

УДК 536.46

## КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

© 2021 г. А. В. Федорычев<sup>1</sup>, академик РАН Ю. М. Милёхин<sup>1</sup>, С. А. Рашковский<sup>2,\*</sup>

Поступило 30.06.2021 г.

После доработки 03.08.2021 г.

Принято к публикации 25.08.2021 г.

Представлены результаты исследований конденсированных продуктов сгорания, образующихся при горении модельных композиций на основе бориды алюминия в камере сгорания газогенератора ракетно-прямоточного двигателя. Получены данные о массовой доле конденсированных продуктов сгорания, их химическом и гранулометрическом составе. Установлено, что в конденсированных продуктах сгорания в основном присутствуют соединения бора с углеродом, азотом и кислородом и именно в таком виде бор попадает в проточную камеру ракетно-прямоточного двигателя. Массовая доля элементного бора в конденсированных продуктах сгорания не превышает 15% и уменьшается с увеличением давления. Установлено, что, независимо от типа и содержания основных компонентов в составе композиций, на выходе из сопла газогенератора отсутствуют крупные (более 100 мкм) конгломераты частиц. Показано, что с увеличением содержания оксида бора в составе конденсированных продуктов сгорания размер конгломератов увеличивается. Сравнение экспериментальных данных с результатами термодинамических расчетов указывает на необходимость корректировки расчетных методик с учетом неравновесности продуктов сгорания.

*Ключевые слова:* ракетно-прямоточный двигатель на твердом топливе, борсодержащее твердое топливо, горение, конденсированные продукты сгорания, конгломераты частиц

**DOI:** 10.31857/S2686953521050058

### ВВЕДЕНИЕ

Борсодержащие твердые топлива нашли широкое применение в составе газогенераторов ракетно-прямоточного двигателя (РПД). При их горении формируется высокотемпературный поток газообразных и конденсированных продуктов сгорания с большим количеством активных горючих элементов, способных сгорать в смеси с воздухом с выделением большого количества тепла. Топлива такого типа отличаются высоким (до 40%) содержанием энергоемких горючих (бор, бориды магния, алюминия, циркония, титана и их сплавы), низкой обеспеченностью окисляющими элементами (коэффициент избытка окислителя  $\alpha < 0.2$ ) и высоким содержанием конденсированной фазы в продуктах сгорания (до 75 мас. %).

Борсодержащие топлива, потенциально обладающие более высокими энергетическими показателями по сравнению с другими типами твердых

топлив, характеризуются относительно низкой полнотой сгорания ( $\eta$ ) в условиях РПД. Так, для РПД сверхзвуковых летательных аппаратов (число Маха  $M = 2-4$ ) неплохим показателем считается значение  $\eta = 0.8-0.85$ . В зависимости от условий горения полнота сгорания топлива в РПД может смещаться в сторону меньших (до 0.65–0.7) или больших (до 0.92) значений. К числу управляющих факторов относятся: давление в камере сгорания газогенератора и в проточной камере, температура воздуха на входе в проточную камеру, время пребывания продуктов сгорания топлива в проточной камере, коэффициент избытка воздуха и способ его подвода [1–7].

Полноту сгорания борсодержащих топлив традиционно связывают с особенностями горения бора в кислороде воздуха [1–7]. Данный процесс, очевидно, может лимитировать полноту сгорания топлива только в том случае, если частицы бора присутствуют в КПС в заметных количествах. Это возможно при условии, когда в камере газогенератора бор не вступает в какие-либо химические взаимодействия и выносится как вещество в проточную камеру. Вместе с тем имеются данные [8, 9], что содержание бора как вещества в составе конденсированных продуктов сгорания (КПС) невелико (не превышает 15–20% от массы КПС)

<sup>1</sup> Федеральный центр двойных технологий "Союз", 140090 Дзержинский, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, 119526 Москва, Россия

\*E-mail: rash@ipmnet.ru

**Таблица 1.** Содержание основных компонентов в модельных композициях

Наименование компонентов	Содержание, мас. %		
	А1	А2	[8, 9]
Окислитель	37.5	42.5	34
Энергоемкое горючее, в т.ч.:			
AlB <sub>12</sub>	30	33.5	—
В	—	—	26
Mg	1.25	—	7.5
Al	1.25	—	4
Горючее-связующее, катализаторы горения	30	24	28.5

Примечание. Рассмотренные составы обозначены условно как А1 и А2.

и уменьшается с ростом давления. Таким образом, низкие значения полноты сгорания топлива в условиях РПД не могут быть объяснены особенностями процесса химического взаимодействия частиц бора с кислородом воздуха.

В этой связи представляют интерес исследования компонентного состава и свойств КПС, которые выносятся в проточную камеру из газогенератора, что позволит наметить пути к оптимизации состава топлив.

В настоящей работе представлены результаты исследований свойств КПС, образующихся при горении борсодержащих композиций, отличающихся по типу и содержанию основных компонентов между собой и от композиций, представленных в работах [8, 9]. Основу композиций

(табл. 1) составляют окислитель (перхлораты аммония и калия), энергоемкое горючее, углеводородное связующее и катализатор горения ферроценового типа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения данных о свойствах и составе КПС борсодержащих композиций проведены экспериментальные исследования термодинамических характеристик продуктов сгорания в камере модельного газогенератора, которые сравнивались с результатами термодинамических расчетов. Оценку проводили по двум характеристикам — температуре продуктов сгорания и коэффициенту истечения, которые могут быть определены независимо друг от друга по результатам испытаний.

Испытывали заряды диаметром 60 и 90 мм из модельных композиций А1 и А2 или их вариаций, незначительно отличающихся от базовых вариантов. В процессе испытаний измерялись давление и температура продуктов сгорания в камере газогенератора. Значение коэффициента истечения определялось по формуле:

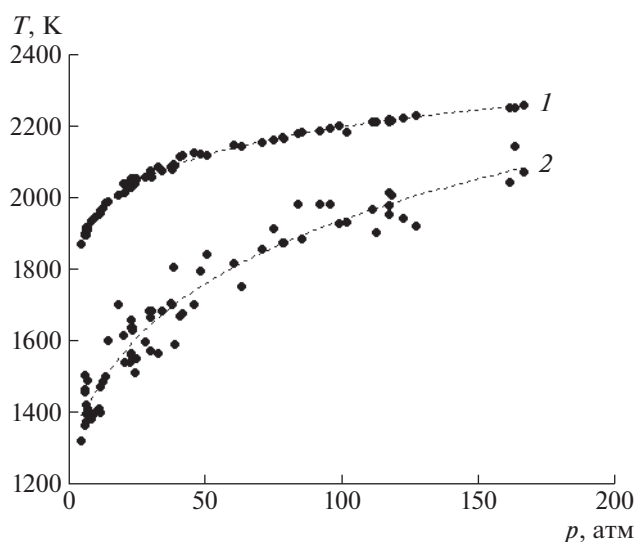
$$A_{\text{test}} = \frac{M_p + M_{\text{ign}}}{\int_{\tau_{\text{ign}}}^{\tau_{\text{gg}}} p(\tau)\sigma(\tau)d\tau}, \quad (1)$$

где  $M_p$  и  $M_{\text{ign}}$  — масса сгоревшего топлива и навески воспламенителя;  $p(\tau)$  и  $\sigma(\tau)$  — зависимости давления и площади критического сечения сопла от времени в процессе испытания;  $\tau_{\text{ign}}$  и  $\tau_{\text{gg}}$  — время задержки воспламенения и время работы газогенератора.

Трудность в расчетах по формуле (1) заключается в определении зависимости  $\sigma(\tau)$ , так как в процессе работы газогенератора КПС могут оседать на стенки соплового вкладыша, изменяя площадь критического сечения. Чтобы исключить эту неопределенность, для анализа отбирались результаты испытаний, в процессе которых изменение  $\sigma$  не превышало 5%, что позволило считать значение  $\sigma$  постоянным в течение всего времени работы. Таким образом, была сформирована выборка из результатов более чем 70 испытаний.

Экспериментальные зависимости температуры и коэффициента истечения продуктов сгорания композиции А2 от давления показаны на рис. 1 и 2, где также приведены соответствующие значения, рассчитанные из условия термодинамического равновесия для давлений и рецептур композиции А2, реализованных в экспериментах.

Из рис. 1 видно, что в области низких давлений различие в значениях термодинамически



**Рис. 1.** Расчетная (1) и экспериментальная (2) зависимости температуры продуктов сгорания композиции А2 от давления.

равновесной и измеренной температур достигает 600 К, или 30% от расчетного значения. Аналогичная тенденция отмечена в работе [9].

Экспериментальные и расчетные данные, представленные на рис. 1 и 2, показывают, что расчеты, выполненные исходя из предположения о термодинамически равновесном процессе в камере газогенератора, не согласуются с экспериментальными данными, что указывает на неравновесность состава продуктов сгорания топлива, в том числе состава КПС.

В ходе каждого эксперимента проводился отбор КПС за соплом модельного газогенератора. Продукты сгорания, истекающие из сопла, поступали в циклон, затем в емкость, заполненную керосином, барботировались через нее и через фильтр с размером ячеек 70 мкм и истекали в атмосферу. Во избежание контакта частиц КПС с воздухом весь газовый тракт перед испытанием многократно продували аргоном. Отбор конденсированной фазы проводили с внутренних поверхностей циклона, из барботажной емкости и фильтра. После сушки определяли массу, дисперсный и химический состав КПС. В экспериментах на стенках и донной части циклона оседало от 25 до 66% от массы отобранных КПС, в барботажной емкости – от 32 до 72% и на фильтре – менее 2%.

Значения массовой доли КПС, полученные в эксперименте, сравнивали со значениями, рассчитанными из условия термодинамического равновесия продуктов сгорания при различных сочетаниях параметров термодинамического равновесия (экспериментальное значение давления  $p$  и энтальпии образования  $\Delta H$  или давления  $p$  и измеренной в эксперименте температуры продуктов сгорания  $T_{\text{test}}$ ). Установлено, что экспериментальные значения массовой доли КПС, отобранных при сгорании композиции А2, превышали расчетные значения на 6–21% (в зависимости от давления в камере газогенератора), если в качестве параметров равновесия принимали  $p$  и  $\Delta H$ , и на 21–27% оказывались ниже расчетных, если в

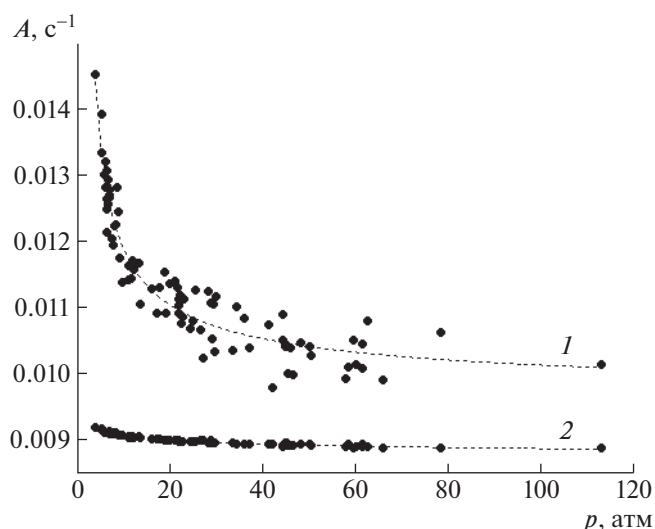


Рис. 2. Зависимость коэффициента истечения от давления: 1 – эксперимент, 2 – расчет из условия термодинамического равновесия.

качестве параметров равновесия принимали  $p$  и  $T_{\text{test}}$ . Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями массовых долей КПС увеличивалось с уменьшением давления.

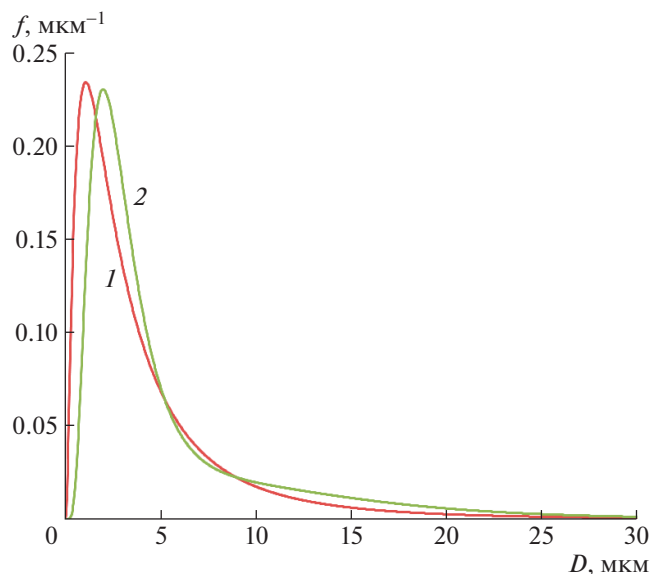
Количество КПС, отобранных при сгорании композиции А1, отличалось от расчетного термодинамического значения в меньшей степени (расхождение не превышало 5%).

Исследование химического состава КПС проводили методами термогравиметрического, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа. Результаты рентгенофазового анализа КПС приведены в табл. 2. Там же для сравнения приведен состав КПС по данным работы [8].

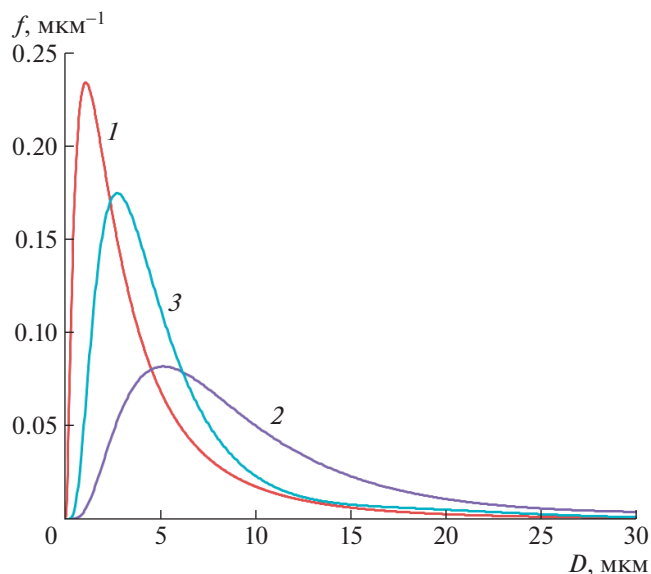
Видно, что качественный состав КПС, полученный в настоящей работе и в [8], практически идентичен и слабо зависит от компонентного состава топлива и типа энергоемкого горючего. Это указывает на схожесть механизмов горения бор-содержащих твердых топлив.

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа КПС

Компонент		В	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B <sub>6</sub> O	B <sub>4</sub> C (B <sub>12</sub> C <sub>2</sub> )	BN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	С	Массовая доля КПС
Композиция	Давление $p$ , атм	Массовая доля, %						
A1	55.0	1.60	9.96	48.6	4.51	4.3	11.6	61.0
A2	40.3	–	19.4	43.63	6.5	4.04	12.9	62.9
A2	16.5	–	16.3	30.73	7.88	7.09	14.7	66.0
[8]	2.4	14.4	18.9	(12.37)	3.68	(10.3)	15.99	70.1
[8]	7.8	9.71	14.78	25.30	4.22	(5.9)	13.28	69.6
[8]	37.5	1.29	19.16	32.22	4.72	(3.4)	11.01	72.5



**Рис. 3.** Распределение по размерам исходных частиц борида алюминия (кривая 1) и частиц КПС без УЗВ (кривая 2) для состава А1 при  $p = 55$  атм.



**Рис. 4.** Распределение по размерам исходных частиц борида алюминия и частиц КПС для состава А2 при давлении  $p = 40.3$  атм: 1 – исходные частицы борида алюминия; 2 – частицы КПС без УЗВ; 3 – частицы КПС после УЗВ.

Анализ дисперсного состава КПС проводили с помощью лазерного анализатора. Экспериментальные гистограммы распределения частиц по размерам сглаживались суммой двух логарифмически нормальных распределений.

КПС, отобранные в ходе экспериментов, подвергались ультразвуковому воздействию (УЗВ). Соответственно, при анализе определяли распределение частиц КПС по размерам как для исходных КПС, так и для КПС, подвергшихся УЗВ.

Экспериментальные данные по дисперсности исходных частиц борида алюминия и частиц КПС композиций А1 и А2 представлены на рис. 3 и 4. Там же показаны распределения по размерам частиц КПС композиции А2 после УЗВ.

Установлено, что распределение исходных частиц борида алюминия и частиц КПС композиции А1, не подвергавшихся УЗВ, близки между собой (рис. 3).

В то же время распределение по размерам исходных частиц борида алюминия и частиц КПС композиции А2 существенно отличается (рис. 4). Более того, существенно отличается распределение по размерам частиц КПС композиции А2, не подвергавшихся УЗВ и после УЗВ. Это указывает на разную структуру КПС композиций А1 и А2.

При анализе структуры КПС смесевых твердых топлив следует различать агломераты и конгломераты частиц [10]. Агломераты представляют собой сплошные частицы, образовавшиеся в результате слияния исходных частиц, которые при этом утратили свою индивидуальность. Примером могут служить агломераты, образующиеся

при горении алюминизированных смесевых твердых топлив. В отличие от агломератов, конгломераты частиц представляют собой структуры из спекшихся отдельных частиц, которые не утратили своей индивидуальности. При определенном воздействии (например, УЗВ) конгломерат может быть разделен на индивидуальные частицы. Очевидно, при прочих равных условиях конгломераты имеют существенно меньшую прочность, чем агломераты.

По данным видеосъемки процесса горения образцов борсодержащих композиций с поверхности горения отрываются конгломераты, состоящие из более мелких частиц, имеющие неправильную форму и размеры от сотен до нескольких тысяч микрон.

Наиболее крупные конгломераты сосредоточены вблизи поверхности горения. По мере удаления от поверхности горения они уменьшаются в размерах до нескольких сотен или десятков микрон. При анализе данных, представленных на рис. 3 и 4, установлено, что среднемассовый размер частиц КПС за соплом газогенератора не превышал 15 мкм, несмотря на различия в составе композиций, типе и содержании энергоемкого горючего и горючего-связующего. Отметим, что одиночные конгломераты размером более 50 мкм обнаружены в составе КПС композиций А2 и [8] и не обнаружены в составе КПС композиции А1. Отсутствие крупных конгломератов в отобранных за соплом газогенератора образцах КПС обе-

их композиций свидетельствует о том, что в критическом сечении сопла газогенератора происходит их интенсивное дробление под действием газодинамических сил. По величине эти силы, очевидно, меньше тех, которые возникают при воздействии ультразвуком на образцы КПС. В процессе УЗВ происходит дальнейшее разрушение конгломератов КПС, подвергшихся ранее воздействию газодинамических сил, практически до исходных размеров. То есть конгломераты КПС, образующиеся при горении топлива, представляют собой систему относительно слабо связанных индивидуальных частиц, которые близки по размерам к исходным частицам борида алюминия, но отличаются от них по химическому составу.

Как следует из результатов химического анализа КПС (см. табл. 2), индивидуальные частицы, формирующие конгломерат, состоят, преимущественно, из карбида и нитрида бора, а их связь в конгломерате обеспечивает оксид бора, который в условиях газодинамического тракта РПД находится в жидком состоянии.

Как следует из рис. 3, частицы КПС композиции А1, отобранные за соплом газогенератора, представляют собой преимущественно не конгломераты, а упомянутые выше индивидуальные частицы. В то же время, как следует из рис. 4, КПС композиции А2 представляют собой конгломераты, образованные теми же индивидуальными частицами, и могут быть разделены на более мелкие части в результате УЗВ. Причиной столь разной структуры КПС композиций А1 и А2 на выходе из газогенератора, по-видимому, является существенно меньшее содержание оксида бора в составе КПС композиции А1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании проведенных исследований КПС борсодержащих композиций, существенно отличающихся по составу, можно утверждать, что в условиях камеры сгорания газогенератора бор активно вступает в химическое взаимодействие с углеродом, кислородом и азотом, образуя карбиды ( $B_4C$ ,  $B_{12}C_2$ ), оксид ( $B_2O_3$ ) и нитрид (BN) бора. В составе КПС бор как вещество присутствует в весьма незначительных количествах. Кроме того, в составе КПС присутствует углерод. КПС именно такого состава поступают в проточную камеру РПД из газогенератора. Закономерности взаимодействия этих веществ с кислородом воздуха иные, нежели у бора, и, очевидно, именно они, а не закономерности горения бора, определяют основное энерговыделение и полноту сгорания КПС в проточной камере. При этом горение собственно частиц бора в проточной камере является вторичным с точки зрения вклада в общее тепловыделение по отношению к горению частиц кар-

бида и нитрида бора, полнота сгорания которых, а также углерода, по-видимому, и определяет полноту сгорания всего топлива.

Из представленных данных следует вывод о том, что отождествление процессов в проточной камере РПД с процессом горения бора в кислороде воздуха не является корректным, а многочисленные теоретические работы, посвященные горению частиц бора в кислороде воздуха [3–5], носят, скорее, академический, чем прикладной характер.

Процессам окисления карбидов и нитридов бора посвящено относительно небольшое число работ. Общие представления об окислении карбидов и нитридов бора приведены в работе [11].

Присутствие в составе КПС осязаемых количеств оксида бора сопровождается рядом негативных последствий: становится более выраженной конгломерация частиц, характерные размеры конгломератов увеличиваются, возрастает доля конгломератов с размером более 10 мкм, возрастает интенсивность осаждения частиц КПС на стенки камеры сгорания и рабочие поверхности сопловых вкладышей.

В составе газовой фазы продуктов сгорания, поступающих из газогенератора в проточную камеру, присутствует водород, который реагирует с кислородом воздуха с образованием паров воды. В присутствии паров воды оксид бора химически реагирует с ними с образованием борных кислот, которые при температуре более 300°C находятся в газообразном состоянии.

Основным негативным следствием взаимодействия оксида бора с парами воды является уменьшение коэффициента полноты сгорания топлива в проточном тракте РПД, а положительным – существенное снижение интенсивности осаждения КПС на стенки камеры сгорания и рабочие поверхности сопловых вкладышей.

Как показано выше, каждая отдельная частица КПС на выходе из сопла газогенератора в зависимости от состава топлива может представлять собой либо индивидуальную частицу, имеющую размер, соизмеримый с размером исходной частицы борида алюминия (композиция А1), либо конгломерат, состоящий из таких индивидуальных частиц (композиция А2). В последнем случае процесс горения таких частиц в кислороде воздуха будет существенно зависеть не только от размеров, но и от состава и структуры конгломератов.

Остается открытым вопрос, что представляют собой индивидуальные частицы: механическую смесь указанных выше веществ или же каждая индивидуальная частица состоит из одного конкретного вещества. В настоящее время отсутствует ответ на вопрос: как зависят состав и структура индивидуальных и составных частиц КПС от условий в камере сгорания газогенератора.

ВЫВОДЫ

Приведенные данные свидетельствуют о неравновесности процессов в камере сгорания газогенератора и о необходимости соответствующей коррекции термодинамических расчетов. В связи с этим возникает проблема прогнозирования состава, структуры и термодинамических характеристик конденсированных продуктов сгорания, поступающих из камеры сгорания газогенератора в проточную камеру.

Полученные результаты указывают на необходимость разработки комплексной физической модели процессов взаимодействия КПС, содержащих карбид, нитрид и оксид бора, углерод и в небольших количествах бор, с кислородом воздуха с определением наиболее вероятных механизмов горения, выделением основных реакций и последующей разработкой математической модели процесса в проточной камере РПД, учитывающей эти реакции.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа С.А.Р. финансировалась за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00541.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maček A.* // In Symposium (International) on Combustion. 1973. V. 14. № 1. P. 1401–1411.
2. *King M.K.* // J. Spacecraft and Rockets. 1982. V. 19. № 4. P. 294–306.
3. *Yeh C.L., Kuo K.K.* Theoretical model development and verification of diffusion/reaction mechanisms of boron particle combustion // Proc. 8th Int. Symp. on Transport Phenomena in Combustion, Taylor & Francis, San Francisco, July 16–20, 1995. 1996. V. 1. P. 45–63.
4. *Yeh C.L., Kuo K.K.* // Prog. Energy Combust. Sci. 1996. V. 22. № 6. P. 511–541. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(96\)00012-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(96)00012-3)
5. *Kubota N.* Propellants and explosives: thermochemical aspects of combustion. Third, revised and updated edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, Weinheim, Germany, 2015. 534 p.
6. *Рашковский С.А., Милёхин Ю.М., Федорычев А.В.* // ДАН. 2016. Т. 471. № 6. С. 686–691. <https://doi.org/10.7868/S0869565216360196>
7. *Рашковский С.А., Милехин Ю.М., Федорычев А.В.* // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 6. С. 38–52. <https://doi.org/10.15372/FGV20170605>
8. *Liu L.L., He G.Q., Wang Y.H., Hu S.Q.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 123. P. 101416–101426. <https://doi.org/10.1039/C5RA13693H>
9. *Liu L.L., He G.Q., Wang Y.H., Hu S.Q., Liu Y.M.* // J. Propul. Power. 2017. V. 33. № 2. P. 333–337. <https://doi.org/10.2514/1.B36134>
10. *Rashkovskiy S.A.* // Acta Astronautica. 2019. V. 158. P. 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.03.034>
11. *Войтович Р.Ф.* Окисление карбидов и нитридов. Киев: Наук. думка, 1981. 192 с.

CONDENSED COMBUSTION PRODUCTS OF BORON-CONTAINING SOLID PROPELLANTS

A. V. Fedorychev<sup>a</sup>, Academician of the RAS Yu. M. Milyokhin<sup>a</sup>, and S. A. Rashkovskiy<sup>b, #</sup>

<sup>a</sup> FSUE “The Federal center for dual-use technologies “Soyuz”, 14009 Dzerzhinsky, Moscow Region, Russian Federation

<sup>b</sup> Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics, Russian Academy of Sciences, 119526 Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: rash@ipmnet.ru

The results of studies of condensed combustion products formed during the combustion of model compositions based on aluminum boride in the combustion chamber of a gas generator of a ducted rocket engine are presented. Data were obtained on the mass fraction of condensed combustion products, their chemical and particle size distribution. It is shown that the condensed combustion products mainly contain boron compounds with carbon, nitrogen and oxygen, and it is in this form that boron enters the secondary combustor of a ducted rocket engine. The mass fraction of elemental boron in condensed combustion products does not exceed 15% and decreases with increasing pressure. It was found that, regardless of the type and content of the main components in the compositions, there are no large (more than 100 μm) particle conglomerates at the outlet of the gas generator nozzle. Comparison of the experimental data with the results of thermodynamic calculations indicates the need to correct the calculation methods taking into account the nonequilibrium of the combustion products.

**Keywords:** solid fuel ramjet engine, boron-containing solid propellant, combustion, condensed combustion products, particle conglomerates