемкость твердого Ве при $298,15 \leq T \leq 1550 \text{ K}$:

$$C_p = 2,082 - 0,50 \cdot 10^5 T^{-2} + 1,032 \cdot 10^{-3} T, \quad (8.24)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность 0,2–3%.

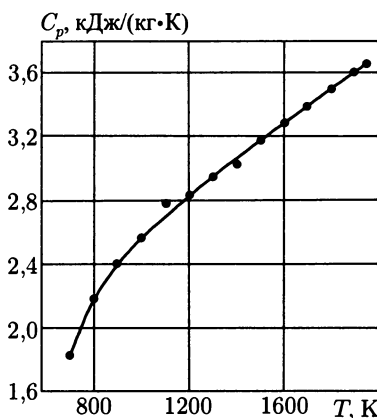


Рис. 8.16. Зависимость теплоемкости твердого Be от температуры:
 • – по данным табл. 8.35; — — по уравнению (8.24)

Таблица 8.36. Энтальпия Be [8.26]

T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$
298,15	216,67	1200	2665,55	1800	6348,89
300	220,00	1300	3000,00	1900	6677,78
400	422,67	1400	3344,45	2000	7011,11
500	652,33	1500	3703,33	2100	7344,44
600	900,67	1550 α	3882,22	2200	7677,78
700	1164,44	1550 β	4115,55	2300	8011,11
800	1441,11	1560 тв	4148,87	2400	8344,44
900	1730,00	1560 ж	5548,89	2500	8678,00
1000	2030,00	1600	5682,22		
1100	2342,22	1700	6015,55		

Энтальпия:

– твердого Be при $298,15 \leq T \leq 1550 \text{ K}$ [8.26]:

$$H = -617,7 + 0,5 \cdot 10^5 T^{-1} + 2,082T + 0,516 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (8.25)$$

– жидкого Be при $1560 \leq T \leq 2500 \text{ K}$:

$$H = 357,5 + 3,3276T, \quad (8.26)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность $< 1\%$.

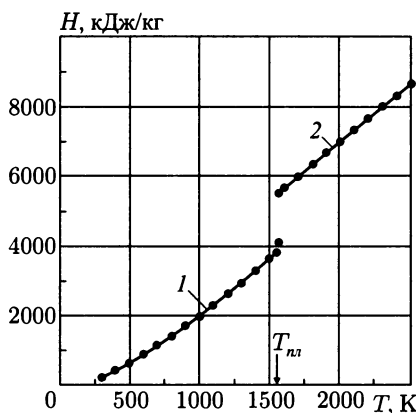


Рис. 8.17. Зависимость энтальпии твердого (1) и жидкого (2) Ве от температуры: • – по данным табл.8.36, — – по уравнениям (8.25) и (8.26)

Таблица 8.37. Энтропия Ве [8.26]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$
298,15	1,055	1200	4,621	1800	7,055
300	1,067	1300	4,889	1900	7,233
400	1,648	1400	5,144	2000	7,411
500	2,159	1500	5,390	2100	7,567
600	2,612	1550 α	5,509	2200	7,722
700	3,017	1550 β	5,659	2300	7,867
800	3,387	1560 тв	5,681	2400	8,011
900	3,727	1560 ж	6,578	2500	8,144
1000	4,043	1600	6,662		
1100	4,340	1700	6,864		

Энтропия:

– твердого Ве при $298,15 \leq T \leq 1550 \text{ K}$ [8.26]:

$$S = -11,395 + 2,082 \ln T + 0,25 \cdot 10^5 T^{-2} + 1,032 \cdot 10^{-3} T, \quad (8.27)$$

– жидкого Ве при $1560 \leq T \leq 2500 \text{ K}$:

$$S = -17,930 + 3,333 \ln T, \quad (8.28)$$

где S – в кДж/(кг·К). Погрешность < 1%.

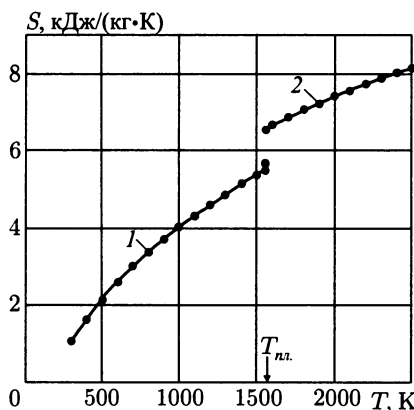


Рис. 8.18. Зависимость энтропии твердого (1) и жидкого (2) Ве от температуры:
 • – по данным табл. 8.37; — по уравнениям (8.27) и (8.28)

Получение. Металлический Ве получают либо восстановлением фторида бериллия магнием, либо электролизом из хлоридного электролита. Для получения Ве более высокой чистоты (99,9%) его подвергают дистилляции в вакууме, зонной плавке и электролитическому рафинированию [8.12, 8.38].

Промышленностью освоен выпуск порошкообразного Ве. Порошок приготавливают, превращая в стружку отлитые в вакууме слитки Ве путем обточки их на токарном станке с последующим истиранием стружки до частиц размером 200 меш. Порошкообразный Ве имеет, как правило, следующий состав, % (мас.):

Перспективы применения Ве в качестве горючего. Ве относится к высокоэнергетическим горючим. Замена Al в твердом ракетном топливе на Ве позволяет увеличить удельный импульс на 10–20 с. Предложено твердое топливо для ПВРД, в состав которого входит Ве [8.41]. Однако следует иметь в виду высокую токсичность как Ве, так и продуктов его сгорания. Проведение на открытом воздухе огневых испытаний РДТТ с топливом, содержащим Ве, вызывает сильное загрязнение атмосферы [8.35, 8.37]. Создание же устройств, позволяющих очищать продукты сгорания от соединений Ве, крайне усложняет испытательные стенды и удорожает испытания. Кроме того, Ве имеет высокую теплопроводность и, вследствие этого, температуру его поверхности трудно поднять до температуры воспламенения.

Несмотря на высокие энергетические показатели, Ве может использоваться только в верхних ступенях ракет [8.39].

Пожароопасные свойства. Ве в пожарном отношении безопасен. Горит при температуре выше 800 °С, но в порошкообразном виде образует с воздухом воспламеняющиеся и взрывчатые смеси, поэтому его необходимо изолировать от источников искры [8.2].

Токсические свойства. Ве относится к веществам первого класса опасности [8.33]. Для Ве и его соединений (в пересчете на Ве) ПДК в воздухе рабочей зоны $0,001 \text{ мг/м}^3$, среднесуточная ПДК в атмосферном воздухе $0,00001 \text{ мг/м}^3$, в воде водоемов $0,0002 \text{ мг/дм}^3$.

Ве характеризуется высокой биологической активностью. Пыль, содержащая Ве и его соединения, очень токсична, обладает аллергическим, канцерогенным и эмбриотоксическим действием. Раздражает кожу и слизистые оболочки, вызывает дерматозы, конъюнктивиты, назофарингит и другие заболевания кожи и слизистых оболочек. Ве и его соединения вызывают заболевания легких и бронхов – трахеобронхит, пневмонию, бериллиоз, опухоли легких. Заболевания могут возникнуть через 10–15 лет после прекращения контакта с Ве [8.34, 8.37].

Индивидуальные средства защиты: пылевые респираторы, очки, перчатки, спецодежда.

8.3. Бор

Бор (В) – бесцветное, серое или красное кристаллическое либо бурое аморфное вещество. Очень чистый бор бесцветен. Коричневый цвет аморфного бора обусловлен наличием в нем субокислов. Известно несколько аллотропных модификаций бора. При $600\text{--}800^\circ\text{C}$ образуется аморфный бор, до 1000°C – α -ромбоэдрическая модификация (красного цвета), до 1200°C – β -ромбоэдрическая (наиболее устойчивая форма), до 1500°C – тетрагональная модификация.

Кристаллический бор – полупроводник. В обычных условиях он плохо проводит электрический ток. При нагревании до 1073 K электропроводимость увеличивается.

Кристаллический бор при температуре до 1000°C инертен к воздуху. Аморфный бор медленно окисляется на воздухе при комнатной температуре с образованием оксида B_2O_3 . Скорость окисления заметно возрастает с увеличением дисперсности частиц.

При обычных условиях бор активно взаимодействует только с фтором, при этом кристаллический бор менее активен, чем аморфный. С увеличением температуры активность бора возрастает, и он соединяется с O_2 , N_2 , серой, галогенами.

Кислоты, не являющиеся окислителями, с бором не реагируют, концентрированная азотная кислота окисляет бор до борной кислоты. Бор медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием боратов. Свойства бора в значительной степени зависят от его чистоты [8.1–8.19, 8.43–8.69].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам бора приведены в табл. 8.38–8.46 и на рис. 8.19–8.21.

Механические свойства [8.12]. Твердость по Бринеллю 3400 МПа , сжимаемость $3 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ (20°C), коэффициент Пуассона $0,13$ (β -В), модуль нормальной упругости 390 ГПа при 20°C .

Таблица 8.38. Теплота сгорания В

Фазовое состояние В ₂ О ₃	кДж/кг	ккал/кг
Твердое ($t \leq 450$ °С)	58113	13880
Жидкое ($t > 450$ °С)	57610	13760
Газообразное ($t > 2225$ °С)	38518	920

Таблица 8.39. Физические и теплотехнические свойства В [8.6, 8.12, 8.43, 8.64]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
М	10,811	Q_H , кДж/кг	58113 ¹⁾
$t_{пл.}$, °С	2075 (β -В)	Q_V , кДж/дм ³	135987
$t_{кип.}$, °С	3658 (β -В)	$\Delta H_{пл.}$, кДж/кг	2090 $\pm$ 387
ρ_{20} , кг/м ³	2354 (В ам)	$\Delta H_{исп.}$, кДж/кг	49847
α_t , К ⁻¹	$5 \cdot 10^{-6}$	$\Delta H_{субл.}$, кДж/кг	51935 $\pm$ 1161 (298 К)
β_{20} , Па ⁻¹	$3 \cdot 10^{-11}$	$\Delta H_{f298,15}^\circ$, кДж/кг	52049 г
$R_{уд.}$, Ом·м	18000 (273 К)	$C_{p298,15 K}$, кДж/(кг·К)	1,026 тв 1,92 г
λ_{20} , Вт/(м·К)	26,0	$H_{298,15 K}$, кДж/кг	113
σ_{2100} , Н/м	1,06	$S_{298,15 K}$, кДж/(кг·К)	0,54 тв 14,19 г
a , м/с	9200 ²⁾	L_o , кг возд./кг В	9,568
	14200 ³⁾		

¹⁾ В₂О₃ в кристаллической форме, ²⁾ поперечная волна, ³⁾ продольная волна

Давление насыщенных паров В при $1600 \leq T \leq 3000$ К:

$$\lg p_{н.п.} = 10,6376 - 82356,5748/T^{1,16}, \quad (8.29)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па. Погрешность не более 6%.

Таблица 8.40. Давление насыщенных паров В [8.12]

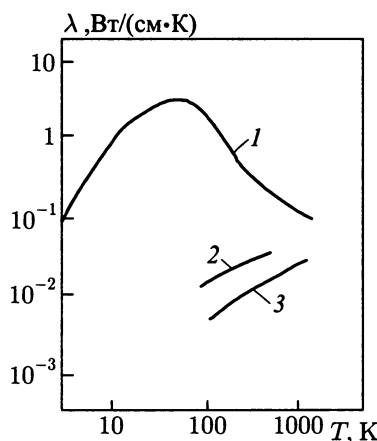
T , К	$p_{н.п.}$, Па	T , К	$p_{н.п.}$, Па	T , К	$p_{н.п.}$, Па
1000	$13 \cdot 10^{-17}$	1800	$67,3 \cdot 10^{-5}$	2400	5,79
1200	$78 \cdot 10^{-13}$	2000	$25,5 \cdot 10^{-3}$	2600	43,9
1400	$20 \cdot 10^{-9}$	2075	$34,8 \cdot 10^{-2}$	2800	238
1600	$70,9 \cdot 10^{-7}$	2200	$49,3 \cdot 10^{-2}$	3000	1029

Таблица 8.41. Плотность В [8.12]

Структура	ρ , кг/м ³
Аморфный	2354
Кристаллический:	
α -ромбоэдрическая решетка (α -В)	2460
β -ромбоэдрическая решетка (β -В)	2310–2350
тетрагональная решетка	2360–2370
В жидком состоянии при 2520 К	2080

Таблица 8.42. Теплопроводность β -В [8.12]

T , К	λ , Вт/(м·К)	T , К	λ , Вт/(м·К)	T , К	λ , Вт/(м·К)
3	8,1	30	262,0	100	200
6	39,0	45	313,0	200	55,0
10	86,0	50	328,0	300	26,0
20	186,0	60	323,0	1000	9,5

Рис. 8.19. Зависимость теплопроводности В от температуры: 1 – β -В; 2, 3 – аморфный В [8.66]

Теплоемкость кристаллического В при $273 \leq T \leq 1200$ К:

$$C_p = -0,3171 + 0,0053T - 2,295 \cdot 10^{-6}T^2, \quad (8.30)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность 0,5–3%.

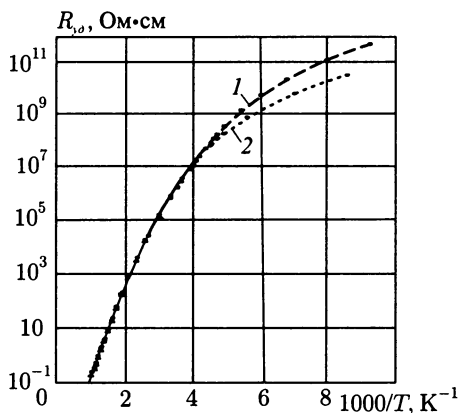


Рис. 8.20. Зависимость удельного электросопротивления кристаллического В от температуры [8.68]: 1 – < 0,1% Si, 2 – > 0,1% Si

Т а б л и ц а 8.43. Удельное электросопротивление В

Кристаллический, (99,9%) [8.12, 8.19]		Спрессованный порошок [8.43, 8.63]	
T, K	$R_{уд}$, Ом·см	T, K	$R_{уд.}$, Ом·см
113	$5 \cdot 10^7$	273	$1,8 \cdot 10^6$
293	10^6	373	$1,32 \cdot 10^4$
573	100	593	36
963	0,4	873	0,08

Энтальпия:

– кристаллического В при $400 \leq T \leq 1200$ К:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = -123,18 - 0,3124T + 2,67 \cdot 10^{-3}T^2 - 8,01 \cdot 10^{-7}T^3, \quad (8.31)$$

– аморфного В при $600 \leq T \leq 1200$ К:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = -317,1187 + 0,6874T + 1,329 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,204 \cdot 10^{-7}T^3, \quad (8.32)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность не более 1–2%.

Из рассматриваемых высокотемпературных компонентов энергоемких горючих и твердых топлив бор обладает наибольшей объемной теплотой сгорания и поэтому привлекает к себе внимание разработчиков БПЛА.

У бора имеется серьезный недостаток, его трудно сжечь с высокой полнотой сгорания. Это обстоятельство требует поиска специальных активаторов горения или особых конструктивных решений.

Таблица 8.44. Теплоемкость В [8.64]

T, К	C_p , кДж/(кг·К)		T, К	C_p , кДж/(кг·К)	
	кр. ¹⁾	ам. ¹⁾		кр.	ам.
50	0,0071	0,016	600	2,0525	2,1265
100	0,0992	0,1277	700	2,2459	2,3467
200	0,5600	0,5995	800	2,4401	2,5095
298	1,0258	1,1072	900	2,5261	2,6178
300	1,0332	1,1146	1000	2,5946	2,6991
400	1,4365	1,5216	1100	2,6723	2,7648
500	1,7695	1,8509	1200	2,7500	2,8230

¹⁾ кр. – кристаллический; ам. – аморфный

Таблица 8.45. Энтальпия В [8.12]

T, К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кДж/кг		T, К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кДж/кг	
	кр. ¹⁾	ам. ¹⁾		кр.	ам.
298	0	0	800	925,54	968,92
300	1,85	2,13	900	1173,80	1220,98
400	126,09	135,42	1000	1429,10	1485,52
500	286,56	384,32	1100	1689,67	1751,10
600	475,53	501,16	1200	1960,32	2034,69
700	690,13	724,17			

¹⁾ кр. – кристаллический; ам. – аморфный

Таблица 8.46. Энтропия В [8.12]

T, К	S, кДж/(кг·К)		T, К	S, кДж/(кг·К)	
	кр. ¹⁾	ам. ¹⁾		кр.	ам.
298	0,543	0,606	800	2,258	2,403
300	0,550	0,613	900	2,548	2,705
400	0,721	0,991	1000	2,819	2,984
500	1,262	1,367	1100	3,075	3,247
600	1,611	1,733	1200	3,315	3,495
700	1,944	2,077			

¹⁾ кр. – кристаллический; ам. – аморфный

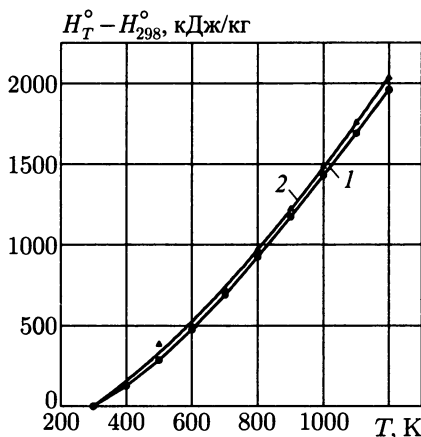


Рис. 8.21. Зависимость энтальпии кристаллического (1) и аморфного В (2) от температуры: ▲, ● — по данным табл. 8.45; — — по уравнениям (8.31) и (8.32)

Ниже приводятся данные ряда экспериментальных исследований [8.43, 8.283–8.287].

Как показали исследования, проведенные при оптимальном составе газозвесей бора во влажной среде, воспламенение мелкодисперсного бора (≤ 1 мкм) достигается при начальной температуре 230–530 °С. Во влажной среде интенсифицируется и процесс воспламенения укрупненного бора.

Бедущим фактором интенсификации процесса в низкотемпературной области (< 300 °С) является газификация окисной пленки B_2O_3 водяным паром с образованием летучей борной кислоты. При более высокой температуре частицы пары воды повышают скорость окисления за счет утонения слоя пленки B_2O_3 , тем самым улучшаются условия окисления бора кислородом.

Исследования на модельной камере сгорания [8.287] по горению порошкообразного аморфного и кристаллического бора, отличающегося по удельной поверхности (от 3 до 17,6 м²/г) и геометрической форме частиц (сферические и неправильной формы), показали, что дисперсность порошка (удельная поверхность) является определяющей для воспламенения газозвеси бора.

Были проведены исследования процесса воспламенения бора в парогазе и в сухой кислородсодержащей среде в зависимости от массовой доли бора в газосмеси. Было установлено, что повышение содержания паров воды позволяет существенно снизить температуру воспламенения бора (в данном случае в 2–5 раз). Изменение давления в камере сгорания в два раза (от 0,4 до 0,9 МПа) практически не повлияло на температуру воспламенения.

Были проведены исследования горения порошкообразного бора в воздухе применительно к ПВРД. Изучалось влияние на полноту

Таблица 8.47. Температура продуктов сгорания¹⁾ $T_{п.с.}$ бора, реактивного топлива РТ и горючего 60% (мас.) РТ+40% (мас.) В в зависимости от коэффициента избытка воздуха α при $p = 0,5$ МПа

α	$T_{п.с.}, K$			α	$T_{п.с.}, K$		
	В	РТ	В+РТ		В	РТ	В+РТ
0,7	2689	2117	2445	1,2	2755	2182	2375
0,8	2766	2259	2533	1,6	2333	1863	2036
0,9	2931	2345	2578	2,0	2145	1648	1809
1,0	3033	2356	2550	3,0	1960	1335	1542
1,1	2903	2278	2469	4,0	1693	1167	1340

¹⁾ Начальная температура воздуха 600 К

сгорания бора коэффициента избытка воздуха, давления, времени пребывания и дисперсности порошка. Наиболее высокая полнота сгорания была достигнута при размере частиц бора 0,15 мкм: 0,8 по глубине окисления и 0,9 по коэффициенту полноты удельного импульса давления в камере сгорания. Изучение микрофотографий твердых частиц в продуктах сгорания показало, что все частицы покрыты окисной пленкой толщиной 400–500 Å независимо от размера частицы. В местах контакта частиц окисная пленка тоньше. Агломерация частиц затрудняет горение бора в режиме медленного окисления.

Таким образом, экспериментально подтверждена принципиальная возможность сжигания субмикронного бора в режиме медленного окисления (с пленкой на поверхности). Сжигание в ПВРД более крупных порошков возможно лишь в высокотемпературном режиме интенсивного горения бора, протекающего на открытой (свободной от окисла) поверхности частиц. Переход к такому процессу потребует предварительного воспламенения бора (для удаления пленки) с помощью дополнительного горючего. Опыты, проведенные на модельном двигателе ракетно - прямоточной схемы (рабочий процесс с предварительно воспламененным бором) показали, что кристаллический бор со среднemasсовым размером частиц 12 мкм может быть сожжен с полнотой сгорания 85 – 90%.

При давлении ниже 0,1 МПа мелкие (≈ 3 –10 мкм) и крупные (≈ 100 мкм) частицы бора горят плохо. Использование ультрадисперсного порошка бора не спасает положения: имеет место коагуляция частиц. Но элементоорганические соединения бора, такие как изопропилметакрбоборан, декаборан и другие борсодержащие соединения обеспечивают в этих условиях высокую полноту сгорания бора. Следует обратить внимание на то, что борсодержащие горючие по сравнению с реактивными топливами (см. табл. 8.47) имеют более высокую тем-

периоду продуктов сгорания, что требует дополнительной тепловой защиты камеры сгорания.

Одним из возможных путей интенсификации процесса воспламенения и горения бора в ПВРД является применение его в композиции с быстрогорящими металлами (механические смеси, сплавы, соединения).

Предварительные исследования на модельном ПВРД показали, что применение композиции бора с алюминием позволяют существенно повысить полноту сгорания бора в широком диапазоне размеров частиц порошков (до 6 мкм). Композиция В+Mg, а также В+Mg+Li занимают по полноте сгорания промежуточное положение между В и композицией В+Al.

В настоящее время опробована технология механического легирования бора металлами и сплавами (Al, Mg, Zn, цирконий–алюминиевый сплав, цирконий–титан–цинковый сплав и др.).

Проведены исследования процесса микрогранулирования бора. Показана возможность получения микрогранул размером от 10 до 200 мкм с энергетически выгодными связями с общим содержанием бора 75–80% (мас.). В состав микрогранул могут быть введены добавки, улучшающие процесс горения.

Использование бора как энергоемкого компонента лимитируется, в основном, отсутствием массового производства и высокой стоимостью. Тем не менее, его следует рассматривать как перспективный компонент суспензионных и легкоплавких горючих.

Заслуживает внимания карбид бора (B_4C). По объемной теплоте сгорания он близок к бору, уступая ему всего на 3765 кДж/дм³, дешевле бора приблизительно на 60%. Кроме того, при его использовании будет меньше расходоваться дефицитного бора; в B_4C содержится 78,3% (мас.) бора.

Карбид бора (черный кристаллический порошок) по токсическим свойствам относится к веществам четвертого класса, т.е. является малотоксичным: ПДК пыли B_4C в воздухе рабочей зоны 6 мг/м³.

Существенным недостатком карбида бора является высокие абразивные свойства. Однако, вряд ли это будет иметь большое значение для короткоресурсных двигателей БПЛА.

Окончательный выбор между бором и карбидом бора можно будет сделать только на основе экспериментальных исследований.

Получение. Один из наиболее распространенных технических способов получения аморфного бора основан на восстановлении B_2O_3 металлическим Mg с последующим прокаливанием его в вакууме при 1900–2000 °С.

Чистый бор с содержанием 99,5–99,9% основного вещества может быть получен либо методом восстановления галогенидов бора водородом, либо путем термической диссоциации их на раскаленной танталовой проволоке, либо крекингом бороводородов.

Кристаллический бор высокой степени чистоты получают зонной плавкой при температуре 700–1600 °С [8.12].

Перспективы применения. Бор отличается высокой теплотой сгорания и энергоемкостью. По этим показателям он уступает только бериллию. Другим положительным качеством является доступность исходного сырья.

Бор широко используется в качестве горючего в твердых топливах [8.44–8.61, 8.65, 8.291, 8.292]. Созданы высокоэнергетические борсодержащие составы для БПЛА. В качестве недостатков следует отметить низкую эффективность горения и потери энергии при конденсации продуктов сгорания B_2O_3 [8.2].

Пожароопасные свойства. Аморфный бор воспламеняется при нагревании выше 800 °С, горит ослепительно ярким красноватым пламенем. Пленка B_2O_3 , образующаяся при сгорании бора, препятствует полному сгоранию его.

Токсические свойства. Бор относится к веществам с политропным действием. Обладает выраженным гепатотоксическим и гонадотропным действием, а также эмбриотоксическим эффектом. ПДК бора в воздухе рабочей зоны 6 мг/м³, в атмосферном воздухе 0,01 мг/м³, в воде водоемов 0,5 мг/л. Класс опасности: для кристаллического бора – 2, для аморфного – 4 [8.6, 8.33, 8.34, 8.62].

В качестве индивидуальных средств защиты рекомендуется использовать респираторы, очки, перчатки, спецодежду.

8.4. Алюминий

Алюминий (Al) – серебристо-белый, легкий пластичный металл. На воздухе при комнатной температуре Al стабилен. Он покрывается тонкой прочной беспористой пленкой Al_2O_3 , защищающей металл от дальнейшего окисления и обуславливающей его высокую коррозионную стойкость. Окисление Al ускоряется выше температуры его плавления.

Порошкообразный Al обладает высокой реакционной способностью. Восстанавливает большинство металлических оксидов до металлов. Энергично реагирует с галогенами, а при высоких температурах – с серой, азотом и фосфором. Растворяется в щелочах с образованием алюмината. При нагревании Al легко растворяется в разбавленных азотной и серной кислотах. Холодная азотная кислота его пассивирует [8.1–8.18, 8.71–8.91].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам Al приведены в табл. 8.48–8.59 и на рис. 8.22 и 8.23.

Механические свойства [8.12]. Модуль нормальной упругости 63 ГПа (Al 99,99%). Твердость по Бринеллю при 20 °С 84–112 МПа (Al 99,99%), модуль сдвига 27 ГПа (Al 99,25%), коэффициент Пуассона 0,31, коэффициент сжимаемости $1,52 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Таблица 8.48. Физические и теплотехнические свойства Al [8.6, 8.10–8.14, 8.71]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	26,98	$\rho_{кр}$, кг/м ³	640
$t_{пл}$, °C	660	$Z_{кр}$	0,0299
$t_{кип}$, °C	2520	$Q_H^{1)}$, кДж/кг	31033
ρ_{20} , кг/м ³	2699 тв	Q_V , кДж/дм ³	83757
	2368 ж (660 °C)	$\Delta H_{пл}$, кДж/кг	389,37
$p_{н.п}$, Па	$2,42 \cdot 10^{-6}$ (933 K)	$\Delta H_{исп.}$, кДж/кг	10885
α_{20} , 10^{-6} , K ⁻¹	23	$\Delta H_{субл. 298 K}$, кДж/кг	12008
$\mu_{942 K}$, 10^{-3} Па·с	1,16	$\Delta H_{298,15}^\circ$, кДж/кг	12098 г
$\nu_{943 K}$, 10^{-6} м ² /с	0,50	$C_{p298,15 K}$, кДж/(кг·K)	0,90 тв
λ_{27} , Вт/(м·K)	236		0,79 г
$\sigma_{933 K}$, Н/м	0,868	$H_{298,15 K}$, кДж/кг	169,2
$R_{уд 27}$, 10^{-8} Ом·м	2,733	$S_{298,15 K}$, кДж/(кг·K)	1,05 тв
$T_{кр}$, K	8650		6,14 г
$p_{кр}$, МПа	447	L_o , кг возд./кг Al	3,834

1) При $t \geq 2700$ °C Al_2O_3 в газовой фазе, $Q_H = 17290$ кДж/кг

Таблица 8.49. Давление насыщенных паров Al [8.12]

T , K	$p_{н.п.}$, Па	T , K	$p_{н.п.}$, Па	T , K	$p_{н.п.}$, Па
700	$1,9998 \cdot 10^{-12}$	1000	$3,4713 \cdot 10^{-5}$	2300	16359
900	$6,1313 \cdot 10^{-7}$	1300	0,1314	2600	93100
933	$2,4206 \cdot 10^{-6}$	1800	244,72		

Давление насыщенных паров Al при $900 \leq T \leq 2600$ K:

$$\lg p_{н.п.} = 10,522 - 19774,86 T^{-1,04}, \quad (8.33)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па. Погрешность 1–8%.

Плотность твердого Al при $100 \leq T \leq 933$ K:

$$\rho = 2759,34 - 0,2085 T, \quad (8.34)$$

где ρ – в кг/м³. Погрешность не более 1%.

Таблица 8.50. Плотность Al [8.14]

T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$
100	2725	500	2665	933 тв	2550
200	2715	600	2652	933 ж	2368
298	2698	700	2626	1073	2332
300	2697	800	2595	1173	2304
400	2675	900	2560		

Таблица 8.51. Температурный коэффициент линейного расширения Al (99,99%, отожженный) [8.13, 8.71]

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
25	0,5	200	20,2	500	26,5
50	3,5	250	22,0	600	28,2
75	8,1	293	23,0	700	30,4
100	12,0	350	24,1	800	33,5
150	17,1	400	24,9	900	37,3

Коэффициент объемного расширения Al в интервале температур 933–1373 К равен $113 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [8.12].

Таблица 8.52. Динамическая вязкость жидкого Al [8.12]

T, K	942	983	1017	1049	1077	1110	1133	1217
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	1,1603	1,0909	1,0231	0,9841	0,9481	0,9002	0,8722	0,7922

Динамическая вязкость жидкого Al при $940 \leq T \leq 1217 \text{ K}$:

$$\lg \mu = 693/T - 3,6695, \quad (8.35)$$

где μ – в Па·с. Погрешность не более 1%.

Таблица 8.53. Кинематическая вязкость жидкого Al [8.12]

$t, ^\circ\text{C}$	943	973	1011	1068
$\nu, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	0,50	0,48	0,46	0,43

Теплопроводность:

– твердого Al при $80 \leq T \leq 933,61 \text{ K}$:

$$\lambda_{\text{тв}} = 316,1878 - 20437,88/T + 1511558,567/(T^2 - 2404) - 0,0867 T - 8,607 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (8.36)$$

– жидкого Al при $933,61 \leq T \leq 8000$ К:

$$\lambda_{\text{ж.}} = 40,7614 + 0,07298 T - 2,2853 \cdot 10^{-5} T^2 + 2,49 \cdot 10^{-9} T^3 - 1,027 \cdot 10^{-13} T^4, \quad (8.37)$$

где λ – в Вт/(м·К). Погрешность не более 0,6% (для твердого Al) и 0,3–4% (для жидкого Al).

Таблица 8.54. Теплопроводность Al^{*)} (99,99%, отожженный) [8.14, 8.71]

T, К	λ , Вт/(м·К)	T, К	λ , Вт/(м·К)	T, К	λ , Вт/(м·К)
80	432	933,61 тв	208	2800	114
100	302	933,61 ж	90,7	3400	109
200	237	1000	93,0	3800	103
300	237	1200	99,4	4000	99,7
400	240	1400	105	5000	81,8
500	236	1600	109	6000	61,4
600	231	2000	114	7000	39,2
700	225	2200	115	8000	15,6
800	218	2400	115	8500	3,65
900	210	2600	115	8650	критич. точка

^{*)} при $T > 1200$ К – расчетные данные

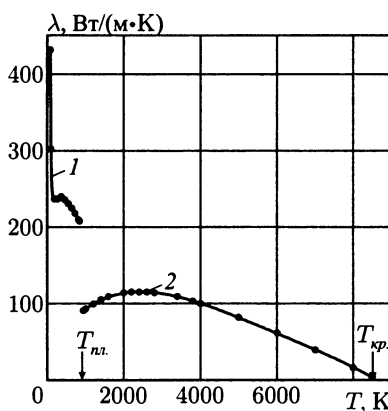


Рис. 8.22. Зависимость теплопроводности твердого (1) и жидкого (2) Al от температуры: • – по данным табл. 8.54; — – по уравнениям (8.36) и (8.37)

Таблица 8.55. Поверхностное натяжение Al [8.71, 8.77]

T, K	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	T, K	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	T, K	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$
933	0,868	1273	0,816	5000	0,285
973	0,862	2000	0,687	6000	0,170
1073	0,847	3000	0,545	7000	0,071
1173	0,831	4000	0,411		

Поверхностное натяжение Al при $933 \leq T \leq T_{\text{кр}}$:

$$\sigma = 0,869 \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}} - 973} \right)^{1,59}, \quad (8.38)$$

где σ – в Н/м; $T_{\text{кр}} = 8650 \text{ К}$. Погрешность $< 1\%$ (933–2000 К), 2–6% (3000– $T_{\text{кр}}$);

– вблизи точки плавления [8.77]:

$$\sigma = 0,868 - 0,152 \cdot 10^{-3}(T - T_{\text{пл}}), \quad (8.39)$$

где σ – в Н/м; T и $T_{\text{пл}}$ – в К. Погрешность 1,5%.

Таблица 8.56. Удельное электросопротивление Al (99,999%) [8.14]

T, K	$R_{\text{уд.}}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	T, K	$R_{\text{уд.}}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	T, K	$R_{\text{уд.}}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
50	0,0476	600	6,122	1000	25,88
100	0,440	700	7,322	1200	28,95
200	1,584	800	8,614	1400	31,77
300	2,733	900	10,0	1600	34,40
400	3,875	933,61 тв	10,56	1800	36,93
500	5,020	933,61 ж	24,77		

Таблица 8.57. Теплоемкость Al (99,999%) [8.10, 8.14, 8.71]

T, K	$C_p, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	T, K	$C_p, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	T, K	$C_p, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
100	0,484	500	0,992	933,61 тв	1,256
200	0,800	600	1,037	933,61 ж	1,177
298	0,900	700	1,090	1000	1,177
300	0,904	800	1,154	3000	1,177
400	0,951	900	1,228		

Теплоемкость Al при $298 \leq T \leq T_{\text{пл}}$ [8.11]:

$$C_p = 0,7604 + 0,4593 \cdot 10^{-3} T, \quad (8.40)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность не более 5%.

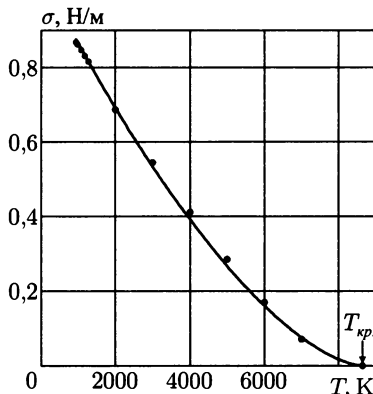


Рис. 8.23. Зависимость поверхностного натяжения Al от температуры:
● – по данным табл.8.55; — – по уравнениям (8.38) и (8.39)

Таблица 8.58. Энтальпия Al [8.10]

T, К	H, кДж/кг	T, К	H, кДж/кг	T, К	H, кДж/кг
100	17,86	600	462,31	1000	1316,16
200	85,28	700	568,57	1200	1551,52
298,15	169,20	800	680,69	1600	2022,24
300	170,87	900	799,70	2000	2492,96
400	263,79	933,61 тв	841,44	2500	3081,36
500	360,93	933,61 ж	1238,03	3000	3669,75

Энтальпия:

– твердого Al при $200 \leq T \leq 933,61$ К:

$$H = -58,9668 + 0,6848 T + 0,0003 T^2, \quad (8.41)$$

– жидкого Al при $933,61 \leq T \leq 3000$ К:

$$H = 139,363 + 1,1768 T, \quad (8.42)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность 0,1–5% для уравнения (8.41) и < 0,01% для уравнения (8.42).

Таблица 8.59. Энтропия Al [8.10–8.12, 8.71]

Т, К	S , кДж/(кг·К)	Т, К	S , кДж/(кг·К)	Т, К	S , кДж/(кг·К)
100	0,26	600	1,73	1000	2,73
200	0,71	700	1,89	1200	2,94
298,15	1,05	800	2,04	1600	3,28
300	1,06	900	2,18	2000	3,54
400	1,32	933,61 тв	2,22	2500	3,81
500	1,54	933,61 ж	2,65	3000	4,02

Получение. Металлический Al получают электролизом глинозема (Al_2O_3), растворенного в криолите (Na_3AlF_6). Чистота 99,7–99,5%. Для получения Al высокой чистоты (99,995–99,95%) первичный Al технической чистоты дополнительно электролитически рафинируют. Al особой чистоты (99,999%) получают зонной плавкой или дистилляцией. Порошкообразный Al, получаемый методом распыливания нагретым азотом, представляет собой тонкий порошок серого цвета. Содержание активного металла в нем менее 98,5% (мас.), влаги не более 0,05% (мас.). Промышленный порошок Al состоит из сферических частиц размером 1–30 мкм и имеет удельную поверхность 0,38–0,42 м²/г. Основная масса частиц имеет размер не более 10 мкм [8.6, 8.12, 8.78, 8.88].

Перспективы применения. Химическая активность, относительная доступность и низкая стоимость Al делает его привлекательным горючим. Высокая теплота образования оксида алюминия при окислении Al приводит к значительному увеличению тепловыделения, вследствие чего летучие компоненты приобретают более высокую температуру, увеличивая удельный импульс топлива. Вследствие этого Al был и остается наиболее широко используемым горючим компонентом ракетных топлив. На основе Al разработан ряд твердых топлив для ракет и снарядов [8.30, 8.41, 8.46, 8.47, 8.51, 8.53–8.55, 8.57, 8.59–8.61, 8.79–8.84, 8.291, 8.292].

Пожаро- и взрывоопасные свойства. Порошкообразный Al огнеопасен. Если его нагреть, то он воспламеняется и горит ослепительно белым пламенем, образуя окисел Al_2O_3 . На воздухе Al не самовоспламеняется. В среде чистого O_2 температура воспламенения Al 1600–2000 °С в зависимости от состояния оксидной пленки [8.85, 8.87].

Токсические свойства. Al относится к веществам третьего класса опасности. ПДК аэрозоля Al в воздухе рабочей зоны 2 мг/м³, в воде водоемов 0,5 мг/дм³.

Симптомы острого отравления мелкодисперсным аэрозолем Al: возбуждение, нарушение дыхания и функций печени, тошнота, расстройство пищеварения. При вдыхании пыли Al может возникать алюминоз легких. Пыль Al раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При попадании частиц Al в глаза могут наблюдаться очаговые омертвления роговицы, изменение капсулы хрусталика, помутнение стекловидного тела.

Работающие с порошкообразным Al должны обеспечиваться пылезащитной одеждой, защитными очками, а также средствами защиты кожи и органов дыхания (расpirаторами). Мелкие травмы кожи необходимо обрабатывать этанолом [8.33, 8.34, 8.86, 8.91].

8.5. Бориды алюминия

К боридам алюминия относятся соединения с общей формулой AlB_x , где $2 \leq x \leq 12$. В системе B–Al, согласно диаграмме состояния, образуются соединения AlB_2 , AlB_{10} и AlB_{12} . Диборид AlB_2 стабилен от комнатной температуры до 1240 К, декаборид AlB_{10} – в диапазоне 1991–2082 К, додекаборид AlB_{12} – от комнатной до 2101 К. Борид AlB_{12} существует в трех модификациях: α - AlB_{12} , β - AlB_{12} и γ - AlB_{12} . В расплаве алюминия при температурах выше 1240 К выделяются кристаллы α - AlB_{12} и γ - AlB_{12} с очень близкими структурами. Образование β - AlB_{12} и AlB_{10} многие исследователи связывают с присутствием углерода и относят их к тройным соединениям $C_2Al_3B_{48}$ и C_4AlB_{24} , γ - AlB_{12} – с присутствием небольших количеств кремния, редкоземельных и переходных металлов IV и VI групп [8.92–8.114, 8.255, 8.256].

Имеются также сведения о боридах AlB_{18} [8.97] и AlB_{29-31} [8.100].

Порошок AlB_2 имеет темно-серую окраску, AlB_{10} – серо-зеленоватую, β - AlB_{12} – желто-оранжевую, α - AlB_{12} – винно-красную или красно-коричневую в зависимости от температуры синтеза, AlB_{18} – коричневою.

Бориды алюминия характеризуются высокими температурами плавления, большой твердостью, малой плотностью, химической стойкостью, полупроводниковыми свойствами. При нагревании на воздухе бориды окисляются с образованием оксидов алюминия и бора. Температура окисления низкобористых соединений ниже, чем высокобористых. Наиболее устойчивым является AlB_{10} , а наименее устойчивым – AlB_2 . Бориды алюминия термически устойчивы. Разложение AlB_2 начинается в области 1193–1213 К, α - AlB_{12} разлагается при температуре выше 2173 К с выделением алюминия, AlB_{10} при нагреве в среде гелия стабилен до 1223 К. По увеличению устойчивости в кислотах и щелочах бориды располагаются в следующем ряду: $AlB_2 < \alpha$ - $AlB_{12} \approx AlB_{18} < \beta$ - $AlB_{12} < AlB_{10}$ [8.97].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам боридов алюминия приведены в табл. 8.60–8.72 и на рис. 8.24–8.27.

Таблица 8.60. Физические и теплотехнические свойства боридов алюминия [8.6, 8.15, 8.66, 8.95, 8.96, 8.109]

Показатель	AlB ₂	AlB ₁₀ (C ₄ AlB ₂₄)	α -AlB ₁₂	β -AlB ₁₂ (C ₂ Al ₃ B ₄₈)	γ -AlB ₁₂	AlB ₁₈
<i>M</i>	48,603	135,091	156,713	156,713	156,713	221,579
<i>g</i> _{Al} , %(мас.)	55,51	19,97	17,22	17,22	17,22	12,18
<i>g</i> _B , %(мас.)	44,49	80,03	82,78	82,78	82,78	87,82
<i>t</i> _{пл} , °C	1655 (Ar) [8.95] 1975 [8.15] 957–1250 [8.94]	2423 (Ar) [8.106] 2000–2100 (He) [8.94, 8.107]	2163 (Ar) [8.106] 2150 [8.108] 2070 [8.15]	2214 (Ar)	–	–
ρ_{20} , кг/м ³	2840 [8.6] 2700 ²⁾	2500 ¹⁾ 2520 ²⁾	2570 ¹⁾ 2550 ²⁾	2550 ¹⁾ 2610 ²⁾	–	2550 ¹⁾ 2540 ²⁾
λ_{27} , Вт/(м·К)	–	–	3,1–4,3 [8.95] 6,3 [8.96]	10,5	–	–
<i>R</i> _{уд 25} , Ом·м	(3,1–7,7)·10 ^{–7}	2,02·10 ⁵	592 [8.95] 0,797 [8.96]	2,6·10 ³ –1·10 ⁶	3,85·10 ⁵	–
$\Delta H_{1298,15}^0$, кДж/кг	–1378,4	–	–1282,5	–	–	–
<i>Q</i> _H ³⁾ , кДж/кг	42950	52420	53505	53505	–	–
<i>Q</i> _V , кДж/дм ³	121975	132620	135905	–	–	–
<i>C</i> _{p25} , кДж/(кг·К)	0,987	0,972	0,982	0,992	–	–
<i>H</i> , кДж/кг	112,7 (410К)	108,4 (405К)	–	105,7 (407К)	–	–
<i>L</i> _о , кг возд./кг AlB _x	6,36	8,41	8,58	8,58	8,58	–

1) образцы получены горячим прессованием [8.97]; 2) образцы получены при высоком давлении [8.97];

3) в расчетах *Q*_H: B₂O₃ – ж, Al₂O₃ – тв

Таблица 8.61. Теплопроводность $\alpha\text{-AlB}_{12}^*$ [8.96]

T, K	300	340	400	440	480
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	6,34	5,86	5,44	5,24	5,09

*) Результаты взяты из рис. 8.24(а)

Таблица 8.62. Теплопроводность $\beta\text{-AlB}_{12}^*$ [8.66, 8.95]

T, K	70	100	200	300	400
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	19	18	13,8	10,5	9,2

*) Монокристаллы получены из раствора бора в расплаве алюминия. Результаты взяты из рис. 8.24 (б)

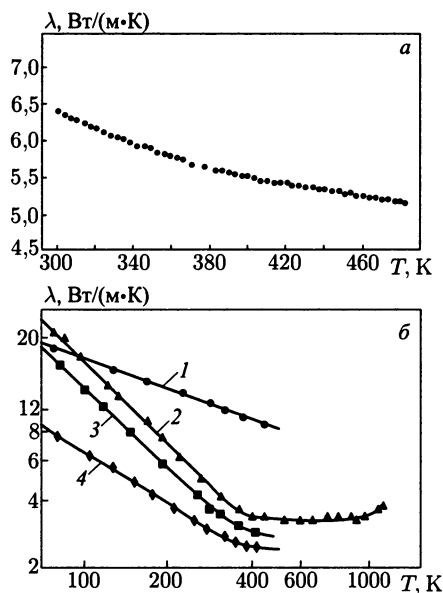


Рис. 8.24. Зависимость теплопроводности боридов алюминия от температуры: а – $\alpha\text{-AlB}_{12}$ [8.96]; б – $\beta\text{-AlB}_{12}$ (1), $\alpha\text{-AlB}_{12}$ различного качества (2-4) [8.95]

Таблица 8.63. Удельное электросопротивление AlB_2^* [8.109]

T, K	50	100	200	250	300	350
$R_{уд}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	5,1	5,3	6,1	6,7	7,3	7,9

*) Результаты взяты из рис. 8.25(а)

Механические свойства [8.95]. Твердость по Кнупу при нагрузке 1 Н, ГПа: AlB_2 – 9,6; AlB_{10} – 25,50–27,50; $\alpha\text{-AlB}_{12}$ – 22,10–24,45; $\beta\text{-AlB}_{12}$ – 24,50–28,70; $\gamma\text{-AlB}_{12}$ – 23,4.

Таблица 8.64. Удельное электросопротивление α -AlB₁₂ и β -AlB₁₂^{*} [8.95]

T, K		100	200	298	400	600	800	1000
$R_{уд.}$	α -AlB ₁₂	$1,9 \cdot 10^{10}$	$6,2 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^4$	134	15,7	10,5
Ом·см	β -AlB ₁₂	$4,5 \cdot 10^{13}$	$3,1 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^3$	18,5

*) Результаты взяты из рис.8.25(б). Монокристаллы получены из раствора бора в расплаве алюминия

Удельное электросопротивление:

– α -AlB₁₂ при $100 \leq T \leq 1000$ K:

$$\lg R_{уд.} = 13,308 - 0,033 T + 2,8788 \cdot 10^{-5} T^2 - 8,076 \cdot 10^{-9} T^3, \quad (8.43)$$

– β -AlB₁₂ при $100 \leq T \leq 1000$ K:

$$\lg R_{уд.} = 17,885 - 0,0482 T + 6,2158 \cdot 10^{-5} T^2 - 3,0575 \cdot 10^{-8} T^3, \quad (8.44)$$

где $R_{уд.}$ – в Ом·см.

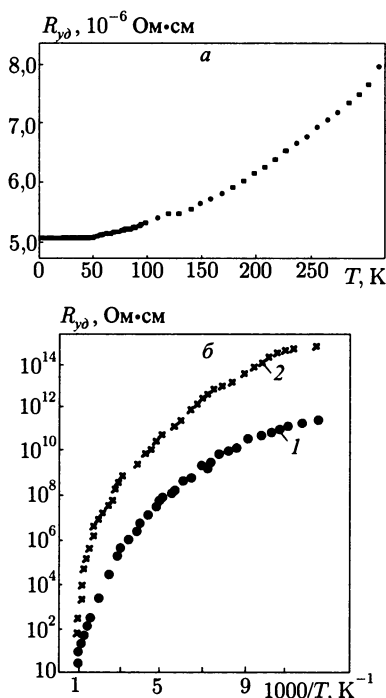


Рис. 8.25. Зависимость удельного электросопротивления боридов алюминия от температуры: а – AlB₂ [8.109]; б – α -AlB₁₂ (1), β -AlB₁₂ (2) [8.95]

Таблица 8.65. Удельное электросопротивление $\alpha\text{-AlB}_{12}^*$ [8.96]

T, K	298	320	340	360	380	400	420	440	460
$R_{\text{уд.}}, \text{Ом}\cdot\text{см}$	79,71	56,15	43,20	34,99	29,11	24,14	19,62	16,07	14,98

*) Результаты взяты из рисунка [8.96]. $\alpha\text{-AlB}_{12}$ получен методом алюмотермического восстановления буры

Удельное электросопротивление $\alpha\text{-AlB}_{12}$ при $298 \leq T \leq 480 \text{ K}$:

$$R_{\text{уд.}} = 6628,29 - 65,0547 T + 0,2425 T^2 - 0,000404 T^3 + 2,5288 \cdot 10^{-7} T^4, \quad (8.45)$$

где $R_{\text{уд.}}$ – в Ом·см.

Таблица 8.66. Теплоемкость AlB_2 [8.95]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
298,15	0,987	664	1,322	985	1,615
410	1,090	760	1,410	1112	1,731
562	1,229	852	1,494	1215	1,825

Теплоемкость AlB_2 :

$$C_p = 0,9140 \cdot 10^{-3} T + 0,7150, \quad (8.46)$$

где C_p – в кДж/(кг·K). Погрешность 0,03%.

Таблица 8.67. Теплоемкость AlB_{10} [8.95]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
298,15	0,972	670	1,509	855	1,777
405	1,126	727	1,592	933	1,889
505	1,271	788	1,680	1033	2,034
553	1,340	823	1,731	1150	2,203

Теплоемкость AlB_{10} при $298 \leq T \leq 1150 \text{ K}$:

$$C_p = 0,1445 \cdot 10^{-2} T + 0,5411, \quad (8.47)$$

где C_p – в кДж/(кг·K). Погрешность 0,01%.

Таблица 8.68. Теплоемкость $\alpha\text{-AlB}_{12}$ [8.96]

T, K	300	340	400	440	480
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	0,982	1,105	1,306	1,471	1,591

Теплоемкость $\alpha\text{-AlB}_{12}$ при $300 \leq T \leq 480 \text{ K}$:

$$C_p = 3,243 \cdot 10^{-3} T + 0,009, \quad (8.48)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность не более 1,6%.

Таблица 8.69. Теплоемкость $\beta\text{-AlB}_{12}$ [8.95]

$T, \text{ K}$	$C_p, \text{ кДж/(кг·К)}$	$T, \text{ K}$	$C_p, \text{ кДж/(кг·К)}$	$T, \text{ K}$	$C_p, \text{ кДж/(кг·К)}$
298,15	0,992	648	1,548	973	2,064
407	1,165	743	1,699	1075	2,226
537	1,372	832	1,840	1182	2,396

Теплоемкость $\beta\text{-AlB}_{12}$ при $298 \leq T \leq 1182 \text{ K}$:

$$C_p = 0,1589 \cdot 10^{-2} T + 0,5182, \quad (8.49)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность не более 0,02%.

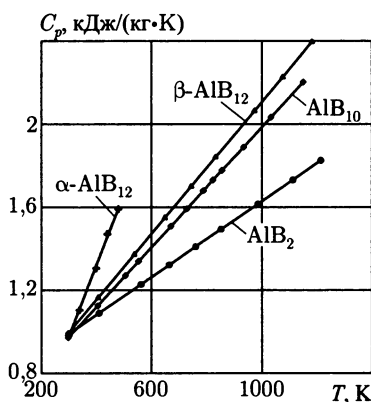


Рис. 8.26. Зависимость теплоемкости боридов алюминия от температуры:
• – по данным табл.8.66–8.69; — – по уравнениям (8.46–8.49)

Таблица 8.70. Энтальпия $\Delta H = H_T^\circ - H_{298}^\circ \text{ AlB}_2$ [8.95]

$T, \text{ K}$	$\Delta H, \text{ кДж/кг}$	$T, \text{ K}$	$\Delta H, \text{ кДж/кг}$	$T, \text{ K}$	$\Delta H, \text{ кДж/кг}$
298,15	0	664	450,0	985	924
410	112,7	760	534,4	1112	1072
562	268,5	852	685,7	1215	1308

Энтальпия AlB_2 при $310 \leq T \leq 1200 \text{ K}$:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 0,4570 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,7150 T - 253,7992, \quad (8.50)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность 3% (410–1112 K) и 10% (1215 K).

Таблица 8.71. Энтальпия $\Delta H = H_T^\circ - H_{298}^\circ$ AlB₁₀ [8.95]

T, K	ΔH , кДж/кг	T, K	ΔH , кДж/кг	T, K	ΔH , кДж/кг
298,15	0	670	450,0	855	791,5
405	108,4	727	537,0	933	895,5
505	224,3	788	668,8	1033	1122,0
553	303,4	823	689,7	1150	1349,0

Энтальпия AlB₁₀ при $310 \leq T \leq 1200$ K:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 0,7226 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,5411 T - 225,5702, \quad (8.51)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность 0,2–3%.

Таблица 8.72. Энтальпия $\Delta H = H_T^\circ - H_{298}^\circ$ β -AlB₁₂ [8.95]

T, K	ΔH , кДж/кг	T, K	ΔH , кДж/кг	T, K	ΔH , кДж/кг
298,15	0	648	441,9	973	1053,0
407	105,7	743	601,6	1075	1286,0
537	275,0	832	745,9	1182	1461,0

Энтальпия β -AlB₁₂ при $310 \leq T \leq 1200$ K:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 0,7945 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,5182 T - 225,1374, \quad (8.52)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность 11% (407 K) и 2,5% (537–1182 K).

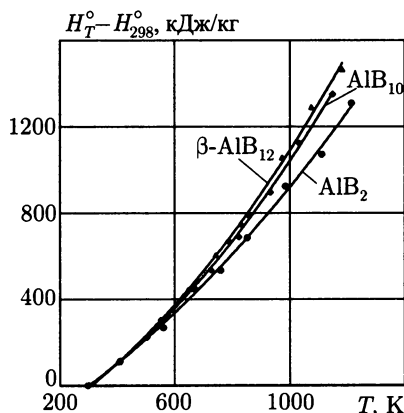


Рис. 8.27. Зависимость энтальпии боридов алюминия от температуры:
• – по данным табл.8.70-8.72; — – по уравнениям (8.50–8.52)

Получение. Порошкообразные бориды получают путем восстановления оксида металла смесью бора и углерода, карбидом бора или бором при 1500–2000 °С в вакууме. Второй способ основан на взаимодействии металл- и борсодержащих соединений в условиях низкотемпературной плазмы. Описано также получение боридов из элементов методом порошковой технологии и путем алюмотермического восстановления борного ангидрида. [8.92, 8.96, 8.100–8.103].

Перспективы применения. Бориды алюминия (AlB_x) можно рассматривать серьезными конкурентами бору.

Идея использования боридов алюминия в качестве компонента ракетных топлив и горючих была выдвинута еще в конце 70-х годов. Они обладают высокой плотностью (2500–2840 кг/м³), имеют объемную теплоту сгорания на уровне бора (122000–140000 кДж/дм³) и лучше горят из-за наличия в них алюминия. Использование боридов алюминия позволяет сократить расход бора (в AlB_x в зависимости от величины X содержится от 45 до 88% (мас.) бора).

Предполагалось, что при сжигании AlB_x возможно проявление синергетических свойств Al и B. Это предположение в дальнейшем получило экспериментальное подтверждение. Так, например, опыты по сжиганию сплава Al + B (с содержанием до $\approx 30\%$ (мас.) B) на воздухе при атмосферном давлении показали, что по сравнению с чистым бором сплав AlB_x легко воспламеняется (в условиях опытов чистый B не воспламеняется), сгорает с большей полнотой и отсутствует накопление оксида алюминия на границах частиц. На основе этих опытов можно предполагать, что при сжигании AlB_x двухфазные потери в сопле будут меньше. Как показали расчеты, если принять величину двухфазных потерь 4%, то при использовании AlB_x можно выиграть несколько единиц импульса.

Бориды алюминия вводятся в твердые топлива и суспензионные горючие [8.102, 8.104, 8.105].

Токсические свойства. Бориды алюминия относятся к веществам четвертого класса опасности; ПДК аэрозоля AlB_x в воздухе рабочей зоны 5 мг/м³ (расчетно-ориентировочная) [8.6].

8.6. Магний

Магний (Mg) – серебристо-белый металл, сравнительно мягкий, пластичный, ковкий. Обладает высокой реакционной способностью. При обычных условиях поверхность Mg защищена прочной пленкой оксида MgO. Только при нагревании на воздухе до ≈ 600 °С происходит разрушение этой пленки, и Mg сгорает ослепительно белым пламенем с образованием оксида MgO и нитрида Mg_3N_2 .

Mg хорошо растворяет водород. При 660–700 °С взаимодействует с азотом, образуя нитрид Mg_3N_2 ; при 500–600 °С – с серой с образованием сульфида MgS.

С холодной водой Mg не реагирует, из кипящей воды вытесняет водород и образует гидроксид магния. С разбавленными кислотами Mg интенсивно взаимодействует при комнатной температуре. Mg корродирует в кислых и нейтральных растворах. Стоек в растворах плавиковой кислоты, едких щелочей и др. [8.2–8.18, 8.115–8.128].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам Mg приведены в табл. 8.73–8.86 и на рис. 8.28, 8.29.

Таблица 8.73. Физические и теплотехнические свойства магния [8.6, 8.12–8.14, 8.26]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	24,312	$\rho_{кр}$, кг/м ³	560
$t_{пл}$, °C	650	Q_H , кДж/кг	33243
$t_{кип}$, °C	1105	Q_V , кДж/дм ³	57810
ρ , кг/м ³	1739 тв (293 К)	$\Delta H_{f298,15}^\circ$, кДж/кг	6075 г
	1590 ж (923 К)	$\Delta H_{пл}$, кДж/кг	368,5
$p_{н.п.}$, Па	$1,93 \cdot 10^{-15}$ (298,15 К)	$\Delta H_{исп}$, кДж/кг	5498
$\alpha_{300 К}$, 10^{-6} , К ⁻¹	25,8	$\Delta H_{субл.}$, кДж/кг	6120
$\mu_{923 К}$, 10^{-3} Па·с	1,71	$C_{p298,15 К}$, кДж/(кг·К)	1,024 тв
λ_{20} , Вт/(м·К)	167		0,85 г
$R_{уд 20}$, 10^{-8} , Ом·м	4,4	$H_{298,15 К}$, кДж/кг	205,68
σ_{650} , Н/м	0,569	$S_{298,15 К}$, кДж/(кг·К)	1,34 тв
a , м/с	4800		6,11 г
$T_{кр}$, К	3590	L_o , кг возд./кг гор.	2,381
$p_{кр}$, МПа	198		

Механические свойства [8.12]. Твердость по Бринеллю, НВ и модуль нормальной упругости, E :

t , °C	20	100	200	300	400	600
НВ, МПа	260	260	260	–	49,0	9,8
E , ГПа	44,1	42,2	40,2	38,2	35,3	26,5

Модуль сдвига $17,854$ ГПа; сжимаемость $2,89 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; коэффициент Пуассона 0,35; относительное удлинение 8,0% (литой), 12,0% (деформированный).

Таблица 8.74. Давление насыщенных паров Mg [8.11, 8.26, 8.120, 8.121]

T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, 10^5 Па$	T, K	$p_{н.п.}, 10^5 Па$
298,15	$1,93 \cdot 10^{-15}$	900	242,1	1400	1,31	2000	31,8
400	$6,91 \cdot 10^{-9}$	923	358,6	1500	2,7	2100	44,7
500	$4,59 \cdot 10^{-5}$	1000	1483	1600	5,07	2200	60,6
600	$1,58 \cdot 10^{-2}$	1100	6288	1700	8,77	2300	79,9
700	9,44	1200	20700	1800	14,2	2400	102,5
800	22,17	1300	56000	1900	21,8	2500	128,8

Давление насыщенных паров над жидким Mg при температурах $923 \leq T \leq 2500 K$:

$$\lg p_{н.п.} = 9,0877 - 23641,185 T^{-1,2}, \quad (8.53)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па. Погрешность 1–9%.

Таблица 8.75. Плотность Mg [8.7, 8.26, 8.115]

T, K	$\rho, кг/м^3$	T, K	$\rho, кг/м^3$	T, K	$\rho, кг/м^3$	T, K	$\rho, кг/м^3$
273	1741	773	1670	1200	1520	1800	1360
323	1730	873	1660	1300	1490	1900	1330
373	1728	922 тв	1642	1400	1460	2000	1310
473	1710	923 ж	1590	1500	1440	2500	1151
573	1700	1000	1570	1600	1410	3000	989
673	1688	1100	1540	1700	1380	3500	815

Плотность жидкого магния при $923 \leq T \leq 2500 K$ [8.26]:

$$\rho = 1834 - 0,2647 T, \quad (8.54)$$

где ρ – в $кг/м^3$. Погрешность 0,2–1,4%.

Таблица 8.76. Температурный коэффициент линейного расширения Mg [8.13]

T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$
150	20,2	300	25,8	600	31
200	23,1	400	27,3	700	33
280	25,7	500	29,0	800	35

Температурный коэффициент линейного расширения твердого Mg при $200 \leq T \leq 800$ К:

$$\alpha_t = 25,8 \cdot 10^{-6} + 0,01733 \cdot 10^{-6}(T - 300), \quad (8.55)$$

где α_t – в K^{-1} . Погрешность 2–4%.

Таблица 8.77. Температурный коэффициент объемного расширения твердого Mg [8.7]

T, K	300–450	450–600	600–750	750–900
$\beta, 10^{-6} \text{K}^{-1}$	81,9	82,8	93,0	118,8

Температурный коэффициент объемного расширения жидкого Mg примерно линейно возрастает с $166,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ при температуре 650°C до $180,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ при температуре кипения [8.116], по данным [8.12] $\beta = 380 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (924–1073 К).

Таблица 8.78. Динамическая и кинематическая вязкость жидкого Mg [8.26]

T, K	$\mu, 10^{-3} \text{Па}\cdot\text{с}$	$\nu, 10^{-6} \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$\mu, 10^{-3} \text{Па}\cdot\text{с}$	$\nu, 10^{-6} \text{м}^2/\text{с}$
923	1,71	1,068	1500	0,705	0,487
1000	1,43	0,911	1600	0,640	0,454
1100	1,18	0,765	1700	0,591	0,426
1200	1,00	0,660	1800	0,551	0,405
1300	0,872	0,584	1900	0,523	0,390
1400	0,774	0,526	2000	0,492	0,375

Динамическая вязкость Mg при $923 \leq T \leq 2000$ К:

$$\lg \mu = -0,773 + 928,9/T, \quad (8.56)$$

где μ – в $\text{Па}\cdot\text{с}$. Погрешность не более 0,5%.

Кинематическая вязкость Mg при $923 \leq T \leq 2000$ К:

$$\lg \nu = -0,663 + 9831,23 T^{-1,4}, \quad (8.57)$$

где ν – в $\text{м}^2/\text{с}$. Погрешность не более 0,9%.

Таблица 8.79. Динамическая вязкость пара Mg [8.26]

T, K	$\mu, 10^{-7} \text{Па}\cdot\text{с}$	T, K	$\mu, 10^{-7} \text{Па}\cdot\text{с}$	T, K	$\mu, 10^{-7} \text{Па}\cdot\text{с}$
900	578	1300	762	1700	930
1000	625	1400	806	1800	970
1100	671	1500	848	1900	1009
1200	717	1600	889	2000	1047

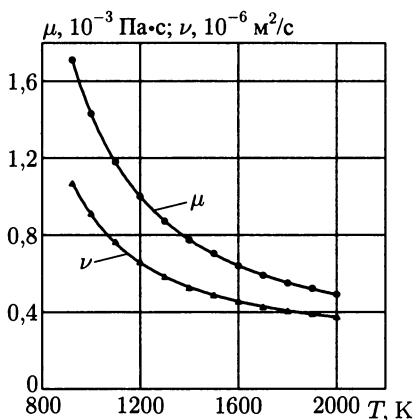


Рис. 8.28. Зависимость динамической и кинематической вязкости жидкого Mg от температуры: • – по данным табл.8.78; — – по уравнениям (8.56) и (8.57)

Таблица 8.80. Теплопроводность Mg [8.7, 8.12, 8.73]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
-100	178,9	400	120
0	166	500	112
20	167	700	99
100	152	800	98
200	140	900	98
300	130		

Таблица 8.81. Теплопроводность пара Mg [8.26]

$T, \text{К}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$T, \text{К}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$T, \text{К}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
900	0,0741	1300	0,0977	1700	0,1192
1000	0,0801	1400	0,1033	1800	0,1243
1100	0,0860	1500	0,1087	1900	0,1293
1200	0,0919	1600	0,1140	2000	0,1342

Поверхностное натяжение Mg при $954 \leq T \leq 3590 \text{ К}$:

$$\sigma = 563 \cdot 10^{-3} \left(\frac{3590 - T}{2636} \right)^{1.425}, \quad (8.58)$$

где σ – в Н/м. Погрешность расчета менее 1%.

Таблица 8.82. Поверхностное натяжение Mg на границе с газовой фазой*) [8.115, 8.123]

T, K	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	T, K	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	T, K	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$
954	563	1097	520	2500	160
987	552	1111	517	3000	67
996	549	1167	502	3500	4,6
1039	538	1500*)	404	3590	0
1062	532	2000	274		

*) С 1500 K расчетные данные

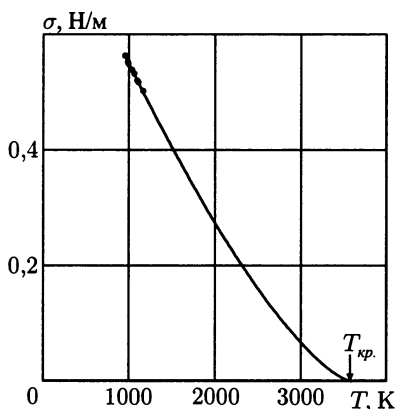


Рис. 8.29. Зависимость поверхностного натяжения Mg от температуры: ● – по данным табл. 8.82; — — по уравнению (8.58)

Таблица 8.83. Удельное электросопротивление Mg [8.9, 8.12, 8.14, 8.26]

T, K	$R_{уд.}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	T, K	$R_{уд.}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	T, K	$R_{уд.}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
81	1,2	473	7,6	973	25,9
95	3,1	573	9,5	1073	25,8
273	4,3	673	11,9	1173	25,7
293	4,4	923 тв	14,7	1223	25,6
373	5,9	923 ж	26		

Электропроводность Mg (99%) при температуре плавления равна $3,83 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (жидкая фаза) и $6,80 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (твердая фаза). Погрешность $\approx 10\%$ [8.26].

Таблица 8.84. Теплоемкость Mg [8.26, 8.124]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
100	0,649	700	1,193	1200	1,248
200	0,934	800	1,234	1300	1,210
298,15	1,024	900	1,276	1400	1,183
300	1,025	923 тв	1,286	1500	1,167
400	1,067	923 ж	1,411	1600	1,161
500	1,110	1000	1,357	1700	1,160
600	1,152	1100	1,297	2000	1,160
				2300	1,160

Теплоемкость:

– твердого Mg при $298, 15 \leq T \leq 923 \text{ K}$:

$$C_p = 0,919 - 0,082 \cdot 10^4 T^{-2} + 0,378 \cdot 10^{-3} T + 0,023 \cdot 10^{-6} T^2; \quad (8.59)$$

– жидкого Mg при $923 \leq T \leq 1600 \text{ K}$:

$$C_p = 2,556 - 1,743 \cdot 10^{-3} T + 0,545 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (8.60)$$

где C_p – в кДж/(кг·K). Погрешность 0,3% (298,15 K), 3% ($T_{\text{пл}}$), 5–6% (2000 K).

Таблица 8.85. Энтальпия Mg [8.26]

T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$
298,15	205,68	800	772,93	1200	1652,41	1800	2361,17
300	207,57	900	898,39	1300	1774,50	1900	2476,34
400	312,50	923 тв	928,01	1400	1894,69	2000	2591,53
500	421,23	923 ж	1285,89	1500	2011,93	2100	2710,82
600	534,35	1000	1392,43	1600	2128,34	2200	2826,00
700	651,58	1100	1524,89	1700	2245,99	2300	2941,18

Энтальпия:

– твердого магния при $298, 15 \leq T \leq 923 \text{ K}$:

$$H = -88,022 + 0,823 \cdot 10^3 T^{-1} + 0,919 T + 0,189 \cdot 10^{-3} T^2 + 7,445 \cdot 10^{-9} T^3; \quad (8.61)$$

– жидкого при $923 \leq T \leq 1600 \text{ K}$:

$$H = -473,388 + 2,556 T - 0,872 \cdot 10^{-3} T^2 + 181,596 \cdot 10^{-9} T^3; \quad (8.62)$$

– жидкого при $1600 \leq T \leq 2300$ К:

$$H = 270,319 + 1,161T, \quad (8.63)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность 0,4–0,6% (298,15 К), 0,5–0,7% ($T_{пл}$), 1,5–1,7% (2000 К).

Таблица 8.86. Энтропия Mg [8.26]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
298,15	1,344	923 тв	2,624	1600	3,702
300	1,351	923 ж	3,011	1700	3,772
400	1,652	1000	3,122	1800	3,838
500	1,895	1100	3,248	1900	3,904
600	2,101	1200	3,359	2000	3,961
700	2,281	1300	3,457	2100	4,019
800	2,443	1400	3,546	2200	4,072
900	2,591	1500	3,627	2300	4,126

Энтропия:

– твердого магния при $298,15 \leq T \leq 923$ К:

$$S = -4,008 + 0,919 \ln T + 0,411 \cdot 10^3 T^{-2} + 0,378 \cdot 10^{-3} T + 0,011 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (8.64)$$

– жидкого при $923 \leq T \leq 1600$ К:

$$S = -13,062 + 2,556 \ln T - 1,743 \cdot 10^{-3} T + 0,272 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (8.65)$$

– жидкого при $1600 \leq T \leq 2300$ К:

$$S = -4,865 + 1,161 \ln T, \quad (8.66)$$

где S – кДж/(кг·К). Погрешность 0,5–0,7% (298,15 К), 0,6–1% ($T_{пл}$), 1,6–2% (2000 К).

Получение, хранение, транспортирование. Металлический магний получают двумя способами: электролитическим и термическим. Электролитический способ основан на электролизе расплава смеси безводного $MgCl_2$, KCl и $NaCl$ при 700–720 °С. Глубокую очистку осуществляют перегонкой в вакууме, зонной плавкой, электролитическим рафинированием. В результате получают Mg чистотой 99,999% [8.128].

Термический способ заключается в восстановлении Mg из магнезита и доломита [8.8].

Mg поставляется в чушках. Чушки транспортируют в крытых вагонах, контейнерах, автомашинах, защищенных от атмосферных осадков; их следует хранить в закрытых вентилируемых складских помещениях.

Разработана также технология получения гранулированного Mg [8.12].

Перспективы применения. Mg широко используется в качестве горючего компонента в твердых ракетных топливах [8.30, 8.41, 8.47, 8.50, 8.54, 8.59, 8.60, 8.80, 8.119]. Используется также сплав Mg с Al [8.54, 8.74, 8.84, 8.291, 8.292].

Пожароопасные свойства. Опасность может представлять Mg в виде стружки, порошка или пыли. Тонкий порошок Mg огнеопасен, но на воздухе не воспламеняется. Температура воспламенения Mg 623 °С. В газовой фазе горит ярким белым пламенем, развивая температуру 2500 °С. Взаимодействие воды с горячим и расплавленным Mg сопровождается взрывом. Mg в слитках не огнеопасен [8.2, 8.12, 8.87].

Токсические свойства. Магний относится к веществам третьего класса опасности. ПДК Mg в воде водоемов 50 мг/дм³ [8.33].

При воздействии Mg на организм человека наблюдаются назофарингит, носовые кровотечения, частые насморки, выпадение волос, потливость и синюшность рук. Дым металлического Mg может вызывать "литейную лихорадку". Сплав Mg с Al вызывает заболевания желудка, сопровождающиеся болями, иногда тошнотой [8.33, 8.34].

Работающие с Mg должны обеспечиваться спецодеждой, спецобувью и средствами индивидуальной защиты.

При попадании пыли Mg в глаза – обильно промыть их охлажденной водой, закапать 30% раствор альбумида. При попадании на кожу – обильное промывание водой.

8.7. Бориды магния

В системе Mg-B описано пять боридных фаз: MgB₂, MgB₄, MgB₆, Mg₂B₁₄ и MgB₁₂. Сведения о составе, числе фаз и их равновесных характеристиках весьма противоречивы [8.94, 8.263, 8.293, 8.294].

MgB₂ – кристаллическое вещество от темно-коричневого до золотисто-желтого цвета, имеет гексагональную структуру, тугоплавкое, твердость 1260 Н_в. MgB₂ является сверхпроводником с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \approx 40$ К. Устойчив на воздухе. При нагревании до 1000–1100 °С MgB₂ распадается с образованием более богатых бором боридов, а при температуре 1100–1200 °С – с выделением элементарного бора. В парах воды по истечении 96 ч наблюдается увеличение массы на 15% вследствие частичного разложения борида с образованием гидроксида магния [8.43].

MgB₂ обладает высокой химической активностью. Он гидролизуетс_я водой. Бурно реагирует с кислотами (азотной, фосфорной, соляной, серной) с выделением газообразных бороводородов B₂H₆ и B₄H₁₀. Фто-

ристоводородная кислота и пероксид водорода полностью разлагают MgB_2 . При гидролизе в сильно щелочной среде образуются борогидриды металлов.

Высшие бориды магния представляют собой кристаллические порошки от черного (MgB_4), темно-коричневого (MgB_6 , MgB_{12}) до кирпично-красного (Mg_2B_{14}) цвета. MgB_4 и Mg_2B_{14} имеют ромбическую структуру, MgB_6 – тетрагональную. Структура Mg_2B_{14} характеризуется ковалентными борными сетками, состоящими из цепей борных икосаэдров B_{12} .

В работе [8.293] методами термодинамического моделирования изучена термическая стабильность боридов магния. Температура разложения составляет, °C: 1100–1200 (MgB_2), 1300–1400 (Mg_2B_{14}), 1700–1800 (MgB_{12}). MgB_{12} – самый высокотемпературный из всех боридов магния. Он устойчив при 1500 °C при длительном нагревании в вакууме. При 1700–1800 °C разлагается с выделением элементарного бора и отгоном металлического магния. MgB_4 и MgB_6 являются метастабильными соединениями с достаточно большим периодом времени достижения равновесного состояния.

Высшие бориды магния весьма стойки по отношению к разбавленной соляной кислоте. Пероксид водорода и азотная кислота разлагают Mg_2B_{14} и MgB_{12} очень медленно, даже при кипячении. В расплавленных щелочах и карбонатах они растворяются также медленно [8.43, 8.92, 8.94, 8.257–8.263, 8.288, 8.289, 8.293, 8.294].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам боридов магния приведены в табл. 8.87–8.96.

Таблица 8.87. Физические и теплотехнические свойства боридов магния [8.43, 8.92, 8.94, 8.258, 8.262, 8.266, 8.293]

Показатель	MgB_2	MgB_4	MgB_6	Mg_2B_{14}	MgB_{12}
M	45,927	67,549	89,171	199,964	154,037
g_{Mg} , %(мас.)	52,92	35,98	27,26	24,31	15,78
g_{B} , %(мас.)	47,08	64,02	72,74	75,69	84,22
ρ , кг/м ³	2630 ¹⁾	2470 ¹⁾	2450 ²⁾	2610 ¹⁾	2440 ²⁾
	2480–2670 ²⁾	2495 ²⁾		2590 ²⁾	
$t_{\text{разл.}}$, °C	1100–1200	–	–	1300–1400	1700–1800
$\Delta H_{1298,15}^\circ$, кДж/кг	1212,5	1090,9	1051,8	–	935,1
$C_{p298,15 \text{ К}}$, кДж/(кг·К)	1,04	1,04	1,05	1,06	0,984
$H_{298,15 \text{ К}}$, кДж/кг	147,872	141,043	157,001	157,528	122,05
$S_{298,15 \text{ К}}$, кДж/(кг·К)	0,783	0,769	0,761	0,737	0,582

¹⁾ рентгеновская; ²⁾ пикнометрическая [8.92, 8.94]

Таблица 8.88. Теплоемкость MgB_2 [8.258]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$
25	0,003	150	0,512	270	1,002
50	0,031	200	0,748	298,15	1,040
100	0,243	250	0,941	300	1,041

Таблица 8.89. Энтальпия MgB_2 [8.258]

T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$
25	0,011	150	25,375	270	118,919
50	0,346	200	56,893	298,15	147,872
100	6,634	250	99,645	300	149,877

Таблица 8.90. Энтропия MgB_2 [8.258]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$
25	0,0009	150	0,237	270	0,681
50	0,009	200	0,418	298,15	0,783
100	0,088	250	0,605	300	0,789

Таблица 8.91. Теплоемкость MgB_4 [8.258]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$
25	0,007	150	0,464	270	0,951
50	0,061	200	0,686	298,15	1,042
100	0,255	250	0,880	300	1,048

Таблица 8.92. Энтальпия MgB_4 [8.258]

T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$
25	0,057	150	26,412	270	112,828
50	0,803	200	55,304	298,15	141,043
100	8,494	250	94,550	300	142,848

Таблица 8.93. Энтропия MgB_4 [8.258]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$
25	0,003	150	0,262	270	0,671
50	0,021	200	0,425	298,15	0,769
100	0,119	250	0,600	300	0,776

Таблица 8.94. Теплоемкость MgB_{12} [8.262]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
50	0,022	298,15	0,984	800	1,928
100	0,130	300	0,991	1000	2,051
150	0,328	400	1,424	1200	2,162
200	0,571	500	1,623	1400	2,259
250	0,792	600	1,753	1600	2,351
273,13	0,881	700	1,850	1800	2,447

Теплоемкость MgB_{12} при $300 \leq T \leq 1800 \text{ K}$:

$$C_p = 1,688 + 0,435 \cdot 10^{-3} T - 701,13 \cdot 10^2 T^{-2}, \quad (8.67)$$

где C_p – в $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$. Погрешность 1–5%.

Таблица 8.95. Энтальпия MgB_{12} [8.262]

T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$
50	2,467	298,15	122,048	800	936,139
100	4,018	300	123,672	1000	1334,744
150	15,061	400	244,746	1200	1756,072
200	37,718	500	399,255	1400	2198,822
250	72,320	600	567,396	1600	2660,400
273,13	93,030	700	749,820	1800	3141,453

Энтальпия MgB_{12} при $250 \leq T \leq 1800 \text{ K}$:

$$H = -307,9 + 1,213 T + 3,964 \cdot 10^{-4} T^2 + 13856 T^{-1}, \quad (8.68)$$

где H – в $\text{кДж}/\text{кг}$. Погрешность 11% (250–400 K) и 1–6% (500–1800 K).

Энтальпия MgB_{12} при $50 \leq T \leq 1800 \text{ K}$:

$$S = -15,178 + 2,507 \ln T + 477,79 T^{-1} - 10^5 T^{-2}, \quad (8.69)$$

где S – в $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$. Погрешность 0,2–3%.

Получение. Наиболее распространенный способ получения боридов магния – это синтез из элементов при высоких температурах (800–1300 °C).

MgB_2 получают в основном в поликристаллическом состоянии твердофазным синтезом из элементов, варьируя составами шихты и режимами термообработки. Описаны также и другие методы: восста-

Таблица 8.96. Энтропия MgB_{12} [8.262]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot K)$
50	0,0074	298,15	0,582	800	2,146
100	0,049	300	0,589	1000	2,600
150	0,141	400	0,963	1200	2,971
200	0,268	500	1,304	1400	3,306
250	0,423	600	1,614	1600	3,621
273,13	0,490	700	1,905	1800	3,904

новление B_2O_3 металлическим магнием, восстановление MgO бором или карбидом бора, импульсный плазменный синтез [8.261, 8.264, 8.267–8.269].

Токсические свойства. MgB_2 оказывает общетоксическое действие, а также умеренное цитотоксическое и фиброгенное действие пылевых частиц, задерживающихся в легких. Слабо раздражает кожу. ПДК в воздухе рабочей зоны $1 \text{ мг}/\text{м}^3$. Класс опасности 3 [8.33, 8. 267, 8.270].

8.8. Цирконий

Цирконий (Zr) – твердый, блестящий, серебристый металл светло-серого цвета в монолитном состоянии и темно-серого в порошкообразном. Zr существует в двух кристаллических модификациях: α -Zr (до 860°C) и β -Zr (свыше 862°C).

При обычных температурах Zr инертен к атмосферным газам. Высокая стойкость к окислению обусловлена образованием оксидной или оксидно-нитридной пленки, защитные свойства которой сохраняются до $500\text{--}600^\circ\text{C}$. При температуре выше $600\text{--}700^\circ\text{C}$ Zr активно взаимодействует с кислородом и азотом, образуя оксид и нитрид; при $200\text{--}400^\circ\text{C}$ – с галогенами с образованием тетрагалогенидов, при комнатной температуре – со фтором. При $300\text{--}1000^\circ\text{C}$ быстро адсорбирует водород с образованием гидридов. Взаимодействует с парами воды: выше 800°C образует оксиды, ниже 800°C – оксиды и нитриды. Растворяется только в плавиковой и кипящей серной кислотах.

Zr обладает высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах [8.1–8.19, 8.129–8.137].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам Zr приведены в табл. 8.97–8.106 и на рис. 8.30 и 8.31.

Механические свойства [8.12]. Модуль нормальной упругости $96\text{--}99 \text{ ГПа}$; сжимаемость $1,12 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$; коэффициент Пуассона $0,33\text{--}0,35$.

Твердость H_B по Виккерсу йодидного Zr (99,99%):

$t, ^\circ\text{C}$	20	200	600	950	980	1020
$H_B, \text{МПа}$	903	540	235	98	39	24,5

Таблица 8.97. Физические и теплотехнические свойства Zr [8.7, 8.10, 8.12, 8.14]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	91,224	$p_{кр}, \text{МПа}$	752
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	1852 ± 10	$\rho_{кр}, \text{кг/м}^3$	1800
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	4330	$Q_H, \text{кДж/кг}$	11848
$p_{н.п. 1852}, \text{Па}$	$1,676 \cdot 10^{-6}$	$Q_V, \text{кДж/дм}^3$	77130
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	6490–6530 (α -Zr)	$\Delta H_{f298,15}^\circ, \text{кДж/кг}$	6674 (25°C) г
	6400 (β -Zr)	$\Delta H_{пл}, \text{кДж/кг}$	220
	5800 ж. (1852°C)	$\Delta H_{исп}, \text{кДж/кг}$	6380 (4330°C)
α, K^{-1}	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$\Delta H_{субл.}, \text{кДж/кг}$	6586
β, K^{-1}	$17,7 \cdot 10^{-6}$	$C_{p298,15 \text{ К}}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	0,289 тв
$\mu_{1852}, \text{Па}\cdot\text{с}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$		0,367 (2123 К) ж
$\lambda_{27}, \text{Вт/(м}\cdot\text{K)}$	16,9	$H_{298,15 \text{ К}}, \text{кДж/кг}$	60,5
$\sigma_{1852}, \text{Н/м}$	1,4	$S_{298,15 \text{ К}}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	0,427 тв
$R_{уд 20}, \text{Ом}\cdot\text{м}$	$42,1 \cdot 10^{-8}$		1,99 ж
$T_{кр}, \text{K}$	16250	$L_o, \text{кг возд./кг Zr}$	1,525

Таблица 8.98. Давление насыщенных паров Zr [8.12]

T, K	1700	1900	2100	2300	2500
$p_{н.п.}, \text{Па}$	$6,57 \cdot 10^{-4}$	$5,31 \cdot 10^{-2}$	1,86	32,73	359,7

Давление насыщенных паров Zr при $1700 \leq T \leq 2500 \text{ K}$:

$$\ln p_{н.п.} = 35,26 - 71083,07/T - 3,7774 \cdot 10^{-4} T, \quad (8.70)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па. Погрешность 14% (1700 K), 7% (1900 K) и 3% (2100–2500 K).

Таблица 8.99. Плотность Zr (99,99%) [8.7]

T, K	ρ , кг/м ³	T, K	ρ , кг/м ³	T, K	ρ , кг/м ³
100	6550	673	6430	1373	6300
123	6540	773	6420	1473	6280
223	6530	873	6400	1573	6260
293	6510	973	6370	1673	6240
373	6490	1073	6360	1773	6220
473	6470	1173	6340	1873	6200
573	6450	1273	6320		

Плотность Zr при $100 \leq T \leq 1900$ K:

$$\rho = 6560,87 - 0,190T, \quad (8.71)$$

где ρ – в кг/м³. Погрешность 0,1–1,7%.

Таблица 8.100. Температурный коэффициент линейного расширения монокристалла Zr [8.12]

T, K	293	373	473	573	773	973	1123
$\alpha_{\perp}, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	4,82	5,1	5,51	5,79	6,12	6,13	5,71
$\alpha_{\parallel}, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	7,05	7,76	8,62	9,92	12,65	14,69	15,67

Таблица 8.101. Температурный коэффициент линейного расширения йодидного Zr (99,8%) [8.12]

T, K	373	473	573	673	773	873	973
$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	4,9	5,53	5,76	5,85	5,92	5,97	6,00

Таблица 8.102. Теплопроводность Zr [8.14]

T, K	λ , Вт/(м·K)	T, K	λ , Вт/(м·K)	T, K	λ , Вт/(м·K)
300	16,9	800	22,1	1400	30,0
400	21,9	900	22,7	1600	34,0
500	21,4	1000	22,9	1800	36,0
600	21,1	1136 α	23,6	2000	38
700	21,4	1200	27,0	2133 ж	≈ 42

Таблица 8.103. Удельное электросопротивление $Zr^{*})$ (99,9%) [8.14]

T, K	$R_{уд.}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	T, K	$R_{уд.}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	T, K	$R_{уд.}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
100	9,78	800	115,3	1400	117,3
200	26,33	900	123,6	1600	121,5
300	43,3	1000	129,4	1800	125,4
400	60,3	1136 α	133,4	2000	129,3
500	76,6	1136 β	110,8	2133 тв	131,1
600	91,7	1200	112,8	2133 ж	141,3
700	104,5				

*) Данные скорректированы на тепловое расширение образца

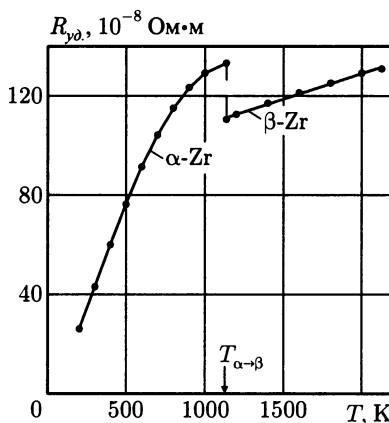
Рис. 8.30. Зависимость удельного электросопротивления α -Zr и β -Zr от температуры (по данным табл. 8.103)

Таблица 8.104. Теплоемкость Zr [8.14]

T, K	$C_p, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
298,15	0,289	900	0,356	1600	0,341
400	0,295	1000	0,367	1800	0,360
500	0,308	1136 α	0,383	2000	0,381
600	0,321	1136 β	0,312	2133 тв	0,392
700	0,333	1200	0,314	2133 ж	0,467
800	0,344	1400	0,325	2200	0,467

Теплоемкость Zr при $298 \leq T \leq 1136 \text{ K}$ [8.11]:

$$C_p = 0,298 + 0,0652 \cdot 10^{-3} T - 0,0376 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (8.72)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность 2–5 %.

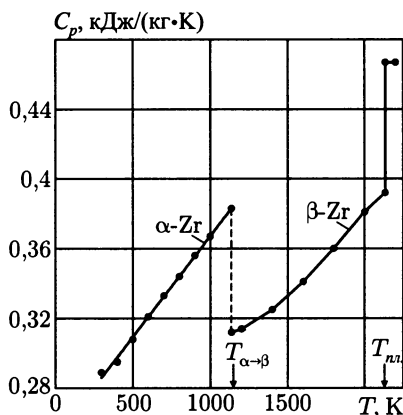


Рис. 8.31. Зависимость теплоемкости Zr от температуры (по данным табл. 8.104)

Таблица 8.105. Энтальпия Zr [8.10]

$T, \text{ K}$	$H, \text{ кДж/кг}$	$T, \text{ K}$	$H, \text{ кДж/кг}$	$T, \text{ K}$	$H, \text{ кДж/кг}$
100	9,72	900	253,15	2000	677,33
200	33,82	1000	289,29	2133 тв	728,92
298,15	60,50	1140 α	341,77	2133 ж	879,10
400	89,80	1140 β	384,20	2200	910,38
500	120,02	1200	402,96	2400	1003,78
600	151,53	1400	466,71	2600	1097,18
700	184,25	1600	533,24	2800	1190,57
800	218,12	1800	606,64	3000	1283,97

Получение. Цирконий получают металлотермическим восстановлением (фторцирконата калия K_2ZrF_6 натрием или калием, фторида циркония ZrF_4 кальцием, четыреххлористого циркония магнием и натрием) и электролизом расплавленных сред. Порошкообразный Zr получают восстановлением фторцирконата калия натрием и ZrO_2 кальцием или его гидридом.

Zr высокой чистоты получают термической диссоциацией паров йодида циркония, Zr повышенной чистоты – электронно-лучевой плавкой

[8.12]. Порошкообразный Zr поставляется в полиэтиленовых мешках массой до 3 кг, которые помещают в металлические банки.

Таблица 8.106. Энтропия Zr [8.10]

T, К	S, кДж/(кг·К)	T, К	S, кДж/(кг·К)	T, К	S, кДж/(кг·К)
100	0,055	900	0,773	2000	1,087
200	0,319	1000	0,811	2133 тв	1,112
298,15	0,427	1140	0,860	2133 ж	1,183
400	0,512	1140 α	0,898	2200	1,197
500	0,579	1200 β	0,914	2400	1,238
600	0,636	1400	0,963	2600	1,275
700	0,687	1600	1,007	2800	1,310
800	0,733	1800	1,048	3000	1,342

Перспективы применения. Zr используется в качестве горючего компонента в твердых ракетных топливах (в количестве 15–20%) [8.41, 8.60, 8.80, 8.119, 8.134–8.137, 8.291]. Добавка Zr повышает плотность топлива, но уменьшает удельную тягу [8.2]. Предложен твердо-топливный заряд для ПВРД регулируемой тяги. В качестве присадки, повышающей скорость регрессионного горения, в заряд добавляется 5–60% карбида циркония (ZrC).

Пожароопасные свойства. Zr в виде стружки и порошка обладает пиротормными свойствами, при обычной температуре может воспламениться на воздухе. Циркониевый порошок имеет довольно низкую температуру воспламенения от 75 до 300 °С в зависимости от размера частиц и чистоты. Он может воспламеняться под действием тепла, статического электричества или трения, поэтому обычно его хранят в виде влажной пасты [8.2]. Циркониевая пыль с размером частиц менее 10 мкм способна взрываться на воздухе.

Токсические свойства. Zr относится к веществам третьего класса опасности. ПДК порошкообразного Zr в воздухе рабочей зоны 6 мг/м³ [8.33].

У рабочих циркониевого производства отмечались жалобы на боли в области сердца, слабость, головные боли. Наблюдались хронические заболевания верхних дыхательных путей, снижение гемоглобина в крови.

8.9. Гафний

Чистый компактный гафний (Hf) – серебристо-серый блестящий тугоплавкий, пластичный металл, порошкообразный Hf – темно-серый, почти черный.

При температурах до $1740 \pm 35^\circ\text{C}$ имеет плотно упакованную гексагональную структуру (α -модификация), которая при более высокой температуре переходит в объемно-центрированную кубическую (β -модификацию) [8.138–8.141].

Химическая активность Hf несколько ниже, чем циркония. В целом же по химическим свойствам Hf очень сходен с цирконием.

Металлический Hf легко поглощает газы. При $350\text{--}400^\circ\text{C}$ поглощает водород с образованием гидрида HfH_2 . На воздухе покрывается пленкой HfO_2 . При нагревании реагирует с галогенами с образованием соединений типа HfX_4 . При высоких температурах Hf взаимодействует с азотом и углеродом, образуя тугоплавкие соединения: нитрид HfN и карбид HfC . Взаимодействие с водяным паром начинается выше 375°C , при этом образуется диоксид и гидрид Hf.

Hf устойчив к коррозии благодаря оксидной пленке, не взаимодействует с кислотами (за исключением HF) и щелочами [8.1–8.19, 8.138–8.145].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам Hf приведены в табл. 8.107–8.116 и на рис. 8.32.

Таблица 8.107. Физические и теплотехнические свойства Hf [8.6, 8.10, 8.12, 8.14]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	178,49	Q_V , кДж/дм ³	83305
$t_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	2230 ± 15	$\Delta H_{\text{пл}}$, 298,15 К, кДж/кг	122
$t_{\text{кип}}$, $^\circ\text{C}$	5225	$\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/кг	3703,3 (5200 $^\circ\text{C}$)
ρ_{27} , кг/м ³	13150	$\Delta H_{\text{субл}}$, 298,15 К, кДж/кг	3470
	12000 ж. ($t_{\text{пл}}$)	$\Delta H_{\text{f}298,15}^\circ$, кДж/кг	3472 г
$p_{\text{н.п.}}$, Па	$9,23 \cdot 10^{-2}$ ($t_{\text{пл}}$)	$C_{p298,15 \text{ К}}$, кДж/(кг·К)	0,144 тв
α_{27} , 10^{-6} К^{-1}	6,59		0,116 г
λ_{27} , Вт/(м·К)	23,3	$H_{298,15 \text{ К}}$, кДж/кг	32,75
$\sigma_{2500 \text{ К}}$, Н/м	1,46	$S_{298,15 \text{ К}}$, кДж/(кг·К)	0,24
$R_{\text{уд } 27}$, $10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	34,03	L_o , кг возд./кг Hf	0,579
Q_H , кДж/кг	6364		

Механические свойства [8.12]. Твердость по Виккерсу 1800–2000 МПа (20°C ; модуль нормальной упругости 140 ГПа; модуль сдвига 31,0 ГПа; сжимаемость $0,864 \cdot 10^{-13} \text{ Па}^{-1}$ (27°C); коэффициент Пуассона 0,33–0,37.

Таблица 8.108. Давление насыщенных паров Hf^{*)} [8.12, 8.33]

T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, Па$
1800	$1,54 \cdot 10^{-6}$	$T_{пл}$	$9,23 \cdot 10^{-2}$	3313	133,32
2000	$9,02 \cdot 10^{-5}$	2600	$3,65 \cdot 10^{-1}$	3743	1333,2
2200	$2,52 \cdot 10^{-3}$	2800	2,7	4273	13332
2400	$3,80 \cdot 10^{-2}$	2993	13,33	4673	53328

*) С 2993 К – данные [8.33]

Давление насыщенных паров Hf при $1800 \leq T \leq 4673 K$:

$$\lg p_{н.п.} = 10,84 - 43568,22 T^{-1,05}, \quad (8.73)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па. Погрешность 3–8% (1800–3313 К) и 0,5% ($> 3313 K$).

Таблица 8.109. Плотность Hf [8.14]

T, K	$\rho, кг/м^3$	T, K	$\rho, кг/м^3$	T, K	$\rho, кг/м^3$
300	13150	800	13020	1600	~12700
400	13120	900	13000	1800	~12600
500	13100	1000	12970	2000	~12500
600	13070	1200	12900		
700	13050	1400	~12800		

Плотность Hf при $300 \leq T \leq 2000 K$:

$$\rho = 13181,95 - 0,0972 T - 0,000124 T^2, \quad (8.74)$$

где ρ – в $кг/м^3$. Погрешность не более 0,1%.

Таблица 8.110. Теплопроводность поликристаллического Hf [8.14]

T, K	$\lambda, Вт/(м \cdot K)$	T, K	$\lambda, Вт/(м \cdot K)$	T, K	$\lambda, Вт/(м \cdot K)$
300	23,3	900	21,5	2000	32
400	22,2	1000	21,6	2016 α	32
500	21,8	1200	22,9	2016 β	33
600	21,7	1400	25,1	2200	34
700	21,6	1600	27,9	2400	36
800	21,5	1800	30,0	2506	36

Таблица 8.111. Теплопроводность Hf, содержащего 1,5% Zr [8.12]

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
373	22,2	1200	22,5	1800	27,2
525	21,2	1400	24,0	2000	28,8
825	20,5	1600	25,6		

Таблица 8.112. Температурный коэффициент линейного расширения Hf [8.12]

T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$
300	6,59	873	7,85	1473	9,15
473	6,98	1073	8,29	1673	9,57
673	7,42	1273	8,72	1873	9,98

Таблица 8.113. Удельное электросопротивление*) Hf (99,9%) [8.14]

T, K	$R_{уд.}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	T, K	$R_{уд.}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	T, K	$R_{уд.}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$
100	9,12	800	107,3	2000	169,0
200	21,02	900	119,0	2016 α	169,0
300	34,03	1000	128,9	2016 β	157,5
400	48,11	1200	146,4	2200	157,6
500	63,18	1400	159,3	2400	158,1
600	78,67	1600	166,3	2506	158,1
700	93,53	1800	168,8		

*) Значения $R_{уд.}$ скорректированы на тепловое расширение

Таблица 8.114. Теплоемкость Hf [8.10, 8.14]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
100	0,115	800	0,165	2000	0,220
200	0,137	900	0,169	2016 α	0,221
298,15	0,144	1000	0,174	2016 β	0,186
400	0,148	1200	0,183	2200	0,191
500	0,151	1400	0,192	2400	0,202
600	0,156	1600	0,202	2506 тв	0,211
700	0,160	1800	0,211	2506 ж	0,246

Теплоемкость Hf при $200 \leq T \leq 2016 K$ [8.15]:

$$C_p = 0,1315 + 4,2697 \cdot 10^{-5} T, \quad (8.75)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность 0,5–2%.

Таблица 8.115. Энтальпия Hf [8.10]

T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$
100	6,04	900	126,63	2016 β	374,65
200	18,94	1000	143,80	2200	409,26
298,15	32,75	1200	179,51	2400	448,44
400	47,57	1400	217,07	2506 тв	470,31
500	62,51	1600	256,48	2506 ж	615,98
600	77,87	1800	297,75	2600	639,15
700	93,67	2000	340,87	2800	688,45
800	109,63	2016 α	344,40	3000	737,76

Энтальпия:

– твердого Hf при $100 \leq T \leq 2016 K$:

$$H = -7,302 + 0,128 T + 2,305 \cdot 10^{-5} T^2, \quad (8.76)$$

– при $2016 \leq T \leq 2506 K$:

$$H = -20,7 + 0,196 T, \quad (8.77)$$

– жидкого Hf при $2506 \leq T \leq 3000 K$:

$$H = -1,7946 + 0,2465 T, \quad (8.78)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность 1,5–5% (100–200 К), < 0,5% (298,15–3000 К).

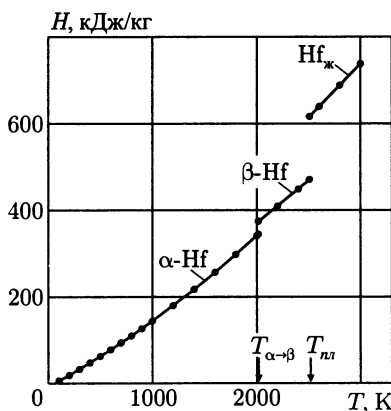


Рис. 8.32. Зависимость энтальпии Hf от температуры: • – по данным табл. 8.115; — – по уравнениям (8.76–8.78)

Таблица 8.116. Энтропия Hf [8.10]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
100	0,099	900	0,414	2016 β	0,583
200	0,188	1000	0,432	2200	0,600
298,15	0,244	1200	0,464	2400	0,617
400	0,287	1400	0,493	2506 тв	0,626
500	0,320	1600	0,520	2506 ж	0,684
600	0,348	1800	0,544	2600	0,693
700	0,372	2000	0,567	2800	0,711
800	0,394	2016 α	0,568	3000	0,728

Получение, хранение, транспортирование. Промышленное получение Hf в основном осуществляют магнитермическим методом путем восстановления четыреххлористого гафния (HfCl_4) магнием. Перспективным является электролиз гексафторгафната калия (K_2HfF_6) в хлоридно-фторидном электролите с получением металлического порошка. По ГОСТ 22517-77 выпускают также йодидный Hf. Хранят в упаковке изготовителя в крытых складских помещениях при отсутствии паров кислот и щелочей. Транспортируют железнодорожным транспортом в крытых вагонах.

Сухой порошкообразный Hf лучше всего хранить небольшими партиями.

Перспективы применения. Используется в производстве порохов, взрывчатых веществ и твердых ракетных топлив [8.142, 8.291]. Характеризуется высокой плотностью. Согласно [8.3], конечная скорость ракеты может быть увеличена путем использования топлив высокой плотности в начале запуска и комбинации высокоэнергетических топлив в конце.

Пожаро- и взрывоопасные свойства. Порошкообразный и губчатый Hf пирофорны. Порошок Hf воспламеняется на воздухе от трения и ударов, горит с большой скоростью, развивая высокую температуру. Смесь Hf с воздухом взрывоопасна. Порошок с размером частиц менее 15–20 мкм может самовоспламеняться на воздухе. Источники воспламенения – тепло, пламя, искры, трение – должны быть исключены. Влажные порошки Hf горят со взрывом; наиболее опасна влажность 5–10%. В сильно увлажненном состоянии (не менее 15–20% H_2O) порошки Hf могут храниться не воспламеняясь [8.138].

Токсические свойства. При работе с Hf основными неблагоприятными факторами являются пыль и летучие, образующиеся в результате разложения соединений Hf. Наблюдается некроз слизистой бронхов с отеком легких, слабая воспалительная реакция кожи. ПДК Hf в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м³ [8.34].

Для защиты органов дыхания необходимо использовать респираторы, для защиты глаз – защитные очки, для защиты кожи – спецодежду, спецобувь, перчатки.

8.10. Торий

Торий (Th) – радиоактивный металл серебристо-белого цвета, пластичный, имеет две модификации: низкотемпературную (α -Th) и высокотемпературную (β -Th). Температура полиморфного превращения 1327–1357 °С. Природный Th состоит в основном из долгоживущего изотопа ^{232}Th . Период полураспада $1,39 \cdot 10^{10}$ лет.

Порошкообразный Th на воздухе окисляется, покрываясь защитной оксидной пленкой. Компактный Th при температуре до 230 °С окисляется медленно, выше 400 °С окисление идет быстрее. Th взаимодействует с большинством элементов (H_2 , O_2 , N_2 , C, S, галогены и др.). При температуре выше 473 К Th реагирует с водородом, образуя гидриды ThH_2 , ThH и др., при нагревании в азоте выше 730–830 °С образует нитриды, с парами серы при 727–766 °С – сульфиды. С фтором Th реагирует при комнатной температуре.

При нагревании Th в воде при 100 °С образуется прочная защитная пленка оксида. При температурах 177–200 °С эта пленка легко отслаивается. При комнатной температуре Th медленно растворяется в концентрированных серной и соляной кислотах, быстро при нагревании в разбавленных кислотах. Растворы едких щелочей на Th не действуют [8.3, 8.7–8.18, 8.73, 8.146–8.153].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам Th приведены в табл. 8.117–8.129 и на рис. 8.33.

Таблица 8.117. Физические и теплотехнические свойства Th [8.7, 8.10, 8.12, 8.13]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	232,038	$\Delta H_{\text{субл}} 298,15\text{ К}, \text{ кДж/кг}$	2482,8
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{С}$	1750	$Q_{\text{H}}, \text{ кДж/кг}$	5276
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{С}$	4200	$Q_{\text{V}}, \text{ кДж/дм}^3$	59455
$\rho_{27}, \text{ кг/м}^3$	11604 тв	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} 298,15, \text{ кДж/кг}$	2578,5 г
	10500 ж (1964 К)	$C_{p298,15\text{ К}}, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	0,113 тв
$\alpha_{27}, 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	11,2		0,09 г
$\lambda_{20}, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	35,6	$H_{298,15\text{ К}}, \text{ кДж/кг}$	27,366 тв
$R_{\text{уд } 27}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	13,0		32,838 г
$\sigma, \text{ Н/м}$	1,05 ($t_{\text{пл}}$)	$S_{298,15\text{ К}}, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	0,223 тв
$\Delta H_{\text{пл}}, \text{ кДж/кг}$	82,7		0,819 г
$\Delta H_{\text{исп}}, \text{ кДж/кг}$	2202 ($t_{\text{кип}}$)		

Механические свойства [8.12]. Механические свойства Th зависят от способа его производства и чистоты.

Твердость по Виккерсу йодидного Th, переплавленного в дуговой печи после холодной деформации и обжига, составляет 320–420 МПа; кальциетермического Th 650–1100 МПа. Модуль нормальной упругости йодидного Th, ГПа: 70,3 (20 К), 60,0 (300 К), 49,0 (500 К); модуль сдвига 27,7–32,5 ГПа; коэффициент Пуассона 0,27–0,3; сжимаемость $1,64 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Таблица 8.118. Давление насыщенных паров Th [8.12,8.33]

$T, \text{ К}$	$p_{\text{н.п.}}, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p_{\text{н.п.}}, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p_{\text{н.п.}}, \text{ Па}$
1706	$1,333 \cdot 10^{-6}$	2453	0,1333	3798	1333,2
1813	$1,333 \cdot 10^{-5}$	2693	1,333	4403	13332
1935	$1,333 \cdot 10^{-4}$	2983	13,33	4863	53328
2075	$1,333 \cdot 10^{-3}$	3343	133,32		

Давление насыщенных паров:

– над твердым Th при $1706 \leq T \leq 2000 \text{ К}$:

$$\lg p_{\text{н.п.}} = 9,897 - 48457,1 T^{-1,079}, \quad (8.79)$$

– над жидким Th при $2400 \leq T \leq 4400 \text{ К}$:

$$\lg p_{\text{н.п.}} = 10,674 - 22419,67 T^{-0,97}, \quad (8.80)$$

где $p_{\text{н.п.}}$ – в Па. Погрешность не более 5%.

Таблица 8.119. Плотность йодидного Th [8.7]

$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$
100	11617	500	11584	1300	11520
200	11608	700	11568	1500	11504
300	11604	900	11552	1700	11488
400	11592	1100	11536	1900	11473

Плотность йодидного Th при $100 \leq T \leq 1900 \text{ К}$:

$$\rho = 11625,07 - 0,0807 T, \quad (8.81)$$

где ρ – в кг/м^3 . Погрешность не более 0,01%.

Теплоемкость твердого Th при $298 \leq T \leq 1500 \text{ К}$:

$$C_p = 0,09145 + 5,01 \cdot 10^{-5} T, \quad (8.82)$$

где C_p – в $\text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$. Погрешность 1–5%.

Таблица 8.120. Теплоемкость твердого и жидкого Th [8.10]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
100	0,098	800	0,132	1650 β	0,153
200	0,109	900	0,136	1800	0,160
298,15	0,113	1000	0,140	2000	0,171
400	0,117	1200	0,147	2023 тв	0,172
500	0,120	1400	0,155	2023 ж	0,198
600	0,124	1600	0,163	2100	0,198
700	0,128	1650 α	0,165		

Таблица 8.121. Теплоемкость газообразного Th [8.10]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
100	0,0895	800	0,102	2000	0,167
298,15	0,0896	1000	0,115	2200	0,172
400	0,0898	1200	0,129	2400	0,177
500	0,0909	1400	0,141	2600	0,180
600	0,0932	1600	0,152	2800	0,184
700	0,0971	1800	0,160	3000	0,187

Таблица 8.122. Температурный коэффициент линейного расширения Th (99,9%) [8.13]

T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$
100	9,0	300	11,2	600	13,7
150	9,9	350	11,8	700	14,3
200	10,3	400	12,3	800	14,8
260	10,8	500	13,1	850	15,0

Таблица 8.123. Температурный коэффициент линейного расширения йодидного Th [8.7]

T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha_t, 10^{-6} K^{-1}$
200	10,0	600	14,2	1300	21,6
300	11,1	700	15,2	1500	23,7
400	12,1	900	17,3	1700	25,8
500	13,1	1100	19,4	1900	28,0

Таблица 8.124. Теплопроводность йодидного Th [8.7]

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
100	40,4	500	31,0	1100	16,8
200	38,0	600	28,6	1300	12,0
300	35,6	700	26,2	1500	7,5
400	33,3	900	21,7	1700	2,8

Таблица 8.125. Удельное электросопротивление йодидного Th [8.7]

T, K	$R_{уд.}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	T, K	$R_{уд.}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	T, K	$R_{уд.}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
200	11,0	600	18,8	1300	32,2
300	13,0	700	20,7	1500	36,0
400	15,0	900	22,6	1700	40,0
500	16,8	1100	28,4	1900	43,6

Таблица 8.126. Энтальпия твердого и жидкого Th [8.10]

T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$
100	6,003	900	102,160	2000	286,457
200	16,463	1000	115,929	2023 тв	290,396
298,15	27,366	1200	144,614	2023 ж	349,873
400	39,067	1400	174,842	2200	384,958
500	50,923	1600	206,613	2400	424,611
600	63,162	1650 α	214,797	2600	464,256
700	75,776	1650 β	229,880	2800	503,904
800	88,779	1800	253,355	3000	543,553

Энтальпия:

– твердого α -Th при $100 \leq T \leq 1650 \text{ K}$:

$$H = -4,4215 + 0,101 T + 1,928 \cdot 10^{-5} T^2, \quad (8.83)$$

– β -Th при $1650 \leq T \leq 2023 \text{ K}$:

$$H = -39,1 + 0,163 T, \quad (8.84)$$

– жидкого Th при $2023 \leq T \leq 3000 \text{ K}$:

$$H = -51,17 + 0,198 T, \quad (8.85)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность 2% (100 K), < 0,5% (298–3000 K).

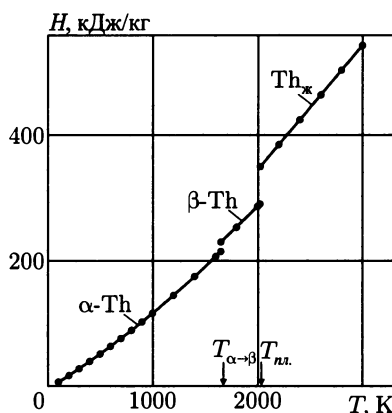


Рис. 8.33. Зависимость энтальпии Th от температуры: • – по данным табл. 8.126; — по уравнениям (8.83–8.85)

Таблица 8.127. Энтальпия газообразного Th [8.10]

T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$
100	8,960	800	73,535	2000	240,008
200	17,915	900	84,081	2200	273,912
298,15	32,838	1000	95,277	2400	308,807
400	35,843	1200	119,726	2600	344,530
500	44,864	1400	146,786	2800	380,981
600	54,060	1600	176,118	3000	418,078
700	63,567	1800	207,315		

Получение. Основным промышленным источником Th – морские и континентальные монацитовые россыпи. Промышленное значение имеют два способа разложения таких концентратов: сульфатизация и обработка раствором щелочи.

К металлотермическим методам получения Th относятся восстановление ThO_2 кальцием и восстановление ThCl_4 магнием или кальцием. Проводят также электролиз расплавленных солей хлоридов тория и натрия. Для получения Th особо высокой чистоты используют метод термической диссоциации йодида тория [8.12].

Перспективы применения. Основное применение Th нашел в качестве ядерного горючего, так как под действием нейтронного облучения природный торий ^{232}Th практически весь превращается в изотоп урана ^{233}U . Потенциальные преимущества применения ядерной энергии в ракетных двигателях заключаются в чрезвычайно высокой энергоемкости ядерного топлива, вследствие чего

Таблица 8.128. Энтропия твердого и жидкого Th [8.10]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
100	0,107	900	0,358	2000	0,489
200	0,179	1000	0,373	2023 тв	0,491
298,15	0,223	1200	0,399	2023 ж	0,520
400	0,257	1400	0,422	2200	0,537
500	0,283	1600	0,444	2400	0,554
600	0,306	1650 α	0,448	2600	0,570
700	0,325	1650 β	0,458	2800	0,584
800	0,343	1800	0,471	3000	0,598

Таблица 8.129. Энтропия газообразного Th [8.10]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
100	0,721	800	0,910	2000	1,033
200	0,783	900	0,923	2200	1,049
298,15	0,819	1000	0,934	2400	1,064
400	0,845	1200	0,957	2600	1,078
500	0,865	1400	0,977	2800	1,092
600	0,882	1600	0,997	3000	1,105
700	0,897	1800	1,015		

продолжительность и дальность полета ракеты возрастет во много раз по сравнению с химическим топливом. Однако возникает ряд сложных научно-технических проблем, связанных с безопасностью эксплуатации, созданием биологической защиты и др.

Пожароопасные свойства. Порошкообразный Th пирофорен на воздухе и в кислороде. Однако компактный Th при температуре до 230 °С окисляется медленно, покрываясь при этом защитной пленкой оксида.

Токсические свойства. Биологический эффект Th обусловлен ионизирующим излучением и химической токсичностью. Th – токсичен, относится к первому классу опасности. ПДК Th в воздухе рабочей зоны 0,05 мг/м³. При промышленном применении Th возможно как внутреннее облучение за счет поступающих с вдыхаемым воздухом аэрозолей, попадания частиц в организм через желудочно-кишечный тракт, так и внешнее облучение за счет γ - и β -излучений [8.33, 8.34]

При работе с Th необходимо соблюдать правила радиационной и химической безопасности.

8.11. Углерод

Углерод (С) имеет две кристаллические модификации: гексагональную в виде графита и кубическую в виде алмаза, а также аморфную модификацию (кокс, сажа, технический углерод, угли и др.).

Графит – серовато-черного цвета со слабым металлическим блеском, диамагнитен, кислотоупорен, характеризуется пластичностью, мягкостью, термической и химической стойкостью, высокой электропроводимостью. На воздухе при температурах 500–600 °С начинается окисление компактного графита.

Теплофизические и механические свойства графита в значительной степени зависят от величины, формы и взаимного расположения кристаллов, а следовательно, от технологии изготовления.

Технический углерод (ТУ) – высокодисперсный порошок бархатно-черного цвета, состоит из серповидных частиц углерода размером менее 1 мкм, содержит незначительное количество адсорбированных газообразных углеводородов, влаги, неорганических компонентов.

Технический углерод совместим со многими конструкционными и полимерными уплотнительными материалами. Наличие технического углерода в жидких углеводородных горючих не повышает их коррозионную агрессивность к конструкционным материалам и гальваническим покрытиям.

Углерод, независимо от модификации, обладает малой химической активностью. Он не растворяется в обычных растворителях, устойчив к действию концентрированных кислот и щелочей. При комнатной температуре химически инертен. При высоких температурах соединяется с водородом, серой, бором, азотом, фтором и др. элементами. Растворяется в расплавленных металлах. При взаимодействии с кислородом углерод образует оксиды СО и СО₂.

Химическая активность разных форм углерода убывает по ряду: аморфный углерод, графит, алмаз. Из-за более развитой поверхности аморфный углерод по сравнению с графитом обладает большей адсорбционной и каталитической активностью. Физические свойства аморфного углерода зависят от степени его упорядоченности и дисперсности. Плотность, теплоемкость, теплопроводность, электропроводимость аморфного углерода ниже, чем у графита [8.3, 8.6–8.13, 8.15, 8.17, 8.18, 8.154–8.181, 8.278].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам углерода приведены в табл. 8.130–8.144 и на рис. 8.34–8.36.

Механические свойства [8.12]. Графит обладает незначительной твердостью. По шкале Мооса твердость равна 1. Временное сопротивление при растяжении пористого графита 0,34–0,69 МПа, электродного графита 3,43–17,2 МПа. Временное сопротивление сжатию реакторного графита при 20 °С составляет 20,6–34,3 МПа. Сжимаемость $3,24 \times 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Таблица 8.130. Физические и теплотехнические свойства углерода [8.6, 8.7, 8.9, 8.12, 8.161, 8.164]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	12,011	$Z_{кр}$	0,29
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	≈ 4000	$\Delta H_{пл}, \text{кДж/кг}$	8743
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	≈ 4200	$\Delta H_{исп}, \text{кДж/кг}$	59187 (298,15 К)
$t_{возг}, ^\circ\text{C}$	3700		6978 (4765–6000 К)
$p_{нп} \text{ 2000 К, Па}$	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$Q_H, \text{кДж/кг}$	32783
$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	2266 ¹⁾	$Q_V, \text{кДж/дм}^3$	73763
	2253 ²⁾	$\Delta H_{субл}, \text{кДж/кг}$	59700 (298,15 К)
$\alpha_{ 250}, 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	27,5		17446–23028
$\beta_{20}, 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	22,9		(3000–4765 К)
$\lambda_{\perp 300}, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	281	$C_{p298,15 \text{ К}}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	0,71
$R_{уд 20}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	13,75	$H_{298,15 \text{ К}}, \text{кДж/кг}$	87,4
$T_{кр}, \text{К}$	6810	$S_{298,15 \text{ К}}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	0,48
$p_{кр}, \text{МПа}$	222,2	$L_o, \text{кг возд./кг С}$	11,48
$\rho_{кр}, \text{кг/м}^3$	640	Класс опасности (ТУ)	4

1) рентгеновская плотность; 2) пикнометрическая плотность.

Давление насыщенных паров углерода при $1700 \leq T \leq 3000 \text{ К}$:

$$\lg p_{н.п.} = 14,727 - 61894,867 T^{-1,063}, \quad (8.86)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па. Погрешность не более 3%.

Таблица 8.131. Давление насыщенных паров углерода [8.11, 8.12]

$T, \text{К}$	$p_{н.п.}, \text{Па}$	$T, \text{К}$	$p_{н.п.}, \text{Па}$	$T, \text{К}$	$p_{н.п.}, \text{Па}$
1700	$89,6 \cdot 10^{-10}$	2000	$35,71 \cdot 10^{-6}$	2600	1,638
1800	$19,52 \cdot 10^{-8}$	2200	$25,02 \cdot 10^{-4}$	2800	20,9
1900	$30,21 \cdot 10^{-7}$	2400	$83,43 \cdot 10^{-3}$	3000	185,4

Таблица 8.132. Плотность углерода [8.7]

Материал	ρ , кг/м ³
Природный графит	2250–2260
Искусственный графит	2020–2200
Прессованный графит	1500–1960
Технический углерод	1800–1900
Пиролитический углерод	2070–2200
Ацетиленовая сажа	2040

Таблица 8.133. Плотность прессованного графита*) [8.7]

T , К	ρ , кг/м ³			
300	1500	1700	1800	1900
373	1492	1695	1795	1895
473	1480	1677	1775	1874
573	1470	1660	1760	1855
673	1462	1645	1745	1837
773	1445	1630	1725	1820
873	1423	1612	1712	1802
973	1410	1600	1690	1790
1073	1398	1585	1680	1772
1173	1378	1565	1660	1750
1273	1362	1545	1635	1721
1373	1340	1520	1610	1700
1473	1318	1492	1581	1668
1573	1300	1465	1550	1635
1673	1280	1432	1522	1600

*) Образцы графита различной плотности

Таблица 8.134. Температурный коэффициент линейного расширения пиролитического графита [8.11, 8.12]

T , К	α , 10^{-6} , К ⁻¹		T , К	α , 10^{-6} , К ⁻¹		T , К	$\alpha_{ }$, 10^{-6} К ⁻¹
		⊥			⊥		
30	3,8	0,9	220	25,8	13,2	1273	28,9
50	8,7	5,0	270	27,2	12,7	1773	29,5
100	17,6	10,7	523	27,5	–	2273	30,5
140	21,5	12,8	773	28,0	–	2773	31,5
180	24,1	13,3	1023	28,4	–		

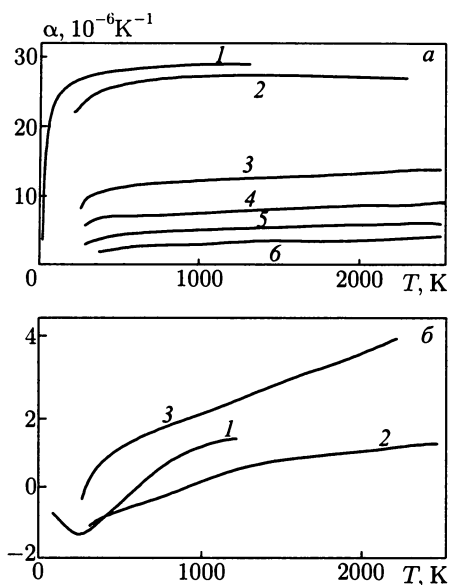


Рис. 8.34. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения углеродных материалов от температуры [8.279]: 1 – отожженный пирографит; 2 – пирографит марки УПВ-1Т; 3-6 – графиты ГТМ, МПГ-6, ПГ-50, СУ-2500.

Параллельно (а) и перпендикулярно (б) кристаллографической оси

Таблица 8.135. Теплопроводность реакторного графита плотностью 1700 кг/м^3 [8.7, 8.180, 8.181]

$T, \text{ K}$	$\lambda_{\parallel}, \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$	$\lambda_{\perp}, \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$	$T, \text{ K}$	$\lambda_{\parallel}, \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$	$\lambda_{\perp}, \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$
200	190	145	1000	67	54
300	170	130	1100	61	51
400	150	115	1200	58	49
500	120	100	1300	56	47
600	110	88	1400	54	45
700	100	75	1500	53	43
800	80	65	1600	52	41
900	70	57	1700	51	40

Теплопроводность графита при $200 \leq T \leq 1700 \text{ K}$:

$$\lambda_{\parallel} = -119,14 + 1,684 \cdot 10^5/T - 3,398 \cdot 10^7/T^2 + 2,453 \cdot 10^9/T^3 + 4,9 \cdot 10^{-2} T, \quad (8.87)$$

$$\lambda_{\perp} = -84,9 + 1,305 \cdot 10^5 / T - 2,772 \cdot 10^7 / T^2 + 2,108 \cdot 10^9 / T^3 + 3,5 \cdot 10^{-2} T, \quad (8.88)$$

где λ – в Вт/(м·К). Погрешность не более 6%.

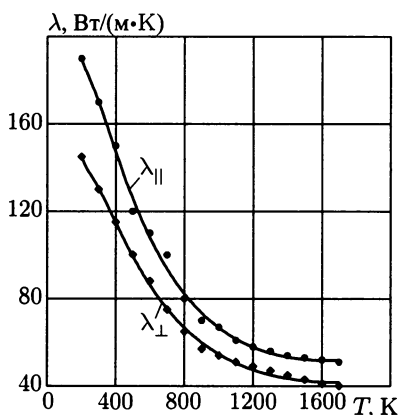


Рис. 8.35. Зависимость теплопроводности реакторного графита от температуры:
● – по данным табл. 8.135; — — по уравнениям (8.87) и (8.88)

Таблица 8.136. Теплопроводность графита плотностью 2170 кг/м³ [8.11, 8.12]

$t, ^\circ\text{C}$	300	500	1000	1500	1600
$\lambda_{ }, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	1,56	1,41	1,255	1,215	1,255
$\lambda_{\perp}, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	281,0	251,0	198,1	188,5	199,0

Таблица 8.137. Удельное электросопротивление чистого графита [8.9]

$t, ^\circ\text{C}$	0	500	1000	2000	2500
$R_{уд.}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	8	8,3	8,7	10	11

Таблица 8.138. Удельное электросопротивление графита плотностью 1720 кг/м³ [8.7]

$t, ^\circ\text{C}$	$R_{уд.}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$R_{уд.}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$R_{уд.}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
20	16,0	600	12,6	2000	13,6
200	13,7	1000	12,4	2500	14,8
400	12,8	1500	13,0	3000	15,0

Таблица 8.139. Удельная электропроводимость графита [8.11, 8.12]

T, K	293	873	2773
$\chi, 10^6, (Ом \cdot м)^{-1}$	0,077	0,104	0,067

Таблица 8.140. Теплоемкость графита [8.7, 8.162, 8.164]

T, K	$C_p, кДж/(кг \cdot K)$	T, K	$C_p, кДж/(кг \cdot K)$	T, K	$C_p, кДж/(кг \cdot K)$
200	0,41	800	1,63	1800	2,07
298,15	0,71	1000	1,79	2000	2,09
400	1,01	1200	1,90	2400	2,11
500	1,23	1400	1,98	2800	2,22
600	1,39	1600	2,04	3000	2,32

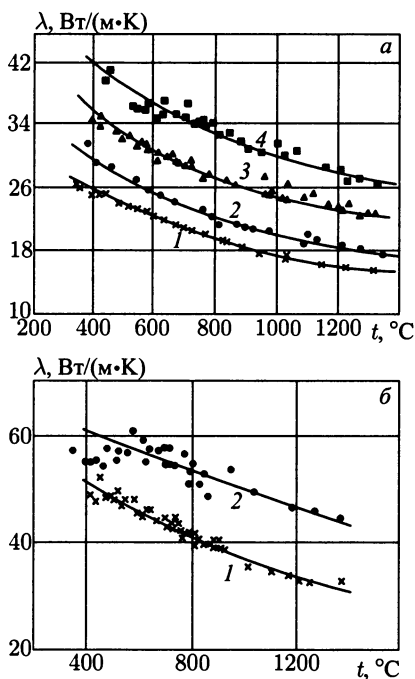


Рис. 8.36. Зависимость теплопроводности пористых (а) и плотных графитов [8.158]. Марки графита: 1 – ПЭ-60, 2 – ПЭ-25, 3 – ПЭ-15, 4 – ПЭ-40 (а); 1 – РВ, 2 – Н(6)

Теплоемкость графита при $298 \leq T \leq 2300 K$:

$$C_p = 1,3468 + 0,4389 \cdot 10^{-3} T - 0,7118 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (8.89)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность 4–6%.

Таблица 8.141. Теплоемкость ацетиленовой сажи (99,6% C) [8.153]

T, K	80	100	150	200	250	273	300
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	0,104	0,150	0,286	0,419	0,568	0,629	0,715

Таблица 8.142. Теплоемкость пиролитического углерода, полученного осаждением из газовой фазы при 1273 K [8.153]

T, K	80	100	150	200	250	300
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	0,105	0,149	0,301	0,438	0,593	0,750

Таблица 8.143. Энтальпия графита [8.161]

T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$
200	32,22	700	574,8	1300	1636,8
298,15	87,42	800	726,1	1400	1828,2
300	88,8	900	899,6	1500	2028,7
400	176,6	1000	1072,3	2000	3055,8
500	249,9	1100	1291,2	2500	4105,0
600	417,8	1200	1440,3	3000	5207,7

Энтальпия графита при $200 \leq T \leq 3000 K$:

$$H = 49,96 - 0,5784 T + 2,734 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,498 \cdot 10^{-6} T^3 + 4,129 \cdot 10^{-10} T^4 - 4,412 \cdot 10^{-14} T^5, \quad (8.90)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность не более 4%.

Таблица 8.144. Энтропия графита [8.12, 8.161]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
200	0,26	800	1,65	1400	2,67
298,15	0,48	900	1,86	1500	2,82
400	0,73	1000	2,04	2000	3,41
500	0,97	1100	2,22	2500	3,88
600	1,21	1200	2,37	3000	4,32
700	1,44	1300	2,53		

Получение, хранение, транспортирование. Производство графита регламентируется ГОСТ 17022-81, который распространяется

на природный порошкообразный графит. Согласно этому ГОСТ, производится 21 марка графита. Природный графит получают обогащением графитовых руд. Для производства искусственного графита используют в основном нефтяной кокс в качестве наполнителя и каменноугольный пек в качестве связующего.

Технический углерод является продуктом термоокислительного или термического разложения углеводородов в газовой фазе. Производство технического углерода относится к крупнотоннажному. В промышленных условиях выпускается 10 марок технического углерода (ГОСТ 7885-86).

Гарантийный срок хранения графита и технического углерода всех марок – 12 месяцев со дня изготовления. Графит и технический углерод упаковываются в мешки, транспортируются всеми видами транспорта в крытых транспортных средствах, хранятся в закрытом помещении, исключая возможность увлажнения и загрязнения.

Перспективы применения. Углерод вводится в твердые ракетные топлива и суспензионные горючие [8.4, 8.41, 8.135, 8.171–8.179]. Для их создания чаще всего применяется технический углерод. Он производится в массовом масштабе, имеет низкую стоимость, продукты сгорания не содержат конденсированных продуктов.

Разработаны [8.3, 8.20, 8.171, 8.174] топлива, в состав которых входит уголь, сажа.

Пожароопасные свойства. Графит при нагревании на воздухе воспламеняется при температуре 600–700 °С. Технический углерод может загораться (без пламени) от открытых источников огня. Температура самовозгорания технического углерода – выше 250 °С. При загорании его следует тушить паром или инертным газом.

Токсические свойства. Предельно допустимая концентрация пыли технического углерода в воздухе рабочей зоны производственных помещений 4 мг/м³, класс опасности 4 (содержание 1,2-бенз(α)пирена ≤35мг/кг).

Высокое содержание частиц углерода в воздухе ведет к заболеваниям верхних дыхательных путей и легких. Действие на глаза проявляется развитием конъюнктивита и раздражением роговицы, на кожу – появлением красноты, гнойничковых заболеваний, дерматита. При работе необходимо пользоваться специальной одеждой и обувью и, для предохранения органов дыхания, индивидуальными противопылевыми защитными устройствами типа ШБ-1 “Лепесток” [8.33].

8.12. Фуллерен

Фуллерен представляет собой замкнутые молекулы (C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₈₄ и др.), в которых все атомы углерода находятся на сферической или сфероидальной поверхности. В этих молекулах атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников и пяти-

угольников, связи между атомами углерода напряженные. Наиболее распространенной среди фуллеренов является молекула C_{60} , которая характеризуется высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью, имеет форму усеченного икосаэдра (рис. 8.37).

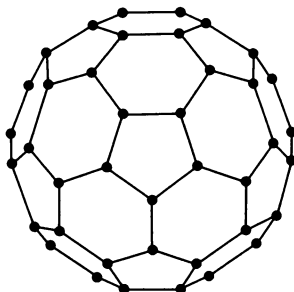


Рис. 8.37. Молекула C_{60} , состоящая из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, образующих усеченный икосаэдр

Фуллерен C_{60} – кристаллы от желтого или оранжево-красного до коричневого и черного цвета, легко сублимируются, имеют высокую плотность (1670 кг/м^3), большую емкость по водороду. C_{60} практически не растворим в полярных растворителях и хорошо растворяется в ароматических углеводородах и их производных, среди которых первое место занимают производные нафталина.

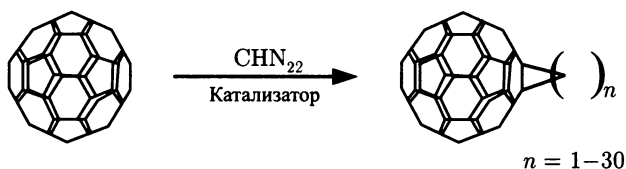
Кристаллы и пленки фуллерена C_{60} обладают полупроводниковыми свойствами, а легирование их атомами щелочных металлов приводит к появлению металлической проводимости и даже возникновению сверхпроводимости. При температуре 19–33К кристаллы фуллерена становятся сверхпроводящими.

C_{60} стабилен на воздухе при комнатной температуре. Интенсивное окисление с образованием CO и CO_2 наблюдается при повышенных ($> 500 \text{ K}$) температурах. В бескислородной среде C_{60} сохраняет стабильность до 1700 K [8.182], по данным [8.183–8.185] – до 2000 K . $C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$, $C_{58}/C_{60} < 1\%$ при 1970 K . Разрушение молекул C_{60} в газовой фазе начинается при 2650 K [8.186, 8.187].

Фуллерен C_{60} гидрируется с образованием гидридов состава $C_{60}H_n$ ($n = 4, 18, 32, 36$, в том числе в смесях 36–50, 42–44) [8.189, 8.190]. При определенных условиях внутренняя полость фуллерена может быть заполнена атомами металлов (Al, B, Mg и др.) [8.182–8.254, 8.280–8.282, 8.291].

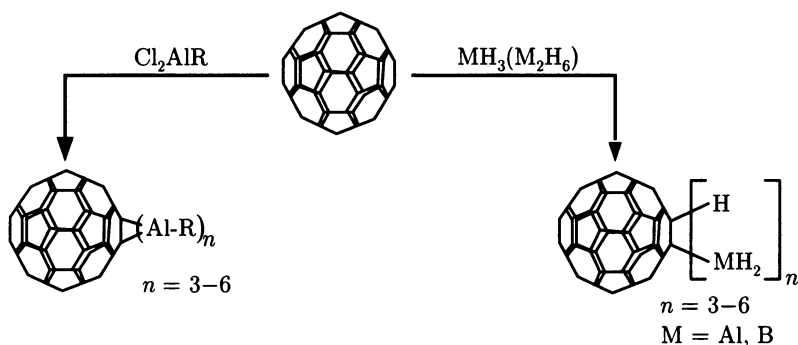
К числу перспективных направлений, связанных с созданием высокоплотных и высокоэнергетических углеводородных горючих, необходимо отнести исследования в области химии углеводородных кластеров – фуллеренов и их производных.

Наибольший интерес и практическую ценность представляют продукты циклопропанирования фуллерена C_{60} с помощью diaзометана



с получением частично и полностью циклопропанированных фуллеренов.

Весьма перспективны металлоорганические производные C_{60} -фуллерена, содержащие алюминоциклопропановые фрагменты или гидриды Al и B.



Методы получения циклопропановых и металлизированных производных фуллерена, содержащие C_{60} , разработаны учеными Института нефтехимии и катализа РАН. Они отличаются высокой плотностью ($>1300-1500 \text{ кг/м}^3$), имеют твердое агрегатное состояние и представляют интерес для создания суспензионных и твердых горючих или могут быть использованы для компаундирования жидких горючих.

Механические свойства [8.185, 8.217]. Для фуллерита^{*)}, приготовленного при давлении 12,5 ГПа, плотностью $2500-2800 \text{ кг/м}^3$: модуль упругости Юнга 300–400 ГПа; твердость по Виккерсу 20–30 ГПа; предел текучести 10–15 ГПа; изотермический модуль сжатия кристаллического фуллерита 1800 МПа.

Адиабатическая сжимаемость поликристаллического фуллерита [8.218]:

$T, \text{ K}$	80	100	150	200	250	290
$\beta_{\text{ад.}} \text{ Па}^{-1}$	9,1	9,4	9,9	10,8	11,7	13,7

^{*)} Фуллериты представляют собой конденсированные фазы связанных молекул фуллеренов, взаимодействующих между собой посредством слабых ван-дер-ваальсовых сил

Данные по физическим и теплотехническим свойствам C_{60} приведены в табл. 8.145–8.160 и на рис. 8.37–8.43.

Таблица 8.145. Физические и теплотехнические свойства C_{60} [8.186, 8.218, 8.224]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	720,66	$\chi_{20}, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$ (пленка)
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	1729	$Q_{\text{H}}, \text{кДж/кг}$	36017 ± 17
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	1820	$\Delta H_{\text{f}298,15}^{\circ}, \text{кДж/кг}$	3255,4 тв
$\rho_{25}, \text{кг/м}^3$	1670		3510,7 г
$p_{\text{H п } 750 \text{ K}}, \text{Па}$	0,12	$\Delta H_{\text{субл } 20}, \text{кДж/кг}$	254,9
$\beta_{17}, \text{K}^{-1}$	$5,76 \cdot 10^{-5}$	$C_{p298,15 \text{ K}}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	0,729
$a_{17}, \text{м/с}$	1850	$H_{298,15}, \text{кДж/кг}$	100,63 тв
$T_{\text{кр}}, \text{K}$	3100		79,45 г
$p_{\text{кр}}, \text{МПа}$	5,414	$S_{25}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	0,593 тв
$\rho_{\text{кр}}, \text{кг/м}^3$	500		0,743 г
$Z_{\text{кр}}$	0,30		

Таблица 8.146. Давление насыщенных паров C_{60} [8.186]

T, K	730	750	800	850	900	950	990
$p_{\text{H п}}, \text{Па}$	0,055	0,12	0,69	3,28	12,91	44,2	108,6

Давление насыщенных паров C_{60} при $730 \leq T \leq 990 \text{ K}$:

$$\lg p_{\text{H п.}} = 11,3 - 9169,3/T, \quad (8.91)$$

где $p_{\text{H п.}}$ – в Па. Погрешность < 1%.

Таблица 8.147. Рентгеновская плотность особо чистого фуллерита C_{60} [8.218]

T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$
30	1728,5	130	1722,1	220	1713,8
50	1727,9	140	1721,6	230	1712,3
60	1727,7	150	1721,0	240	1710,7
70	1726,9	160	1720,3	250	1708,9
80	1725,9	170	1719,5	255	1707,9
90	1724,7	180	1718,6	265	1688,1
100	1722,9	190	1717,6	270	1687,7
110	1722,8	200	1716,4	280	1686,8
120	1722,4	210	1715,2	290	1685,8

Плотность C_{60} :

– при $30 \leq T \leq 90$ К:

$$\rho = 1728,5 + 1,67 \cdot 10^{-4} T^2 - 7,08 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (8.92)$$

– при $100 \leq T \leq 255$ К:

$$\rho = 1723,21 + 8,7 \cdot 10^{-3} T - 1,06 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (8.93)$$

– при $260 \leq T \leq 290$ К:

$$\rho = 1670,42 + 0,212 T - 5,48 \cdot 10^{-4} T^2, \quad (8.94)$$

где ρ – в кг/м^3 . Погрешность 0,01%.

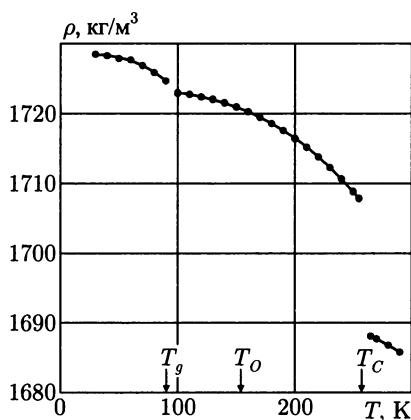


Рис. 8.38. Зависимость плотности особо чистого фуллерита C_{60} от температуры: T_g – температура окончания формирования стеклоподобного состояния; T_o – температура начала формирования стеклоподобного состояния; T_c – температура фазового перехода

Таблица 8.148. Температурный коэффициент линейного расширения C_{60} [8.224]

T , К	$\alpha, 10^{-5} \text{ К}^{-1}$	T , К	$\alpha, 10^{-5} \text{ К}^{-1}$	T , К	$\alpha, 10^{-5} \text{ К}^{-1}$
261,4	1,090	800	1,394	1600	3,220
300	1,106	1000	1,581	1800	8,729
400	1,151	1200	1,852	1900	12,713 ^{*)}
600	1,256	1400	2,296		

^{*)} Расчетная величина

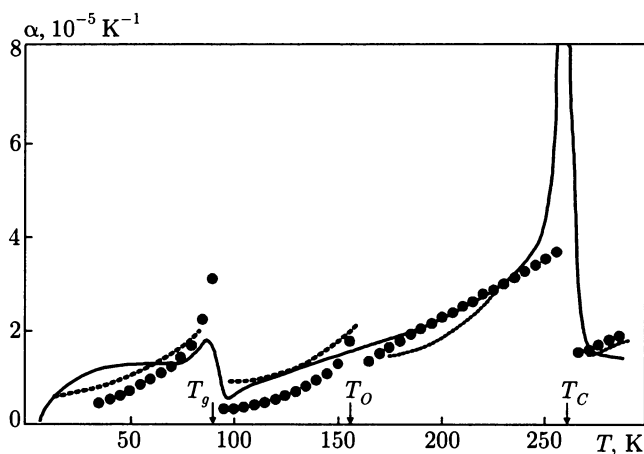


Рис. 8.39. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения чистого фуллерита C_{60} от температуры: • – данные рентгеновских измерений [8.218]; — – данные дилатометрических измерений [8.230]; ... – данные нейтроннографических исследований [8.231]

Таблица 8.149. Температурный коэффициент объемного расширения особо чистого фуллерита C_{60} [8.218]

T, K	50	70	80	100	150	200	250	270	280	290
$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	2,16	3,69	5,10	1,05	3,45	6,84	10,50	4,65	5,22	5,76

Таблица 8.150. Скорость звука в особо чистом фуллерите C_{60} [8.218]

T, K	50	100	150	200	250	270	290
$a_{ }, м/с$	3020	2980	2900	2780	2680	2550	2500
$a_{\perp}, м/с$	1450	1430	1390	1330	1290	1220	1200

Таблица 8.151. Скорость звука в fcc-фазе C_{60}^{*} [8.224]

T, K	$a, м/с$		T, K	$a, м/с$		T, K	$a, м/с$	
	$\perp$	$\parallel$		$\perp$	$\parallel$		$\perp$	$\parallel$
261,4	3674,1	2619,9	800	3258,4	2310,5	1600	2460,3	1515,5
300	3644,2	2599,3	1000	3095,1	2173,3	1800	2007,0	839,2
400	3567,4	2545,2	1200	2918,0	2011,8	1900**)	1887,7	685,8
600	3414,4	2432,5	1400	2715,6	1808,2			

*) Высокотемпературная модификация фуллерита C_{60} , **) расчетная величина

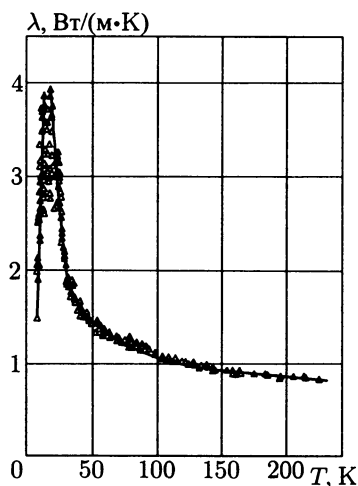


Рис. 8.40. Зависимость теплопроводности кристалла фуллерена C_{60} от температуры [8.222]

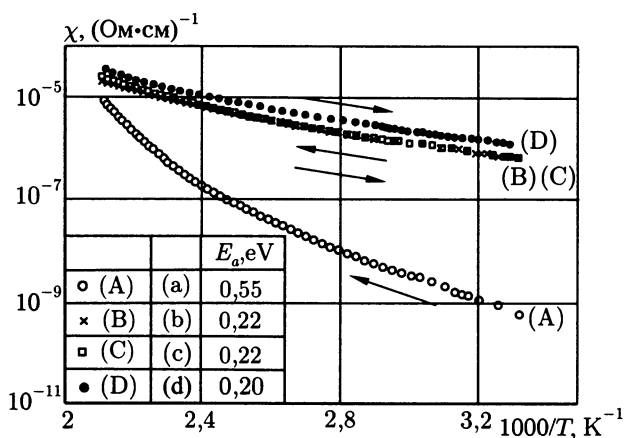


Рис. 8.41. Зависимость электропроводности пленки C_{60} от температуры. Кривые А и С сняты при увеличении температуры и отвечают 1-му и 3-му измерениям. Кривые В и D относятся ко 2-му и 4-му измерениям и сняты при понижении температуры после отжига при 200°C в течение 2 и 6 ч соответственно [8.233]

Таблица 8.152. Изохорная теплоемкость C_{60} при различных температурах [8.218]

T, K	50	100	150	200	250	270	280	290
$C_v, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	0,065	0,117	0,242	0,411	1,030	0,622	0,649	0,676

Таблица 8.153. Изобарная теплоемкость кристаллического $C_{60}^*)$ [8.186]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
50	0,069	450	1,112	900	1,715
100	0,134	500	1,218	950	1,747
150	0,257	550	1,315	1000	1,776
200	0,420	600	1,400	1200	1,833
250	0,587	650	1,474	1400	1,826
260,7	0,620	700	1,536	1600	1,946
298,15	0,729	750	1,592	1800	2,033
300	0,734	800	1,637	1900	2,088
350	0,879	850	1,679		
400	1,000	860	1,690		

*) при $1200 \leq T \leq 1900 \text{ K}$ [8.224]Теплоемкость C_{60} :– при $200 \leq T \leq 1200 \text{ K}$:

$$C_p = -0,46 + 5 \cdot 10^{-3} T - 3,578 \cdot 10^{-6} T^2 + 8,972 \cdot 10^{-10} T^3 + 1922/T^2 - 59447,5/T^3, \quad (8.95)$$

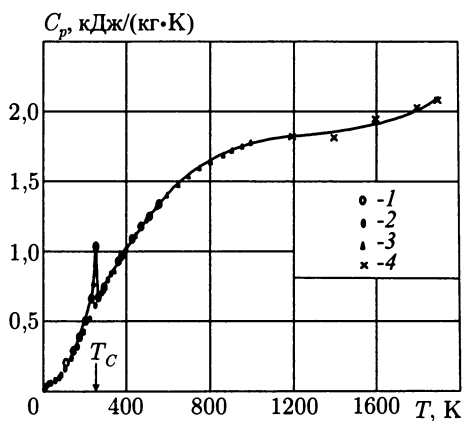
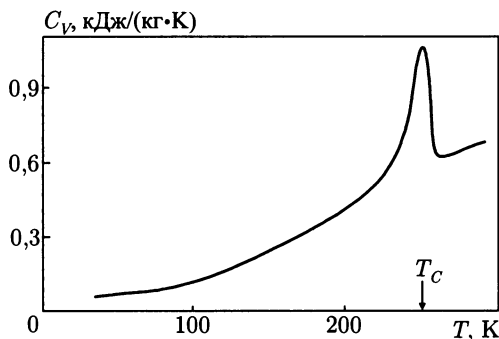
– при $1400 \leq T \leq 1900 \text{ K}$:

$$C_p = 0,6177 + 1,122 \cdot 10^{-3} T - 1,85 \cdot 10^{-7} T^2, \quad (8.96)$$

где C_p – в кДж/(кг·K). Погрешность 3–6% (200–1200 K), < 0,5% (1400–1900 K).

Таблица 8.154. Изобарная теплоемкость C_{60} в состоянии идеального газа при давлении 101325 Па [8.186]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
0	0	400	0,980	1200	1,833
50	0,048	500	1,208	1500	1,907
100	0,100	600	1,382	1750	1,944
150	0,222	700	1,514	2000	1,969
200	0,377	800	1,614	3000	2,021
273,15	0,614	860	1,662	4000	2,055
298,15	0,692	900	1,691	5000	2,087
300	0,697	1000	1,750		

Рис. 8.42. Зависимость изохорной теплоемкости C_{60} от температуры [8.218]Рис. 8.43. Зависимость изобарной теплоемкости фуллерена C_{60} от температуры: 1 – данные дифференциальной сканирующей калориметрии; 2 – данные адиабатической калориметрии; 3 – расчет [8.186]; 4 – [8.224]Таблица 8.155. Энтальпия газообразного C_{60}
при давлении 101325 Па [8.186, 8.220]

T , К	H , кДж/кг	T , К	H , кДж/кг	T , К	H , кДж/кг
298,15	79,45	1000	1023,26	2400	3793,34
400	160,70	1200	1378,51	2600	4192,14
500	267,50	1400	1748,16	2800	4492,84
600	394,61	1600	2223,12	3000	4894,54
700	536,24	1800	2511,78	3200	5297,40
800	690,07	2000	3001,55	3300	5499,41
900	854,34	2200	3297,02		

Таблица 8.156. Энтальпия кристаллического C_{60} [8.186]

50	2,200	400	189,55	850	820,92
100	6,902	450	242,28	860	837,85
150	16,485	500	300,56	900	905,85
200	33,359	550	363,98	950	992,44
250	58,558	600	431,97	1000	1080,55
260,7	73,362	650	503,85	1200	1589,49
298,15	100,63	700	579,06	1600	2158,28
300	101,99	750	657,32	1800	2545,75
350	142,52	800	738,08	2000	2937,67

Энтальпия кристаллического C_{60} при $260 \leq T \leq 2000$ К:

$$H = -17,934 - 1,125 \cdot 10^{-3} T + 1,488 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,8 \cdot 10^{-7} T^3, \quad (8.97)$$

где H в кДж/кг. Погрешность 1–4%.

Таблица 8.157. Энтальпия C_{60} в состоянии идеального газа при давлении 101325 Па [8.186]

T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$
0	0	400	166,681	1200	1404,712
50	2,317	500	276,552	1500	1966,739
100	5,689	600	406,377	1750	2448,485
150	13,550	700	551,522	2000	2937,585
200	28,474	800	208,240	3000	4936,308
273,15	64,738	860	806,586	4000	6974,162
298,15	81,089	900	873,574	5000	9046,568
300	82,341	1000	1045,708		

Совместимость с материалами. Углерод в фуллереновой форме по совместимости с конструкционными и уплотнительными материалами обладает такими же свойствами, что и технический углерод.

Получение. Методы получения граммовых количеств фуллеренов основаны на дуговом разряде с графитовыми электродами, лазерном испарении графита, сжигании в пламени углеводородного сырья с последующей экстракцией растворителями и разделением колоночной или жидкостной хроматографией. Перспективным является также синтез фуллеренов в горячей плазме [8.192, 8.197–8.207, 8.253, 8.254].

Таблица 8.158. Энтропия кристаллического фуллерена C_{60}^* [8.186]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
50	0,091	400	0,847	850	1,872
100	0,153	450	0,971	860	1,891
150	0,229	500	1,094	900	1,969
200	0,325	550	1,215	950	2,063
250	0,437	600	1,333	1000	2,154
260,7	0,502	650	1,449	1200	2,616
298,15	0,593	700	1,560	1600	3,157
300	0,597	750	1,668	1800	3,385
350	0,722	800	1,772	2000	3,592

*) При 1200–2000 К [8.219]

Таблица 8.159. Энтропия газообразного C_{60}
при давлении 101325 Па [8.186, 8.220]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
298,15	0,743	1000	2,239	2400	3,893
400	0,976	1200	2,563	2600	4,053
500	1,214	1400	2,847	2800	4,201
600	1,444	1600	3,100	3000	4,340
700	1,663	1800	3,327	3200	4,470
800	1,868	2000	3,533	3300	4,532
900	2,060	2200	3,721		

Таблица 8.160. Энтропия C_{60} в состоянии идеального газа
при давлении 101325 Па [8.186]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
0	0	400	1,000	1200	2,616
50	0,353	500	1,244	1500	3,033
100	0,398	600	1,480	1750	3,330
150	0,460	700	1,704	2000	3,592
200	0,545	800	1,913	3000	4,401
273,15	0,698	860	2,031	4000	4,987
298,15	0,755	900	2,107	5000	5,450
300	0,759	1000	2,289		

В качестве сырья для получения фуллеренов могут быть использованы минерал шунгит, тяжелые остатки рафинированных масел [8.193, 8.201, 8.208–8.211]. Проанализированы перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов [8.212–8.214]. Разработана установка для получения фуллеренов [8.209, 8.215].

Перспективы применения. Фуллерен и его производные (гидриды, металлосодержащие и др.), обладающие высокой плотностью и энергоемкостью, весьма перспективны в качестве компонентов ракетных топлив. Разработаны [8.216] твердые газогенераторные композиции для ПВРД на основе C_{60} и его производных.

Использованы три класса фуллеренов:

– C_{60} , содержащий алкильную, алкининовую, аминную, ацетиленовую, гидразиновую, меркаптановую, сульфидную, дисульфидную или альдегидную группу;

– $C_{60}NH_2 \cdot HNO_3$, или $C_{60}NH_2 \cdot HClO_4$, или $C_{60}C_2H_4 \cdot NNNHClO_4$;

– $C_{60}NO_2$ или $C_{60}N_3$.

Рассматривается возможность использования гидридов фуллерена для интенсификации горения твердых и легкоплавких ракетных горючих и топлив.

Пожароопасные свойства. При нормальных условиях C_{60} не огнеопасен. При нагревании на воздухе сгорание C_{60} происходит с выделением CO и CO_2 уже при $650^\circ C$ [8.195].

Токсические свойства. Фуллерены относятся к нетоксичным соединениям.

Глава 9

ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ – КОМПОНЕНТЫ ЭНЕРГОЕМКИХ ГОРЮЧИХ

Газообразный водород (Н) ввиду малого размера молекулы и высокой диффузионной способности проникает в решетку твердого металла (Ме) и закрепляется в определенных местах кристалла. Для многих металлов степень насыщения водородом так велика, что концентрация последнего в единице объема гидрида существенно выше, чем в случае жидкого водорода [9.1].

Металлы могут поглощать значительное количество водорода, а затем, при незначительных изменениях условий, возвращать его обратно, при этом большая часть возвращаемого водорода выделяется при примерно постоянном давлении. Это обусловлено тем, что в данном случае происходит не растворение водорода в металле, а идет обратимая химическая реакция [9.2, 9.3]. На рис. 9.1 представлена схема поведения металловодородной системы в виде зависимости равновесного давления от состава. По мере того, как водород поглощается металлом и отношение Н/Ме растет, равновесное давление повышается круто до точки А. На первом участке – от начала координат до точки А – существует истинный раствор, и зависимость давления от состава описывается приблизительно параболой $p = K(H/Me)^2$. Это соответствует закону Генри для диссоциации растворенного вещества. Между точками А и В существует насыщенный раствор с составом $(H/Me)_A$ и гидридная фаза с составом $(H/Me)_B$. За точкой В давление возрастает, при этом изменяется состав гидридной фазы. Кривые T_1 – T_3 показывают влияние повышения температуры на соотношение “давление–состав”. При заданной температуре гидрид находится в равновесии с водородом при его определенном парциальном давлении. Каждому гидриду отвечает определенная диаграмма “состав–давление–температура”.

Равновесное давление зависит не только от температуры, но и от концентрации водорода в твердой фазе. Это давление не является постоянным, и его можно менять в относительно широких пределах.

По рис. 9.1 можно также проследить путь, по которому изменяется давление диссоциации гидрида вместе с составом твердой фазы. Кривые T_1 – T_3 показывают влияние повышения температуры на давление разложения. Части кривых, параллельные оси абсцисс (“плато”), редко бывают строго горизонтальными, особенно в сплавах. Наличие температурного градиента в образце гидрида во время процессов сорбции

и десорбции может приводить к наклону “плато”. В идеализированном графике не учтено и явление гистерезиса в периодических процессах поглощения и отдачи водорода. Величина гистерезисного эффекта может изменяться в довольно широких пределах. При гистерезисе изотерма “давление–состав”, описывающая систему, к которой добавляется водород, выше, чем изотерма десорбции.

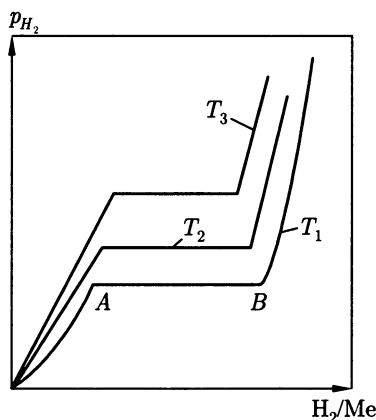


Рис. 9.1. Изотермы (T_1 – T_3) в координатах «давление–состав H_2/Me » в типичных системах H_2 – Me

Физико-химические свойства гидридов зависят от строения атомов образующих элементов. Щелочные металлы образуют солеподобные гидриды, в которых водород играет роль аниона. Лишь гидрид лития имеет черты ковалентного соединения. Все они относительно стабильны. Давление диссоциации гидрида лития достигает 0,1 МПа при температуре 894 °С. Гидриды бериллия, магния и алюминия имеют ковалентную связь, разлагаются легко и при невысокой температуре: 300 °С (MgH_2), 100–120 °С (AlH_3). Гидриды циркония и гафния относятся к металлоподобным гидридам. Формально их можно рассматривать как фазы внедрения водорода в металл. Их образованию всегда предшествует адсорбция водорода на поверхности металла. Такие гидриды являются температуроустойчивыми.

Из наиболее важных свойств гидридов следует отметить высокую теплоту сгорания (табл. 9.1). В этом отношении гидриды выдерживают сравнение с лучшими углеводородными горючими. Величина теплоты сгорания гидридов тем больше, чем выше теплотворная способность гидридообразующего элемента, больше содержание в них водорода и меньше теплота образования гидрида. Водород обладает наивысшей теплотворной способностью: при сгорании 1 кг водорода в кислороде выделяется 121004 кДж.

Гидриды металлов являются источниками водорода. Наибольшее массовое содержание водорода имеют гидриды щелочных металлов

Таблица 9.1. Теплота сгорания гидридов металлов [9.1]

Гидрид	LiH	BeH ₂	MgH ₂	AlH ₃
Q , кДж/кг	47101	75877	29266	39620

(LiH – до 12,6%). При реакции гидридов с водой также выделяется водород. В этом случае получается удвоенное количество водорода по сравнению с содержанием его в молекуле гидрида. В табл. 9.2 приведены данные по газопроизводительности гидридов.

Таблица 9.2. Газопроизводительность гидридов при 0 °С и 0,101 МПа [9.1]

Гидрид	LiH	BeH ₂	MgH ₂	AlH ₃
дм ³ H ₂ /кг гидрида	2820	4062	1708	≈ 2240

9.1. Гидрид лития

Гидрид лития (LiH) в зависимости от условий получения представляет собой белый кристаллический порошок, стекловидную опалесцирующую массу с кристаллическими иглами или игольчатые кристаллы. Чистый LiH – совершенно белого цвета. Голубое окрашивание вызывается присутствием тонкодиспергированного металлического лития.

Данные по физическим и теплотехническим свойствам LiH приведены в табл. 9.3–9.14 и на рис. 9.2–9.4.

Таблица 9.3. Физические и теплотехнические свойства LiH [9.12]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	7,947	λ_{300} , Вт/(м·К)	14,27
$g_{\text{мет}}$, %(мас.)	87,318	σ , Н/м	0,25
g_{H} , %(мас.)	12,682	χ_{400} , 10^{-6} , (Ом·см) ⁻¹	2,8
$t_{\text{пл}}$, °С	690,8	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$, кДж/кг	-11416 ± 27
$t_{\text{разл}}$, °С	972	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/кг	2740 ± 105
$p_{\text{н.п}}$ 298,15 К, Па	$2,682 \cdot 10^{-28}$	$\Delta H_{\text{субл. 0K}}$, кДж/кг	28460
ρ_{25} , кг/м ³	775	$C_{p298,15 \text{ К}}$, кДж/(кг·К)	3,53
α_{93} , К ⁻¹	31,5	$H_{298,15 \text{ К}}$, кДж/кг	475,78
$\mu_{965 \text{ К}}$, 10^{-3} Па·с	0,803	$S_{298,15 \text{ К}}$, кДж/(кг·К)	2,52
$\nu_{965 \text{ К}}$, 10^{-6} м ² /с	1,33	ПДК _{р.з.} , мг/м ³	0,025

LiH характеризуется высокой химической и термической стабильностью, достаточной прочностью и сравнительно малой плотностью, содержит большую массовую долю водорода.

LiH в сухом воздухе и кислороде при комнатной температуре является стойким соединением, но во влажной атмосфере медленно разлагается, а при повышенных температурах весьма энергично реагирует с кислородом и галогенами. При взаимодействии с водой образуется гидроксид лития и водород (450 г LiH дают $\approx 1,3$ м³ водорода) [9.1–9.12].

Т а б л и ц а 9.4. Давление насыщенных паров LiH [9.12]

T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, Па$	T, K	$p_{н.п.}, Па$
293,15	$5,808 \cdot 10^{-29}$	700	$3,851 \cdot 10^{-5}$	1200	$1,991 \cdot 10^2$
298,15	$2,682 \cdot 10^{-28}$	800	$5,018 \cdot 10^{-3}$	1400	$3,081 \cdot 10^3$
400	$5,337 \cdot 10^{-18}$	900	$2,238 \cdot 10^{-1}$	1600	$2,475 \cdot 10^4$
500	$5,579 \cdot 10^{-12}$	1000	3,823	1800	$1,186 \cdot 10^5$
600	$5,552 \cdot 10^{-8}$	1100	33,330	2000	$4,073 \cdot 10^5$

Давление насыщенных паров LiH при $290 \leq T \leq 2000$ К:

$$\lg p_{н.п.} = 9,1325 - 5,068 \cdot 10^3 / T - 4,778 \cdot 10^6 / T^2 + 1,408 \cdot 10^9 / T^3 - 1,506 \cdot 10^{11} / T^4, \quad (9.1)$$

где $p_{н.п.}$ – в Па. Погрешность 2–6% (290–800 К), 6–10% (900–2000 К).

Т а б л и ц а 9.5. Плотность LiH [9.12, 9.21]

$t, ^\circ C$	25	50	100	200	300	400	500
$\rho, \text{кг/м}^3$	775	772	767	757	744	732	717
$t, ^\circ C$	600	692 тв.	692 ж.	800	900	1000	1100
$\rho, \text{кг/м}^3$	702	687	552	534	517	500	483

Плотность LiH:

– твердого при $25 \leq t \leq 692$ °С:

$$\rho_t = 777(1 - 1,17 \cdot 10^{-4} t - 7,27 \cdot 10^{-8} t^2), \quad (9.2)$$

– жидкого при $692 \leq t \leq 1100$ °С:

$$\rho_{ж} = 670 - 0,17 t, \quad (9.3)$$

где ρ – в кг/м³. Погрешность 1–1,5% для твердого и 3–5% для жидкого LiH.

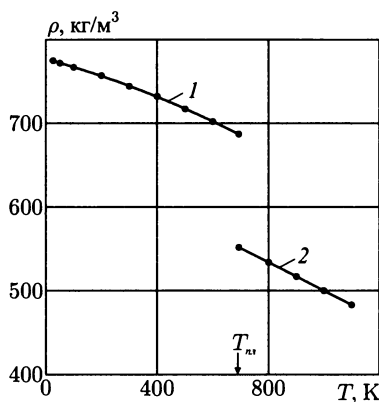


Рис. 9.2. Зависимость плотности твердого (1) и жидкого (2) LiH от температуры: ● – по данным табл. 9.5, — – по уравнениям (9.2) и (9.3)

Таблица 9.6. Коэффициент линейного термического расширения LiH [9.12]

$t, ^\circ\text{C}$	93	149	204	260	315	371	426	482
$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	31,5	33,5	37,5	41,9	45,0	47,5	50,0	52,4

Таблица 9.7. Динамическая вязкость жидкого LiH [9.12]

$T, \text{ K}$	965	1000	1050	1100	1150
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,803	0,766	0,704	0,639	0,576
$T, \text{ K}$	1200	1250	1300	1350	1400
$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,515	0,459	0,409	0,364	0,324

Динамическая вязкость LiH при $965 \leq T \leq 1400 \text{ K}$:

$$\lg \mu = -6,056 + 5,227 \cdot 10^3 / T - 2,287 \cdot 10^6 / T^2, \quad (9.4)$$

где μ – в Па·с. Погрешность 0,1–1%.

Таблица 9.8. Кинематическая вязкость жидкого LiH [9.12]

$T, \text{ K}$	965	1000	1050	1100	1150
$\nu, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	1,33	1,27	1,18	1,08	0,988
$T, \text{ K}$	1200	1250	1300	1350	1400
$\nu, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	0,898	0,814	0,731	0,667	0,605

Кинематическая вязкость LiH при $965 \leq T \leq 1400 \text{ K}$:

$$\lg \nu = -8,352 + 4,312 \cdot 10^3 / T - 1,855 \cdot 10^6 / T^2, \quad (9.5)$$

где ν – в $\text{м}^2/\text{с}$. Погрешность 0,1–1%.

Таблица 9.9. Теплопроводность твердого*) LiH [9.12]

T, K	λ, Вт/(м·К)		T, K	λ, Вт/(м·К)		T, K	λ, Вт/(м·К)	
	кр.	пр.		кр.	пр.		кр.	пр.
300	14,27	7,87	550	5,95	4,98	800	4,14	3,90
350	10,98	6,97	600	5,49	4,69	850	3,92	3,76
400	9,00	6,28	650	5,05	4,44	900	3,73	3,63
450	7,69	5,74	700	4,69	4,23	950	3,57	3,52
500	6,74	5,33	750	4,38	4,06	965	3,52	3,49

*) кр. – кристаллический, пр. – прессованный

Теплопроводность LiH при $300 \leq T \leq 965$ K:

– кристаллического:

$$\lambda_{\text{кр}} = \frac{1,98 \cdot 10^3}{T - 150} + 1,09, \quad (9.6)$$

– прессованного:

$$\lambda_{\text{пр}} = 1,91 \cdot 10^3 T^{-1} + 1,51, \quad (9.7)$$

где λ – в Вт/(м·К). Погрешность не более 0,3%.

Таблица 9.10. Теплопроводность жидкого LiH [9.12]

T, K	965	1000	1050	1100	1150
λ, Вт/(м·К)	1,22	1,35	1,53	1,72	1,91
T, K	1200	1250	1300	1350	1400
λ, Вт/(м·К)	2,10	2,28	2,47	2,65	2,84

Теплопроводность жидкого LiH при $965 \leq T \leq 1400$ K:

$$\lambda_{\text{ж}} = 3,72 \cdot 10^{-3} T - 2,37, \quad (9.8)$$

где λ – в Вт/(м·К). Погрешность не более 0,3%.

Таблица 9.11. Электропроводимость твердого LiH [9.12]

T, K	673	723	773	823	873
χ, (Ом·см) ⁻¹	$2,80 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$5,70 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$
T, K	923	965 тв.	965 ж.	700	
χ, (Ом·см) ⁻¹	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$	30,0	30,0	

Электропроводность LiH при $673 \leq T \leq 965$ К:

$$\lg \chi = -9,16 \cdot 10^3 T^{-1} + 8,05, \quad (9.9)$$

где χ – в $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$.

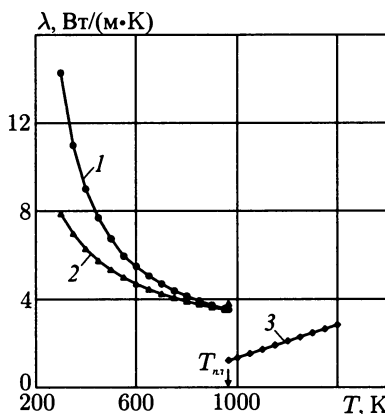


Рис. 9.3. Зависимость теплопроводности LiH от температуры (по данным табл. 9.9 и 9.10): 1 – кристаллический образец, 2 – прессованный образец, 3 – жидкий LiH

Таблица 9.12. Теплоемкость LiH [9.12]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$
50	0,108	600	5,734	1100	6,883
100	0,806	700	6,319	1200	6,703
200	2,364	800	6,883	1400	6,703
293,15	3,478	900	7,494	1600	6,703
298,15	3,526	965 тв	8,042	1800	6,703
400	4,422	965 ж	8,432	2000	6,703
500	5,117	1000	7,699		

Теплоемкость LiH:

– твердого при $200 \leq T \leq 965$ К:

$$C_p = -0,932 + 0,021 T - 2,22 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,09 \cdot 10^{-8} T^3, \quad (9.10)$$

– жидкого при $965 \leq T \leq 1200$ К:

$$C_p = -357,454 + 1,368 \cdot 10^5 / T + 0,358 T - 1,545 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,465 \cdot 10^{-8} T^3, \quad (9.11)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность не более 1% (для твердого LiH) и 0,5–2% (для жидкого).

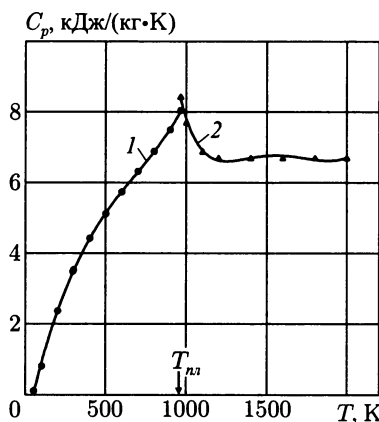


Рис. 9.4. Зависимость теплоемкости твердого (1) и жидкого (2) LiH от температуры: • – по данным табл. 9.12, — – по уравнениям (9.10) и (9.11)

Таблица 9.13. Энтальпия LiH [9.12]

T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$
50	1,24	400	883,30	900	3908,7	1200	8823,0
100	22,04	500	1361,1	965 тв	4403,4	1400	10164,2
200	183,71	600	1904,0	965 ж	7144,5	1600	11504,9
293,15	458,28	700	2507,2	1000	7427,5	1800	12845,6
298,15	475,78	800	3166,7	1100	8145,8	2000	14186,3

Энтальпия LiH при $200 \leq T \leq 965 \text{ K}$:

$$H = -0,307 T + 7,004 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,042 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (9.12)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность 10% (200 K), 0,5–2% (290–965 K).

Получение. LiH получают взаимодействием металлического лития с газообразным водородом при температурах 700–720 °C [9.12]. Разработан [9.15] метод синтеза LiH по реакции алкиллития с водородом в присутствии тетрагидрофурана при температуре (–78 ÷ 20) °C.

LiH можно получать также, гидрируя суспензию тонкоизмельченного лития в парафине. После завершения реакции парафин дают застыть, и в таком виде LiH может храниться длительное время [9.3].

Перспективы применения. Высокое содержание водорода в LiH позволяет использовать его в качестве горючего компонента ракетных топлив [9.16–9.21].

Таблица 9.14. Энтропия LiH [9.12]

<i>T</i> , К	<i>S</i> , кДж/(кг·К)	<i>T</i> , К	<i>S</i> , кДж/(кг·К)	<i>T</i> , К	<i>S</i> , кДж/(кг·К)
50	0,034	600	5,745	1100	12,764
100	0,295	700	6,672	1200	13,354
200	1,347	800	7,553	1400	14,387
293,15	2,464	900	8,381	1600	15,282
298,15	2,523	965 тв	8,952	1800	16,075
400	3,693	965 ж	11,792	2000	16,778
500	4,757	1000	12,079		

Пожаро- и взрывоопасные свойства. В виде кусков LiH практически не опасен, и, если он защищен от влаги, с ним можно спокойно работать, соблюдая обычные меры предосторожности. Тонко измельченный LiH самовозгорается на воздухе, взрывоопасен. При добавлении небольшого количества воды к тонкоизмельченному LiH возникает бурная экзотермическая реакция, и выделяющегося тепла достаточно для воспламенения гидрида. Начавшееся горение LiH трудно прекратить, т.к. все обычно применяемые средства тушения: вода, углекислый газ, четыреххлористый углерод – восстанавливаются им при высокой температуре с выделением значительного количества тепла. В условиях лаборатории небольшие количества горящего LiH можно потушить, создав вокруг него атмосферу инертного газа, либо устранив доступ воздуха каким-либо иным способом.

При погружении крупных образцов LiH в воду, взятую в большом количестве, реакция протекает бурно, но без воспламенения. В лабораторной практике небольшие количества LiH можно уничтожить, погружая его под вытяжкой малыми порциями в большой объем воды.

Токсические свойства. Пыль LiH в воздухе опасна даже в малых количествах, так как раздражает слизистые оболочки носа и горла. При работе вне вытяжного шкафа следует надевать респиратор, а также перчатки, поскольку LiH раздражает кожу. При попадании на кожу порошка или пыли LiH необходимо смыть его небольшим количеством воды. Раствор LiH в концентрации 0,01 мг/л вызывает ожоги кожи.

ПДК LiH в воздухе рабочей зоны 0,025 мг/м³, ПДК в воде водоемов 5 мг/л [9.13, 9.14].

9.2. Гидрид бериллия

Гидрид бериллия (BeH₂) относится к ковалентным гидридам. Существует в полимерном состоянии, его молекулы соединены между собой мостиковыми водородными связями. Представляет собой белый или сероватый порошок, нелетучий, сравнительно стойкий на воздухе.

При комнатной температуре в атмосфере сухого воздуха или кислорода заметно не изменяется. Начинает разлагаться с отщеплением водорода при $\approx 220^\circ\text{C}$. При 240°C разложение идет достаточно быстро. BeH_2 является сильным восстановителем, с водой реагирует медленно, но быстро с кислотами с образованием водорода. Характеризуется высокой теплотой сгорания [9.1–9.11, 9.25–9.29]. Ве образует также моногидрид ВеН, который существует в газообразном состоянии [9.10, 9.29, 9.118].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам BeH_2 и ВеН приведены в табл. 9.15–9.18. Сведения весьма ограничены.

Таблица 9.15. Физические и теплотехнические свойства BeH_2 [9.4, 9.10, 9.11, 9.118]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	11,028	$\Delta H_{f298,15}^\circ$, кДж/кг	–1859
$g_{\text{мет}}, \%$ (мас.)	81,72		32634 (BeH_g)*
$g_{\text{H}}, \%$ (мас.)	18,28	Q , кДж/кг	75877
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	220–250 (разл)	$\Delta H_{\text{тп}}$ (с O_2 , $\alpha = 1$), кДж/кг	19448
ρ , кг/м ³	800	$S_{298,15 \text{ К}}$, кДж/(кг·К)	$1,59 \pm 0,38$

*) г – газовая фаза

Таблица 9.16. Теплоемкость ВеН в газообразном состоянии [9.10, 9.39]

T , К	C_p , кДж/(кг·К)	T , К	C_p , кДж/(кг·К)	T , К	C_p , кДж/(кг·К)
100	2,907	800	3,289	1800	3,709
298,15	2,917	900	3,327	2000	3,758
400	2,948	1000	3,392	2200	3,798
500	3,009	1200	3,500	2400	3,831
600	3,088	1400	3,585	2600	3,854
700	3,172	1600	3,653	3000	3,869

Получение. BeH_2 получают путем крекинга дитретичного бутилбериллия и эфира бериллия [9.22–9.24].

Перспективы применения. BeH_2 – один из наиболее перспективных компонентов ракетных топлив благодаря высокому содержанию водорода, большой теплоте сгорания и малому молекулярному весу. Ракетные топлива, содержащие BeH_2 , дают наибольшую удельную тягу. Однако, вследствие высокой токсичности, BeH_2 может использоваться в качестве горючего в ракетных топливах только для верхних ступеней ракет. При этом достигаются высокая удельная тяга и удельный импульс 315 с [9.19, 9.20, 9.25, 9.26].

Таблица 9.17. Энтальпия BeH в газообразном состоянии [9.10, 9.39]

<i>T</i> , К	<i>H</i> , кДж/кг	<i>T</i> , К	<i>H</i> , кДж/кг	<i>T</i> , К	<i>H</i> , кДж/кг
100	286,427	800	2398,104	1800	5922,056
298,15	863,074	900	2727,146	2000	6668,962
400	1161,377	1000	3063,174	2200	7424,750
500	1458,982	1200	3752,894	2400	8187,724
600	1763,772	1400	4461,776	2600	8956,387
700	2076,746	1600	5185,728	3000	10502,195

Таблица 9.18. Энтропия BeH в газообразном состоянии [9.10, 9.39]

<i>T</i> , К	<i>S</i> , кДж/(кг·К)	<i>T</i> , К	<i>S</i> , кДж/(кг·К)	<i>T</i> , К	<i>S</i> , кДж/(кг·К)
100	14,457	800	20,626	1800	23,459
298,15	17,635	900	21,014	2000	23,853
400	18,496	1000	21,368	2200	24,213
500	19,160	1200	21,996	2400	24,545
600	19,715	1400	22,543	2600	24,853
700	20,198	1600	23,026	3000	25,406

Токсические свойства. BeH₂ относится к веществам первого класса опасности. ПДК (в пересчете на Be) в воздухе рабочей зоны 0,001 мг/м³, в воде водоемов 0,002 мг/л.

Определяющее значение в токсическом действии BeH₂ имеет ион Be²⁺, обладающий общетоксическим, аллергическим, канцерогенным и эмбриотоксическим действием [9.13, 9.14].

9.3. Гидрид магния

Гидрид магния (MgH₂) по свойствам и природе химической связи занимает промежуточное положение между ковалентными и ионными гидридами. Существует в полимерном состоянии, его молекулы соединены между собой мостиковыми водородными связями. Представляет собой белый или светло-серый кристаллический порошок, сравнительно инертный на воздухе. Обладает высокой термической стабильностью. Разложение начинается при 250–300 °С. MgH₂ реагирует с водой и водными растворами кислот и щелочей с выделением водорода, является сильным восстановителем. Взаимодействует с кислородом, образуя MgO и воду. Характеризуется высокой плотностью [9.1–9.11, 9.30–9.37, 9.115]. Магний образует также моногидрид MgH, который существует в газообразном состоянии [9.39, 9.40, 9.118].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам MgH_2 и MgH приведены в табл. 9.19–9.22. Сведения весьма ограничены.

Таблица 9.19. Физические и теплотехнические свойства MgH_2 [9.4, 9.10, 9.11, 9.117]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	26,328	$\Delta H_{f298,15}^\circ$, кДж/кг	–3448,8
$g_{\text{мет}}$, %(мас.)	92,35		6783 (MgH) _г
g_{H} , %(мас.)	7,65	Q , кДж/кг	29266
$t_{\text{пл}}$, °C	250–300 (разл)	$\Delta H_{\text{тп}}$ (с O_2 , $\alpha = 1$), кДж/кг	13209
ρ , кг/м ³	1450±30	$C_{p298,15 \text{ К}}$, кДж/(кг·К)	1,36
λ_{60-120} , Вт/(м·К)	0,42	$S_{298,15 \text{ К}}$, кДж/(кг·К)	1,18 ± 0,16

Таблица 9.20. Теплоемкость MgH в газообразном состоянии [9.39, 9.40]

T , К	C_p , кДж/(кг·К)	T , К	C_p , кДж/(кг·К)	T , К	C_p , кДж/(кг·К)
100	1,151	800	1,367	1800	1,524
298,15	1,169	900	1,394	2000	1,531
400	1,207	1000	1,417	2200	1,528
500	1,253	1200	1,455	2400	1,516
600	1,297	1400	1,485	2600	1,496
700	1,335	1600	1,508	3000	1,443

Таблица 9.21. Энтальпия MgH в газообразном состоянии [9.39, 9.40]

T , К	H , кДж/кг	T , К	H , кДж/кг	T , К	H , кДж/кг
100	114,092	800	981,116	1800	2444,357
298,15	342,986	900	1119,227	2000	2750,010
400	463,833	1000	1259,866	2200	3056,019
500	586,774	1200	1547,308	2400	3360,487
600	714,297	1400	1841,465	2600	3661,755
700	845,929	1600	2140,916	3000	4250,109

Получение, хранение. MgH_2 получают гидрированием магния при повышенных температурах (200–250 °C) и давлениях, а также обменной реакцией галогенида магния с гидридом или алюмогидридом лития [9.6, 9.11].

Описан [9.33–9.35] синтез MgH_2 методом контролируемого реактивного механического измельчения путем механохимической активации порошкообразного магния в шаровой мельнице в атмосфере водорода при повышенном давлении.

При хранении порошков MgH_2 в малых пластиковых пакетах, закрытых на воздухе, в обычных условиях в течение 4 месяцев наблюдается образование гидроксида магния вследствие гидролиза гидрида парами воды [9.34].

Таблица 9.22. Энтропия MgH в газообразном состоянии [9.39, 9.40]

T, K	$S, \text{кДж/(кг·K)}$	T, K	$S, \text{кДж/(кг·K)}$	T, K	$S, \text{кДж/(кг·K)}$
100	6,367	800	8,866	1800	10,044
298,15	7,628	900	9,029	2000	10,205
400	7,976	1000	9,177	2200	10,351
500	8,250	1200	9,439	2400	10,483
600	8,483	1400	9,665	2600	10,604
700	8,686	1600	9,865	3000	10,815

Перспективы применения. MgH_2 используется в качестве горючего компонента в ракетных топливах [9.4, 9.26]. Разработана [9.36] капсулированная композиция твердого ракетного топлива, содержащая 3–14% MgH_2 .

MgH_2 имеет высокую волюмометрическую и гравиметрическую емкость по водороду и может быть использован в качестве безопасного и дешевого материала для хранения водорода [9.34].

Пожаро- и взрывоопасные свойства. Свежеприготовленный и мелкодисперсный MgH_2 самовоспламеняется на воздухе [9.10, 9.26, 9.32].

Токсические свойства. Пыль MgH_2 вызывает раздражение слизистых глаз и носа, заболеваемость органов дыхания. Необходимо использовать средства индивидуальной защиты (противопыльные респираторы).

ПДК (в пересчете на Mg) в воде водоисточников 50 мг/л. Класс опасности 3 [9.13].

9.4. Гидрид алюминия

Гидрид алюминия (AlH_3) относится к ковалентным гидридам. Представляет собой белый аморфный или кристаллический порошок. Гидрид алюминия выделен в виде полимеризованного сольвата $\text{AlH}_{3-n} \cdot x\text{L}$, где $n=0,1$, $x=0,1-0,8$, L-диэтиловый эфир, тетрагидрофуран. Сольват малоустойчив, при нагревании выше 100°C разлагается на элементы.

Взаимодействует с водой, выделяя водород. На воздухе или в O_2 окисляется с образованием воды и оксида алюминия.

AlH_3 растворяется с образованием комплексов в простых эфирах, тетрагидрофуране, диоксане, аминах и др. В растворах AlH_3 малостоек и при нагревании до $50^\circ C$ начинает разлагаться с выделением водорода и алюминия [9.1–9.11, 9.28, 9.41–9.51, 9.119].

Описан [9.116] также несольватированный AlH_3 . Он более устойчив к воздействию внешней среды. Медленно окисляется на воздухе, слабо реагирует с водой и даже разбавленными кислотами. Начинает заметно распадаться на элементы при нагревании до $100–120^\circ C$. AlH_3 характеризуется высокой теплотой сгорания (39620 кДж/кг).

Данные по физическим и теплотехническим свойствам AlH_3 приведены в табл. 9.23–9.29 и на рис. 9.5 и 9.6.

Таблица 9.23. Физические и теплотехнические свойства AlH_3 [9.4, 9.10, 9.11, 9.41]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	30,005	$\Delta H_{f298,15}^\circ$, кДж/кг	–383,7
$g_{мет.}$, %(мас.)	90	$C_{p298,15 K}$, кДж/(кг·К)	$1,371 \pm 0,004$
g_H , %(мас.)	10	$H_{298,15 K}$, кДж/кг	$184,2 \pm 0,5$
$t_{пл.}$, $^\circ C$	100–150 разл.	$S_{298,15 K}$, кДж/(кг·К)	$1,021 \pm 0,005$
ρ , кг/м ³	1450		

Таблица 9.24. Теплоемкость твердого AlH_3 [9.41, 9.43]

T , К	20	50	100	150	200	250	290	300
C_p , кДж/(кг·К)	0,057	0,085	0,36	0,62	0,87	1,13	1,33	1,38

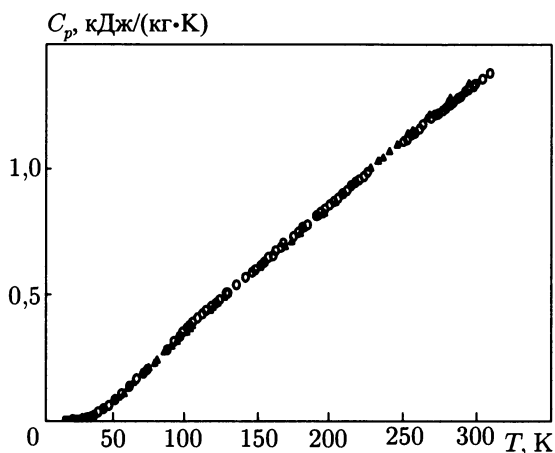
Таблица 9.25. Теплоемкость газообразного AlH_3

T , К	C_p , кДж/(кг·К)	T , К	C_p , кДж/(кг·К)	T , К	C_p , кДж/(кг·К)
100	1,110	800	2,099	1800	2,584
298,15	1,335	900	2,196	2000	2,616
400	1,520	1000	2,275	2200	2,642
500	1,692	1200	2,396	2400	2,661
600	1,848	1400	2,480	2600	2,677
700	1,984	1600	2,540	3000	2,699

Теплоемкость твердого AlH_3 при $50 \leq T \leq 300 K$:

$$C_p = -0,12 - 2,3/T + 0,005T, \quad (9.13)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность не более 1%.

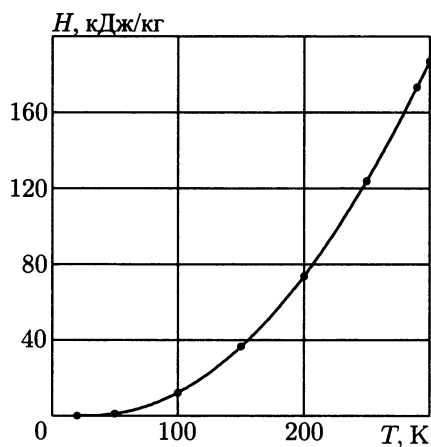
Рис. 9.5. Зависимость теплоемкости AlH_3 от температуры [9.41]Таблица 9.26. Энтальпия твердого AlH_3 [9.41, 9.43]

T, K	20	50	100	150	200	250	290	300
$H, \text{кДж/кг}$	0,029	1,10	12,09	36,57	73,77	123,87	173,20	186,77

Энтальпия AlH_3 при $50 \leq T \leq 300 \text{ K}$:

$$H = 11,55 + 0,0048 T^{1,91} - 0,267 T - 21,81 T^{-0,35}, \quad (9.14)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность не более 1%.

Рис. 9.6. Зависимость энтальпии твердого AlH_3 от температуры: • – по данным табл. 9.26; — – по уравнению (9.14)

Т а б л и ц а 9.27. Энтальпия газообразного AlH_3 [9.39]

T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$
100	110,867	800	1226,433	1800	3635,867
298,15	347,000	900	1441,333	2000	4156,033
400	492,400	1000	1664,967	2200	4681,967
500	653,100	1200	2132,833	2400	5212,300
600	830,267	1400	2620,933	2600	5746,133
700	1022,067	1600	3123,267	3000	6821,633

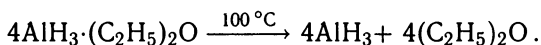
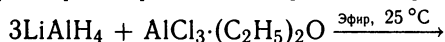
Т а б л и ц а 9.28. Энтропия твердого AlH_3 [9.41, 9.43]

T, K	20	50	100	150	200	250	290	300
$S, \text{кДж/(кг·K)}$	0,0026	0,029	0,171	0,366	0,578	0,801	0,983	1,029

Т а б л и ц а 9.29. Энтропия газообразного AlH_3 [9.39]

T, K	$S, \text{кДж/(кг·K)}$	T, K	$S, \text{кДж/(кг·K)}$	T, K	$S, \text{кДж/(кг·K)}$
100	5,602	800	8,549	1800	10,477
298,15	6,882	900	8,802	2000	10,751
400	7,300	1000	9,037	2200	11,001
500	7,658	1200	9,464	2400	11,232
600	7,981	1400	9,840	2600	11,446
700	8,276	1600	10,175	3000	11,830

Получение, хранение. AlH_3 получают путем взаимодействия гидроксида щелочного металла [9.47] или алюмогидрида лития с хлоридом алюминия в эфирном растворе по схеме [9.11, 9.44]:



Десольватацию эфирата гидроксида алюминия проводят с помощью высокотемпературной кристаллизации из раствора в смешанном растворителе (эфир-ароматический углеводород) [9.15, 9.46].

Описан [9.51] каталитический синтез AlH_3 в присутствии палладиевой черни.

Разработан [9.48] способ хранения AlH_3 с пропиточным химически активным веществом при температуре не выше температуры начала

разложения, позволяющий повысить его термическую устойчивость в 1,5–2,5 раза.

Перспективы применения. AlH_3 используется в качестве горючего компонента в ракетных топливах [9.16, 9.36, 9.49–9.54].

Токсические свойства. AlH_3 является твердым нелетучим веществом и не опасен в обращении. Однако следует избегать вдыхания металлической пыли. В случае работы с порошками гидрида следует применять противопыльные респираторы [9.4].

ПДК (в пересчете на Al) в воздухе рабочей зоны 2 мг/м³, в воде водоемов 0,5 мг/л. Класс опасности 3 [9.13, 9.14].

9.5. Гидрид циркония

В системе Zr–H в зависимости от количества водорода, растворенного в металле, может существовать несколько фаз. Если количество водорода, абсорбированного металлом, мало, то наблюдается только расширение кристаллической решетки без изменения ее структуры. Дальнейшая абсорбция водорода и вызываемое ею расширение создают значительное напряжение кристаллической решетки, в результате чего образуется новая структура ($\text{ZrH}_{1,51}$, $\text{ZrH}_{1,66}$, $\text{ZrH}_{1,92}$, ZrH_2 и др.). При $\text{H/Zr}=1,51$ – $1,65$ образуется δ -фаза, имеющая кубическую гранецентрированную решетку, при $\text{H/Zr}=1,68$ – $2,0$ образуется ε -фаза, имеющая тетрагональную гранецентрированную решетку.

ZrH_2 представляет собой хрупкий порошок серого цвета с металлическим блеском, устойчив при обычных условиях, не изменяется на воздухе, а также под влиянием влаги. Термически стабилен при температуре ниже 800 °С, но быстро диссоциирует выше этой температуры. С кислородом, водой и водяным паром взаимодействует медленно. Не реагирует с большинством растворителей неокислотного характера и органическими веществами. При температуре красного каления разлагается на цирконий и водород [9.1–9.3, 9.5–9.11, 9.55–9.65].

Механические свойства [9.57, 9.58]:

Показатель	$\delta - \text{ZrH}_{1,47}$	$\delta - \text{ZrH}_{1,54}$	$\delta - \text{ZrH}_{1,64}$	$\delta - \text{ZrH}_{1,66}$
Модуль Юнга, ГПа	137,8	137,8	133,3	131,7
Модуль сдвига, ГПа	52,33	52,33	50,31	49,80
Твердость по Виккерсу, ГПа	$7,970 \cdot 10^{-3}$	$7,997 \cdot 10^{-3}$	$7,868 \cdot 10^{-3}$	$8,095 \cdot 10^{-3}$
Сжимаемость, ГПа ⁻¹	0,317	0,316	0,325	0,322
Коэффициент Пуассона	3,00	2,99	2,52	2,37

Данные по физическим и теплотехническим свойствам гидрида циркония приведены в табл. 9.30–9.39 и на рис. 9.7–9.12.

Таблица 9.30. Физические и теплотехнические свойства ZrH_2 [9.4, 9.10, 9.11, 9.30, 9.58]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	93,236	$\lambda_{300\text{ К}}$, Вт/(м·К)	35,8 ¹⁾
g_{Zr} , %(мас.)	97,84	$a_{\text{продольная}}$, м/с	5797 ²⁾
g_H , %(мас.)	2,16	$a_{\text{поперечная}}$, м/с	2968 ²⁾
$t_{\text{пл}}$, °C	650	$\Delta H_{f298,15}^\circ$, кДж/кг	–1904 [9.26]
ρ_{25} , кг/м ³	5620		–1782 [9.10, 9.11]
α , К ^{–1}	$2,737 \cdot 10^{-5}$ 2)	$C_{p298,15\text{ К}}$, кДж/(кг·К)	0,332±0,001
$\chi_{300\text{ К}}$, (Ом·м) ^{–1}	$1,5 \cdot 10^6$	$S_{298,15\text{ К}}$, кДж/(кг·К)	57,656±0,09
			0,376±0,001

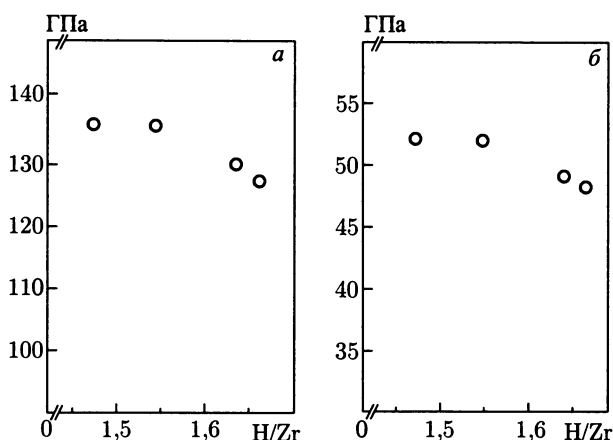
1) – $ZrH_{1,85}$, 2) – $ZrH_{1,66}$ 

Рис. 9.7. Модуль Юнга (а) и модуль сдвига (б) гидридов циркония [9.57]

Таблица 9.31. Плотность гидридов циркония [9.5, 9.10, 9.11, 9.30]

Гидрид	$ZrH_{1,47-1,63}$	$ZrH_{1,66}$	$ZrH_{1,71-2,0}$	$ZrH_{1,92}$	ZrH_2
ρ , кг/м ³	5652–5642	5653	5633–5620	5615	5620

Таблица 9.32. Температурный коэффициент линейного расширения гидридов циркония [9.58]

Гидрид	$ZrH_{1,47}$	$ZrH_{1,56}$	$ZrH_{1,64}$	$ZrH_{1,66}$	$ZrH_{1,88}$
α , 10^{-5} К ^{–1}	2,48	2,60	2,70	2,74	3,03

Температурный коэффициент линейного расширения гидридов циркония [9.57]:

$$\alpha = 0,5259 \cdot 10^5 + 1,330 \cdot 10^{-5} C_H, \quad (9.15)$$

где α – в K^{-1} , C_H – H/Zr.

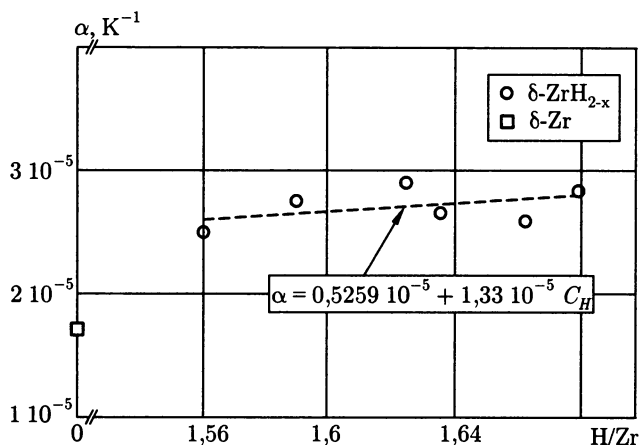


Рис. 9.8. Коэффициент линейного расширения гидридов циркония [9.57]

Таблица 9.33. Теплопроводность $ZrH_{1,85}$, полученного методом гидрирования иодидного циркония [9.30, 9.55]

T, K	300	500	700	900	1000	1100
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	35,8	35,5	34,8	29	21	9,3

Таблица 9.34. Удельное электросопротивление гидридов циркония [9.30]

Гидрид	$R_{уд.}, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$			
	1,1 K	4,2 K	77 K	300 K
$ZrH_{1,54}$	44,5	44,5	49,5	69,1
$ZrH_{1,64}$	43,8	43,8	47,3	66,6
$ZrH_{1,88}$	28,9	28,9	33,2	54,7

Таблица 9.35. Скорость звука в гидридах циркония [9.58]

Показатель	$\delta - ZrH_{1,47}$	$\delta - ZrH_{1,54}$	$\delta - ZrH_{1,64}$	$\delta - ZrH_{1,66}$
$a_{\text{продольная}}, \text{м/с}$	5868	5865	5860	5797
$a_{\text{поперечная}}, \text{м/с}$	3038	3040	2983	2968

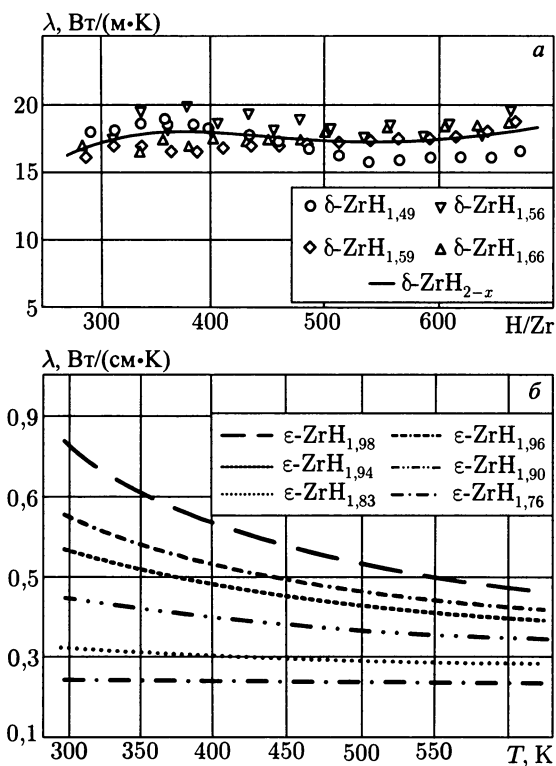


Рис. 9.9. Зависимость теплопроводности δ -гидридов (а) и ϵ -гидридов (б) циркония от температуры [9.56]

Таблица 9.36. Теплоемкость гидридов циркония [9.30]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$		T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	
	ZrH _{1,07}	ZrH _{0,32}		ZrH _{1,07}	ZrH _{0,32}
300	0,39	0,31	700	0,58	0,43
400	0,43	0,33	800	0,78	0,51
500	0,47	0,36	900	1,50	0,60
600	0,52	0,40	—	—	—

Таблица 9.37. Теплоемкость ZrH₂ [9.61]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
50	0,069	200	0,253	298,15	0,332
100	0,173	250	0,289	300	0,334
150	0,221	237,15	0,309	350	0,385

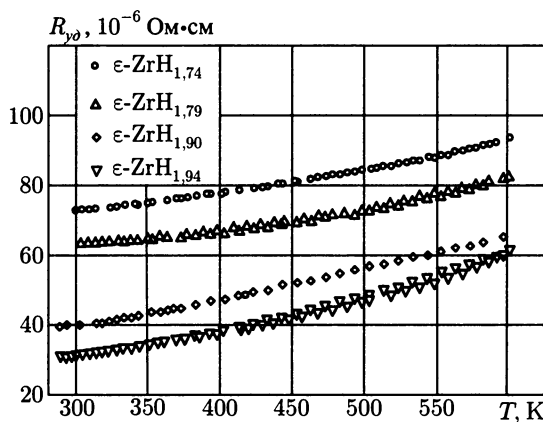


Рис. 9.10. Зависимость удельного электросопротивления гидридов циркония от температуры [9.56, 9.59]

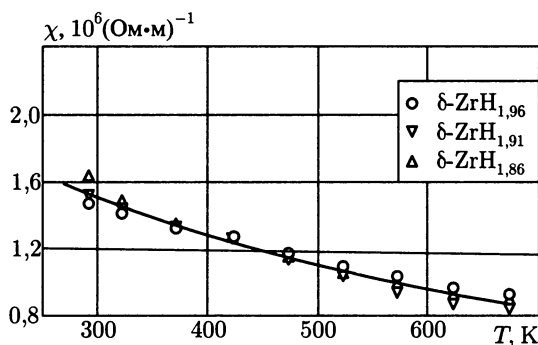


Рис. 9.11. Зависимость электропроводности гидридов циркония от температуры [9.58]

Таблица 9.38. Энтальпия ZrH_2 [9.61]

T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$	T, K	$H, \text{кДж/кг}$
50	1,048	200	29,245	298,15	57,656
100	7,387	250	42,741	300	58,276
150	17,381	273,15	49,650	350	76,231

Получение и хранение. Гидриды циркония получают нагреванием циркония до $\approx 900^\circ\text{C}$ в водороде и последующим охлаждением в атмосфере водорода [9.4], либо путем механохимической активации циркония в атмосфере водорода при повышенном давлении [9.33]. Низкая реакционная способность гидрида циркония позволяет хранить

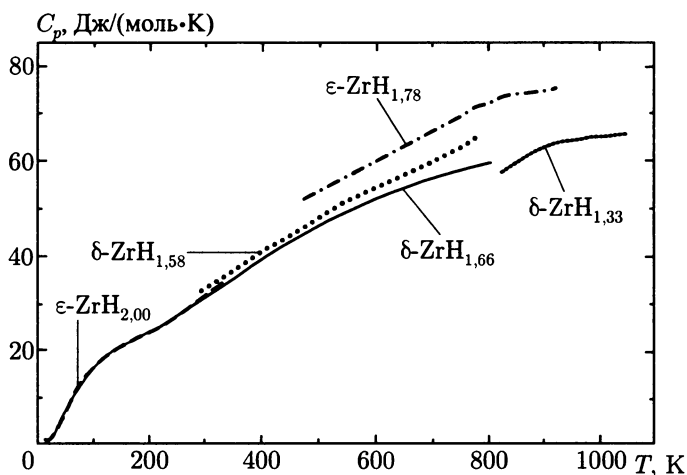


Рис. 9.12. Зависимость теплоемкости гидридов циркония от температуры [9.57]

Таблица 9.39. Энтропия ZrH_2 [9.61]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
50	0,029	200	0,261	298,15	0,376
100	0,113	250	0,322	300	0,378
150	0,193	273,15	0,348	350	0,433

и транспортировать его и обращаться с сухим веществом так же, как с неореакционноспособным металлическим порошком.

Перспективы использования. Гидрид циркония используется в качестве горючего компонента в твердых ракетных топливах [9.26, 9.60].

Пожаро- и взрывоопасные свойства. С гидридами циркония можно обращаться как с обычными металлическими порошками, но нужно следить за тем, чтобы не произошло случайного поджигания продукта открытым пламенем или искрой, чрезмерного нагрева и случайного контакта с окисляющими веществами. Мелкодисперсный ZrH_2 воспламеняется на воздухе при 430°C с выделением водорода. Компактный ZrH_2 устойчив на воздухе в течение длительного времени при температуре менее 600°C [9.8, 9.10, 9.30].

Токсические свойства. Гидриды циркония относятся к веществам третьего класса опасности. ПДК в воздухе рабочей зоны $6 \text{ мг}/\text{м}^3$ (в пересчете на цирконий).

Гидриды циркония могут вызывать аллергические кожные реакции, хронические заболевания верхних дыхательных путей, головные боли.

Индивидуальные средства защиты: респираторы, перчатки.

9.6. Гидриды фуллеренов

Гидриды фуллеренов – новый класс производных фуллеренов. Образуются при восстановлении фуллеренов водородом. В настоящее время известны гидриды фуллерена состава $C_{60}H_x$ ($x = 2, 4, 18, 32, 36, 36 - 50, 42 - 44$). Получить полностью прогидрированную молекулу $C_{60}H_{60}$ до сих пор не удалось. Основным продуктом восстановления C_{60} водородом является гидрофуллерен $C_{60}H_{36}$.

По внешнему виду $C_{60}H_{36}$ представляет собой порошок бледно-желтого цвета. Хорошо растворяется в сероуглероде, трихлорэтилене, незначительно в циклогексане, толуоле, хлороформе, дихлорэтаноле.

$C_{60}H_{36}$ – наиболее стабильный гидрофуллерен. В зависимости от способа получения температура разложения $C_{60}H_{36}$ колеблется от 350°C и выше. Полученный в условиях радикального гидрирования $C_{60}H_{36}$ начинает разлагаться при 350°C . Полное разложение $C_{60}H_{36}$ в инертной атмосфере с образованием $C_{60}H_{18}$, C_{60} и H_2 происходит при 577°C в течение 15 мин [9.67–9.81, 9.104, 9.105].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ приведены в табл. 9.40–9.47 и на рис.9.13 и 9.14.

Таблица 9.40. Физические и теплотехнические свойства гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ [9.72, 9.76, 9.79]

Показатель	Величина	Показатель	Величина
M	756,956	$C_{p298,15\text{ К}}, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	0,91 тв
$g_c, \text{ \% (мас.)}$	95,2		0,82 г
$g_H, \text{ \% (мас.)}$	4,8	$H_{298,15\text{ К}}, \text{ кДж}/\text{кг}$	112,21 тв
$\Delta H_{\text{субл. } 298\text{ К}}, \text{ кДж}/\text{кг}$	231,19		96,44 г
$\Delta H_{f298,15}^\circ, \text{ кДж}/\text{кг}$	1825,35	$S_{298,15\text{ К}}, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	0,67 тв
			0,87 г

Таблица 9.41. Давление насыщенных паров $C_{60}H_{36}$ [9.72]

$T, \text{ К}$	580	600	650	680
$p_{\text{н.п.}}, \text{ Па}$	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$9,62 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$4,37 \cdot 10^{-2}$

Давление насыщенных паров $C_{60}H_{36}$ при $580 \leq T \leq 680 \text{ К}$:

$$\ln p_{\text{н.п.}} = 25,50 - 19,47 \cdot 10^3 / T, \quad (9.16)$$

где $p_{\text{н.п.}}$ – в Па. Погрешность 0,3%.

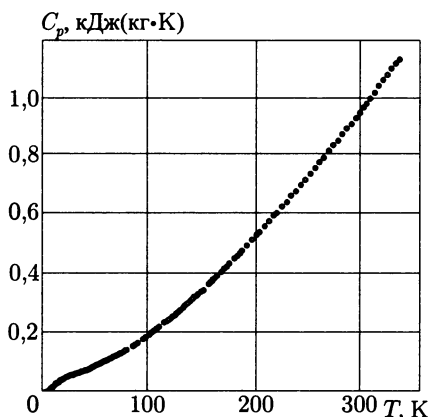
Теплоемкость $C_{60}H_{36}$ при $50 \leq T \leq 340 \text{ К}$:

$$C_p = 0,006 + 5,4 \cdot 10^{-4} T^{1,22} + 3,8 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (9.17)$$

где C_p – в кДж/(кг·К). Погрешность 7% (50 К), 1–3% (100–340 К).

Т а б л и ц а 9.42. Теплоемкость твердого $C_{60}H_{36}$ [9.79]

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
10	0,016	150	0,334	270	0,792
50	0,086	200	0,512	298,15	0,912
100	0,186	250	0,707	340	1,113

Рис. 9.13. Зависимость теплоемкости твердого $C_{60}H_{36}$ от температуры [9.76]Т а б л и ц а 9.43. Теплоемкость газообразного $C_{60}H_{36}$ [9.72]

T, K	298	400	500	630
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	0,820	1,206	1,528	1,856

Т а б л и ц а 9.44. Энтальпия твердого $C_{60}H_{36}$ [9.79]

T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$	T, K	$H, \text{кДж}/\text{кг}$
10	0,045	150	21,74	270	88,26
50	2,291	200	42,83	298,15	112,21
100	8,893	250	73,28	340	154,43

Энтальпия твердого $C_{60}H_{36}$ при $50 \leq T \leq 340 K$:

$$H = -0,63 + 0,08 T^{0,8} + 5,15 \cdot 10^{-5} T^{2,55}, \quad (9.18)$$

где H – в кДж/кг. Погрешность не более 1%.

Т а б л и ц а 9.45. Энтальпия газообразного $C_{60}H_{36}$ [9.72]

T, K	298	400	500	630
$H, \text{кДж}/\text{кг}$	96,44	199,48	336,88	558,82

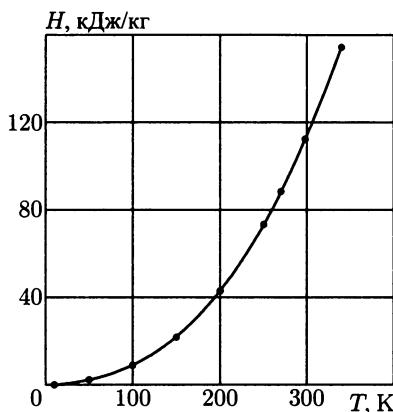


Рис. 9.14. Зависимость энтальпии твердого $C_{60}H_{36}$ от температуры:
 • – по данным табл. 9.44, — – по уравнению (9.18)

Таблица 9.46. Энтропия твердого $C_{60}H_{36}$ [9.79]

T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$
10	0,0062	150	0,272	270	0,585
50	0,083	200	0,393	298,15	0,669
100	0,170	250	0,528	340	0,802

Таблица 9.47. Энтропия газообразного $C_{60}H_{36}$ [9.72]

T, K	298	400	500	630
$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$	0,872	1,168	1,472	1,864

Получение, хранение. Гидрофуллерен $C_{60}H_{36}$ получают гидрированием C_{60} путем переноса водорода от 9,10 – дигидроантрацена к фуллерену. Полученный продукт очищают от непрореагировавшего 9,10 – дигидроантрацена и других продуктов реакции вакуумной сублимацией при 120°C в течение 8–10 ч [9.69–9.71, 9.76]. Предложен [9.78] простой и быстрый метод синтеза $C_{60}H_{36}$ по реакции фуллерена с литием и трет-бутанолом в среде алифатических аминов при мягких условиях с последующей очисткой методом колоночной хроматографии. Приведены также и другие методы синтеза [9.67, 9.70, 9.74, 9.77, 9.105].

При длительном хранении на воздухе происходит частичное разложение $C_{60}H_{36}$ на $C_{60}H_{18}$ и C_{60} [9.69].

Перспективы применения. Гидриды фуллеренов могут служить источником особо чистого водорода [9.81]. Рассматривается возмож-

ность использования гидридов фуллеренов для интенсификации горения твердых и легкоплавких ракетных горючих и топлив.

9.7. Комплексные гидриды металлов

К комплексным гидридам относятся гидриды с общей формулой $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$ и $\text{Me}(\text{AlH}_4)_n$. Они представляют собой типичные соли, образующие ионную кристаллическую решетку и диссоциирующие в растворах на ионы. Имеют высокую теплоту сгорания и газопроизводительность:

Гидрид	LiBH_4	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	LiAlH_4
Q , кДж/кг	55813	57906	39889
Газопроизводительность, $\text{дм}^3 \text{H}_2/\text{кг гор.}$	4130	3761	2359

Алюмо- и борогидриды десорбируют водород только при температуре их плавления. По стойкости алюмогидриды металлов уступают борогидридам, а по реакционной способности превосходят их [9.1–9.11, 9.82–9.103, 9.106–9.114].

Данные по физическим и теплотехническим свойствам комплексных гидридов металлов приведены в табл. 9.48–9.57.

Борогидрид лития (LiBH_4) – белое кристаллическое вещество, нелетучее, очень гигроскопичное – на воздухе за 2–3 мин покрывается оксидной пленкой. Быстро разлагается водой и спиртами, выделяя водород, является сильным восстановителем.

При длительном нагревании в вакууме LiBH_4 начинает разлагаться уже при 250–275 °С. Быстрое разложение наблюдается при температуре выше 380 °С:



LiBH_4 представляет особый интерес в качестве источника водорода. При полном гидролизе 1 кг LiBH_4 выделяет при нормальных условиях 4100 л водорода [9.82–9.86].

Борогидрид бериллия $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ – бесцветное кристаллическое вещество, возгоняется при температуре 91,3 °С. Растворим в органических растворителях, в том числе и в неполярных. Обладает высокой реакционной способностью. Бурно реагирует с водой и другими восстановителями. В термическом отношении не очень стабилен, разлагается при нагревании до 125 °С [9.4, 9.26].

Борогидрид магния $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ – белое кристаллическое вещество, не имеющее определенной температуры плавления [9.4, 9.6, 9.11, 9.26].

При быстром нагревании в капиллярной трубке наблюдается плавление с одновременным разложением при 305 °С, но при медленном

Таблица 9.48. Физические и теплотехнические свойства комплексных гидридов [9.4, 9.9, 9.11, 9.26, 9.97, 9.100–9.102, 9.117, 9.118]

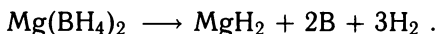
Показатель	LiBH ₄	Be(BH ₄) ₂	Mg(BH ₄) ₂	Al(BH ₄) ₃	LiAlH ₄	Mg(AlH ₄) ₂
М	21,782	38,698	53,998	71,510	37,952	86,339
Состав, % (мас.):						
Н	18,51	20,84	14,93	16,91	10,62	9,34
Li	31,86	–	–	–	18,28	–
Be	–	23,29	–	–	–	–
В	49,63	55,87	40,04	45,35	–	–
Al	–	–	–	37,73	71,09	62,50
Mg	–	–	45,02	–	–	28,15
$t_{пл}$, °С	283 с разл.	125 с разл.	305 ²⁾ с разл.	–64,5	150 (в вакууме)	–
$t_{кип}$, °С	–	91,3 ¹⁾	–	44,5	–	–
ρ , кг/м ³	681	604	1046	544	917	1046
$t_{разл}$, °С	283	125	305	–	150–170	163
$p_{н.п. 0\text{ }^{\circ}\text{C}}$, Па	$< 1,33 \cdot 10^{-4}$	66,65 1333 (28,1 °С)	–	15929,3	–	–
μ , 10 ^{–4} Па·с	–	–	–	1,93 (305,6 К)	–	–
σ , 10 ^{–3} Н/м	–	–	–	14,3 (305,1 К)	–	–

Продолжение табл. 9.48

Показатель	LiBH_4	$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	LiAlH_4	$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$
$\Delta H_{\text{ист. 298,15 К, кДж/кг}}$	–	–	–	402,3	–	–
$\Delta H_{\text{субл.}}, \text{кДж/кг}$	–	1603,5	–	419,5	–	–
$Q_{\text{гор.}}, \text{кДж/кг}$	55813	–	–	57781	39889	–
$\Delta H_{\text{f298,15}}^\circ, \text{кДж/кг}$	–8898,6	–2791,5	–2830,2	–4373,8 [9.26] –4221,5 [9.4]	–2822 [9.11] –3089 [9.26]	–2710,2
$C_{p298,15 \text{ К}}, \text{кДж/(кг·К)}$	3,75	–	–	2,72	2,01 [9.4] 2,28 [9.26]	1,58
$H_{298,15 \text{ К}}, \text{кДж/кг}$	579,3	–	–	599,2	–	–
$S_{298,15 \text{ К}}, \text{кДж/(кг·К)}$	3,44	–	–	4,05	2,07 [9.11] 2,59 [9.4]	–
$L_0, \frac{\text{кг возд.}}{\text{кг гор.}}$	12,665	14,257	10,217	11,573	8,885	6,390
$N, \frac{\text{моль } \text{O}_2}{\text{моль гор.}}$	2	4	4	6	2	4

¹⁾ возгоняется; ²⁾ при быстром нагревании.

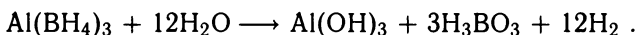
нагревании даже при 320 °С плавления не наблюдается, происходит частичное разложение, сопровождающееся потемнением. При давлении 0,1–1,0 МПа и температуре 313–323 °С наблюдается разложение $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ по уравнению:



Борогидрид алюминия $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ – бесцветная легколетучая жидкость, хорошо растворима в органических растворителях. Чрезвычайно реакционноспособное соединение, является сильным восстановителем. $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ медленно разлагается с выделением водорода уже при комнатной температуре. Для стабилизации его нагревают в закрытом сосуде в течение 4 дней при 40 °С. Обработанный таким образом борогидрид можно безопасно хранить при комнатной температуре в течение длительного времени.

При 150 °С и выше термическое разложение $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ идет с выделением водорода и образованием твердых продуктов [9.4, 9.6, 9.26, 9.87].

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ бурно разлагается водой с выделением водорода:



Алюмогидрид лития LiAlH_4 – нелетучее кристаллическое вещество белого цвета, в присутствии примесей – серый порошок. Во влажном воздухе покрывается пленкой гидроксида, в отсутствие влаги устойчив. При действии света становится сероватым вследствие разложения и образования металлического алюминия. При 120 °С начинает медленно разлагаться с выделением водорода:

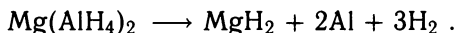


При быстром нагревании плавится при температуре около 150 °С, при этом происходит и быстрое разложение [9.4, 9.11, 9.26, 9.83, 9.88]. Изучено разложение LiAlH_4 при длительном хранении [9.89].

LiAlH_4 легко окисляется кислородом, энергично реагирует с водой, растворами кислот, щелочей, выделяя водород:



Алюмогидрид магния $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ – белое твердое вещество, пирофорен, разлагается при температуре выше 140 °С. Разложение протекает в 2 этапа: при 163 °С разложение сопровождается выделением 6,8% водорода:



Дальнейшее увеличение температуры приводит к образованию смеси из Al_3Mg_2 и Al .

$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ окисляется кислородом, разлагается водой, растворами кислот и щелочей с выделением водорода. По реакционной способности $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ сходен с LiAlH_4 [9.4, 9.11, 9.26, 9.90].

Таблица 9.49. Теплоемкость LiBH_4 (99,7%) [9.100]

T, K	15	25	50	75	100	125	150
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	0,029	0,086	0,42	0,89	1,37	1,78	2,14
T, K	175	200	225	250	275	298,15	300
$C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	2,44	2,71	2,97	3,19	3,47	3,75	3,77

Таблица 9.50. Энтальпия LiBH_4 (99,7%) [9.100]

T, K	15	25	50	75	100	125	150
$H, \text{кДж}/\text{кг}$	0,113	0,684	6,57	22,88	51,30	90,72	139,82
T, K	175	200	225	250	275	298,15	300
$H, \text{кДж}/\text{кг}$	197,14	261,48	332,47	409,54	492,61	579,31	583,11

Таблица 9.51. Энтропия LiBH_4 (99,7%) [9.100]

T, K	15	25	50	75	100	125	150
$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	0,017	0,043	0,19	0,45	0,78	1,12	1,48
T, K	175	200	225	250	275	298,15	300
$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	1,83	2,18	2,51	2,84	3,15	3,44	3,47

Таблица 9.52. Давление насыщенных паров $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ [9.4, 9.102]

T, K	237	273,15	290,05	301,25	342,15	364,45
$p_{\text{н.п.}}, \text{Па}$	6,66	144,66	559,86	1333,0	26633	101308

Давление насыщенных паров $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ при $273 \leq T \leq 365 \text{ K}$

$$\lg p_{\text{н.п.}} = 18,4366 - 6215,0509/T + 483256,9318/T^2, \quad (9.19)$$

где $p_{\text{н.п.}}$ – в Па. Погрешность 1–5%.

Таблица 9.53. Давление насыщенных паров $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ [9.9, 9.26, 9.102]

T, K	208,7	233,1	253,2	273,15	298,15	317,8
$p_{\text{н.п.}}, \text{Па}$	266,6	1652,9	5598,6	15929,4	48401,2	100000

Давление насыщенных паров $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ при $208 \leq T \leq 298 \text{ K}$:

$$\lg p_{\text{н.п.}} = 9,9537 - 1571/T, \quad (9.20)$$

где $p_{\text{н.п.}}$ – в Па. Погрешность 0,3%.

Таблица 9.54. Плотность $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ [9.101]

$T, \text{ K}$	209,2	223,0	235,9	245,6	259,7	266,5	274,5	287,4	305,6
$\rho, \text{ кг/м}^3$	622	611	600	592	581	576	569	558,8	544,5

Плотность $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ при $200 \leq T \leq 300 \text{ K}$:

$$\rho = 786,6 - 0,793 T, \quad (9.21)$$

где ρ – в кг/м^3 . Погрешность 0,5%.

Таблица 9.55. Динамическая вязкость $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ [9.101]

$T, \text{ K}$	209,3	217,3	228,9	239,6	250,3	261,7	280,5	287,4	305,6
$\mu, 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$	9,28	7,58	5,91	4,69	3,93	3,39	2,58	2,34	1,93

Динамическая вязкость $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ при $209 \leq T \leq 306 \text{ K}$:

$$\mu = 23 \cdot 10^{-7} \rho^{1/3} e^{1,291\rho/T}, \quad (9.22)$$

где μ – в $\text{Па}\cdot\text{с}$, ρ – в кг/м^3 . Погрешность 1–3%.

Таблица 9.56. Поверхностное натяжение $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ [9.101]

$T, \text{ K}$	209,6	216,2	227,4	238,3	248,9	260,3	286,8	305,1
$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	24,6	23,8	22,6	21,3	20,0	18,8	16,0	14,3

Поверхностное натяжение $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ при $209 \leq T \leq 305 \text{ K}$:

$$\sigma = (61,0 - 0,130 T) \cdot 10^{-5} \rho^{2/3}, \quad (9.23)$$

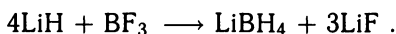
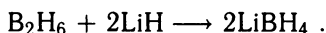
где σ – в Н/м , ρ – в кг/м^3 . Погрешность < 1%.

Таблица 9.57. Теплоемкость $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ [9.97]

$T, \text{ K}$	19,2	50,8	103,9	145,8	203,8
$C_{\text{р,ж}}, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	0,15	0,66	1,41	1,66	2,37
$T, \text{ K}$	210,3	219,2	242,1	271,4	298,15
$C_{\text{р,ж}}, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	2,43	2,45	2,48	2,60	2,72

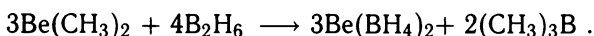
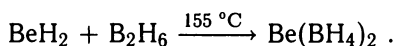
Получение и хранение. LiBH_4 получают обычно по обменной реакции между борогидридом натрия и хлоридом лития. Используют

также реакции гидрида лития с дибораном или фторидом бора в среде этилового эфира [9.4, 9.11, 9.91]:

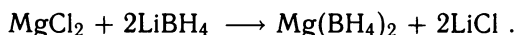
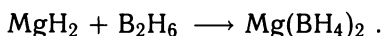


LiBH_4 следует хранить без доступа влаги. В хорошо закупоренном сосуде он стабилен длительное время. Для предохранения LiBH_4 от воздействия влаги предложено также выпускать его в виде гранул, покрытых тонким слоем никеля. С этой целью гранулы обрабатывают при 170 °С парами карбонила никеля, разбавленными аргоном.

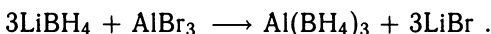
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ получают по обменной реакции между хлоридом бериллия и борогидридом натрия в изопропиламинe или по реакции гидрида бериллия или диметилбериллия с дибораном [9.4, 9.26, 9.92]:



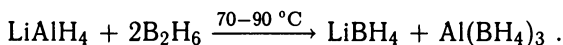
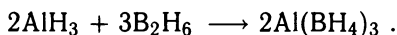
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ получают взаимодействием гидрида магния с дибораном в этиловом эфире при давлении 2,02–2,50 МПа и комнатной температуре либо из безводного хлорида магния и борогидрида лития в эфире [9.4]:



$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ получают по реакции между борогидридами щелочных металлов и галогенидами алюминия:

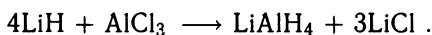


Кроме того, он может быть получен путем пропускания диборана над гидридом алюминия или алюмогидридом лития:



При хранении $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ в небольших емкостях может повышаться давление за счет выделения водорода. Но через некоторое время скорость разложения падает, т.к. образующийся стеклообразный продукт является стабилизатором [9.4].

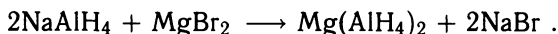
LiAlH_4 в промышленных масштабах получают взаимодействием гидрида лития с хлоридом алюминия в среде диэтилового эфира:



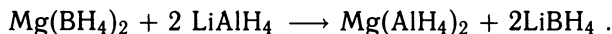
Описан [9.93] синтез LiAlH_4 путем вибромеханического бессольватного активирования твердофазных смесей (LiH-AlH_3) или (LiH-AlCl_3).

В продажу LiAlH_4 поступает мелкоизмельченным в виде микрокристаллического порошка или хрупких губчатых комков. Для хранения используются стеклянные сосуды, закрываемые резиновыми пробками с прокладками из пластика или алюминиевой фольги. Крышки заливаются парафином. Перед заполнением сосуда продуваются сухим азотом. Пришлифованные стеклянные пробки применять не рекомендуется из-за опасности воспламенения гидрида под действием статического электричества.

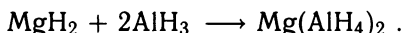
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ получают по обменной реакции между алюмогидридом натрия и хлоридом или бромидом магния в тетрагидрофуране, метиловом эфире или тетраметилэтилендиамине при 50–80 °C [9.4]:



Более чистый $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ может быть получен по обменной реакции между борогидридом магния и алюмогидридом лития в этиловом эфире:



Описан также метод получения $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ по реакции:



Перспективы применения. Комплексные гидриды используются в качестве горючих компонентов жидких и твердых ракетных топлив. Предложены составы ракетных топлив, содержащие LiBH_4 , LiAlH_4 [9.3, 9.16, 9.20, 9.26, 9.94–9.99, 9.103].

Пожаро- и взрывоопасные свойства. Все борогидриды горючи, самовоспламеняются на воздухе и могут образовывать взрывоопасные пыли. Опасность воспламенения пыли усугубляется выделением водорода под действием атмосферной влаги. Работы с борогидридами желательнее проводить в сухих камерах, в атмосфере инертного газа, особенно это относится к LiBH_4 , который воспламеняется во влажном воздухе, при попадании воды, а также при соприкосновении с некоторыми органическими материалами, содержащими целлюлозу (бумагой, тканью).

Борогидрид алюминия при действии сухого воздуха или кислорода не самовоспламеняется при комнатной температуре, но с повышением температуры реакция становится более бурной. Температура самовоспламенения $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ во влажном кислороде 20 °C, в сухом 110 °C.

Работа с алюмогидридами металлов также связана с опасностью. Они воспламеняются при увлажнении и в результате электрического разряда, возникающего при измельчении на воздухе в шаровых фарфоровых мельницах или при пересыпании с помощью стеклянных воро-

нок. При работе с большими количествами алюмогидридов возникает опасность порошкового взрыва. Измельчение, растворение и другие операции с алюмогидридами следует проводить в инертной атмосфере, для пересыпания использовать воронки из меди.

Загоревшиеся борогидриды и алюмогидриды следует тушить сухим песком, мелом, кошмой или задувать их азотом, CO_2 . При подаче порошкообразного состава на поверхность горящего LiAlH_4 наблюдается эффект “кипения” поверхностного слоя огнетушащего порошка, обусловленный выделением водорода, образующегося при разложении гидрида [9.107]. Применение воды, пенных, углекислотных и галогенуглеводородных огнетушителей недопустимо. При работе с большими количествами гидридов следует надевать костюмы из негорючего материала [9.4].

Токсические свойства. Борогидриды токсичны. При попадании на кожу и слизистые оболочки вызывают раздражение, LiBH_4 может вызвать ожоги и дерматиты. Опасной является пыль борогидридов, раздражающая дыхательные пути. Высокой биологической активностью характеризуется $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$. Определяющее значение в токсическом действии имеет ион бериллия, обладающий общетоксическим, аллергическим, канцерогенным и эмбриотоксическим действием. При вдыхании в легких развивается бериллиоз. ПДК (в пересчете на Be) в воздухе рабочей зоны $0,001 \text{ мг/м}^3$, в воде водоемчиков $0,0002 \text{ мг/л}$. Класс опасности 1.

Алюмогидриды также раздражают кожу и особенно слизистые оболочки. LiAlH_4 является токсичным соединением, вызывает разнообразные аллергические симптомы как все соединения лития.

Индивидуальные средства защиты: перчатки, очки, защитные маски, респираторы. С кожи гидриды следует смывать большим количеством воды [9.4].

Литература

К главе 1

- 1.1 Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф. и др. Энергоемкие горючие. – Казань: АБАК, 1997. 131с.
- 1.2 Дубовкин Н.Ф., Яновский Л.С., Харин А.А. Топлива для воздушно-реактивных двигателей. – М.: МАТИ, 2001. 443 с.
- 1.3 Абросимов В.Ф. и др. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей. ВНИПИнефть, Термодинамический центр В/О Нефтехимии. – М.: Химия, 1974. 241с.
- 1.4 Дубовкин Н.Ф., Маланичева В.Г., Массур Ю.П. и др. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив. Справочник. – М.: Химия, 1985. 240 с.
- 1.5 Обзор основных направлений научной деятельности ЦИАМ за 50 лет. – М.: ЦИАМ, 1980. 453 с.
- 1.6 Вклад ЦИАМ в авиационную химмотологию (1933–2003 г.г.). – М.: ЦИАМ, 2003. 36 с.
- 1.7 Соловьев А.Н., Благовистная В.И. Обобщенная зависимость поверхностного натяжения реактивных топлив от температуры // Химия и технология топлив и масел. 1977. № 3. С. 53–55.
- 1.8 Aviation Week. 2006. V. 165. № 5. P. 23.
- 1.9 Handbook of Aviation Fuel Properties. Third Edition. – Coordinating Research Council, Inc, 2004.
- 1.10 Kulkarni S.G., Kumar V.A., Kumar U.P. New Hydrocarbon Based Liquid Fuels for Ramjet Applications // Proc. of Institute of Armament Technology, Girinagar, India. 2006. 8 p.
- 1.11 Дубовкин Н.Ф., Репников А.А. Энергоемкие горючие // В кн. Научный вклад в создание авиационных двигателей (книга 2) / Под ред. В.А. Скибина и В.И. Солонина. – М.: Машиностроение, 2000. С. 588–591.
- 1.12 Каторгин Б.И., Семенов В.И., Стороженко И.Г., Челькис Ф.Ю. Боктан как перспективное горючее для ЖРД // Труды НПО “Энергомаш” имени академика В.П.Глушко. – М., 2005. Вып. 23. С. 4–14.
- 1.13 Азов В., Воронцов Д. Последний бой углеводородов? // Новости космонавтики. 2008. № 2. С. 44–46.

К главе 2

- 2.1 Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. и др. Энергоемкие горючие. – Казань: АБАК, 1997. 131 с.
- 2.2 Дубовкин Н.Ф., Яновский Л.С., Харин А.А. и др. Топлива для воздушно-реактивных двигателей. – М.: МАТИ, 2001. 443 с.

К главе 3

- 3.1 Дубовкин Н.Ф., Яновский Л.С., Харин А.А. и др. Топлива для воздушно-реактивных двигателей. – М.: МАТИ, 2001. 443 с.
- 3.2 Алексеев Ю. Авиационные синтетические топлива. – Зарубежное военное обозрение, 1980. 240 с.
- 3.3 Дубовкин Н.Ф. Суспензионные тиксотропные металлизированные горючие // В кн. Научный вклад в создание авиационных двигателей (книга 2) / Под ред. В.А. Скибина и В.И. Солонина. – М.: Машиностроение, 2000. 616 с.
- 3.4 Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. и др. Энергоемкие горючие. – Казань: АБАК, 1997. 131 с.
- 3.5 Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. и др. Инженерные основы авиационной химмотологии. – Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 2005. 714 с.
- 3.6 Научный вклад в создание авиационных двигателей. Книга 2 / Под ред. В.А. Скибина и В.И. Солонина. – М.: Машиностроение, 2000. 616 с.
- 3.7 Bruee N.W., Mongua H. Carbon-Slurry Fuel Combustion. AFWL-TR-80-2035. Air Research Mfg/Co/Arisona, 1980.

К главе 4

- 4.1 Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. и др. Энергоемкие горючие. – Казань: АБАК, 1997. 131 с.
- 4.2 Дубовкин Н.Ф., Яновский Л.С., Харин А.А. и др. Топлива для воздушно-реактивных двигателей. – М.: МАТИ, 2001. 443 с.

К главе 5

- 5.1 Дубовкин Н.Ф., Брещенко Е.М. Легкие моторные топлива и их компоненты. Справочник. – М.: Химия, 1999. 480 с.
- 5.2 Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. и др. Энергоемкие горючие. – Казань: АБАК, 1997. 131 с.
- 5.3 Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. Экология легких моторных топлив. – Казань: Каз. науч. центр РАН, 1997. 204 с.
- 5.4 Татевский В.М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. – М.: МГУ, 1953. 320 с.

- 5.5 Долин П.А. Справочник по технике безопасности. – М.: Энергия, 1973. 240 с.
- 5.6 Годжелло М.Г. и др. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости. Справочник. – М.: Минкомхоз, 1956. 111 с.
- 5.7 Zabetakes M.J. Minimum Spontaneous Ignition Temperatures of Combustibles in Air// Ind. Enging. Chem. 1954. V.46. № 10.
- 5.8 Bachman K.C. // I. Chem. Eng. Data. 1961. V.6. № 4. P. 631.
- 5.9 Jackson J.L. Spontaneous Ignition Temperatures of Commercial Fluid and Pure Hydrocarbons // Ind. Enging Chem. 1951. V.43. № 12.
- 5.10 Coward H.F., Jones Y. Limits of Flammability of Gases and Vapors. – Washington. 1952.
- 5.11 Дубовкин Н.Ф. Справочник по теплофизическим свойствам углеводородных топлив и их продуктов сгорания. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1962. 288 с.
- 5.12 Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения) / Под ред. проф. В.М. Татевского. – М.: ГНТИ нефтяной и горнотопливной лит., 1960. 412 с.
- 5.13 Справочник химика. Т.1. – М.: Госхимиздат, 1962. 1071 с.
- 5.14 Чертков Я.Б., Большаков Г.Ф., Гулин Е.И. Топлива для реактивных двигателей. – М.: Недра, 1964. 226 с.
- 5.15 Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. 720 с.
- 5.16 Jossi J.A., Stiel L.I., Thodes G. The Viscosity of Pure Substances in the Densed Gaseous and Liquid Phases. – AICR. J. 1962. V.8 P. 59–63.
- 5.17 Справочник по теплопроводности жидкостей и газов / Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Тоцкий Е.Е. – М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с.
- 5.18 Miller J.W., Yaws C.L. Correlation Constants for Liquids–Surface Tension // Chem. Eng. 1976.V.83. № 22. P. 127–129.
- 5.19 Абас-Заде А.К., Мамедов И.А., Аббасов К. и др. Теплофизические свойства жидкостей. – М.: Наука, 1970. 224 с.
- 5.20 Дубовкин Н.Ф., Яновский Л.С., Харин А.А. и др. Топлива для воздушно-реактивных двигателей. – М.: МАТИ, 2001. 443 с.
- 5.21 Дубовкин Н.Ф., Репников А.А. Энергоемкие горючие // В кн. Научный вклад в создание авиационных двигателей (книга 2) / Под ред. В.А.Скибина и В.И. Солонина. – М.: Машиностроение, 2000. С. 588–591.
- 5.22 Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Толстиков Г.А. Норборнадиены в синтезе полициклических напряженных углеводородов с участием металлокомплексных катализаторов //Успехи химии. 1987. № 1. С. 65–94.

- 5.23 *Burdette G.W., Lander H.R., McCoy J.R.* / J. Energy. 1978. V.2. № 5. P.289.
- 5.24 *Fray G.I., Saxton R.G.* Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives. – London: Cambridge University Press, 1978. 492 p.
- 5.25 *Schröder G.* Cyclooctatetraen. – Weinheim: Verlag Chemie, 1965. 88 p.
- 5.26 *Schrauzer G.N., Eichler S.* / Chem. Ber. 1962. V.92. P.550.

К главе 6

- 6.1 Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия. Т. 1–4, 1988.
- 6.2 *Сарнер С.* Химия ракетных топлив. – М.: Мир, 1969. 488 с.
- 6.3 *Жигац А.Ф., Стасиневич Д.С.* Химия гидридов. – Л.: Химия, 1969. 676 с.
- 6.4 *Херд Д.* Введение в химию гидридов. – М.: ИЛ, 1955. 238 с.
- 6.5 *Хайош А.* Комплексные гидриды в органической химии. – Л.: Химия, 1971. 624с .
- 6.6 *Михайлов Б.М.* Химия бороводородов. – М.: Наука, 1967. 483 с.
- 6.7 *Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. 528 с.
- 6.8 Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп / Под. ред. В.А. Филова. Справочник. – Л.: Химия, 1988. 512 с.
- 6.9 Патент США № 5714711.
- 6.10 Заявка Японии № 1177861.
- 6.11 Заявка Японии № 6500988.
- 6.12 Патент Японии № 3360177.
- 6.13 *Riebling R.W., Powell W.B.* / J. of Spacecraft and Rockets. 1971. V.8. № 1. P. 4–14.
- 6.14 *Маккей К.* Водородные соединения металлов. – М.: Мир, 1968. 242 с.
- 6.15 *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз, 1963. 708 с.
- 6.16 *Wirth H.E., Palmer E.D.* Vapor Pressure and Dielectric Constant of Diborane // J. Phys.Chem. 1956. V.60. № 7. P. 911–913.
- 6.17 *Smith S.H., Miller R.R.* Some Physical Properties of Diborane, Pentaborane and Aluminium Borohydride // J. Am. Chem. Soc. 1950. V.72. P. 1452–1458.
- 6.18 *Evans W.H., Prosen E.J., Wagman D.D.* Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids. – New York, 1959. P. 226–235.

- 6.19 *Wirth H.E., Palmer E.D.* Dielectric Constant and Vapor Pressure of Pentaborane // J. Phys. Chem. 1956. V.60. № 7. P. 914–916.
- 6.20 *Feller D., Dixon D.A.* Heat of Formation of Simple Boron Compounds // J. Phys. Chem. A. 1998. V.102. № 35. P. 7053–7059.
- 6.21 *Cheng M.-F., Ho H.-O., Lam C.-S.* Heat of Formation for the Boron Hydrides: a Gaussian-3 Study // Chem. Phys. Lett. 2002. V.356. № 1-2. P. 109–119.
- 6.22 *Furukawa G.T., Park R.P.* Heat Capacity, Heats of Fusion and Vaporization and Vapor Pressure of Decaborane ($B_{10}H_{14}$) // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1955. V.55. № 5. P. 255–260.
- 6.23 *Rifkin E., Kerr E., Johnston H.* Condensed Gas Calorimetry. IV. The Heat Capacity and Vapor Pressure of Saturated Liquid Diborane Above the Boiling Point // J. Am. Chem. Soc. 1953. V.75. № 4. P. 785–788.
- 6.24 *Kerr E., Hallet N., Johnston H.* Low Temperature Heat Capacity of Inorganic Solids. VI. The Heat Capacity of Decaborane, $B_{10}H_{14}$, from 14 to 305 K // J. Am. Chem. Soc. 1951. V.73. № 3. P. 1117–1119.
- 6.25 *Keller W., Johnston H. A.* Note on the Vibrational Frequencies and the Entropy of Decaborane // J. Chem. Phys. 1952. V.20. № 11. P. 1749–1751.
- 6.26 *Граймс Р.* Карбораны. – М.: Мир, 1974. 264с.
- 6.27 *Дубовкин Н.Ф., Яновский Л.С., Харин А.А.* Топлива для воздушно-реактивных двигателей. – М.: МАТИ, 2001. 443 с.
- 6.28 *Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М.* Энергоемкие горючие. – Казань: АБАК, 1997. 131 с.
- 6.29 Патент России № 0002288207.
- 6.30 *Miller G.A.* The Vapor Pressure of Solid Decaborane // J. Phys. Chem. 1963. V.67. P. 1363–1364.

К главе 7

- 7.1 *Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. и др.* Энергоемкие горючие. – Казань: АБАК, 1997. 131 с.
- 7.2 *Дубовкин Н.Ф., Яновский Л.С., Харин А.А. и др.* Топлива для воздушно-реактивных двигателей. – М.: МАТИ, 2001. 443 с.
- 7.3 Научный вклад в создание авиационных двигателей. Книга 2 / Под ред. В.А. Скибина и В.И. Солонины. – М.: Машиностроение, 2000. 616 с.
- 7.4 *Шифрин В.С., Самосатский Н.Н.* Полиэтилен. – Л.: Госхимиздат, 1962. 176 с.
- 7.5 Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия. Т.1-4. 1988.

- 7.6 Полиэтилен низкого давления / Под ред. Н.М. Егорова. – Л.: ГНТИХЛ, 1960. 94 с.
- 7.7 Клар Э. Полициклические углеводороды. Т. 1. – М.: ИЛ, 1971. Т.1. 455 с.
- 7.8 Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. Справочник / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1990. 732 с.

К главе 8

- 8.1 Гордон, Ли. Металлы как горючее в многокомпонентных ракетных топливах // Ракетная техника. 1962. № 4. С. 105–112.
- 8.2 Сарнер С. Химия ракетных топлив. – М.: Мир, 1969. 488 с.
- 8.3 Жидкие и твердые ракетные топлива. Сб. статей / Под ред. Ю.Х. Шаулова. – М.: ИЛ, 1959. 438 с.
- 8.4 Ракетные топлива / Под ред. Я. М. Паушкина. – М.: Мир, 1975. 188 с.
- 8.5 Волков Е.Б., Мазинг Г.Ю., Шишкин Ю.Н. Ракетные двигатели на комбинированном топливе. – М.: Машиностроение, 1973. 184 с.
- 8.6 Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Иванов В.Ф. Энергоемкие горючие. – Казань: АБАК, 1997. 131 с.
- 8.7 Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Справочник. – М.: Атомиздат, 1968. 484 с.
- 8.8 Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия. Т.1–4. 1988.
- 8.9 Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Киикоина. – М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- 8.10 Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/ Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979 (Т.2), 1981 (Т.3), 1982 (Т.4).
- 8.11 Свойства элементов. 4.1 Физические свойства. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. 600 с.
- 8.12 Свойства элементов. Справочник. Кн.1 / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Издательский дом “Руда и металлы”, 2003. Кн.1. 456 с.
- 8.13 Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974. 291 с.
- 8.14 Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник – М.: Металлургия, 1989. 384 с.
- 8.15 Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1982. 392 с.
- 8.16 Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А. и др. Исследование вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. 243 с.

- 8.17 Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, 1984. 320 с.
- 8.18 *Эмсли Дж.* Элементы. – М.: Мир, 1993. 256 с.
- 8.19 Справочник по редким металлам / Под ред. С.А Гемпела. – М.: Мир, 1965. 946 с.
- 8.20 *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз, 1963. 708 с.
- 8.21 *Остроушко Ю.И., Бучихин П.И. и др.* Литий, его химия и технология. – М.: Атомиздат, 1960. 199 с.
- 8.22 Литий. Сб. переводов / Под ред. О.С. Сергеевой. – М.: ИЛ, 1954. 104 с.
- 8.23 *Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е.* Теплофизические свойства щелочных металлов – М.: Изд. Стандартов, 1970. 487 с.
- 8.24 *Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н.* Литий. – М.: Атомиздат, 1999. 263 с.
- 8.25 *Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е.* Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. – М.: Энергоатомиздат, 1999. 528 с.
- 8.26 *Быстров П.И., Каган Д.Н.* Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. – М.: Наука, 1988. 263 с.
- 8.27 Теплофизические свойства щелочных металлов. / Под ред. В.А. Кириллина. – М.: Изд. Стандартов. 1970. 487 с.
- 8.28 *Chi T.C.* Electrical Resistivity of Alkali Elements // J. Phys. Chem. Ref. Date. 1979. V8. P. 339–438.
- 8.29 Патент США № 5180452.
- 8.30 Патент США № 5714711.
- 8.31 *Арбит, Клапп, Нагаи.* Исследование характеристик трехкомпонентного топлива литий-фтор-водород // Вопросы ракетной техники. 1971. № 8. С. 39–53.
- 8.32 ГОСТ 8774-75. Литий. Технические условия.
- 8.33 Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп. Справочник / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1988. 518 с.
- 8.34 *Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. 528 с.
- 8.35 *Горман Ф., Уайт Х.* Исследование характеристик бериллийсодержащих твердых топлив // Вопросы ракетной техники. 1971. № 1. С. 41–62.
- 8.36 Бериллий / Под ред. Д. Уайта, Д. Берка. – М.: ИЛ, 1960. 616 с.

- 8.37 Бериллий: токсикология, гигиена, профилактика, диагностика и лечение бериллиевых поражений. Справочник / Под ред. А.И. Бурназяна. – М.: Энергоатомиздат, 1985. 157 с.
- 8.38 *Дарвин Дж., Баддери Дж.* Бериллий. – М.: ИЛ, 1962. 324 с.
- 8.39 *Коган Б.И., Капустинская К.А., Топунова Г.А.* Бериллий. – М.: Наука, 1975. 371 с.
- 8.40 *Милов И.В., Климов Ю.Ф.* О вязкости жидкого бериллия // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. Т.43. № 4. С. 82–83.
- 8.41 Патент США № 5339624.
- 8.42 *Ho C.Y., Powell R.W.* Thermal Conductivity of the Elements: a Comprehensive Review // Phys. Chem. Rev. Data. 1974. V. 3. №1.
- 8.43 Бор, его соединения и сплавы / Под ред. Г.В. Самсонова. – Киев.: АН УССР, 1960, 590 с.
- 8.44 *Natan B., Gany A.* Effects of Bypass Air on the Combustion of Boron Particles in a Solid Fuel Ramjet // AIAA Pap. 1988. № 2886. С. 1–4.
- 8.45 *Pein R., Vinnemeier F.* The Influence of Swirl and Fuel Composition of Boron-Containing Fuels on Combustion in a Solid Fueled Ramjet Combustion Chamber // AIAA Pap. 1989. № 2885. С. 1–9.
- 8.46 Патент США № 5591936.
- 8.47 Заявка Японии № 59-246885.
- 8.48 Патент США № 4141768.
- 8.49 Патент США № 5143566.
- 8.50 Заявка Японии № 3036215.
- 8.51 Патент США № 5074938.
- 8.52 Патент США № 6652682.
- 8.53 Заявка Японии № 1177860.
- 8.54 Патент США № 5498303.
- 8.55 Патент Германии № 2820783.
- 8.56 Патент Германии № 2820969.
- 8.57 Патент Японии № 3360177.
- 8.58 Патент ЕР № 1496035.
- 8.59 Патент Японии № 6060078.
- 8.60 Патент ЕР № 0487473.
- 8.61 *Mitani T, Izumikawa M.* Combustion Efficiencies of Aluminum and Boron in Solid Propellant // J. Spacecraft and Rockets. 1991. V.28. № 1. P. 79–84.
- 8.62 *Матханов Э.И.* О токсичности и фиброгенных свойствах пыли аморфного и кристаллического бора // Гигиена труда и профзаболеваний. 1974. № 6. С. 40–45.

- 8.63 *Udy M.* Reactor Handbook. V.3. Sect. I. USA AECD – 3647. 1955. March. P. 505.
- 8.64 *Zeise H.* Thermodynamic. Tabellen. – Leipzig. 1954. В 111/1.311S.
- 8.65 *Самарин Г.* К выбору компонентов ракетного топлива // Двигатель. 2001. № 6. С. 24–25.
- 8.66 *Golikova O.A., Zeitsev V.K.* Thermal Conductivity of Boron and of its Crystal Structure Analogues // Phys. Stat. Sol. (A). 1974. V. 21. № 2. P. 405–412.
- 8.67 *Голикова О.А., Саматов С.* Бор и его полупроводниковые соединения. – Ташкент: Фан. 1982. 38 с.
- 8.68 *Greiner E.S., Gutowski J.A.* Electrical Resistivity of Boron // J. Appl. Phys. 1957. V.28. № 11. P. 1364–1365.
- 8.69 ТУ1–92–154–90. Бор аморфный.
- 8.70 *Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П.* Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. – М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с.
- 8.71 *Алюминий: свойства и физическое металловедение. Справочник / Под ред. Дж. Е. Хэтча.* – М.: Металлургия, 1989. 422 с.
- 8.72 *Миснар А.* Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их компонентов. – М.: Мир, 1968. 464 с.
- 8.73 *Чиркин В.С.* Теплопроводность промышленных материалов. – М.: Машгиз, 1962. 172 с.
- 8.74 *Mitsuno M., Kuwahare T., Kosaka K.* Combustion of Metallized Propellants for Ducted Rockets // AIAA Pap. 1987. № 1724.
- 8.75 *Ягодников Д.А., Гусаченко Е. И.* Экспериментальное исследование дисперсности конденсированных продуктов сгорания аэрозвеси частиц алюминия // Физика горения и взрыва. 2004. Т.40. № 2. С. 33.
- 8.76 *Lang C.* Aluminium. 1974. V.50. № 11. P. 731.
- 8.77 *Lang C.* Zeitschrift fur Metallkunde. 1977. V.68. № 2. P. 113.
- 8.78 ГОСТ 11069 – 2001. Алюминий первичный. Марки.
- 8.79 Патент США № 4619722.
- 8.80 Патент США № 6066214.
- 8.81 Патент США № 5047097.
- 8.82 Патент России № 2211355.
- 8.83 *Симс, Крамп, Ли.* Исследование твердых топлив для РПД // Вопросы ракетной техники. 1967. № 3. С.42.
- 8.84 *Habu H. Nozoe K., Yamaya T.* The Combustion of Mg/Al – Ammonium Perchlorate Based Propellants // J. Jap. Explos. Soc. 1999. V.60. № 2. P. 83–90.
- 8.85 *Мержанов А.Г., Григорьев Ю.М.* Воспламенение алюминия / Препринт. – Черноголовка, 1977. 23 с.

- 8.86 Городецкая Е.Н. О действии пыли металлического алюминия на легкие. – М.: АМН СССР, 1951. № 17.
- 8.87 Правила безопасности при производстве порошков и пудр алюминия, магнезия и сплавов на их основе. – М.: Металлургия, 1972. 315 с.
- 8.88 Патент США № 6783656.
- 8.89 Кубашевский О., Эванс Е. Термохимия в металлургии. – М.: ИЛ, 1954. 422 с.
- 8.90 Schmidt U.Z. *Naturforsch.* 1970. Bd. 25A. № 819. S. 1258–1264.
- 8.91 ГОСТ 11070-74. Чушки первичного алюминия. Технические условия.
- 8.92 Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. 375 с.
- 8.93 Неронов В.А. Бориды алюминия. – Новосибирск: Наука, 1966. 70 с.
- 8.94 Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, 1991. 368 с.
- 8.95 Кислый П.С., Неронов В.А., Прихна Т.А. Бориды алюминия. – Киев: Наукова Думка, 1990. 190 с.
- 8.96 Чужко Р.К., Неронов В.А. Особенности синтеза и свойства боридов алюминия // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 8. С.1043–1047.
- 8.97 Харламов А.И., Кириллова Н.В., Лойченко С.В. Свойства боридов и борокарбидов алюминия // Ж. прикладной химии. 1998. Т.71. № 5. С. 717–724.
- 8.98 Неронов В.А. Обзор данных по диаграмме состояния системы Al-B // Порошковая металлургия. 1989. № 10. С. 58–62.
- 8.99 Корсукова М.М., Попов В.Б., Гурин В.Н. Получение монокристаллов додекаборида алюминия – перспективного высокотвердого материала // Сверхтвердые материалы. 1980. № 6. С. 7–9.
- 8.100 Фоменко В.В., Харламов А.И., Дуда Т.И. Способ получения борида алюминия AlB_{29-31} // А.С. СССР. № 1816737.
- 8.101 Mota J.M., Martinez M.A., Velasco F. Preparation of Aluminiumboride by Powder Technology // *Ceram. Int.* 2004. V.30. № 2. P. 301–306.
- 8.102 Mota J.M., Abenojar J., Martinez M.A. Borides and Vitreous Compounds Sintered as High-Energy Fuels // *J. Solid State Chem.* 2004. V.177. № 2. P. 619–627.
- 8.103 Неронов В.А., Перминов В.П. Безопасность и вопросы экологии при получении боридов алюминия // Вест. Сиб. гос. геод. акад. 2002. № 7. С. 218–224.
- 8.104 Заявка Германии № 053704305.
- 8.105 Заявка Японии № 63269537.

- 8.106 *Giardini A.A., Kohni J.A., Toman L.* Vector Hardness Properties of Boron and Aluminium Borides // *Poron Synthesis, Structure and Properties.* – New York: Plenum Press, 1960. P. 75–82.
- 8.107 *Kohn J.A., Katz G.* A New Phase and a Critique on the Aluminium Borides // *Z. Kristallographie.* 1961. B.116. S. 134–142.
- 8.108 *Higashi I.H., Iwasaki T.* Ho. Single-Crystal X-Ray Diffraction Study of AlB_{31} of the Rhombohedral Boron Structure // *J. Solid State Chem.* 1989. V.82. № 1. P. 230–238.
- 8.109 *Burkhard U., Gurin V., Haarmann F.* On the Electronic and Structural Properties of Aluminium Diboride // *J. Solid State Chem.* 2004. V.177. № 2. P. 389–394.
- 8.110 *Higashi I., Iwasaki H., Ito T.* Boron, Borides and Related Compounds // *J. Solid State Chem.* 1997. V.133. № 1. P. 543–574.
- 8.111 Техника высоких температур / Под ред. И.Э. Кэмбелла. – М.: ИЛ, 1959. 596 с.
- 8.112 *Голикова О.А., Зайцев В.К.* Термоэлектрические свойства полупроводниковых материалов с нестандартным механизмом проводимости // *Физика и техника полупроводников.* 1972. Т.6. № 9. С. 1724–1728.
- 8.113 *Харламов А.И., Мурзин Л.М., Лойченко С.В.* Исследование электропроводности и коэффициента термо-ЭДС горячепрессованных образцов боридов и борокарбидов алюминия // *Бориды. Сб. научных тр.* – Киев: ИПМ АН УССР. 1990. С. 107–112.
- 8.114 *Голикова О.А.* Икосаэдрические бориды и аморфный бор // *Физика и техника полупроводников.* 1992. Т.26. № 9. С.1604–1611.
- 8.115 *Эйдензон М.А.* Магний. – М.: Металлургия, 1969. 352 с.
- 8.116 *McGonigal P.J.* The Liquid Temperature Range, Density and Critical Constants of Magnesium. // *J. Phys. Chem.* 1962. V.66. № 4. P.737–740.
- 8.117 Советский энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1985. 1600 с.
- 8.118 ГОСТ 804-93. Магний первичный в чушках. Технические условия.
- 8.119 Патент США № 4729317.
- 8.120 *Тоцкий Е.Е., Тонконогов В.Б.* Давление насыщенного пара жидкого магния и термодинамические функции конденсированной фазы // *Теплофизика высоких температур.* 1985. Т.23. № 4. С.687–691.
- 8.121 *Stull D.R., McDonald R.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. V.55. P.5293.
- 8.122 *Рейнор Г.В.* Металловедение магния и его сплавов. – М.: Металлургия, 1964. 487 с.

- 8.123 Герасимов Х.И. и др. Химическая термодинамика в цветной металлургии. – М.: Металлургия, Т.IV. 1966. 247 с.
- 8.124 Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Салихов Т.П. Теплоемкость магния в твердой и жидкой фазах до 1600 К // Теплофизика высоких температур. 1984. Т.22. № 3. С.619–621.
- 8.125 Бугаенко Л.Т., Рябых С.М. Средняя электронная плотность атомных валентных электронов и физико-химические свойства. II. Свойства металлов в жидком состоянии // Вестн. МГУ. Сер. 2. 1999. Т.40. № 4. С.277–283.
- 8.126 Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А. и др. Теплофизические свойства щелочноземельных металлов в жидкой фазе (плотность, поверхностное натяжение, вязкость). Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. – М.: ИВТАН, 1983. № 2(40). 80 с.
- 8.127 Chi T.C. Electrical Resistivity of Alkaline Earth Elements // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. V.8. № 2. P.439–497.
- 8.128 Лакшин М.З., Макаров Г.С. Актуальные проблемы производства и переработки магния // Цветная металлургия. 2005. № 5. С.46–54.
- 8.129 Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1967. Т.1-5.
- 8.130 Миллер. Г.Л. Цирконий. – М.: ИЛ, 1959. 392 с.
- 8.131 Металлургия циркония / Под ред. Г.А. Меерсона, Ю.В. Гагаринского. – М.: ИЛ, 1959. 420 с.
- 8.132 Блюменталь У.Б. Химия циркония. – М.: ИЛ, 1963. 341 с.
- 8.133 Цирконий. Сб. переводов / Под ред. Е.А. Беляевой и А.Ш. Роста. – М.: ИЛ, 1954. 4.1. 172 с.
- 8.134 Патент Японии № 3005652.
- 8.135 Патент США № 6066213.
- 8.136 Патент США № 6258188.
- 8.137 Патент России 0002240994.
- 8.138 Металлургия гафния / Под ред. Д.Е. Томаса, Е.Т. Хейса. – М.: Металлургия, 1967. 308 с.
- 8.139 Гафний / Под ред. Л.Н. Комиссаровой. – М.: ИЛ, 1955. 364 с.
- 8.140 Шека И.А., Каклышева К.Ф. Химия гафния. – Киев: Наукова думка, 1973. 455 с.
- 8.141 Келли К.К., Кинт Е.Дж. Металлургия гафния. – М.: Металлургия, 1967. 280 с.
- 8.142 Заявка ЕР № 1348683.
- 8.143 ГОСТ 22517-77. Гафний йодидный. Технические условия.
- 8.144 Металлургия циркония и гафния / Под ред. Л.Г. Нехамкина. – М.: Металлургия, 1979. 208 с.

- 8.145 Арутюнова А.В., Банчила С.Н., Филиппов Л.П. Тепловые, электрические и излучательные свойства гафния в области высоких температур // Теплофизика высоких температур. 1972. Т 10. С.425–428.
- 8.146 Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Мороса. – М.: Мир, 1991. 525 с.
- 8.147 Торий / Под ред. Г.А. Меерсона. – М.: Госатомиздат, 1962. 301 с.
- 8.148 Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Теплофизические свойства металлов и сплавов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1986. 599 с.
- 8.149 Чижевская С.В., Чекмарев А.М. Особенности химии и аналитического определения редких элементов (Zr, Hf, Nb, Tn, Th) – М.: РХТУ, 1999. 79 с.
- 8.150 Ackerman R.J., Rauh E.G. J. Chem. Thermodyn. 1972. V.4. P.521–532.
- 8.151 Fertig W.A., Moodenbaugh A.R., Mapl M.B. Phys. Lett. 1972. V.38A. P.517–518.
- 8.152 Теория и расчет воздушно-реактивных двигателей / Под ред. С.М. Шляхтенко. – М.: Машиностроение, 1987. 568 с.
- 8.153 Кожевников И.Г., Новицкий Л.А. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. – М.: Машиностроение, 1982. 328 с.
- 8.154 Аронскинд С.Ш. Графит. Его свойства и метод анализа. – Свердловск, 1964. 8 с.
- 8.155 Борзунов В.М. Графит. – М.: Недра, 1976. 48 с.
- 8.156 Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. – М.: Химия, 1970. 318 с.
- 8.157 Черныш Ч.Г., Карпов И.И. Физико-химические свойства графита и его соединений. – Киев: Наукова Думка, 1990. 200 с.
- 8.158 Зейгарник В.Н., Пелецкий В.Э. Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности графитированных металлов // В сб. Теплофизические свойства твердых веществ. – М.: Наука, 1971. С.72–75.
- 8.159 Knibbs R.H., Mason I.B. Thermal Expansion of Pyrolytic Graphite and its Variation Due to Non-Alignment of the Crystallites // Nature. 1964. V.203. № 4940. P.58–60.
- 8.160 Бергельсон Б.Р., Зориков Г.А. Энергия Вигнера и безопасные условия эксплуатации реакторного графита // Инж.-физ. ж. 1964. Т.7. № 7. С.57–62.
- 8.161 Материалы для ядерных реакторов / Под ред. Ю.Н. Сокурского. – М.: Госатомиздат, 1963. 386 с.
- 8.162 Hooker C.N. Thermal Conductance of Graphite in Relation to its Defect Structure // Proc. Roy. Soc. 1963. Ser. A. № 1364. P.83–95.

- 8.163 *Leider H.R., Kricorian O.G., Jang D.A.* Thermodynamic Properties of Carbon up to Critical Point // Carbon. 1973. V.11. P.555–563.
- 8.164 *Komatsu K., Nagamiwa T.* Theory of the Specific Heat of Graphite // J. of Phys. Soc. of Japan. 1983. V.6. № 6. P.438–443.
- 8.165 *Gustafson P.* An Evaluation of the Thermodynamic Properties and the P, T – Phase Diagram of Carbon // Carbon. 1986. V.24. № 2. P.169–176.
- 8.166 *Morgan W.C.* Thermal Dilatation Coefficient of Carbon Crystal // Carbon. 1972. V.10. № 1. P.73–79.
- 8.167 *Marchand D.* Surface Structure and Electrical Conductivity of Natural and Artificial Graphites // Carbon. 1984. V.22. № 6. P.497–506.
- 8.168 ГОСТ 17022-81. Графит. Технические условия.
- 8.169 ГОСТ 7885-86. Технический углерод.
- 8.170 ГОСТ 18307-78. Сажа белая. Технические условия.
- 8.171 Патент США № 4590860.
- 8.172 Сгорание суспензионного углеродсодержащего топлива в турбовентиляторных двигателях со сложным циклом. Испытания и оценка характеристик // Отчет для ДАРПА. США. 1980. № 18 (235). 821510 М. 8.173.
- 8.173 Патент Японии № 3090820.
- 8.174 Патент США № 5438824.
- 8.175 Заявка Германии № 19917672.
- 8.176 Заявка ВО № 9511207.
- 8.177 Патент России № 0002271348.
- 8.178 Патент России № 0002272803.
- 8.179 Патент США № 6843868.
- 8.180 *Bollina C.F., Friedland A.J.* / Nucl. Structural Engng. 1965. V.1. № 1. P.7.
- 8.181 *Klein C.A., Holland M.G.* Thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite at Low Temperatures // Phys. Rev. 1964. V.136. № 2A. P.575–590.
- 8.182 *Войтеховский Ю.Л.* Минералогия техногенеза // Сб. докл. 3 семинара. – Миасс: Изд. ИМин. УО РАН. 2002. С.165–180.
- 8.183 *Kolodney E., Tsipinyuk B.J.* The Thermal Stability and Fragmentation of C₆₀ Molecule up to 2000 K on the Milliseconds Time Scale // Chem. Phys. 1994. V.100. № 11. P.8542–8545.
- 8.184 *Zhang B.L.* Z. Phys. D. 1993. V.26. P.285.
- 8.185 *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* Фуллерены в растворах // Успехи физ. наук. 1998. Т.168 № 11. С.1195–1220.

- 8.186 *Дикий В.В., Кабо Г.Я.* Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} // *Успехи химии.* 2000. Т.69. № 2. С.107–117.
- 8.187 *Sommer T., Kruse N.* Thermal Stability of Fullerenes: A Shock Tube Study on the Pyrolysis of C_{60} and C_{70} // *J. Phys. B.* 1996. V.29. P. 4955.
- 8.188 *Frum C.I., Engleman R.* / *Chem. Phys. Lett.* 1991. V.176. P.504.
- 8.189 *Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П.* Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура // *Успехи химии.* 1997. Т.66. № 4. С.353–375.
- 8.190 *Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Моравский А.П.* Синтез и свойства кристаллических гидридов фуллеренов // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1998. № 10. С.2093–2096.
- 8.191 *Керл Р.Ф., Смолли Р.Э.* Фуллерены // *В мире науки.* 1991. № 12. С.14–24.
- 8.192 *Соколов В.И., Станкевич И.В.* Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // *Успехи химии.* 1993. Т.62. № 5. С.455–472.
- 8.193 *Багрий Е.И., Караулова Е.Н.* Новое в химии фуллеренов (обзор) // *Нефтехимия.* 2001. Т.41. № 5. С.323–342.
- 8.194 *Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliapan I.* // *J. Org. Chem.* 1992. V. 57. P.6077.
- 8.195 *Конарев Д.В., Любовская Р.Н.* Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов // *Успехи химии.* 1999. Т.68. № 1. С.23.
- 8.196 *Соколов В.И.* Проблема фуллеренов: химический аспект // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1993. № 1. С.10–19.
- 8.197 *Meijer G., Bethne D.S.* *J. Chem. Phys.* 1990, V.93. P.7800.
- 8.198 *Kratschmer W.* *Nature.* 1990. V.347. P.354.
- 8.199 *Hauff R.E.* *J. Phys. Chem.* 1990. V.947. P.8634.
- 8.200 *J. Miliken, T.M. Keller.* *Chem. Mater.* 1991. V.3. P.386.
- 8.201 *Зарубинский Г.М., Битский А.Э., Андрианова А.С.* Основные направления исследований в области получения, изучения свойств и практического использования фуллеренов // *Ж. прикл. химии.* 1999. Т.72. № 5. С.870–875.
- 8.202 *Pang L.S.K., Vassalo A.M., Wilson M.A.* Fullerenes from Coal: a Self-consistent Preparation and Purification Process // *Energy and Fuels.* 1992. V.6. № 2. P.176–179.
- 8.203 *Wokisaka A., Gaument J.J., Shimizu Y.* Carbon Cluster Vaporized Directory from Graphite through Laser Vaporization // *Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993. № 4. P.347–348.
- 8.204 *Matsumoto O., Oonuma H., Uyama H.* Vaporization of Graphite in Plasma Arc and Identification of Fullerene (C_{60}) in the Deposit // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V.139. № 1. P.1.8–1.9.

- 8.205 *Yoshie K., Kasuya S., Eguchi K.* Novel Method for C₆₀ Fullerene Synthesis: a Thermal Plasma at Atmospheric Pressure // *Appl. Phys. Letters*. 1992. V. 61. № 23. P.2782–2783.
- 8.206 *Howard J.B., Lafleur A.L.* Fullerenes Synthesis in Combustion // *Carbon*. 1992. V.30. № 8. P.1183–1201.
- 8.207 *Scott L.T.* The Methods for Fullerenes Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. B. 43. № 38. S.4994–5007.
- 8.208 *Mekalova N.V., Kuzeev I.R.* Fullerenes Synthesis C₆₀ from Heavy Remainders of Purified Oils // 16 Mendeleyev Congress on General and Applied Chemistry. – Moscow, 1998. V.2. P.359.
- 8.209 Combustion Process Set to Cut Cost of Fullerenes // *Eur. Chem. News*. 2003. V.79. № 2076. P.29.
- 8.210 Заявка России №2001133222/15.
- 8.211 Заявка России №200212390/15.
- 8.212 *Richter H., Emberson S.C., Fonseca A.* Fabrication Methods of Fullerenes // *Rev. Inst. Fr. Petrol.* 1994. V.49. № 4. P.413–419.
- 8.213 *Богданов А.А., Дайнингер Д.* Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // *Ж. техн. физики*. 2000. Т.70. № 5. С.1–7.
- 8.214 *Золотухин И.В., Густов А.В.* Анализ методов получения фуллеренов // *Перспективные материалы*. 2002. № 2. С.5–12.
- 8.215 Патент России № 2203852.
- 8.216 Патент США № 5341639.
- 8.217 *Бражкин В.В., Ляпин А.Г.* Превращения фуллерита C₆₀ при высоких давлениях и температурах // *Успехи физ. наук*. 1996. Т.166. № 8. С.893–897.
- 8.218 *Аксенова Н.А., Исакина А.П., Прохвятилов А.И.* Анализ термодинамических свойств фуллерита C₆₀ // *Физика низких температур*. 1999. Т.25. № 8-9. С.964–975.
- 8.219 *Piacente V., Gigli G.* Vapor Pressure of C₆₀ Buckminsterfullerene // *J. Phys. Chem.* 1995. V.99. № 38. P.14052–14057.
- 8.220 *Korobov M.V., Sidorov L.N.* Thermodynamic Properties of Fullerenes // *J. Chem. Thermodyn.* 1994. V.26. № 1. С.61–73.
- 8.221 *Коробов М.В., Скокан Е.В., Борисова Д.Ю.* Сублимация фуллеренов // *Ж. физ. химии*. 1996. Т.70. № 6. С.999–1002.
- 8.222 *Ефимов В.Б., Межов-Деглин Л.П., Николаев Р.К.* Теплопроводность кристалла фуллерита C₆₀ sc-фазы // *Письма в ЖЭТФ*. 1997. Т.65. № 7-8. С.651–656.
- 8.223 *Zubov V.I., Sanchez-Ortiz J.F.* Theoretical Study of the Saturated Vapor Pressure and Enthalpy of Sublimation of C₆₀ Fullerene // *Phys. Rev. B*. 1997. Т.55. № 11. P.6747–49

- 8.224 *Lubov V.I., Tretiakov N.P., Sanchez J.F., Caparica A.A.* Thermodynamic Properties of the C_{60} Fullerene at High Temperatures: Calculations taking into Account the Intramolecular Degrees of Freedom and Strong Unharmonicity of the Lattice Vibrations // *Phys. Rev. B.* 1996. V.53. № 18. P.12080–12086.
- 8.225 *Lubov V., Lubov I., Robela J.N.* Theoretical Study of Thermodynamic Properties of a Family of Fullerenes from C_{36} to C_{96} in the Equilibrium with their Vapors // *J.Phys. Chem. B.* 2003. V.107 № 38. P.10458–10463.
- 8.226 Ignition and Combustion of Carbon Particles. AIAA Pap. 1995. №2993.
- 8.227 *Pankajavalli R., Malika C.* Vapour Pressure of C_{60} by a Transpirations Method Using a Horizontal Thermobalance // *Thermochim. Acta.* 1998. V.316. № 1. P.101–108
- 8.228 *Mathews C.K.* Vaporisation Studies on Buckminster Fullerene // *J. Phys. Chem.* 1992. V.96. № 9. P.3566–3568.
- 8.229 *Diky V.V., Zhyra L.S., Kabo G.J.* High-Temperature Heat Capacity of C_{60} Fullerene // *Fullerene Sci. and Technol.* 2001. V.9. № 4. P.543–551.
- 8.230 *Gugenberger F., Held R., Maingast C.* / *Phys. Rev. Lett.* 1992. V.69. P.3774.
- 8.231 *David W.I.F., Ibberson R.M.* / *Europhys. Lett.* 1992. V.18. P.219.
- 8.232 *Rojas-Aguilar Aaron.* An Isoperibol Micro-Bomb Combustion Calorimeter for Measurement of the Enthalpy of Combustion. Application to the Study of Fullerene C_{60} // *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V.34. № 10. P.1729–1743.
- 8.233 *Макарова Т.Л.* Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // *Физ. и техн. полупроводников.* 2001. Т.35. № 12. С.257–293.
- 8.234 *Steele W.V., Chirico R.D.* Standard Enthalpy of Formation of Buckminsterfullerenell // *J. Phys. Chem.* 1992. V.96. № 12. P.4731–4733.
- 8.235 *Withers J. C., Loutfy R. O.* Fullerene Commercial Vision // *Fullerene Sci. and Technol.* 1997. V.5. № 1. P.1–31.
- 8.236 *Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А.* Термодинамика фуллерена C_{60} в области 0–340 К // *Изв. РАН. Сер. Хим.* 1996. № 9. С.2229–2233.
- 8.237 *Tise J. S., Klug D. D., Wilkinson D. A.* / *Chem. Phys. Lett.* 1991. V.183. P.387.
- 8.238 *Mochida I., Egaschira M.* / *Carbon.* 1997. V.35. P.1707.
- 8.239 *Hennrich Frank H., Eisler Hansjürgen.* Fullerenes: Aspects, Prospects, Limits and Speculations // *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.* 1997. V.101. № 1. P.1605–1612.

- 8.240 *Tahigaki K.* Electric Conductivity and Superconductivity of Carbon Cluster Molecules of Fullerene (C_{60}) // *Organometal News*. 1992. № 1. P.22–25.
- 8.241 *Ar Xuwu, He Jun, Bi Zheng.* Standard Molar Enthalpies of Combustion and Formation of C_{60} // *J. Chem. Thermodyn.* 1996. V.28. № 10. P.1115–1119.
- 8.242 *Kolesov V.P., Pimenovas S.M., Pavlovich V.K.* Enthalpies of Combustion and Formation of Fullerene C_{60} // *J. Chem. Thermodyn.* 1996. V.28. № 10. P.1121–1125.
- 8.243 *Yan F., Wang Y.N.A.C.* Conductance Study of Polycrystal C_{60} // *Phys. Lett. A*. 1995. V.201. № 5-6. P.443–446.
- 8.244 *Nischizawa M., Matsue T., Uchida I.* Electrochemical in Sity Conductivity Measurements of C-60 Thin-Films // *Electroanal. Chem.* 1993. V.353. № 1-2. P.329–334.
- 8.245 *Зубов В.И., Зубов И.В.* О термодинамических свойствах высших и младших фуллеренов // *Физика тв. тела*. 2002. Т.44. № 7. С.1155–1157.
- 8.246 *Лебедев Б.В., Маркин А.В.* Термодинамические свойства полифуллеритов C_{60} // *Физика тв. тела*. 2002. Т.44. № 3. С.419–421.
- 8.247 *Birkett P.R.* Fullerenes // *Annu. Repts. Progr. Chem. A*. 2000. V.96. P.467–490.
- 8.248 *Маркин А.В., Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н.* Термодинамика углеродных наноструктур фуллерена C_{60} , полимерных фаз C_{60} , гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ // *International Conference of Hydrogen Materials. Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials.* – Kiev. IHSE, 2003. С.644–645.
- 8.249 *Sheng Dai, Mac Toth.* Ultraviolet-Visible Absorption Spectrum of C_{60} Vapor and Determination of the C_{60} Vaporization Enthalpy // *J. Chem. Phys.* 1994. V.101. № 5. P.4470–4471.
- 8.250 *Cioslowski Jerzy, Rao Niny. J.* / *Amer. Chem. Soc.* 2000. V.122. № 34. P.8265–8270.
- 8.251 *Sai. Baba M., Lakshmi Narasimhan T.S.* // *Studies on the Thermodynamics of the C_{60} – C_{70} Binary Sistem* // *J. Phys. Chem.* 1994. V.94. № 4. P.1333–1340.
- 8.252 *Караулова Е.Н., Багрий Е.И.* Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // *Успехи химии*. 1999. Т.68. № 11. С.979.
- 8.253 *Седов В.П.* Использование метода кристаллизации для получения чистых фуллеренов C_{60} и C_{70} // *Препр. С.-Петербург. ин-т ядер. физ. РАН*. 2005. № 2613. С.1–18.
- 8.254 *Дубовский Р., Безмельницин В.* Массовое производство наноуглеродных аллотропов в дуговом разряде с использованием наддува буферного газа // *Нанотехника*. 2005. № 4. С.80–82.

- 8.255 Бориды и материалы на их основе / Сб. научн. тр. – Киев: АН УССР, 1986. 200 с.
- 8.256 *Demalski E.S., Armstrong G.T.* Heats of Formation of Aluminium Diboride and Aluminium Dodecaboride // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1967. V.71. № 4. P.307–315.
- 8.257 *Рыбакова Г.А.* Термохимическое изучение боридов бериллия и магния: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Л: ГИПХ, 1972. 22с.
- 8.258 *Swift R. M., White D.* Low Temperature Heat Capacities of Magnesium Diboride (MgB_2) and Magnesium Tetraboride (MgB_4) // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. V.79. № 14. P.3641–3664.
- 8.259 *Ляшенко В.И., Косолапова Т.Я., Серебрякова Т.И.* Взаимодействие диборида магния с H_2O , H_2O_2 и кислотами// *Неорг. матер.* 1985. Т.21. № 7. С.1133–1135.
- 8.260 *Марковский Л.Я., Кондрашев Ю.Д., Капутовская Г.В.* О составе и свойствах боридов магния// *Ж. орг. химии.* 1955. Т.25. С.433–437.
- 8.261 *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И.* Получение боридов металлов II-ой подгруппы периодической системы // *Ж. прикл. химии.* 1960. Т.33. № 3. С.563.
- 8.262 *Гермаидзе М.С, Гельд П.В., Летун С.М.* Теплосмкость, энтальпия, энтропия и давление диссоциации додекаборида магния // *Ж. прикл. химии.* 1966. Т.39. № 9. С.1941–1947.
- 8.263 *Guette A., Naslain R., Gally J.* Structure Crystalline du Tetraborure de Magnesium // *Comp. Rend. Acad. Sci. Colon.* 1972. V.275. Ser. C–41.
- 8.264 *Ивановский Ф.Л., Медведев Н.И.* Синтез, физико-химические свойства и материаловедение сверхпроводящего MgB_2 и родственных фаз // *Ж. неорг. химии.* 2002. Т.47. № 4. С.661–675.
- 8.265 *Pitti M., Galleani E.* Thermal Properties of MgB_2 // 7th Internat. Conf. on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperatures Superconductors (M-25-R10), Rio de Janeiro. Physica C. 2004. 408-410. С.95–96.
- 8.266 *Самсонов Г.В., Веницкий И.М.* Тугоплавкие соединения. Справочник. – М.: Металлургия, 1976. 560 с.
- 8.267 *Перминов В.П., Неронов В.А.* Вопросы безопасности при получении MgB_2 // *Вестн. Сиб. гос. геод. акад.* 2004. № 9. С.144–147.
- 8.268 *Schmidt J., Schnelle W., Grin Y.* Pulse Plasma Synthesis and Chemical Bonding in Magnesium Diboride // *Solid State Sci.* 2003. V.5. № 4. С.535–539.
- 8.269 Патент России № 2264366.
- 8.270 *Константинова Л.И.* Токсикокинетика боратов и боридов при однократном воздействии // *Гигиена и санитария.* 1992. № 9–10. С.61–64.

- 8.271 Jung C.U., Park M.S., Kang W.N. // Cond-mat. 2001. Prepr. 0102215.
- 8.272 Kremer R.K., Gibson B.J., Ahn K. // Cond-mat. 2001. Prepr. 0102432.
- 8.273 Wang Y., Plackowski T., Junod A. // Cond-mat. 2001. Prepr. 0103181.
- 8.274 Vogt T., Schneider G., Hriljak J.H. // Phys. Rev. B. 2001. V.63. P. 220505 (R).
- 8.275 Schneider M., Lipp D., Gladun R. // Cond-mat. 2001. Prepr. 0105429.
- 8.276 Yang H.D., Lin J., Li H.H. // Cond-mat. 2001. Prepr. 0104574.
- 8.277 Bauer E., Paul Ch., Berger S. // Cond-mat. 2001. Prepr. 0104203.
- 8.278 Самойлов И.М., Шило Д.В. Влияние размеров зерна на коэффициент термического расширения изотропных искусственных графитов // Неорганические материалы. 2005. Т.41. № 12. С.1456–1462.
- 8.279 Виргильев Ю.С. Тепловой коэффициент линейного расширения конструкционных графитов // Физика и химия обработки материалов, 1995. № 4. С.84–103.
- 8.280 Milgrom L. Nano Balls and Bowls // Chem. World. 2004. T.I. № 12. С.14–18.
- 8.281 Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // Соровский образовательный ж. 1997. № 1. С.92–99.
- 8.282 Богачев А.Г., Коробов М.В., Сенявин В.М. Диаграмма состояния фуллерена C_{60} при высоких температурах и давлениях // Ж. физ. химии. 2006. Т.80. № 5. С.803–807.
- 8.283 Кинг М.К. Воспламенение и горение частиц и газозвесей частиц бора // Аэрокосмическая техника. 1983. T.I. № 8. С.45–61.
- 8.284 Золотко А.Н., Вовчук Я.Н. Воспламенение дисперсных систем, гетерогенных систем с последовательными реакциями // Физика горения и взрыва. 1983. № 2. С.10–17.
- 8.285 Клячко Л.А. Воспламенение совокупности частиц при гетерогенной реакции // Теплоэнергетика. 1956. № 8. С.65–68.
- 8.286 Сафанеев Д.З., Кашпоров Л.Я., Григорьев Ю.М. Кинетика тепловыделения при взаимодействии бора с кислородом // Физика горения и взрыва. 1981. Т.17. № 2. С.109–114.
- 8.287 Применение борсодержащих топлив в воздушно-реактивных двигателях / Сб. статей № 53. – ЦИАМ, 1966. 273 с.
- 8.288 Matveev A.T., Albrecht J., Konuma M. Synthesis of MgB_2 Films in Mg Vapour Flow and their Characterization // Supercond. Sci. and Technol. 2006. V.19. № 4. P.299-305.

- 8.289 Lorenz B., Perner O., Chu W. Superconducting Properties of Nanocrystalline MgB_2 // Supercond. Sci. and Technol. 2006. V.19. № 9. P.912–915.
- 8.290 Rojas-Aguilar A., Martinez-Herrera M. Enthalpies of Combustion and Formation of Fullerenes by Microcombustion Calorimetry in a Calvet Calorimeter // Thermochim. Acta. 2005. V.437. № 1–2. P.126–133.
- 8.291 Заявка WO № 2005121055.
- 8.292 Патент России № 0002288207.
- 8.293 Моисеев Г.К., Ивановский А.А. Термодинамические свойства и термическая стабильность фаз в системе Mg-B // Неорганические материалы. 2005. Т.41. № 10. С.1206–1211.
- 8.294 Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. 215 с.

К главе 9

- 9.1 Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник. / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989. 672 с.
- 9.2 Водород в металлах / Под ред. Г. Альфельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. Т.2. 430 с.
- 9.3 Маккей К. Водородные соединения металлов. – М.: Мир, 1968. 242 с.
- 9.4 Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. – Л.: Химия, 1969. 676 с.
- 9.5 Херд Д. Введение в химию гидридов. – М.: ИЛ, 1955. 238 с.
- 9.6 Хайом А. Комплексные гидриды в органической химии. – Л.: Химия, 1971. 624 с.
- 9.7 Физика и химия гидридов / Сб. статей. – Киев: 1972. 212 с.
- 9.8 Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера и Д. Блекледжа. – М.: Атомиздат, 1973. 432 с.
- 9.9 Химия неорганических гидридов / Сб. научн. тр. – М.: Наука, 1990. 287 с.
- 9.10 Антонова М.М. Свойства гидридов металлов. Справочник. – Киев: Наукова Думка, 1975. 127 с.
- 9.11 Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия. Т. 1–4. 1988.
- 9.12 Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А. Гидрид лития. – М.: Изд-во стандартов, 1972. 106 с.
- 9.13 Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп. Справочник / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1988. 512 с.

- 9.14 *Беспамятков Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. 528 с.
- 9.15 Патент США № 6221331.
- 9.16 Патент США № 6383319.
- 9.17 Заявка Японии № 1177861.
- 9.18 Заявка ВО № 009880.
- 9.19 Ракетные топлива / Под ред. Я.М. Паушкина. – М.: Мир, 1975. 188 с.
- 9.20 *Волков Е.Б., Мазинг Г.Ю., Шишкин Ю.Н.* Ракетные двигатели на комбинированном топливе. – М.: Машиностроение, 1973. 184 с.
- 9.21 *Messer C.E.* A Survey Report or Litium Hydride. № 40-9470. Oct. 1960.
- 9.22 *Mounier J.* Comptes Rendus Acad. Sci. 1967. V.256C. № 22. P.1261–1263.
- 9.23 *Mueller W.M.* Metal Hydrides. – N.Y.-L.: Academic Press. 1968. P.232–240.
- 9.24 Патент США № 3728434.
- 9.25 *Коган Б.И., Капустинская К.А.* Бериллий. – М.: Наука, 1975. 371 с.
- 9.26 *Сарнер С.* Химия ракетных топлив. – М.: Мир, 1969. 488 с.
- 9.27 Бериллий / Под ред. Д. Уайта, Д. Берка. – М.: ИЛ, 1960. 616 с.
- 9.28 *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1982. 392 с.
- 9.29 *Дарвин Дж., Баддери Дж.* Бериллий. – М.: ИЛ, 1962. 324с.
- 9.30 *Чиркин В.С.* Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Справочник. – М.: Атомиздат, 1968. 484 с.
- 9.31 *Stampfer J.F.* The Magnesium-Hydrogen System // J. Am. Chem. Soc. 1960. V.82. P.3504–3508.
- 9.32 *Wiberg E., Bauer R.Z.* Naturforsch. 1950. 5b. S.396
- 9.33 *Chen Y., Williams J.S.* Formation of Metal Hydrides by Mechanical Alloying // J. Alloys and Compounds. 1995. V.217. P.181–184.
- 9.34 *Varin R.A., Li S., Calka H.* Environmental Degradation by Hydrolysis of Nanostructured β -MgH₂ Hydride Synthesized by Controlled Reactive Mechanical Milling of Mg // J. Alloys and Compounds. 2004. V.376. № 1–2. P.222–231.
- 9.35 *Гайдин В.В., Молчаков В.В., Буянов Р.А.* Синтез гидридов интерметаллических соединений при механохимической активации и повышенном давлении водорода // Неорган. материалы. 2004. Т.40. № 11. С.1328–1332.
- 9.36 Патент США № 5714711.

- 9.37 *Hoot J., Liang G., Schulz R.* Magnesium-Based Nanocomposites Chemical Hydrides // *J. Alloys and Compounds*. 2003. V.353. № 1–2. P.L12–L15.
- 9.38 *Ellinger F.H.* The Preparation and Some Properties of Magnesium Hydride // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V.77. P.2467–2650.
- 9.39 Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. Т.3. Кн.2. 395 с.
- 9.40 *Вейц Н.В.* Термодинамические свойства магния, кальция, стронция, бария, их окислов и моногидридов в газообразном состоянии // *Ж. физич. химии*. 1958. Т.32. № 11. С.2532–2541.
- 9.41 *Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Бакум С.И.* Теплосмкость и термодинамические функции AlH_3 и AlD_3 в области низких температур // *Неорганические материалы*. 2002. Т.38. № 7. С.803–806.
- 9.42 *Дергачев Ю.М., Горицев И.Г., Кузнецов Н.Т.* Кинетические закономерности термического разложения гидрида алюминия // *Неорганические материалы*. 2000. Т.36. № 5. С.560–564.
- 9.43 *Sinke G.C., Walker L.C., Oetting F.L.* Thermodynamic Properties of Aluminium Hydride // *J. Chem. Phys.* 1967. V.47. № 8. P.2759–2761.
- 9.44 *Brower F.M., Matzek N.E., Reigler P.E.* Preparation and Properties of Aluminium Hydride // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V.98. № 9. P.2450–2453.
- 9.45 *Семененко К.Н., Булычев Б.М., Шевлягина Е.А.* Гидрид алюминия // *Успехи химии*. 1966. № 9. С.1529–1536.
- 9.46 *Булычев Б.М.* Химия молекулярных гидридов непереходных металлов // *Ж. неорганической химии*. 2000. Т.45. № 2. С.220–224.
- 9.47 Патент США № 6228338.
- 9.48 Патент России № 2175637.
- 9.49 Заявка Японии № 1177860.
- 9.50 Заявка Японии № 6500988.
- 9.51 *Норматов И.Ш.* Каталитический синтез гидрида алюминия в присутствии палладиевой черни // *Кинетика и катализ*. 2004. Т.45. № 4. С.592–594.
- 9.52 Патент Японии № 3360177.
- 9.53 *Лемперт Д.Б., Согласнова С.И., Нечипоренко Г.Н.* Энергетика смесевых твердых ракетных топлив, содержащих гидрид алюминия // *Хим. физика*. 1999. Т.18. № 9. С.88–96.
- 9.54 *Селезнев А.А., Алейников А.Ю.* Расчет и экспрессное определение параметров детонации смесевых ВВ с добавками Al и AlH_3 // *Хим. физика*. 2001. Т.20. № 8. С.19–23.
- 9.55 Теплопроводность твердых тел. Справочник. / Под ред. А.С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, 1984. 320 с.

- 9.56 *Tsuchiya B., Teshigawara M., Konashi K.* Thermal Diffusivity and Electrical Resistivity of Zirconium Hydride // *J. Alloys and Compounds*. 2002. V.330–332. P.357–360.
- 9.57 *Yamanaka S., Yashioka K., Uno M.* Thermal and Mechanical Properties of Zirconium Hydride // *J. Alloys and Compounds*. 1999. V.293–295. P.23–29.
- 9.58 *Yamanaka S., Yamada K., Kurosaki K.* Characteristics of Zirconium Hydride and Deuteride // *J. Alloys and Compounds*. 2002. V.330–332. P.99–104.
- 9.59 *Савин В.И.* Температурная зависимость электросопротивления гидридов циркония и иттрия // *Физика металлов и металловедение*. 1967. Т.24. № 4. С.636–640.
- 9.60 Патент США № 6258188.
- 9.61 *Flotow H.E., Osborne D.W.* Heat Capacities and Thermodynamic Function of ZrH_2 and ZrD_2 from 5 to 350 K and the Hydrogen Vibration Frequency in ZrH_2 // *J. Chem. Phys.* 1961. V34. № 4. P.1418–1425.
- 9.62 Исследование физических свойств и природы радиационных дефектов гидридов циркония, облученных в реакторе ВВР. – Обнинск, 1976. 23 с.
- 9.63 *Uno M., Yamada K., Maruyama T.* Thermophysical Properties of Zirconium Hydride and Deuteride // *J. Alloys and Compounds*. 2004. V.366. № 1-2. P.101–106.
- 9.64 *Цугия Б.* Влияние изотопного эффекта на теплофизические свойства гидроида и дейтерида циркония // *Атомная техника за рубежом*. 2003. № 1. С.28–31.
- 9.65 *Lager J.A., Walton G.N.* / *J. Nucl. Mater.* 1981. V.97. P.185–189.
- 9.66 *Болталииа О.В., Глазков В.П.* Определение содержания водорода в гидроидах фуллерена методом некогерентного рассеивания нейтронов // *Заводская лаборатория*. 2003. Т.69. № 7. С.29–31.
- 9.67 *Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П.* Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура // *Успехи химии*. 1997. Т.66. № 4. С.353–375.
- 9.68 *Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Моравский А.П.* Синтез и свойства кристаллических гидридов фуллеренов // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1998. № 10. С.2093–2096.
- 9.69 *Лобач А.С., Перов А.А., Ребров А.И.* Получение и исследование гидридов фуллеренов C_{60} и C_{70} // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 4. С.671–677.
- 9.70 *Vieira S.M.C., Ahmed W.* Hydrogenation of [60] Fullerene Using a Novel Chemical Vapour Modification (CVM) Method// *Chem. Phys. Lett.* 2001. V.347. № 4-6. P.355–360.

- 9.71 *Gakh A.A., Romanovich A.Yu.* Thermodynamic Rearrangement Synthesis and NMR Structures of C_1 , C_3 and T Isomers of $C_{60}H_{36}$ // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V.125. № 26. P.7902–7906
- 9.72 *Dorozko P.A., Lobach A.S., Popov A.A.* Sublimation of Hydrofullerenes $C_{60}H_{36}$ and $C_{60}H_{18}$ // Chem. Phys. Lett. 2001. V.336. № 1-2. P.39–46.
- 9.73 *Wang N.-X., Wang Lin.* Some Thermal Decomposition Reaction of $C_{60}H_{36}$ // Tetrahedron Lett. 2001. V.42. № 44. P.7911–7913.
- 9.74 *Osaki T., Tanaka T., Tai Y.* Hydrogenation of C_{60} on Alumina-Supported Nickel and Thermal Properties of $C_{60}H_{36}$ // Phys. Chem. and Chem. Phys. 1999. V.1. № 9. P.2361–2366.
- 9.75 *Rüchardt C., Gerst M., Ebenhoch J.* / Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. B.32. S.584.
- 9.76 *Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Лобач А.С.* Термодинамические свойства гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ в области 0–340 К // Доклады Академии наук. 1999. Т.368. № 5. С.629–631.
- 9.77 *Nossal J., Saini R.* The Synthesis and Characterization of Fullerene Hydrides// Eur. J. Org. Chem. 2001. № 22. P.4167–4180.
- 9.78 *Zhang J.P., Wang N.-X., Yang Y.-X.* Hydrogenation of [60] Fullerene with Lithium in Aliphatic Amines// Carbon. 2004. V.42. № 3. P.675–676.
- 9.79 *Lebedev B.V., Bykova T.A., Lobach A.S.* Thermodynamic Properties of Hydrofullerene $C_{60}H_{36}$ from 5 to 340 K // J. Therm. Anal. and Calor. 2000. V.62. P.257–265.
- 9.80 *Withers J.C., Loutfy R.O.* Fullerene Commercial Vision // Fullerene Sci and Technol. 1997. V.5. № 1. P.1–31.
- 9.81 *Караулова Е.Н., Багрий Е.И.* Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Успехи химии. 1999. Т.68. № 11. С.979–998.
- 9.82 *Schlesinger H.I., Brown H.C.* Metallo Borohydrides. III. Lithium Borohydride // J. Am. Chem. Soc. 1940. V.62. № 12. P.3429–3435.
- 9.83 *Davis W.D., Mason L.S.* The Heats of Formation of Sodium Borohydride, Lithium Borohydride and Lithium Aluminium Hydride // J. Am. Chem. Soc. 1949. V.71. № 8. P.2775–2781.
- 9.84 *Хаин В.С., Мальцева Н.Н., Волков А.А.* Борогидриды металлов. Т.1. Борогидриды щелочных металлов и тетраалкиламмония. – Ухта: Ухтин. гос. техн. ун-т, 2001. 223 с.
- 9.85 *Zuttel A., Rentsch S., Fischer P.* Hydrogen Storage Properties of $LiBH_4$ // J. Alloys and Compounds. 2003. V.356–357. P.515–520.
- 9.86 *Bulychev B.M.* Alumo- and Borohydrides of Metals: History, Properties, Technology, Application // 8th International Conference on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – Kiev: IHSE. 2003. P.2–5.

- 9.87 *Schlesinger H.I., Sanderson R., Burg A.* Volatile Compound of Aluminium, Boron and Hydrogen // J. Am. Chem. Soc. 1939. V.61. № 3. P.536.
- 9.88 *Дергачев Ю.М.* Кинетика термического разложения тетра-гидроалюмината лития // Актуальные вопросы биологии, химии и экологии: Наука и образование. Сб. научн. тр. – М.: Изд. МГОПУ, 2004. Т.4. С.44–51.
- 9.89 *Мальцева Н.Н., Голованова А.И.* Разложение тетрагидрадоалюмината лития при длительном хранении // Ж. прикл. химии. 2000. Т.73. № 5. С.705–709.
- 9.90 *Fichtner M., Fuhr O.* Hydrogen Storage by Metallic Hydrides // J. Alloys and Compounds. 2003. V.356–357. P.418–422.
- 9.91 Заявка Германии № 10302262.
- 9.92 *Schlesinger H.I., Brown H.C., Hyde E.K.* The Preparation of other Borohydrides by Metathetical Reactions Utilizing the Alkali Metal Borohydrides // J. Am. Chem. Soc. 1953. V.75. № 1. P.209–215.
- 9.93 *Дымова Т.М., Мальцева Н.Н., Коноплев В.Н.* Синтез гидроалюминатов щелочных, щелочноземельных металлов и магния // Тезисы докл. XXI Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. – Киев: Киевский нац. ун-т им. Т.Г. Шевченко. 2003. С.249–250.
- 9.94 Патент США № 3189497.
- 9.95 Патент США № 3108431.
- 9.96 Патент Франции № 2823203.
- 9.97 *Kit R., Evered D.S.* Rocket Propellant Handbook. – New York, 1960. 354 p.
- 9.98 Патент ЕР № 1405823.
- 9.99 Патент ЕР № 1405824.
- 9.100 *Hallet N., Johnson H.* Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. VIII. Heat Capacity of Lithium Borohydride // J. Am. Chem. Soc. 1953. V.75. № 6. P.1496–1467.
- 9.101 *Smith S.H., Miller R.R.* Some Physical Properties of Diborane, Pentaborane and Aluminium Borohydride // J. Am. Chem. Soc. 1950. V.72. P.1452.
- 9.102 Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 9.103 Патент ЕР № 1496035.
- 9.104 *Багрий Е.И., Караулова Е.Н.* Новое в химии фуллеренов (обзор) // Нефтехимия. 2001. Т.41. № 5. С.323–342.
- 9.105 *Wang N.-X., Zhang J.-P.* Preparation and Decomposition of $C_{60}H_{36}$ // J. Phys. Chem. A. 2006. V.110. № 19. P.6276–6278.

- 9.106 Аллатова Н.М., Гавриленко В.В. Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия. – М.: АН СССР, 1970. 295 с.
- 9.107 Iwase Y., Li Z. Survey of Synthesis Methods of Borohydrides of Alkali Metals // Res. Repts. Kogakui Univ. 2002. № 93. P.43–48. (РЖ Хим. 03.22-19В1).
- 9.108 Chibisov A.L., Smimova T.M. Determination of Safe Specific Hydrogen Evolution Rate in Production Process // International Conference of Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials.- Kiev: IHSE, 2004. P.354–357.
- 9.109 Хаин В.С., Мальцева Н.Н. Борогидриды щелочных металлов. – М.: Знание, 1991. 31 с.
- 9.110 Мирсаидов У., Хаин В.С., Шевченко Ю.Н. Свойства тетрагидридоборатов щелочных металлов. Справочник. – Душанбе: Дониш, 1994. 358 с.
- 9.111 Заявка Франции № 2857358.
- 9.112 Тарасов Б.П., Бурнашева В.В. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 12. С.14–37.
- 9.113 Latroche M. Structural and Thermodynamic Properties of Metallic Hydrides Used for Energy Storage // J. Phys. and Chem. Solids. 2004. V.65. № 2-3. P.517–522.
- 9.114 Latroche M., Percheron-Guegan A. Hydrogen Storage Properties of Metallic Hydrides // Ann. Chim. Sci. Mater. 2005. V.30. № 5. P.471–482.
- 9.115 Куц С.Д., Полетаев А.А., Тарасов Б.П. Генерирование водорода взаимодействием гидрида магния с кислотными агентами // Альтернативная энергетика и экология. 2006. № 12. С.26–31.
- 9.116 Sheng X.-H., Zhu Z.-H., Gao T. Molecular Structure of AlH_n ($n = 1 - 3$) and Thermal Stability of AlH_3 // Acta Phys. Sin. 2006. V.55. № 7. P.3420–3432 (РЖХ 07.01 - 19В1.20).
- 9.117 Claudy P., Bennetot B., Letoffe J. Determination des Constantes Thermodynamiques des Hydrures Simples et Complexes de L'Aluminium // Thermochim acta. 1978. V.27. № 1–3. P.199–221.
- 9.118 Metal Hydrides / Eds. W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz. – New York: Academic Press, 1968. 951 p.
- 9.119 Патент США № 5714711.

Приложение А

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ТОПЛИВ

Продукты сгорания металлизированных топлив представляют собой совокупность газа и взвешенных в нем жидких частиц. Вследствие динамического отставания от газа или под действием массовых сил частицы могут осаждаться на поверхность внутренней оболочки тракта, образуя шлаки.

Определение химического состава продуктов сгорания металлизированных топлив важно для исследования процессов горения и решения вопросов утилизации и экологической безопасности. Изучение состава продуктов сгорания предусматривает анализ газовой и конденсированной (шлаки) фаз. Газовую фазу анализируют на содержание H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , NO_x , C_xH_y , HCl и других продуктов. Для этой цели используют методы газовой хроматографии, когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии, эмиссии, абсорбции, лазерной флуоресценции, ядерного магнитного резонанса.

Шлаки, образующиеся при горении твердых топлив, представляют собой сложные многокомпонентные смеси, в состав которых входят соединения алюминия, магния, бора, углерода (оксиды, карбиды, нитриды, фториды, свободные металлы, углеводороды), а также нитраты, перхлораты и другое. Анализ шлаков представляет сложную задачу и имеет свои особенности. Сложность анализа обусловлена рядом факторов: многокомпонентностью исследуемого объекта, разнообразием элементного и фазового состава, широким концентрационным диапазоном определяемых компонентов, присутствием химически стойких и тугоплавких соединений. Кроме того, при шлакообразовании при $2000^\circ C$ возможно спекание частиц и обволакивание одних компонентов другими, что дополнительно затрудняет доступ растворителя к определяемому компоненту. Указанные факторы выдвигают определенные требования к методам разложения и определения (селективность, избирательность, чувствительность). Задача определения состава шлаков может быть успешно решена путем комплексного подхода – сочетанием нескольких методов.

Важное значение в анализе шлаков имеет представительный отбор проб. В настоящее время разработано большое количество различных

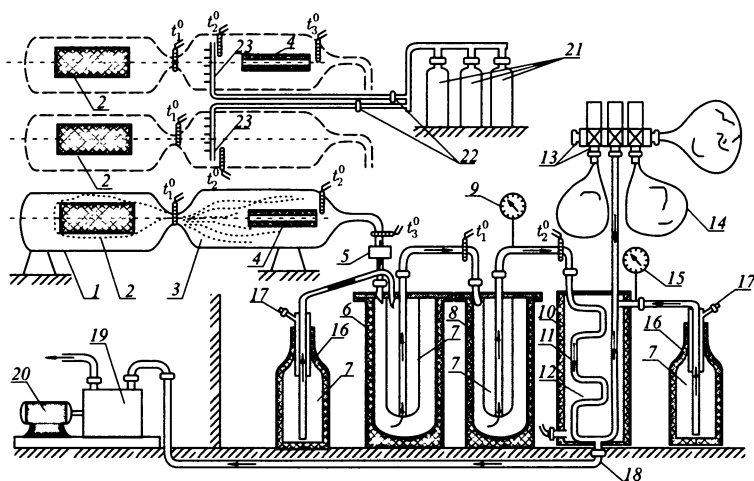


Рис. А.1. Схема устройства для отбора продуктов: 1 – камера № 1; 2 – заряд; 3 – камера № 2; 4 – нафталин; 5 – редукционный клапан; 6 – циклон № 1; 7 – жидкий азот; 8 – циклон № 2; 9 – мановакуумметр; 10 – камера охлаждения; 11 – змеевик; 12 – газообразный азот; 13 – электромагнитные краны; 14 – резиновые шары; 15 – манометр; 16 – сосуд Дюара; 17 – воздух промышленный; 18 – электромагнитный кран; 19 – вакуумнасос; 20 – электродвигатель; 21 – баллоны; 22 – редукционный клапан; 23 – гребенка

устройств для отбора проб в условиях опытных и модельных камер сгорания. Чаще всего используют циклонные сепараторы, охлаждаемые жидким азотом. На стендах и лабораторных установках ЦИАМ используется переносная система отбора и замораживания проб продуктов сгорания (рис. А.1), которая позволяет проводить отбор в одной либо в нескольких точках со среза сопла двигателя.

На рис. А.2 приведена схема отбора шлаков в различных местах двигателя: на заднем торце стабилизирующей диафрагмы (11), на торце задней шайбы (12), на стенках жаровой трубы (13) и проставки (14), на сопловом фланце (15), в горловине соплового вкладыша (16) и на поверхности поджимной гайки (17).

Для анализа образующихся при горении ряда металлизированных топлив в ЦИАМ предложен комплекс методик, который включает определение общего содержания алюминия, магния, бора и углерода, свободных металлов, оксида и свободного бора, фторидов, нитридов, карбида алюминия, нитратов, перхлоратов, антрацена и других компонентов.

Основные характеристики методик приведены в табл. А.1.

Общее содержание металлов (Al_0 , Mg_0) определяют путем сплавления образца шлаков с персульфатом калия при $800^\circ C$, растворения плава в воде и последующего атомно-абсорбционного анализа в пламени оксид азота (1)–ацетилен по линии 309 нм (Al_0) и 202 нм (Mg_0).

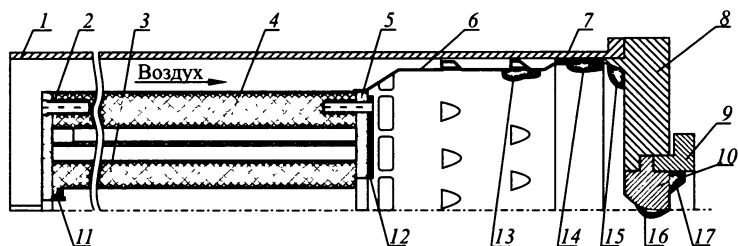
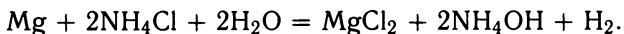
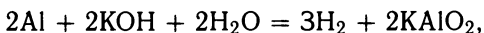


Рис. А.2. Схема отбора шлаков в различных местах модельного двигателя: 1 – обечайка двигателя; 2 – стабилизирующая диафрагма; 3 – блок горючего; 4 – втулка из ПММА; 5 – задняя шайба; 6 – жаровая труба; 7 – проставка; 8 – сопловой фланец; 9 – поджимная гайка; 10 – сопловой фланец; 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 – места отбора шлаков

В выбранных условиях бор, фтор и персульфат калия не мешают определению металлов. Не отмечено также взаимного влияния алюминия и магния. Использование нерезонансной линии (202 нм) позволяет определять высокие концентрации магния без дополнительного разбавления фотометрируемых растворов, что улучшает метрологические характеристики почти в 2 раза.

Свободные металлы ($\text{Al}_{\text{св}}$, $\text{Mg}_{\text{св}}$) определяют газометрическим методом по водороду, выделяющемуся при взаимодействии алюминия с 30%-ным раствором щелочи и магния с 15%-ным раствором хлорида алюминия:



Количественное выделение водорода при комнатной температуре для большинства шлаков происходит в течение 1 ч. Для сильно спекшихся шлаков время разложения увеличивается до нескольких часов.

Определение свободного алюминия осуществляется путем извлечения его из шлака 10%-ным раствором хлорида железа с последующим атомно-абсорбционным анализом.

Определение соединений бора проводят потенциометрическим, либо атомно-абсорбционным методом. Разработана методика раздельного определения окисленного ($\text{B}_{\text{ок}}$), свободного ($\text{B}_{\text{св}}$) и общего бора ($\text{B}_{\text{о}}$), основанная на избирательном разложении борсодержащих соединений HCl (1:1), HNO_3 (2:1) и смесью NaOH и Na_2O_2 с последующим определением в пламени оксид азота (1) – ацетилен по линии 249,7 нм. Выбраны оптимальные реагенты для количественного выделения борсодержащих соединений из шлака. Сопутствующие компоненты (Al , Mg , F , HCl , HNO_3 , NaOH) не мешают определению.

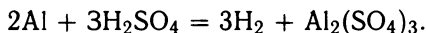
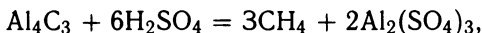
Разработана методика определения карбида алюминия и свободного алюминия методом реакционной газовой хроматографии. Метод

Таблица А.1. Основные характеристики методик

Компонент	Метод	Диапазон концентраций, %	S _r *
Al _o	атомно-абсорбционный	6–40	0,04
Mg _o	атомно-абсорбционный	1–40	0,04
В _o	атомно-абсорбционный	5–40	0,06
В _{ок}	атомно-абсорбционный	0,5–5	0,06
В _{св}	атомно-абсорбционный	5–26	0,06
Al _{св}	газометрический	0,4–22	0,13
Mg _{св}	газометрический	0,2–14	0,13
Al ₄ C ₃	реакционная хроматография	0,5–15	0,20
Al _{св}	реакционная хроматография	0,6–7	0,17
Фториды	ионометрический	1–30	0,06
Нитраты	ионометрический	0,08–6	0,10
Перхлораты	ионометрический	0,05–8	0,13
AlN	кулонометрический	0,2–7,2	0,09
Антрацен	УФ-спектроскопия	0,003–6	0,11
С	элементный микроанализ	1–30	0,15

*) S_r – относительное стандартное отклонение

основан на разложении образца H₂SO₃ (1:4) в стеклянном реакторе, имеющем приспособление для ввода кислоты шприцем:



При комнатной температуре разложение идет медленно и его продолжительность превышает 7 часов. При нагревании до 100 °С для количественного разложения достаточно 2 часов. Индивидуальные компоненты (Al и Al₄C₃) в этих условиях разлагаются за меньшее время (до 2 ч).

Выделившийся водород и метан определяют на хроматографической колонке с молекулярными ситами 5А с помощью детектора по теплопроводности. Для проведения анализа внесены изменения в газовую схему хроматографа. К капилляру, подводящему поток газа-носителя, подсоединен параллельно реактор.

Метод определения фторидов и оксифторидов алюминия и магния основан на переводе этих соединений в раствор сплавлением с КОН

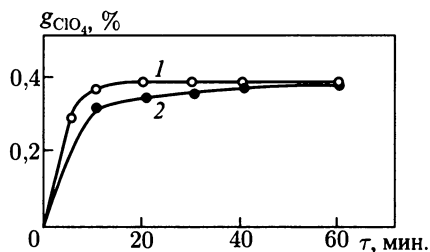


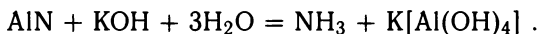
Рис. А.3. Зависимость найденного содержания перхлората в пробе от времени обработки водой при 50 °C (1) и 20 °C (2)

и последующим ионометрическим определением с помощью фторидселективного электрода.

Определению фтора не мешают 100-кратные количества бора и магния. Мешающее влияние алюминия устраняют с помощью лимонной кислоты и трилона Б. Для создания одинаковой ионной силы в контрольных растворах и анализируемых пробах определение ведут по методу многократных добавок.

Нитраты и перхлораты определяют ионометрическим методом путем их извлечения из шлака теплой водой (50 °C) и последующего анализа с помощью нитратселективного и перхлоратселективного электродов соответственно. При 20-минутной обработке шлака теплой водой (50 °C) полнота извлечения для разных образцов составляет 90–100%, 4-кратный избыток фторидов и 20-кратный избыток боратов не мешают определению (рис. А.3).

Нитрид алюминия определяют кулонометрическим методом путем разложения раствором щелочи



Образующийся аммиак полностью удаляется из щелочного раствора при нагревании в течение 15 минут без обычно используемой отгонки с водяным паром. Аммиак поглощают раствором серной кислоты и титруют электрогенерированными гипобромит-ионами в среде 1N раствора бромистого калия и фосфатного буферного раствора.

Определение антрацена основано на его извлечении из шлака изооктаном или этанолом и последующем фотометрировании экстрактов в УФ-области спектра при длине волны 253 нм. Для количественного извлечения как изооктаном, так и этанолом при комнатной температуре требуется 2 часа. Степень извлечения 98–99%.

Углерод определяют модифицированным методом микроэлементного анализа посредством сжигания образца в токе кислорода при 900 °C. Модификация метода заключается в применении специального серебряного или платинового фильтра с оптимальными характеристиками с целью улавливания летучих оксидов металлов.

В работах ЦИАМ предложена схема анализа шлаков на содержание антрацена, смол, активных металлов, карбидов и нитридов металлов, сажи. Антрацен и смолы экстрагируют из шлаков бензолом и в дальнейшем определяют испарением при температуре 150 °С. В остатке определяют смолы. Активные металлы и карбиды определяют обработкой конденсата соляной кислотой и анализом выделившегося газа. Водород пересчитывают на металлы, метан – на карбид алюминия, ацетилен – на карбид магния. Нитриды металлов определяют по Кьельдалю – разложением щелочью с последующим улавливанием аммиака серной кислотой.

После обработки шлаков бензолом в них определяют продукты, растворимые в соляной кислоте (активные металлы, карбиды, нитриды, оксиды металлов) и нерастворимые в ней (сажистые остатки, оксид алюминия). В нерастворимых в соляной кислоте пробах определяют углерод и водород. Суммарное содержание оксидов и хлоридов металлов определяют по разности.

Для качественного анализа шлаков широко используют метод рентгеноструктурного анализа. Съемку проводят на приборах ДРОН-20 и УРС-55 на CuK_α -излучении с Ni-фильтром. Метод позволяет обнаружить различные кристаллические фазы: MgF_2 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Mg_2BFO_3 , MgBF_4 , Mg_2C_3 , углерод, $\text{AlF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, OAlF , OAlBF_4 , B_2O_3 , Al_2O_3 , BN и др.

При использовании рентгеноструктурного анализа необходимо учитывать ограничения самого метода. Метод определяет только кристаллические вещества, в то время как шлаки содержат еще и значительные количества аморфной фазы. На рентгенограммах велик фон, даваемый аморфной фазой, поэтому часть слабых линий не удается надежно идентифицировать.

Весьма важным является дисперсионный анализ шлаков. Известно, что диапазон размеров частиц, образующихся при горении металлизированных топлив, очень широк (от сотых долей микрона до сотен микрон). Анализ дисперсности проводят различными методами: счетными микроскопическими, по электропроводности, седименто-метрическими, оптико-электронными.

В ЦИАМ отработана методика дисперсионного анализа, включающая в себя предварительное разделение исследуемой пробы частиц с помощью метода седиментации на несколько фракций. Процесс разделения пробы на фракции заключается в многократном отмывании мелких частиц от крупных. Во время такого отмывания частицы взвешиваются в жидкости и определенное время выдерживаются в спокойном состоянии. После оседания крупных частиц гидровзвесь мелких частиц сливается. Качество разделения частиц на фракции зависит от количества циклов отмывания. Предварительное разделение пробы шлака на несколько фракций позволяет в дальнейшем с высокой точностью измерить дисперсность частиц каждой фракции с помощью оптической и электронной микроскопии. Зная массовые доли каждой

фракции, нетрудно математически восстановить полный спектр размеров частиц всей пробы.

Для определения гранулометрического состава предложен ситовой анализ. Отобранные пробы промывают гексаном, подвергают ультразвуковой очистки и затем просеивают через набор сит. Частицы каждой фракции взвешивают с точностью до 0,1 мг.

Проведен дисперсно-массовый анализ частиц оксида алюминия в продуктах сгорания металлизированных топлив на седиментографе S-2000.

Следует отметить, что для анализа типичных твердых частиц, содержащихся в шлаках (1–500 мкм), применения одних только традиционных методов дисперсного анализа недостаточно. Перспективными являются новые методы и средства, а именно, оптико-электронные методы с применением рассеяния лазерного излучения – лазерная анемометрия и лазерная дифракция.

Предложенный комплекс методов позволяет оценить состав шлаков по основным компонентам. В табл. А.2 приведен состав продуктов первичного горения модельных комбинированных зарядов, состоящих из металлизированного топлива Л-24Т и нафталина. Отбор продуктов сгорания проводили с помощью устройства, представленного на рис. А.1. Исследование состава продуктов первичного горения показало, что они состоят в основном из сажи ($\approx 23\%$), активных металлов ($\approx 4\%$), оксида алюминия ($\approx 15\%$), нитридов алюминия и магния (до 5%), смолистых остатков разложения органической части топлива (0,1–0,2%), нафталина (до 30%). Наибольшее количество шлаков собирается в циклонах.

В ЦИАМ был изучен состав шлаков, образовавшихся при горении металлизированного топлива Л-24Т с содержанием 30% полиэтилена в модельном двигателе РПДТ. Шлаки отбирали из газогенератора после демонтажа установки и в выходном сечении сопла двигателя. Результаты химического анализа шлаков приведены в табл. А.3. Как видно из таблицы, состав шлаков изменяется в зависимости от режима испытания и места отбора.

В табл. А.4 представлены результаты анализа шлаков, образовавшихся при сгорании различных металлизированных топлив на основе магния и бора (шлак 1), алюминия и бора (шлак 2), алюминия и магния (шлак 3).

Таблица А.2. Состав шлаков, образовавшихся при горении комбинированных зарядов (Л-24Т + нафталин)

№	Место отбора	Масса шлака, кг	Состав шлаков, % (мас.)						
			нафталин	смолы	Сажа		Al ₂ O ₃	активные металлы	нитриды
					С	Н			
1	Камера 1	0,025	2,4	0,46	18,0	0,42	19,9	2,6	1,7
	Камера 2	0,013	1,5	1,56	19,1	0,31	26,9	8,3	1,3
	Циклоны	0,231	4,8	0,18	21,7	0,34	14,8	2,9	1,4
	Шары	0,0045	4,7	2,27	23,5	0,37	16,3	1,3	2,0
2	Камера 1	0,024	3,1	0,3	13,2	0,28	14,6	2,8	2,0
	Камера 2	0,038	1,7	0,08	16,0	0,17	15,5	1,6	0,75
	Циклоны	0,271	21,5	0,84	20,0	0,22	11,9	1,5	2,4
	Шары	0,0072	18,2	1,41	17,1	0,23	15,2	2,5	1,1
3	Камера 1	0,02	9,6	0,3	20,5	0,51	23,2	6,4	1,5
	Камера 2	0,05	18,1	0,1	17,5	0,30	13,0	4,1	2,0
	Циклоны	0,35	29,8	1,3	13,5	0,21	7,8	5,4	5,5
	Шары	Отс.	—	—	—	—	—	—	—

Таблица А.3. Состав шлаков, образовавшихся при горении металлизированного топлива Л-24Т

№	Режим	$p_{гг}$, МПа	Место отбора	Содержание таблеток, % (мас.)	Состав шлаков, % (мас.)				Остаток в ГГ, %
					С	Н	Al_4C_3	AIN	ПАМ
1	Газогенераторный	0,4	выходное сечение сопла	30,0	42,5	5,6	0,6	1,8	0,3
2	Газогенераторный	0,4	газогенератор	–	25,0	1,0	3,2	1,8	7,0
3	С дожиганием	1,2	выходное сечение сопла	22,0	26,3	3,6	отс.	0,5	0,2
4	С дожиганием	1,2	газогенератор	–	29,6	0,9	8,2	3,9	3,6

Таблица А.4. Результаты анализа шлаков

Образец	Состав ^{*)} , %
Шлак 1	$Mg_o = 22,9$; $Mg_{св} = 0,5$; $F = 14,8$; $B_o = 8,5$; $B_{ок} = 3,1$; $B_{св} = 4,6$; $ClO_4 = 0,4$; $C = 1,2$
Шлак 2	$Al_o = 13,0$; $Al_{св} = 0,5$; $F = 4,2$; $B_o = 39,6$; $B_{ок} = 6,6$; $B_{св} = 2,8$; $AIN = 0,9$; $Al_4C_3 = 1,2$; $ClO_4 = 0,8$; $C = 3,1$
Шлак 3	$Al_o = 20,1$; $Mg_o = 19,8$; $Al_{св} = 8,4$; $Mg_{св} = 0,5$; $NO_3 = 2,5$; $Al_4C_3 = 0,8$; антрацен = 0,9; $C = 9,8$

*) Остальное – оксиды и хлориды металлов

Приложение Б

ХАРАКТЕРИСТИКИ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ТЕОРЕТИЧЕСКИ МАКСИМАЛЬНОМ УДЕЛЬНОМ ИМПУЛЬСЕ

Результаты расчетных исследований характеристик ракетных топлив приведены в табл. Б.1, Б.2, Б.3 и Б.4.

В расчетах удельных импульсов $I_{уд.}$ было принято:

- сгорание топлива в камере сгорания происходит адиабатически;
- расширение продуктов сгорания происходит изэнтропически;
- течение продуктов сгорания одномерно;
- состав продуктов сгорания в сопле соответствует равновесному состоянию.

Таблица Б.1. Состав многокомпонентных горючих и окислителей (по данным зарубежной печати)

Горючее, окислитель	Состав, % (мас.)
BA1185	50,5% ММН, 29,8% N_2H_4 , 19,7% H_2O
MHF-3	86% ММН, 14% N_2H_4
MHF-5	55% ММН, 26% N_2H_4 , 19% $N_2H_5NO_3$
MON-25	25% NO, 75% N_2O_4
HYDYNE	60% UDMH ²⁾ , 40% DETA ³⁾
IRFNA III A	83,4% HNO_3 , 14% NO_2 , 2% H_2O , 0,6% HF
IRFNA IV HDA	54,3% HNO_3 , 44% NO_2 , 1% H_2O , 0,7% HF
RP-1	по спецификации Mil-P-25576 C
ММН ¹⁾	$(CH_3) N-NH_2$

¹⁾ монометилгидразин, ²⁾ несимметричный диметилгидразин, ³⁾ диэтилентриамин

Условные обозначения:

$I_{уд.}$ – теоретический максимальный импульс

$T_{к.с.}$ – температура газа в камере сгорания

$m = g_{ок} / g_{гор}$ – массовое отношение окислителя к горючему

ρ_T – плотность топлива

V^* – характеристическая скорость истечения газа из двигателя

$p_{к.с.}$ – давление в камере сгорания

p_a – давление на срезе сопла

ϵ – степень расширения сопла

Таблица Б.2. Коэффициент пересчета удельного импульса при изменении давления в камере сгорания

$p_{к.с.}$		К	$p_{к.с.}$		К
psia ^{*)}	МПа		psia	МПа	
1000	6,89476	1,00	600	4,13686	0,95
900	6,20528	0,99	500	3,44738	0,93
800	5,51581	0,98	400	2,75790	0,91
700	4,82633	0,97	300	2,06843	0,88

^{*)} psia – lbf/in² (фунт/дюйм²)

В основу выбора окислителей (табл. Б.3) и горючих (табл. Б.4) для расчетной оценки теоретических характеристик ракетных топлив было принято стремление иметь наиболее представительные образцы топлив по теплоте сгорания и составу продуктов сгорания.

Результаты расчетных исследований приведены в табл. Б.3 и Б.4.

Таблица Б.3. Свойства окислителей, используемые при расчете характеристик ракетных топлив

Окислитель	Химическая формула	Физическое состояние	$\Delta H_{298,15}^\circ$, кДж/моль	ρ , г/см ³
Фтор	F ₂	жидкое	–12,68	1,507
Тетрафтор гидразин	N ₂ F ₄	жидкое	–16,33	1,140
Трифторид хлора	ClF ₃	жидкое	–189,67	1,809
Пентафторид хлора	ClF ₅	жидкое	–251,22	1,750
Перхлорил фторид	ClO ₃ F	жидкое	–43,63	1,414
Оксид фтора	OF ₂	жидкое	+16,33	1,521
Кислород	O ₂	жидкое	–12,89	1,144
Перекись водорода	H ₂ O ₂	жидкое	–187,78	1,442
Четырехокись азота	N ₂ O ₄	жидкое	–19,58	1,434
Азотная кислота	HNO ₃	жидкое	–173,59	1,504

Таблица Б.4. Свойства горючих, используемые при расчете характеристик ракетных топлив

Горючее	Химическая формула	Физическое состояние	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$, кДж/моль	ρ , г/см ³
Водород	H ₂	ж	-7,91	0,071
Гидразин	N ₂ H ₄	ж	+50,45	1,004
Диметилгидразин*)	(CH ₃) ₂ N ₂ H ₂	ж	+47,31	0,784
CH ₂	CH ₂	ж или тв	-25,37	0,910
Литий	Li	тв	0	0,534
Пентаборан	B ₅ H ₉	ж	+42,87	0,618
Гидрид алюминия	AlH ₃	тв	-12,56	1,5
Бериллий	Be	тв	0	1,850
Гидрид бериллия	BeH ₂	тв	-4,187	0,7

*) несимметричный

Топлива, обладающие большим удельным импульсом, наиболее эффективны при использовании в верхних ступенях ракет, работающих в вакууме. Поэтому такие топлива более правильно сравнивать по пустотному удельному импульсу при малом давлении в выходном сечении сопла, т.е. при большой степени расширения сопла. Такие данные приведены в табл. Б.5–Б.8.

Таблица Б.5. Характеристики ракетных топлив при теоретически максимальном удельном импульсе ($p_{к.с.} = 6,89476$ МПа, $p_a = 0,101353$ МПа) и давлении окружающей среды, равном нулю

Окислитель	Горючее	$I_{уд.п.}$, с	$T_{к.с.}$, К	$g_{ок}/g_r$	ρ_T , кг/м ³	V^* , м/с
O ₂ ¹⁾ ж	H ₂ кр.	389,4	3013,00	4,13	290	2416,15
	H ₂ -Be 49/51	459,0	2830,93	0,87	230	2832,51
	CH ₄ кр.	309,6	3533,15	3,21	820	1856,54
	C ₂ H ₆	306,7	3593,15	2,89	900	1840,38
	C ₂ H ₄	311,5	3759,26	2,38	880	1874,52
	RP-1	300,1	3675,93	2,58	1030	1798,93
	N ₂ H ₄	312,8	3404,82	0,92	1070	1891,89
	B ₅ H ₉	318,8	4107,04	2,12	920	1895,25
	B ₂ H ₆	341,9	3762,04	1,96	740	2020,94
	CH ₄ -H ₂ кр.	319,0	3518,15	3,36	710	1919,63
	92,6/7,4					

Продолжение табл. Б.5

Окислитель	Горючее	$I_{уд.п.}, c$	$T_{к.с.}, K$	$g_{ок}/g_r$	$\rho_T, кг/м^3$	$V^*, м/с$
$O_2^{1)}$ г	H_2 г	407,9	2849,26	3,29	—	2549,96
$F_2^{1)}$	H_2	411,8	3962,04	7,94	460	2555,75
	H_2-Li 65,2/34,0	434,3	2103,15	0,96	190	2679,8
	CH_4 кр.	348,4	4190,93	4,53	1030	2068,37
	C_2H_6	340,3	4187,04	3,68	1090	2019
	ММН	348,3	4347,04	2,39	1240	2063,19
	N_2H_4	365,3	4734,26	2,32	1310	2219,25
	NH_3	360,3	4610,37	3,32	1120	2194,26
	B_5H_9	357,3	5323,15	5,14	1230	2147,32
$OF_2^{2)}$	H_2 кр.	409,6	3584,26	5,92	390	2542,34
	CH_4 кр.	355,6	4430,37	4,94	1060	2159,51
	C_2H_6	358,3	4812,04	3,87	1130	2176,27
	РР-1	349,4	4709,26	3,87	1280	2131,77
	ММН	349,7	4348,15	2,28	1240	2118,97
	N_2H_4	345,0	4042,04	1,51	1260	2087,27
	ВА 1185	335,3	3999,26	1,75	1240	2024,79
	B_2H_6	372,8	4752,04	3,95	1010	2244,24
$FO^{1)}$	H_2 кр.	395,0	3227,0	4,80	320	2453,34
	РР-1 ⁴⁾	316,6	3938,15	3,01	1090	1908,05
	РР-1 ⁵⁾	344,6	4634,26	3,84	1200	2106,17
	ММН	359,7	4727,04	2,82	1240	2190,9
$N_2F_4^{2)}$	CH_4 кр.	319,1	3978,15	6,44	1150	1916,89
	C_2H_4	309,7	4014,26	3,67	1130	1844,35
	ММН	322,8	4092,04	3,35	1320	19927,86
	N_2H_4	335,0	4487,04	3,22	1380	2058,92
	NH_3	326,9	4335,37	4,58	1220	2019,91
	B_5H_9	332,5	5064,26	7,76	1340	1996,75

Продолжение табл. Б.5

Окислитель	Горючее	$I_{уд\text{ п}}, \text{ с}$	$T_{\text{к с}}, \text{ К}$	$g_{\text{ок}}/g_{\text{г}}$	$\rho_{\text{т}}, \text{ кг/м}^3$	$V^*, \text{ м/с}$
$\text{ClF}_5^{3)}$	ММН	302,2	3849,82	2,82	1400	1837,03
	N_2H_4	313,2	4167,04	2,66	1470	1935,48
	MHF_3	303,2	3848,15	2,78	1410	1843,74
	MHF_5	395,0	3990,37	2,46	1460	1863,55
$\text{ClF}_3^{3)}$	ММН	284,6	3680,37	2,97	1420	1739,19
	N_2H_4	294,4	3923,15	2,81	1490	1824,23
$\text{N}_2\text{O}_4^{3)}$	ММН	288,5	3395,37	2,17	1190	1745,29
	ММН-Be 76,6/29,4	316,9	3465,93	0,99	1170	1858,06
	ММН-Be 63,0/27,0	295,0	3567,04	0,85	1270	1784,6
	N_2H_4	292,0	3265,37	1,36	1210	1780,95
	N_2H_4 - UDMH 50/50	288,9	3368,15	1,98	1120	1746,81
	N_2H_4 -Be 80/20	327,4	3310,93	0,51	1200	1918,11
	B_5H_9	298,7	3951,48	3,18	1110	1782,47
MON-25 ³⁾	ММН	289,7	3425,93	2,28	1170	1752,91
	N_2H_4	293,1	3295,93	1,43	1190	1786,74
IRFNA ³⁾ (III-A)	HYDYNE	269,2	3120,2	3,26	1300	1627,33
	ММН	274,5	3122,04	2,59	1270	1665,43
	UDMH	272,2	3147,04	3,13	1260	1647,75
IRFNA ³⁾ (IV, HDA)	HYDYNE	274,4	3232,4	3,06	1320	1655,67
	ММН	279,8	3225,93	2,43	1290	1695,6
	UDMH	277,4	3255,93	2,95	1280	1675,79
$\text{N}_2\text{H}_4^{3)}$	B_2H_6	341,0	2504,26	1,16	630	2079,65
	B_5H_9	326,9	2714,26	1,27	800	1960,47

Продолжение табл. Б.5

Окислитель	Горючее	$I_{уд.п.}$, с	$T_{к.с.}$, К	$g_{ок}/g_r$	ρ_T , кг/м ³	V^* , м/с
H_2O_2 ³⁾	ММН	284,7	2993,15	3,46	1240	1726,08
	N_2H_4	286,7	2924,26	2,05	1240	1751,08
	N_2H_4 -Be	335,6	3188,15	0,48	1210	1943,1
	75,5/25,5					
	B_5H_9	307,8	2940,37	2,20	1020	1827,58

$I_{уд.п.}$ – пустотный удельный импульс; g_r – массовая доля горючего;

¹⁾, ²⁾, ³⁾ – температура компонентов топлив, °С: $t_{криог.}$, –114,4 и 25 соответственно; ⁴⁾ FO/RP-1 = 30/70, ⁵⁾ FO/RP-1 = 70/30

Таблица Б.6. Характеристики ракетных топлив при теоретически максимальном удельном импульсе ($p_{к.с.} = 6,89476$ МПа, $\varepsilon = 40$)

Окислитель	Горючее	$I_{уд.п.}$, с	$T_{к.с.}$, К	$g_{ок}/g_r$	ρ_T , кг/м ³	V^* , м/с
O_2 ¹⁾ ж	H_2 кр.	455,3	3250,93	4,83	320	2385,97
	H_2 -Be 49/51	540,3	2862,04	0,91	240	2849,88
	CH_4	368,9	3563,15	3,45	830	1837,94
	C_2H_6	365,7	3624,26	3,10	910	1824,53
	C_2H_4	370,9	3794,26	2,59	890	1854,71
	RP-1	358,2	3700,93	2,77	1030	1783,08
	N_2H_4	353,1	3419,26	0,98	1070	1878,18
	B_5H_9	383,5	4135,93	2,16	920	1894,33
	B_2H_6	409,8	3835,93	2,06	750	2038,81
	CH_4 - H_2	379,5	3560,37	3,63	720	1897,08
	92,6/7,4					
O_2 ³⁾ г	H_2 г.	457,7	3135,37	3,92	–	2518,56
F_2 ¹⁾	H_2	479,3	4258,15	9,74	520	2530,14
	H_2 -Li	515,3	2247,04	1,08	210	2656,03
	65,2/34,0					
	CH_4	415,8	4205,93	4,74	1040	2064,14
	C_2H_6	406,8	4195,93	3,78	1100	2013,81
	ММН	415,4	4364,26	2,47	1240	1987,3
	N_2H_4	430,1	4740,93	2,37	1310	2122,32
	NH_3	422,8	4614,26	3,35	1120	2193,34
	B_5H_9	427,7	5355,93	5,58	1250	2139,7

Продолжение табл. Б.6

Окислитель	Горючее	$I_{уд\text{ п, с}}$	$T_{к.с., К}$	$g_{ок}/g_r$	$\rho_T, \text{ кг/м}^3$	$V^*, \text{ м/с}$
OF ₂ ³⁾	H ₂	477,4	3860,37	7,37	440	2498,75
	CH ₄	421,5	4480,37	5,58	1090	2138,78
	C ₂ H ₆	422,1	4810,93	3,86	1130	2175,97
	RP-1	410,3	4705,37	3,85	1280	2130,25
	ММН	415,0	4405,93	2,58	1260	2105,86
	N ₂ H ₄	409,0	4087,04	1,65	1270	2081,17
	ВА 1185	398,8	4042,04	1,92	1250	2018,08
	B ₂ H ₆	445,6	4759,26	3,98	1020	2166,82
FO ¹⁾	H ₂	461,2	3468,15	5,70	360	2417,06
	RP-1 ⁴⁾	377,2	3964,82	3,30	1100	1889,15
	RP-1 ⁵⁾	403,6	4633,71	3,84	1200	2104,34
	ММН	423,3	4725,93	2,83	1230	2186,03
N ₂ F ₄ ²⁾	CH ₄	376,7	3980,37	6,51	1150	1914,75
	C ₂ H ₄	368,6	4015,93	3,71	1140	1842,82
	ММН	380,6	4095,93	3,39	1320	1925,73
	N ₂ H ₄	390,5	4489,26	3,25	1380	2057,7
	NH ₃	379,9	4334,82	4,58	1220	2020,52
	B ₅ H ₉	397,8	5075,93	8,31	1350	1991,87
ClF ₅ ³⁾	ММН	355,9	3852,04	2,83	1400	1837,03
	N ₂ H ₄	365,3	4178,15	2,71	1470	1934,26
	MHF ₃	356,9	3852,04	2,81	1410	1844,04
	MHF ₅	357,1	3995,37	2,49	1460	1862,94
ClF ₃ ³⁾	ММН	334,1	3685,93	3,01	1420	1739,19
	N ₂ H ₄	342,4	3939,26	2,89	1500	1821,79
N ₂ O ₄ ³⁾	ММН	341,5	3398,15	2,37	1200	1724,25
	ММН-Be	379,6	3724,26	1,10	1210	1848,92
	70,8/29,2					
	ММН-Al 58/42	353,1	3723,15	0,87	1310	1770,89

Продолжение табл. Б.6

Окислитель	Горючее	$I_{уд\text{ п.}}$, с	$T_{к\text{ с.}}$, К	$g_{ок}/g_r$	ρ_T , кг/м ³	V^* , м/с
N_2O_4 ³⁾	N_2H_4	343,8	3265,93	1,42	1220	1770,28
	N_2H_4 -UDMH					
	50/50	341,7	3369,26	2,15	1200	1730,96
	N_2H_4 -Be					
	76,6/23,4	392,8	3503,15	0,60	1220	1913,23
	B_5H_9	358,5	3979,26	3,26	1110	1780,64
MON-25 ³⁾	MMH	342,9	3430,93	2,50	1180	1731,87
	N_2H_4	345,0	3299,26	1,51	1200	1775,46
IRFNA ³⁾ (Ш-А)	HYDYNE	318,7	3112,04	3,41	1310	1616,66
	MMH	324,3	3114,26	2,71	1280	1654,76
	UDMH	322,1	3137,04	3,31	1270	1631,03
IRFNA ³⁾ (IV, HDA)	HYDYNE	325,2	3224,26	3,25	1330	1641,35
	MMH	330,8	3220,37	2,58	1310	1680,06
	UDMH	328,6	3250,37	3,12	1290	1661,77
H_2O_2 ³⁾	MMH	336,8	2980,37	3,69	1240	1713,89
	N_2H_4	337,6	2918,15	2,12	1250	1744,37
	N_2H_4 -Be					
	75,5/25,5	403,5	3370,93	0,57	1240	1939,75
	B_5H_9	371,6	2870,37	2,09	1010	1816,91
N_2H_4 ³⁾	B_2H_6	403,4	2504,26	1,16	630	2079,65
	B_5H_9	389,7	2714,26	1,27	800	1960,17

$I_{уд\text{ п.}}$ – пустотный удельный импульс; ¹⁾, ²⁾, ³⁾ – температура компонентов топлив, °С: $t_{криог}$, -114,4 и 25 соответственно; ⁴⁾ FO/RP-1 = 30/70,

⁵⁾ FO/RP-1 = 70/30

Таблица Б.7. Максимальные значения удельных импульсов ракетных топлив ($p_{к\text{ с.}} = 6,89476$ МПа, $p_a = 0,101353$ МПа)

	H_2	N_2H_4	$(CH_3)_2N_2H_2$	CH_2	B_5H_9	AlH_3	Li	Be	BeH_2
F_2	412	365	348	328	361	348	378	323	355
N_2F_4	364	335	321	304	334	327	349	311	336

Продолжение табл. Б.7

	H ₂	N ₂ H ₄	(CH ₃) ₂ N ₂ H ₂	CH ₂	B ₅ H ₉	AlH ₃	Li	Be	BeH ₂
ClF ₃	321	295	281	260	290	288	320	277	299
ClF ₅	343	311	298	276	309	304	334	290	315
ClO ₃ F	344	295	290	281	299	294	263	243	310
OF ₂	412	346	352	351	362	327	340	309	343
O ₂	391	313	310	300	320	311	247	235	331
H ₂ O ₂	322	287	284	278	309	318	271	277	353
N ₂ O ₄	341	291	285	276	299	301	240	—	316
HNO ₃	320	279	272	263	294	301	240	256	321

Таблица Б.8. Удельный импульс, плотность топлива и температура в камере сгорания при степени расширения сопла $\varepsilon = 0,0002$

Окислитель	Горючее	$I_{уд.}, c$	$\rho, кг/м^3$	$T_{к.с.}, K$
F ₂	BeH ₂	501	—	5194
	H ₂	489	681	4809
	B ₅ H ₉	460	1230	5165
	AlH ₃	447	1550	5368
O ₂	BeH ₂	492	—	4004
	B ₅ H ₉	471	923	4620
	H ₂	470	227	3371
	AlH ₃	416	1410	4374
ClF ₃	BeH ₂	418	—	4500
	LiH	380	1520	4109
	H ₂	378	612	3985
	B ₅ H ₉	368	1470	4543
	AlH ₃	367	1790	4693
	N ₂ H ₄	345	1480	2969
	(CH ₃) ₂ N ₂ H ₂	337	1370	3794
	C ₄ N ₂	325	1620	3404
	CH ₂	315	1480	3541

Продолжение табл. Б.8

Окислитель	Горючее	$I_{уд}$, с	ρ , кг/м ³	$T_{к.с.}$, К
N ₂ O ₄	BeH ₂	462	–	3446
	H ₂	408	460	3254
	AlH ₃	401	1550	4292
	B ₅ H ₉	391	1120	4388
	(CH ₃) ₂ N ₂ H ₂	354	1180	3433
	N ₂ H ₄	354	1210	3262
	CH ₂	344	1340	2979
	LiH	325	1200	3171
	C ₄ N ₂	261	1240	4034

Приложение В

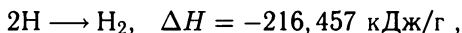
ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОПЛИВ С ДОБАВКАМИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И ИОНОВ

Большое количество тепловой энергии выделяется не только при горении. Многие химические вещества имеют очень большие эндотермические теплоты образования, так что в реакциях с участием этих веществ может выделяться больше тепловой энергии, чем при горении. Эти вещества в основном бывают трех типов: свободные радикалы, соединения в стабильном состоянии и ионы. Реализация такого вида источника энергии и рабочего тела заключается в стабилизации одного из этих типов веществ в некоторой среде и иницировании при необходимости реакции рекомбинации или деактивации, приводящих к выделению энергии. Примерами таких процессов являются:

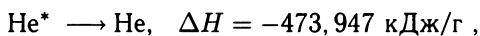
– химическая реакция



– рекомбинация свободных радикалов



– деактивация вещества, находящегося в возбужденном метастабильном состоянии



– рекомбинация ионов



Примеры таких веществ приведены в табл. В.1.

Располагаемую энергию этих систем можно иногда сочетать с располагаемой энергией других систем, например:

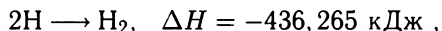
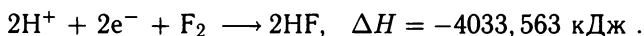


Таблица В.1. Энергосодержание «несжигаемых» ракетных топлив

Реагент	Продукт реакции	Молекулярная масса	Количество выделяющейся энергии		
			кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/кг
H	H ₂	2,016	436378,441	216457,560	51700
O	O ₂	31,999	495701,629	15491,160	3700
N	N ₂	28,013	950007,110	33913,080	8100
F	F ₂	37,997	159085,840	4186,800	1000
CH ₃	C ₂ H ₆	30,070	365101,520	12141,720	2900
N, H	NH ₃	17,031	1176538,948	69082,200	16500
C, H	CH ₄	16,043	1665787,044	103832,640	24800
H, OH	H ₂ O	18,015	497806,333	27632,880	6600
NH ₂ , H	NH ₃	17,031	434962,884	25539,480	6100
CH ₃ , H	CH ₄	16,043	423163,644	26376,840	6300
He*	He	4,0026	1897015,299	473945,760	113200
Ne*	Ne	20,179	1588326,219	78711,840	18800
He ⁺⁺	He	4,0026	7624928,984	1904994,000	455000
He ⁺	He	4,0026	2372944,932	592850,880	141600
H ⁺	H	1,00797	1528545,138	1516458,960	362200
Ne ⁺⁺	Ne	20,179	6049157,304	299774,880	71600
Ne ⁺	Ne	20,179	2078341,755	102995,280	24600
Be ⁺	Be	9,0122	1226299,066	136071,000	32500
B ⁺	B	10,811	1204008,962	111368,880	26600
Ar ⁺⁺	Ar	39,948	4181357,160	104670,000	25000
O ⁺	O	15,9994	1560780,509	97552,440	23300
Li ⁺	Li	6,939	674011,161	97133,760	23200



В этой схеме водород первоначально находится в ионизированном состоянии и, кроме обычной энергии горения, выделяются энергии рекомбинации ионов и радикалов. В результате суммарная энергия в семь раз превосходит энергию горения.

В действительности все топливо не может быть стабилизировано в некотором энергетическом состоянии. С точки зрения обеспечения оптимальных характеристик иногда это нежелательно делать, так как образующееся рабочее тело будет иметь слишком большой молеку-

лярный вес. Обычно в активированном состоянии находится небольшая часть топлива, поэтому полезно определить величины удельного импульса, соответствующего различным уровням активации. Если концентрация свободных радикалов и ионов меньше 100%, можно использовать некоторые вещества в качестве разбавителей. Лучшими разбавителями являются водород или гелий вследствие их малых молекулярных весов.

В табл. В.2 приведены некоторые данные для топлив с добавками свободных радикалов и ионов. Согласно этим данным, удельные импульсы, достигаемые с применением указанных веществ, изменяются от величин, соответствующих обычным реакциям окисления-восстановления, до величин ~ 1000 с, которые являются верхним пределом.

Таблица В.2. Характеристики топлив с добавками свободных радикалов и ионов

Активный компонент	Разбавитель	$r_{iak}^{*})$	$r_{ip}^{**})$	$I_{уд.}, с$	$T_{к.с.}, К$
Н	H ₂	0,250	0,750	650	2050
		0,333	0,667	750	2600
		0,625	0,375	1090	4050
		1,000	—	1400	5100
О	O ₂	0,250	0,750	155	1940
		0,333	0,667	180	2700
		0,625	0,375	260	3940
F	He	0,333	0,333	128	973
		0,625	0,250	179	1447
F	H ₂	0,250	0,250	248	3000
		0,333	0,333	347	4800
		0,625	0,250	350	4900
N	He	0,250	0,250	290	4300
		0,333	0,333	370	5900
N	H ₂	0,250	0,250	284	2550
		0,333	0,333	353	4160
Н	CH ₄	0,250	0,500	274	1408
Остальное — CH ₃		0,400	0,200	398	2646
		0,476	0,476	466	3385

Продолжение табл. В.2

Активный компонент	Разбавитель	$r_{i \text{ а.к.}}^{*})$	$r_{i \text{ р.}}^{**})$	$I_{\text{уд.}}, \text{ с}$	$T_{\text{к.с.}}, \text{ К}$
He^{++}	He	0,007	0,979	500	3000
		0,012	0,964	646	5000
		0,015	0,955	708	6000
He^{+}	He	0,023	0,954	500	3000
		0,039	0,922	646	5000
		0,047	0,906	708	6000
H^{+}	H_2	0,058	0,884	802	3000
		0,197	0,606	1178	5000
		0,272	0,456	1371	6000
Ne^{++}	Ne	0,009	0,973	223	3000
		0,016	0,952	288	5000
		0,019	0,943	315	6000
Ne^{+}	Ne	0,026	0,948	223	3000
		0,045	0,910	288	5000
		0,054	0,892	315	6000
Be^{+}	Be	0,058	0,884	330	3000
		0,100	0,800	438	5000
		0,125	0,750	491	6000

Примечания. 1. Приведенные данные относятся к реакциям, происходящим при давлении 4,2 МПа, за исключением кислородсодержащего топлива. Для кислородсодержащего топлива $p_k = 2,1$ МПа. 2. Предполагается, что продукты реакций топлив, не содержащих ионы, расширяются в сопле при наличии химического равновесия между компонентами. Состав продуктов реакции ионсодержащих топлив при расширении остается постоянным (замороженное течение). 3. Если сумма приведенных мольных долей не равна 1, то дополнением до единицы являются исходные вещества активного компонента (если нет особых оговорок).

*) – мольная доля активного компонента;

**) – мольная доля разбавителя.

В табл. В.3 приведены характеристики разных по составу и агрегатному состоянию ракетных топлив. Она характерна для современного состояния исследований в области ракетных топлив.

Таблица В.3. Удельный импульс и плотность существующих и перспективных ракетных топлив при $p_{к.с}/p_a = 70/1$

Топлива*)			$I_{уд.}, \text{ с}$	$\rho_T, \text{ кг/м}^3$
Стабильные				
Твердые	С	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + (\text{Al} + \text{полимер})$	267	1700
	П	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + (\text{Li}, \text{Be} + \text{полимер})$	290	1300
Жидкие	С	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{НДМГ}$	283	1180
	П	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{B}_5\text{H}_9$	309	1060
Гибридные	С	$\text{H}_2\text{O}_2 + (\text{Al} + \text{полимер})$	289	1500
		$\text{HNO}_3 + (\text{Al} + \text{полимер})$	273	1520
	Р	$\text{ClF}_3 + \text{LiH}$	293	1520
		$\text{ClF}_3 + \text{Li}$	318	1160
		$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{BeH}_2$	351	1500
		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{BeH}_2$	375	1500
		$\text{NO}_2\text{ClO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4$	295	1450
Криогенные				
Жидкие	С	$\text{O}_{2ж} + \text{керосин}$	298	1020
		$\text{O}_{2ж} + \text{H}_{2ж}$	386	350
Гибридные	С	$\text{O}_{2ж} + \text{полимер}$	298	1100
	Р	$\text{F}_{2ж} + \text{LiH}$	363	1300
		$\text{F}_{2ж} + \text{BeH}_2$	395	1530
		$\text{O}_{2ж} + \text{BeH}_2$	371	1300
		$\text{F}_{2ж} + \text{AlH}_3$	353	1550

*) топлива: С – существующие; П – перспективные; Р – разрабатываемые

Приложение Г

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ Н-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И КОМПОНЕНТОВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ, ОБРАЗОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ И НЕМЕТАЛЛАМИ

Величина теплового эффекта реакции, отнесенная к количеству образовавшегося вещества, называется теплотой образования. Она отличается от химической энергии на величину изменения физического тепла, содержащегося в конечных и исходных продуктах реакции.

В химической термодинамике обычно пользуются двумя видами теплот: теплотой образования из простых веществ (элементов) и теплотой образования из атомов.

Знак теплоты образования в термодинамике определяется по следующему правилу. Если в процессе реакции происходит выделение тепловой энергии, т.е. уменьшается запас энергии в реагирующей смеси, то теплота образования считается отрицательной. Таким образом, теплота образования конечных продуктов сгорания всегда отрицательная, а $-\text{OH}$, $=\text{NO}$ или атомных газов – положительная, так как для образования их из стандартных газов в молекулярной форме необходимо расходовать тепло.

Теплоты образования компонентов продуктов сгорания металлов Al, Be, Li, Mg, Zr и неметаллов B, C, H, O, Cl, F, N и S заимствованы из «Таблицы термохимических данных JANAF». Значения стандартных теплот образования приведены при 25 °C (298,15 K). Вещества находятся в газообразном состоянии, если не оговорено особо (Табл. Г.1–Г.9).

Таблица Г.1. Теплота образования н-парафиновых углеводородов
в стандартном состоянии из элементов

Углеводород	Формула	$\Delta H_{298,15}^{\circ}$			
		кДж/кмоль	кДж/кг	кДж/кмоль	кДж/кг
		Г		Ж	
Метан	CH_4	–74897	–4667,1	–	–
Этан	C_2H_6	–84724	–2817,6	–	–
Пропан	C_3H_8	–103916	–2356,5	–119923	–2719,5
н-Бутан	C_4H_{10}	–126232	–2171,7	–147752	–2542,0

Продолжение табл. Г.1

Углеводород	Формула	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$			
		кДж/кмоль	кДж/кг	кДж/кмоль	кДж/кг
		Г		Ж	
н-Пентан	C_5H_{12}	-146538	-2030,9	-173166	-2400,0
н-Гексан	C_6H_{14}	-167304	-1941,3	-198957	-2308,6
н-Гептан	C_7H_{16}	-187945	-1875,6	-224538	-2240,8
н-Октан	C_8H_{18}	-208586	-1825,9	-250119	-2189,6
н-Нонан	C_9H_{20}	-229185	-1786,8	-275659	-2149,2
н-Декан	$C_{10}H_{22}$	-249826	-1755,5	-301240	-2117,1
н-Ундекан	$C_{11}H_{24}$	-270467	-1730,2	-326822	-2090,8
н-Додекан	$C_{12}H_{26}$	-291066	-1708,7	-352361	-2068,6
н-Тридекан	$C_{13}H_{28}$	-311707	-1690,6	-377942	-2049,9
н-Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	-332348	-1675,1	-403524	-2033,9
н-Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	-352989	-1661,7	-429105	-2020,1
н-Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	-373588	-1649,7	-454603	-2007,5
н-Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	-394187	-1639,2	-480184	-1996,8
н-Октадекан	$C_{18}H_{38}$	-414828	-1629,9	-505765	-1987,0
н-Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	-435427	-1621,6	-531305	-1978,6
н-Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	-456068	-1614,1	-556886	-1970,9

Таблица Г.2. Теплота образования борсодержащих продуктов сгорания

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
В газообразном состоянии				
В	10,811	+556007,04	+51429,751	+132,8
В ₂	21,622	+816426,00	+37759,042	+195
BC	22,822	+828986,40	+36324,003	+198
BCl	46,264	+141513,84	+3058,833	+33,8
BCl ₂	81,717	−83736,00	−1024,707	−20
BCl ₃	117,170	−403230,71	−3441,416	−96,31
В ₂ Cl ₄	163,434	−489436,92	−2994,707	−116,9

Продолжение табл. Г.2

Вещество	М	$\Delta H_{1298,15}^\circ$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
BF	29,809	-115974,36	-3890,582	-27,7
BF ₂	48,808	-544284,00	-11151,533	-130
BF ₃	67,806	-1130854,68	-16677,797	-270,1
B ₂ F ₄	97,616	-1432722,96	-14677,132	-342,2
BClF	65,262	-314010,00	-4811,529	-75
BClF ₂	84,261	-885926,88	-10514,080	-211,6
BCl ₂ F	100,715	-644767,20	-6401,898	-154
BH	11,819	+442963,44	+37478,927	+105,8
BH ₂	12,827	+200966,40	+15667,451	+48
BH ₃	13,835	+106763,40	+7716,906	+25,5
BN	24,818	+636393,60	+25642,421	+152
B ₃ H ₆ N ₃	80,501	-510370,92	-6339,933	-121,9
BO	26,801	+46054,80	+1718,399	+11
BO ₂	42,810	-315140,44	-7361,374	-75,27
B ₂ O ₂	53,621	-456361,20	-8510,867	-109
B ₂ O ₃	69,620	-833759,35	-11975,860	-199,14
BOCl	62,263	-316522,08	-5083,630	-75,6
(BOCl) ₃	186,790	-1632852,00	-8741,646	-390
BOF	45,809	-602899,20	-13161,152	-144
(BOF) ₃	137,426	-2366798,04	-17222,345	-565,3
BOH	27,818	-83736,00	-3010,137	-20
HBO ₂	43,818	-561031,20	-12803,670	-134
B(OH) ₂	44,826	-477295,20	-10647,731	-114
H ₃ BO ₃	61,833	-992941,49	-16058,439	-237,16
B ₃ O ₃ H ₃	83,455	-1218358,80	-14598,991	-291
(HBO ₂) ₃	131,453	-2273432,40	-17294,641	-543
BOHF ₂	65,816	-1084381,20	-16475,951	-259
B3FH ₂ O ₃	101,446	-1599357,60	-15765,605	-382
B3F ₂ HO ₃	119,436	-1988730,00	-16651,010	-475
BS	42,875	+334944,00	+7812,105	+80

Продолжение табл. Г.2

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
В твердом состоянии				
В	10,811	0	0	0
В ₄ С	55,255	−53172,36	−962,309	−12,7
ВN	24,818	−249156,47	−10039,345	−59,51
В ₂ О ₃	69,620	−1271279,95	−18260,269	−303,64

Таблица Г.3. Теплота образования алюминийсодержащих продуктов сгорания

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
В газообразном состоянии				
Al	26,982	+326570,40	+12103,269	+78,0
AlCl	62,435	-46892,16	-751,056	-11,2
AlCl ₂	97,888	-314010,00	-3207,850	-75
AlCl ₃	133,341	-584895,96	-4386,467	-139,7
Al ₂ Cl ₆	283,624	-1294558,56	-4564,348	-309,2
AlF	45,980	-261675,00	-5691,061	-62,5
AlF ₂	64,978	-690822,00	-10631,629	-165
AlF ₃	83,977	-1199518,20	-14283,890	-286,5
AlClF	81,433	-502416,00	-6169,686	-120
AlCl ₂ F	116,886	-789630,48	-6755,561	-188,6
AlClF ₂	100,431	-994783,68	-9905,146	-237,6
AlH	27,989	+259581,60	+9274,415	+62
AlC	38,993	+689984,64	+17695,090	+164,8
AlN	40,988	+435427,20	+10623,285	+104,0
AlO	42,981	+89597,52	+2084,584	+21,4
Al ₂ O	69,962	-131465,52	-1879,099	-31,4
Al ₂ O ₂	85,962	-399408,16	-4646,334	-95,397
AlOCl	78,444	-348341,76	-4440,642	-83,2
AlOF	61,979	-586989,36	-9470,778	-140,2

Продолжение табл. Г.3

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
AlOH	43,989	-33494,40	-761,427	-8
AlO ₂ H	59,988	-263768,40	-4397,019	-63
AlS	59,046	+200966,40	+3403,557	+48
В твердом состоянии				
Al	26,982	0	0	0
Al ₄ C ₃	143,959	-205153,20	-1425,081	-49,0
AlF ₃	83,977	-1498874,40	-17848,630	-358,0
Al ₂ O ₃	101,961	-1676394,72	-16441,529	-400,4
AlN	40,988	-293076,00	-7150,288	-70,0

Таблица Г.4. Теплота образования бериллийсодержащих продуктов сгорания

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
В газообразном состоянии				
Be	9,0122	+327617,1	+36352,622	+78,25
BeC ₂	33,045	+565218,0	+17104,494	+135
BeCl	51,059	+12560,4	+245,998	+3,0
BeCl ₂	79,918	−361320,8	−4521,145	−86,3
Be ₂ Cl ₄	159,836	−774558,0	−4845,955	−185
BeF	28,011	−208084,0	−7428,652	−49,7
BeF ₂	47,009	−785025,0	−16699,462	−187,5
BeClF	63,464	−519163,2	−8180,436	−124
BeH	10,020	+322383,6	+32174,012	+77
BeH ₂	11,028	+125604,0	+11389,554	+30
BeN	23,019	+427053,6	+18552,222	+102
BeO	25,017	+129790,8	+5188,104	+31
(BeO) ₂	50,023	−410306,4	−8202,355	−98
(BeO) ₃	75,035	−1055073,6	−14061,086	−252
(BeO) ₄	100,046	−1590984,0	−15902,525	−380

Продолжение табл. Г.4

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
(BeO) ₅	125,058	−2114334,0	−16906,827	−505
(BeO) ₆	150,070	−2662804,8	−17743,752	−636
Be ₂ O	34,024	−62802,0	−1845,815	−15
BeOH	26,020	−104670,0	−4022,675	−25
Be(OH) ₂	43,027	−663607,8	−15423,055	−158,5
В твердом состоянии				
Be	9,0122	0	0	0
Be ₂ C	30,036	90853,6	+3024,822	+21,7
Be ₃ N ₂	55,050	−588664,1	−10693,262	−140,6
BeO	25,012	−599131,1	−23953,745	−143,1

Т а б л и ц а Г.5. Теплота образования *n*-парафиновых углеводородов в газообразном состоянии из атомов

Углеводород	Формула	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$	
		кДж/кмоль	кДж/кг
Метан	CH ₄	−1476294	−92021
Этан	C ₂ H ₆	−2451346	−81521
Пропан	C ₃ H ₈	−3435763	−77914
<i>n</i> -Бутан	C ₄ H ₁₀	−4424233	−76117
<i>n</i> -Пентан	C ₅ H ₁₂	−5408843	−74965
<i>n</i> -Гексан	C ₆ H ₁₄	−6394834	−74205
<i>n</i> -Гептан	C ₇ H ₁₆	−7380700	−73656
<i>n</i> -Октан	C ₈ H ₁₈	−8367000	−73200
<i>n</i> -Нонан	C ₉ H ₂₀	−9352390	−72918
<i>n</i> -Декан	C ₁₀ H ₂₂	−10338256	−72658
<i>n</i> -Додекан	C ₁₂ H ₂₆	−12309946	−72266
<i>n</i> -Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	−16253367	−71774
<i>n</i> -Эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	−20196746	−71478

Таблица Г.6. Теплота образования литийсодержащих продуктов сгорания

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
В газообразном состоянии				
Li	6,939	+160815,0	+23175,528	+38,41
Li ⁺	6,939	+687623,3	+99095,444	+164,236
Li ₂	13,878	+211014,7	+15204,981	+50,4
LiCl	42,392	−195850,1	−4619,979	−46,778
Li ₂ Cl ₂	84,784	−598946,9	−7064,386	−143,056
Li ₃ Cl ₃	127,176	−1005393,0	−7905,525	−240,134
LiF	25,937	−332850,6	−12833,042	−79,5
Li ₂ F ₂	51,875	−927794,9	−17885,203	−221,6
Li ₃ F ₃	77,812	−1515621,6	−19477,993	−362,0
Li ₂ ClF	68,329	−754461,4	−11041,598	−180,2
LiH	7,947	+134396,3	+16911,574	+32,1
LiN	20,946	+163285,2	+7795,531	+39,0
LiO	22,938	+84154,7	+3668,789	+20,1
Li ₂ O	29,877	−167053,3	−5591,369	−39,9
Li ₂ O ₂	45,877	−242834,4	−5293,162	−58,0
LiOH	23,946	−241578,4	−10088,464	−57,7
(LiOH) ₂	47,893	−709243,9	−14808,927	−169,4
LiOCl	58,391	−14235,1	−243,790	−3,4
LiOF	41,937	−41868,0	−998,355	−10,0
В твердом состоянии				
Li	6,939	0	0	0
Li ₂ C ₂	37,900	−59452,6	−1568,669	−14,2
LiH	7,947	−90560,5	−11395,556	−21,63
Li ₃ N	34,824	−198873,0	−5710,803	−47,5
Li ₂ O	29,877	−599131,1	−20053,254	−143,1

Таблица Г.7. Теплота образования магнийсодержащих продуктов сгорания

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
В газообразном состоянии				
Mg	24,305	+147710,3	+6077,363	+35,28
MgCl	59,759	+4186,8	+70,061	+1,0
MgCl ₂	95,211	-421610,8	-4428,173	-100,7
MgF	43,303	-222319,1	-5134,034	-53,1
MgF ₂	62,303	-735620,8	-11807,148	-175,7
Mg ₂ F ₄	124,604	-1735009,9	-13924,191	-414,4
MgClF	78,756	-581546,5	-7384,155	-138,9
MgH	25,313	+170402,8	+6731,828	+40,7
MgN	38,312	+288889,2	+7540,436	+69,0
MgO	40,304	+17542,7	+435,259	+4,19
MgOH	41,312	-51079,0	-1236,419	-12,2
MgS	56,369	+139001,8	+2465,926	+33,2
В твердом состоянии				
Mg	24,305	0	0	0
MgC ₂	48,327	+87922,8	+1819,331	+21,0
Mg ₂ C ₃	84,643	+79549,2	+939,820	+19,0
MgH ₂	26,321	-76199,8	-2895,018	-18,2
Mg ₃ N ₂	100,928	-461385,4	-4571,431	-110,2
MgO	40,304	-601643,2	-14927,629	-143,7
Mg(OH) ₂	58,320	-925282,8	-15865,617	-221,0
MgS	56,369	-347504,4	-6164,814	-83,0

Таблица Г.8. Теплота образования цирконийсодержащих продуктов сгорания

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
В газообразном состоянии				
Zr	91,220	+608844,5	+6674,462	+145,42
ZrCl	126,673	+578615,8	+4567,791	+138,2

Продолжение табл. Г.8

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
В газообразном состоянии				
ZrCl ₂	162,126	−326570,4	−2014,300	−78
ZrCl ₃	197,579	−602899,2	−3051,434	−144
ZrCl ₄	233,032	−866667,6	−3719,093	−207
ZrF	110,218	+488599,6	+4433,029	+116,7
ZrF ₂	129,217	−614203,6	−4753,272	−146,7
ZrF ₃	148,215	−1189051,2	−8022,475	−284
ZrF ₄	167,214	−1662997,0	−9945,321	−397,2
ZrH	92,228	+516651,1	+5601,890	+123,4
ZrN	105,227	+713849,4	+6783,900	+170,5
ZrO	107,219	+88341,5	+823,935	+21,1
ZrO ₂	123,219	−345411,0	−2803,228	−82,5
В твердом состоянии				
Zr	91,220	0	0	0
ZrC	103,231	−196779,6	−1906,206	−47
ZrN	105,227	−365507,6	−3473,516	−87,3
ZrO ₂	123,219	−1094848,2	−8885,385	−261,5

Таблица Г.9. Теплота образования углеродсодержащих продуктов сгорания в газообразном состоянии

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
С (графит)	12,01115	0	0	0
С	12,01115	+715482,3	+59568,172	+170,89
С ₂	24,0223	+833173,2	+34683,323	+199
С ₃	36,0335	+794236,0	+22041,599	+189,7
С ₄	48,0446	+1014461,6	+21114,998	+242,3
С ₅	60,0558	+1014880,3	+16898,956	+242,4
CH ₄	16,043	-74922,8	-4670,123	-17,895

Продолжение табл. Г.9

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
C ₂ H ₂	26,0382	+226882,7	+8713,455	+54,19
C ₂ H ₄	28,0542	+52318,3	+1864,899	+12,496
CHO	29,0185	-12141,7	-418,413	-2,9
CH ₂ O	30,0265	-115974,4	-3862,400	-27,7
C ₂ H ₄ O	44,0536	-51037,1	-1158,523	-12,19
CN	26,0179	+456361,2	+17540,278	+109
C ₂ N ₂	52,0357	+309278,9	+5943,591	+73,87
C ₄ N ₂	76,058	+533817,0	+7018,552	+127,5
HCN	27,0258	+130628,2	+4833,461	+31,2
HCNO	43,0252	-116811,7	-2714,961	-27,9
CCl	47,4642	+552657,6	+11643,672	+132
CCl ₂	82,9172	+314010,0	+3787,031	+75
CCl ₃	118,3702	+146538,0	+1237,964	+35
CCl ₄	153,8232	-108605,6	-706,042	-25,94
CF	31,0096	+311535,6	+10046,424	+74,409
CF ₂	50,008	-125604,0	-2511,678	-30
CF ₃	69,0064	-484412,8	-7019,824	-115,7
CF ₄	88,0048	-923189,4	-10490,216	-220,5
C ₂ F ₂	62,0191	-214782,8	-3463,172	-51,3
C ₂ F ₄	100,0159	-648954,0	-6488,508	-155
CCl ₃ F	137,3686	-284702,4	-2072,544	-68
CCl ₂ F ₂	120,914	-481482,0	-3982,020	-115
CO	28,0106	-110600,6	-3948,527	-26,4165
CO ₂	44,001	-393785,3	-8949,462	-94,054
C ₃ O ₂	68,0323	-34750,4	-510,793	-8,3
CH	13,0191	+594525,6	+45665,645	+142
CH ₂	14,0271	+397746,0	+28355,540	+95
CH ₃	15,0351	+133726,4	+8894,280	+31,94

Продолжение табл. Г.9

Вещество	М	$\Delta H_{f298,15}^{\circ}$		
		кДж/кмоль	кДж/кг	ккал/моль
CClF ₃	104,4594	-695008,8	-6653,387	-166
CHCl ₃	119,3781	-104670,0	-876,794	-25
CH ₂ Cl ₂	84,9331	-93784,3	-1104,214	-22,4
CH ₃ Cl	50,4881	-86499,3	-1713,261	-20,66
CHF ₃	70,0143	-691240,7	-9872,850	-165,1
CH ₂ F ₂	52,0239	-448825,0	-8627,284	-107,2
CH ₃ F	34,0335	-234460,8	-6889,118	-56
CHClF ₂	86,4689	-473108,4	-5471,428	-113
CHCl ₂ F	102,9235	-288889,2	-2806,834	-69
CH ₂ ClF	68,4785	-270048,6	-3943,553	-64,5
COCl ₂	169,8226	-220225,7	-1296,798	-52,6
COF ₂	66,0074	-635137,6	-9622,218	-151,7
COF ₄	100,0159	-770371,2	-7702,487	-184
COCIF	82,4620	-427053,6	-5178,793	-102
COHF	48,0169	-376812,0	-7847,487	-90
CNCl	61,4709	+134815,0	+2193,151	+32,2
CNF	45,0163	-12560,4	-279,019	-3
CS	44,0752	+230274,0	+5224,571	+55
CS ₂	76,1392	+117146,7	+1538,585	+27,98
COS	60,0746	-138499,3	-2305,456	-33,08

Contents

Preface	8
Fundamental Terms and Definitions	12
Abbreviations	14
Chapter 1. Liquid Hydrocarbon Fuels	18
1.1. Fuel T-1	18
1.2. Fuel Naphthyl	25
1.3. Fuel T-6	31
1.4. Fuel JP-7	44
1.5. Fuel JP-8	45
1.6. Fuel JP-900	47
1.7. Fuel RJ-4	48
1.8. Fuel RJ-5	52
1.9. Fuel RJ-6	56
1.10. Fuel JP-9	60
1.11. Fuel JP-10	64
1.12. Fuel Si-80	69
1.13. Fuel Carene	71
1.14. Fuel EN	72
1.15. Carene + EN	73
1.16. Bocktan	75
Chapter 2. Liquid Boron-Containing Fuels	78
2.1. Isopropylmethacborane + Toluene	81
2.2. Isopropylmethacborane + Isopropylbenzene	81
2.3. Isopropylmethacborane + Isobutylbenzene	83
2.4. Isopropylmethacborane + Naphthyl	84
2.5. Isopropylmethacborane + Cycline	85
2.6. Isopropylmethacborane + Pentalane	87
2.7. Isopropylmethacborane + Toluene + Cycline	88
2.8. Isopropylmethacborane + T-6	89
2.9. Isopropylmethacborane + RJ-5	91
Chapter 3. Slarry Thixotropic Fuels	93
3.1. Fuel T-6 + Carbon	99
3.2. Fuel T-6 + Al	99
3.3. Fuel T-6 + B	101
3.4. Fuel T-6 + AlB ₂	101
3.5. Fuels on T-6 and Isopropylmethacborane, Al, AlB ₂ and Carbon	102
Chapter 4. Solid Easy-Melting Fuels	104
4.1. Fuels on Polyethylene, Carbon and Metal	107
4.2. Fuels on DAMST, Carbon and Metal	110
4.3. Fuels on Anthracene, Carbon and Metal	113
4.4. Fuels on Decaborane, Carbon and Metal	116

Chapter 5. Liquid Hydrocarbon Components of High Energy

Fuels	120
5.1. Methylcyclohexan	124
5.2. Toluene	138
5.3. Isopropylbenzene	153
5.4. Isobutylbenzene	157
5.5. Cycline	162
5.6. Pentalane	164
5.7. Deciline	165

Chapter 6. Boron-Containing Components of High Energy Fuels 167

6.1. Diborane	170
6.2. Pentaborane	177
6.3. Decaborane	180
6.4. Isopropylmethacborane	188

Chapter 7. Solid Hydrocarbon Components of High Energy

Fuels	196
7.1. DAMST	196
7.2. Anthracene	196
7.3. Polyethylene	199

Chapter 8. Metals and Non-Metals Components of High Energy

Fuels	204
8.1. Lithium	205
8.2. Beryllium	222
8.3. Boron	231
8.4. Aluminium	239
8.5. Aluminium Borides	246
8.6. Magnesium	253
8.7. Magnesium Borides	261
8.8. Zirconium	265
8.9. Hafnium	270
8.10. Thorium	276
8.11. Carbon	282
8.12. Fullerene	289

Chapter 9. Metallic Hydrides-Components of High Energy Fuels 301

9.1. Lithium Hydride	303
9.2. Beryllium Hydride	309
9.3. Magnesium Hydride	311
9.4. Aluminium Hydride	313
9.5. Zirconium Hydride	317
9.6. Hydrofullerenes	323
9.7. Complex Metal Hydrides	326

References	335

Appendix A. Physical and Chemical Methods for Determination of Metallic Fuels Combustion Products Composition	362
Appendix B. Properties of Rocket Fuels at Theoretical Maximum Specific Impulse	371
Appendix C. Properties of Fuels with Addition of Radicals and Ions	381
Appendix D. Heat of Formation of n-Paraffine Hydrocarbons and Components of Combustion Products	386

*БАКУЛИН Владимир Николаевич
ДУБОВКИН Николай Филиппович
КОТОВА Валентина Николаевна
СОРОКИН Владимир Алексеевич
ФРАНЦКЕВИЧ Владимир Платонович
ЯНОВСКИЙ Леонид Самойлович*

ЭНЕРГОЕМКИЕ ГОРЮЧИЕ ДЛЯ АВИАЦИОННЫХ И РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Редактор *В.Д. Боксер*
Оригинал-макет: *В.Н. Котова*
Оформление переплета: *Н.В. Гришина*

Подписано в печать 03.03.09. Формат 60×90/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 25. Уч.-изд. л. 25. Тираж 400 экз.
Заказ № 5473.

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
<http://www.fml.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов в ПФ «Полиграфист»
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3
Тел.: (8172) 72-55-31, 72-61-75, факс: (8172) 72-60-72

