

УДК 536.46

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

В. А. Архипов¹, С. А. Басалаев¹, В. Т. Кузнецов¹, В. А. Порязов¹,
А. В. Федорычев²

¹Томский государственный университет, 634050 Томск, leva@niipmm.tsu.ru

²Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Дзержинский

Представлены результаты экспериментального исследования характеристик зажигания и шлакообразования при горении борсодержащих твердых топлив с перхлоратом аммония в качестве окислителя, в условиях, моделирующих рабочие процессы в газогенераторе и в камере дожигания ракетно-прямоточного двигателя. Показано, что введение фторсодержащих добавок в состав топлива снижает содержание и адгезионную способность первичных конденсированных продуктов горения (шлаков). Получены зависимости времени задержки зажигания от плотности лучистого теплового потока в диапазоне $20 \div 180$ Вт/см² модельных твердых топлив, содержащих бор, углерод, карбид бора и частицы шлака, отобранного в газогенераторе.

Ключевые слова: ракетно-прямоточный двигатель, борсодержащее твердое топливо, первичные продукты горения, шлакообразование, лучистый тепловой поток, время задержки зажигания.

DOI 10.15372/FGV20210305

ВВЕДЕНИЕ

В ракетно-прямоточном двигателе (РПД) так называемой закрытой схемы горение заряда твердого топлива (ТТ) реализуется в две стадии: горение ТТ в камере газогенератора в условиях недостатка окислителя и горение первичных продуктов сгорания газогенераторного заряда в камере дожигания при подаче внешнего воздуха [1, 2]. Перспективным направлением повышения энергетических характеристик РПД является применение борсодержащих компонентов в составе газогенераторного заряда, поскольку удельная теплота сгорания бора ($Q = 58$ МДж/кг) намного превышает теплоту сгорания традиционно используемого алюминия ($Q = 31$ МДж/кг) [3].

Вместе с тем специфические свойства бора затрудняют реализацию потенциальных возможностей борсодержащих ТТ [4–9]. Высокая температура плавления ($T_{melt} = 2450$ К) и кипения ($T_{vap} = 3931$ К) бора [7] снижают полноту сгорания. При нагреве твердой частицы бора на ее поверхности образуется расплавленная пленка B_2O_3 ($T_{melt} \approx 723$ К), препятствующая

окислению. По оценкам [4] полнота сгорания борсодержащих топлив не превышает 0.7. При горении борсодержащих ТТ в камере газогенератора в составе первичных продуктов горения присутствуют компоненты более термостойкие и труднее воспламеняющиеся, чем бор (карбид бора B_4C , нитрид бора BN и др.) [9]. Известно [1], что составы, обогащенные горючим, при горении склонны к повышенному шлакообразованию и коагуляции конденсированных продуктов сгорания. Наличие частиц конденсированных продуктов сгорания и их адгезия на стенках соплового блока газогенератора приводят к нарушению режима горения газогенераторного заряда. В связи с этим исследование процессов шлакообразования и адгезионной способности конденсированных продуктов сгорания, а также процессов зажигания и горения частиц карбида бора и первичных продуктов горения ТТ в камере дожигания РПД закрытой (газогенераторной) схемы является актуальной задачей при разработке РПД на борсодержащем твердом топливе.

Обзоры экспериментальных исследований горения борсодержащих ТТ приведены в [7–13]. В настоящей работе предложен новый подход к моделированию процессов зажигания и шлакообразования при горении борсодержащих топ-

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10054).

© Архипов В. А., Басалаев С. А., Кузнецов В. Т., Порязов В. А., Федорычев А. В., 2021.

ливных композиций в РПД, основанный на экспериментальном исследовании образцов ТТ, в которых в качестве окислителя используется перхлорат аммония.

Целью работы является исследование возможности снижения содержания и адгезионной способности конденсированных продуктов сгорания борсодержащих твердых топлив за счет введения ряда добавок в состав топливных композиций, а также определение времени задержки зажигания модельных топлив, содержащих перхлорат аммония и термостойкие добавки.

1. ШЛАКООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГОРЕНИИ БОРСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

1.1. Методика эксперимента

Для оценки содержания и адгезионной способности конденсированных продуктов горения (КПГ) борсодержащих ТТ предложен метод осаждения КПГ на стальной пластине, расположенной над горящим образцом исследуемой топливной композиции.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В цилиндрический контейнер 1 диаметром 10 мм и высотой 30 мм засыпали порошок исследуемой топливной композиции 2. Над вертикально установленным контейнером помещалась плоская стальная пластина 3 с полированной нижней поверхностью

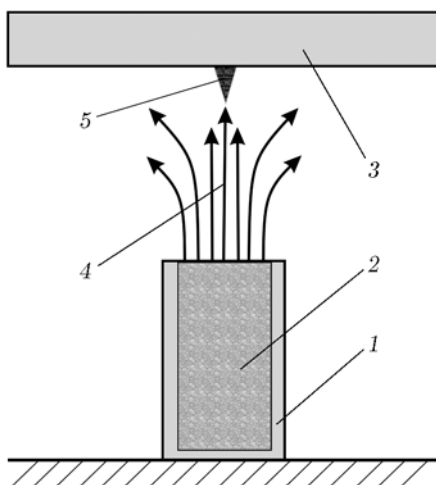


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — цилиндрический контейнер, 2 — исследуемый образец, 3 — стальная пластина, 4 — струя продуктов сгорания, 5 — стержень из КПГ

на расстоянии 40 мм от начальной поверхности горения образца. Использовались стальные пластины толщиной 10 мм, прямоугольной формы размером 80×80 мм или дискообразной формы диаметром 80 мм.

Эксперименты проводились на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре. После зажигания образца нагретой нихромовой спиралью струя продуктов сгорания 4 движется по направлению к пластине 3 и при соударении с ней на ее поверхности формируется стержень 5 из КПГ (шлака). В процессе горения образца наблюдалось интенсивное накопление и спекание шлака в виде конусообразного стержня с основанием на поверхности пластины (рис. 2). По мере сгорания образца высота раскаленного стержня 5 увеличивалась в направлении, противоположном потоку продуктов сгорания, за счет осаждения и спекания КПГ на стержне. По высоте h стержня из КПГ, образующегося после полного сгорания образца, можно судить о степени шлакообразования. Масса осажденных на пластине КПГ не превышала 0,6 г (15 % от массы исходного образца топлива).

1.2. Результаты и обсуждение

Оценка степени шлакообразования и адгезионной способности КПГ проводилась для базовой топливной композиции с коэффициентом избытка окислителя, близким к стехиометрическому (15 % (мас.) порошка аморфного бора марки Б-99А с удельной поверхностью $S_1 = 12 \text{ м}^2/\text{г}$ и 85 % (мас.) перхлората аммония (ПХА) с диаметром частиц менее 50 мкм).

Одним из способов повышения полноты сгорания бора за счет удаления пленки B_2O_3 с поверхности частиц и интенсификации процесса диффузии окислителя является введение в состав топливной композиции фторсодержащих добавок [8]. При этом наряду с повышением полноты сгорания можно ожидать снижения содержания конденсированных частиц в продуктах горения. Для оценки этого эффекта была проведена серия экспериментов по горению образцов базовой композиции, включающей в себя ряд фторсодержащих добавок (NH_4F)₂, Na_3AlF_6 , KBF_4 , NH_4BF_4 , LiF , а также порошок оксида бора B_2O_3 . Каждая из добавок вводилась в базовый состав А1 в количестве 5 % (мас.) сверх 100 %. Характеристики добавок [14, 15] приведены в табл. 1. Там же указаны

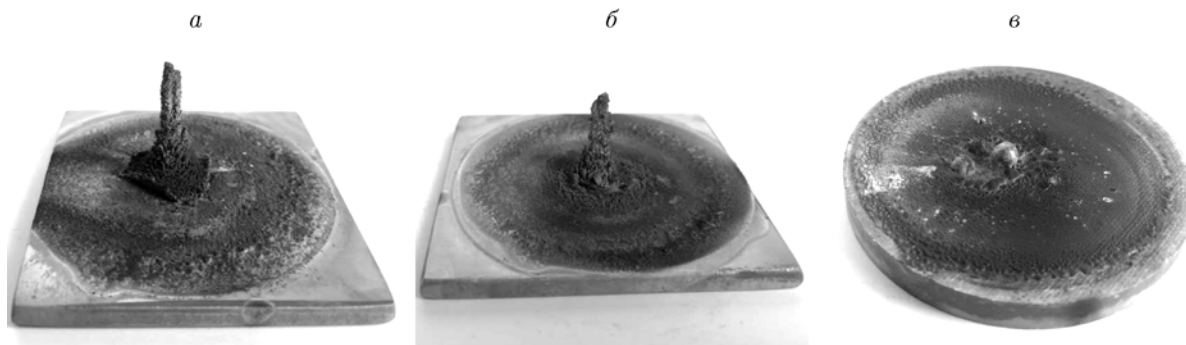


Рис. 2. Фотографии стержней из КППГ образца А1 (а, базовая композиция), образца А5 (б, добавка KBF_4), образца А7 (в, добавка LiF)

Таблица 1
Основные характеристики добавок и результаты экспериментов

| Композиция | T_{melt} , К | T_{vap} , К | Содержание фтора, % (мас.) | h_i , мм | k_i | |
|------------|---------------------------|---------------|----------------------------|------------|-------|------|
| А1 | В | 2 450 | 3 931 | — | 29 | 1.0 |
| А2 | B_2O_3 | 723 | 2 233 ÷ 2 288 | — | 15 | 0.52 |
| А3 | $(\text{NH}_4\text{F})_2$ | 440 | Возгонка | 51.3 | 32 | 1.10 |
| А4 | Na_3AlF_6 | 1 282 | — | 54.3 | 10 | 0.34 |
| А5 | KBF_4 | 803 | 1 203 | 60.3 | 26 | 0.90 |
| А6 | NH_4BF_4 | 780 | 1 130 | 72.5 | 33 | 1.14 |
| А7 | LiF | 1 121 ÷ 1 143 | 1 943 | 73.0 | 5 | 0.17 |

измеренные значения высоты стержня h_i , образованного из КППГ, для исследуемых образцов топливных композиций А1–А7. Эффективность шлакообразования оценивалась коэффициентом $k_i = h_i/h_1$, где h_i — высота стержня, образующегося при сгорании топливной композиции с i -й добавкой, а h_1 — при сгорании композиции А1. Фотографии стержней на поверхности пластины для некоторых образцов топливных композиций представлены на рис. 2.

Из результатов экспериментального исследования, приведенных в табл. 1, следует, что при введении в состав базовой композиции А1 добавок $(\text{NH}_4\text{F})_2$ и NH_4BF_4 содержание шлаков в продуктах сгорания увеличивается ($k_i > 1$), а при введении добавок B_2O_3 , Na_3AlF_6 , KBF_4 и LiF — снижается ($k_i < 1$). Следует отметить отсутствие корреляции между содержанием фтора в добавке и коэффициентом k_i для исследованных образцов. Наибольшее снижение содержания шлаков получено для топливной композиции с добавкой LiF , что согласуется с результатами, приведенными в [8].

2. ЗАЖИГАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

2.1. Методика эксперимента

Зажигание исследуемых образцов проводилось на воздухе при атмосферном давлении путем воздействия на поверхность образца ТТ излучением ксеноновой лампы мощностью 10 кВт в оптической печи «Уран-1» [16]. Плотность теплового потока варьировалась в диапазоне $q = 20 \div 180 \text{ Вт/см}^2$ и измерялась калориметрическим датчиком с погрешностью не более 10 %. Время задержки зажигания t_{ign} определялось по появлению пламени, фиксируемому фотодиодами с регистрацией на цифровом осциллографе. Для исследования зажигания лучистым тепловым потоком использовались образцы модельных твердотопливных композиций массой 0.5 г в виде навесок насыпной плотности, помещенных в кварцевые тигли диаметром 10 мм.

Для моделирования условий воспламенения первичных продуктов горения (ППГ) газогенератора РПД использовались смеси ПХА

Таблица 2
Состав конденсированной фазы ППГ

| Массовое содержание, % | | | | |
|------------------------|----|-------------------------------|--------------------------------|---|
| B ₄ C | BN | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Al ₅ B ₂ O ₉ |
| 49 | 19 | 17 | 4 | 11 |

с бором, карбидом бора, углеродом и конденсированной фазой ППГ. Составы топливных композиций выбирались с коэффициентом избытка окислителя, близким к стехиометрическому ($\alpha = 0.84 \div 0.92$), и содержали 85 % окислителя и 15 % горючего, что должно обеспечить температуру горения, близкую к адиабатической [17]. В частности, для смеси с 15 % бора максимальная расчетная температура горения составляет 3690 К.

При изготовлении образцов модельных топлив в качестве окислителя использовался ПХА с размером частиц менее 50 мкм. В качестве горючего применялись аморфный бор марки Б-99А (удельная поверхность $S_1 = 12 \text{ м}^2/\text{г}$), микропорошок карбида бора в соответствии с ТУ 3988-002-64050283-2013 фирмы «ОКБ-Бор» ($S_1 = 0.8 \text{ м}^2/\text{г}$), технический углерод К-354 ($S_1 \leq 150 \text{ м}^2/\text{г}$), а также порошок ППГ со средним диаметром частиц $D_{43} = 5.5 \text{ мкм}$. Отбор проб ППГ проводился в камере сгорания газогенератора РПД при сгорании твердого горючего материала на основе бориды алюминия (внутрикамерное давление 4.0 МПа). Состав конденсированных продуктов в ППГ, полученный методом рентгенофазового анализа, приведен в табл. 2.

2.2. Результаты и обсуждение

Результаты экспериментального исследования влияния плотности теплового потока на время задержки зажигания исследованных композиций В1–В4 приведены в табл. 3. Установлено, что композиции, включающие в себя бор или углерод (В1, В2), зажигаются и сгорают полностью после прекращения воздействия теплового потока излучения.

Зажигание композиций, содержащих карбид бора или порошок первичных продуктов горения (В3, В4), реализуется при плотности теплового потока $q \geq 80 \text{ Вт}/\text{см}^2$. Горение этих композиций прекращается при отключении внешнего теплового излучения. В экспериментах использовался дисковый затвор, время открытия (закрытия) которого не превышало $\approx 3 \%$ от времени экспозиции. В экспериментах показано, что увеличение времени экспозиции (соответственно и времени отключения теплового потока) от 6 до 20 мс не влияет на устойчивость горения образцов, содержащих В₄С и ППГ, при воздействии на них теплового потока.

Полученные экспериментальные данные (см. табл. 3), осредненные по 3–5 дублирующим опытам, аппроксимировались зависимостью

$$t_{ign} = Aq^{-n},$$

где t_{ign} — [с], q — [$\text{Вт}/\text{см}^2$]. Коэффициенты A , n этой зависимости, диапазоны изменения q и значения коэффициента детерминации R^2 приведены в табл. 4. Зависимости $t_{ign}(q)$ для рассмотренных бинарных смесевых композиций В1–В4 представлены на рис. 3.

Таблица 3
Время задержки зажигания исследованных твердотопливных композиций

| $q, \text{ Вт}/\text{см}^2$ | $t_{ign}, \text{ с}$ | | | |
|-----------------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|
| | В1 (В + ПХА) | В2 (С + ПХА) | В3 (В ₄ С + ПХА) | В4 (ППГ + ПХА) |
| 24 | 0.61 ± 0.01 | 0.52 ± 0.01 | — | — |
| 42 | 0.33 ± 0.03 | 0.204 ± 0.008 | — | — |
| 83 | 0.21 ± 0.01 | 0.145 ± 0.005 | 0.16 ± 0.01 | 0.168 ± 0.006 |
| 115 | 0.115 ± 0.006 | 0.095 ± 0.006 | 0.112 ± 0.007 | 0.091 ± 0.005 |
| 141 | 0.096 ± 0.005 | 0.088 ± 0.006 | 0.092 ± 0.005 | 0.062 ± 0.008 |
| 180 | 0.072 ± 0.004 | 0.052 ± 0.005 | 0.068 ± 0.004 | 0.052 ± 0.008 |

Таблица 4
Коэффициенты аппроксимационной зависимости
 $t_{ign}(q)$

| Композиция | A | n | R ² | q, Вт/см ² |
|---------------------------|--------|-------|----------------|-----------------------|
| B1 В + ПХА | 14.77 | 1.004 | 0.990 | 20 ÷ 180 |
| B2 С + ПХА | 19.87 | 1.158 | 0.957 | 20 ÷ 180 |
| B3 В ₄ С + ПХА | 19.15 | 1.083 | 0.998 | 80 ÷ 180 |
| B4 ППГ + ПХА | 338.07 | 1.724 | 0.981 | 80 ÷ 180 |

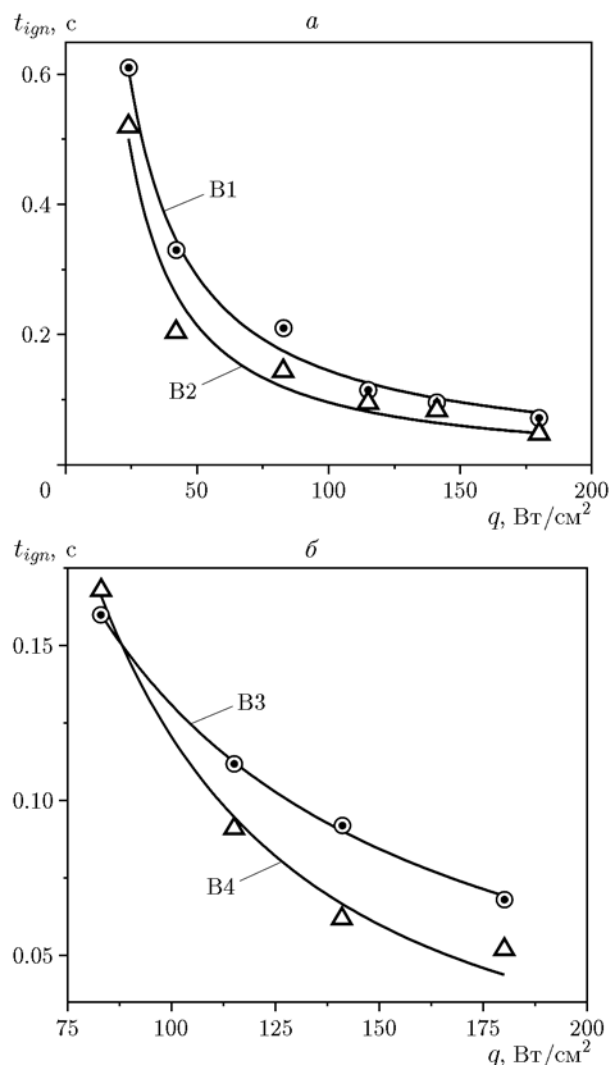


Рис. 3. Зависимость $t_{ign}(q)$ для смешевых композиций B1, B2 (а) и B3, B4 (б)

Если при нагреве образцов, содержащих углерод и бор, появление пламени наблюдалось во всем диапазоне тепловых потоков $q = 20 \div 180 \text{ Вт/см}^2$, то для образцов с более инертными компонентами ($\text{В}_4\text{С}$ и ППГ) при $q <$

80 Вт/см^2 реализуется пиролиз ПХА, а при $q \geq 80 \text{ Вт/см}^2$ появляется пламя. Ранее показано [18], что продукты газификации ПХА поглощают не более 10 % излучения ксеноновой лампы. Следовательно, отходящие от поверхности образца газообразные продукты практически не нагреваются, а повышение температуры дисперсной среды обусловлено наличием твердых частиц, которые поглощают тепловое излучение [19]. Не исключены протекание гетерогенных реакций при взаимодействии твердых компонентов с продуктами разложения ПХА и катализ газофазных реакций на поверхности этих частиц [20].

Зажигание карбида бора и ППГ в продуктах разложения ПХА происходит при более высоких тепловых потоках ($q \geq 80 \text{ Вт/см}^2$), что свидетельствует об их меньшей активности по сравнению с углеродом и бором. Количество теплоты их сгорания недостаточно для самоподдерживающегося горения смеси. Можно предположить, что при зажигании композиций B3, B4, содержащих карбид бора и ППГ, предварительно реализуется разложение $\text{В}_4\text{С}$ на бор и углерод с последующим их воспламенением.

Анализ результатов измерения времени задержки зажигания исследованных композиций (см. табл. 3) показал корреляцию между измеренными в настоящей работе значениями задержки и приведенными в [21] данными термического анализа по температуре начала окисления добавок, входящих в состав топливных композиций. С увеличением температуры начала окисления компонентов [21] время задержки зажигания композиции, содержащей данный компонент, увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен метод оценки содержания и адгезионной способности частиц конденсированной фазы в первичных продуктах сгорания твердого топлива, основанный на осаждении частиц на стальной пластине, расположенной над горящим образцом топлива.

2. Установлено, что при введении фторсодержащих добавок снижается содержание конденсированных продуктов горения борсодержащих топливных композиций, наибольший эффект получен при введении добавки LiF.

3. На основе результатов экспериментального исследования влияния плотности инте-

грального лучистого теплового потока на время задержки зажигания бинарных композиций насыпной плотности, содержащих перхлорат аммония с добавками порошков бора, карбида бора, углерода и ППГ газогенераторного заряда, выявлена корреляция между измеренными временами задержки зажигания образцов и литературными данными по температуре начала окисления добавок.

4. Показано, что при отключении внешнего теплового потока за время $\approx 3\%$ от времени экспозиции устойчивое горение бинарных композиций, содержащих карбид бора и ППГ, не реализуется.

5. Предложенные методы и полученные результаты исследования могут быть использованы при выборе и оптимизации борсодержащих топливных композиций для РПД.

ЛИТЕРАТУРА

- Александров В. Н., Быцкевич В. М., Верхоломов В. К., Граменицкий М. Д., Дулепов Н. П., Скибин В. А., Суриков Е. В., Хилькевич В. Я., Яновский Л. С. Интегральные прямооточные воздушно-реактивные двигатели на твердых топливах (основы теории и расчета) / под ред. Л. С. Яновского. — М.: Академкнига, 2006.
- Сорокин В. А., Яновский Л. С., Козлов В. А. и др. Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки. — М.: Физматлит, 2010.
- Ягодников Д. А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009.
- Mitsuno M., Kuwahara T., Kosaka K., Kubota N. Combustion of metallized propellants for ducted rockets // 23rd Joint Propul. Conf., 29 June–2 July, 1987. — AIAA/SAE/ASME/ASEE San Diego, California. — 1987. — DOI: <https://doi.org/10.2514/6.1987-1724>.
- Athawale B. K., Asthana S. N., Singh H. Metallised fuel-rich propellants for solid rocket ramjet: A review // Defence Sci. J. — 1994. — V. 44, N 4. — P. 269–278. — DOI: 10.14429/DSJ.44.4182.
- Kalpaki B., Acar E. B., Ulas A. Improved combustion model of boron particles for ducted rocket combustion chambers // Combust. Flame. — 2017. — V. 179. — P. 267–279.
- Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Шаров М. С. Оценка эффективности некоторых металлов и неметаллов в твердых топливах для ракетно-прямоточных двигателей // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 1. — С. 81–94. — DOI: 10.15372/FGV20200109.
- Pang W. Q., De Luca L. T., Fan X. Z., Glotov O. G., Zhao F. Q. Boron-based fuel-rich propellant properties combustion and technology aspects. — London; New-York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2019.
- Лю Цз.-Чж., Лян Д.-Л., Сяо Цз.-У., Чэнь Б.-Х., Чжан Я. В., Чжоу Цз.-Х., Цэнь К.-Ф. Состав и характеристики первичных продуктов горения топлив на основе бора // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 1. — С. 64–74. — DOI: 10.15372/FGV20170109.
- Пивкина А. Н., Мееров Д. Б., Моногаров К. А., Фролов Ю. В., Муравьев Н. В. Перспективы использования порошков бора в качестве горючего. II. Влияние добавок алюминия, магния и их соединений на термическое поведение оксида бора // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 2. — С. 28–36. — DOI: 10.15372/FGV20200205.
- Ягодников Д. А., Воронежский А. В., Мальцев В. М., Селезнев В. А. О возможности увеличения скорости распространения фронта пламени в аэрозвеси алюминия // Физика горения и взрыва. — 1992. — Т. 28, № 2. — С. 51–54.
- Глотов О. Г., Ягодников Д. А., Воробьев В. С., Зарко В. Е., Симоненко В. Н. Воспламенение, горение и агломерация капсулированных частиц алюминия в составе смесового твердого топлива. II. Экспериментальные исследования агломерации // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 83–97.
- Бобров А. Н., Ягодников Д. А., Попов И. В. Воспламенение и горение двухкомпонентной газозвеси порошкообразных горючего и окислителя // Физика горения и взрыва. — 1992. — Т. 28, № 5. — С. 3–7.
- Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1969.
- Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений / под ред. Б. П. Никольского. — Л.: Химия, 1971. — Т. 2.
- Архипов В. А., Бондарчук С. С., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Громов А. А., Волков С. А., Ревягин Л. Н. Влияние дисперсности алюминия на характеристики зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 5. — С. 148–159.
- Синдицкий В. П., Черный А. Н., Чжоу С. Х., Бобылев Р. С. Горение смесей перхлората аммония с высококалорийными горючими // Успехи в химии и хим. технологии. — 2016. — Т. 30, № 8. — С. 18–20.

18. **Марусин В. П., Кузнецов В. Т., Скорик А. И.** Особенности устойчивого зажигания системы ПХА + уротропин тепловым импульсом // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 2. — С. 37–40.
19. **Фролов Ю. В., Обезьяев Н. В., Емельянов В. Н., Борисов А. А.** Горение частиц бора. — Черноголовка, 1977. — (Препр. / ИХФ АН СССР).
20. **Пирсон Г. С., Саттон Д.** Воспламенение смесевых твердых топлив, воспламенение аммиака и других горючих парами хлорной кислоты // Ракет. техника и космонавтика. — 1967. — Т. 3, № 2. — С. 205–208.
21. **Liang D., Liu J., Li H., et al.** Improving effect of boron carbide on the combustion and thermal oxidation characteristics of amorphous boron // J. Therm. Anal. Calorim. — 2017. — V. 128. — P. 1771–1782.

Поступила в редакцию 01.06.2020.

После доработки 01.09.2020.

Принята к публикации 10.09.2020.
