

УДК 536.46
DOI 10.17223/19988621/75/11

С.А. Рашковский, А.В. Федорычев, Ю.М. Милехин

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ БОРА, КАРБИДА БОРА, НИТРИДА БОРА И УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ¹

Проведен анализ моделей горения основных компонентов конденсированных продуктов сгорания (КПС) борсодержащих твердых ракетных топлив: бора, карбида бора, нитрида бора и углерода. Используя известные экспериментальные данные, определены параметры модели горения частиц карбида бора и нитрида бора. Используя модели горения частиц бора, B_4C , BN и углерода, проведены параметрические расчеты горения, как отдельных указанных частиц, так и их смесей, моделирующих состав КПС борсодержащих топлив.

Ключевые слова: бор, карбид бора, нитрид бора, углерод, горение частиц, полнота сгорания, ракетно-прямоточный двигатель, конденсированные продукты сгорания, математическое моделирование.

Ракетно-прямоточные двигатели (РПД) на твердом топливе являются перспективными двигательными установками высокоскоростных беспилотных летательных аппаратов.

Сжигание твердого топлива в РПД происходит в специальном автономном газогенераторе (ГГ). Образующиеся продукты сгорания поступают в камеру дожигания РПД, где они сгорают в смеси с воздухом, поступающим из внешней среды через воздухозаборники.

В качестве перспективного горючего компонента твердых топлив РПД рассматриваются порошкообразный бор и его соединения с алюминием и магнием (полибориды).

До недавнего времени общепринятым было мнение, что борсодержащее твердое топливо является своеобразным источником порошкообразного бора: при сгорании такого твердого топлива из него «вылетают» частицы бора в практически неизменном виде, и в таком виде они попадают в камеру дожигания РПД. Эта идея стимулировала большое число исследований, посвященных горению частиц бора [1–6], что позволило разработать современную модель этого процесса [1, 2].

Вместе с тем экспериментальные работы последних лет [7–9], посвященные горению борсодержащих топлив и определению состава и свойств конденсированных продуктов сгорания (КПС) борсодержащих твердых топлив, показывают, что эти представления не соответствуют действительности.

Так, для исследованных топлив [7–9] в диапазоне давлений 0.25–8 МПа количество непрореагировавшего бора в КПС изменялось в пределах от 1 до 25%, количество карбида бора в КПС изменялось в пределах от 1 до 40%, количество оксида бора – в пределах 12–25%, количество нитрида бора изменялось в пределах от 2 до 6%, количество углерода – от 10 до 16%. Содержание указанных веществ в КПС зависит от давления в камере сгорания ГГ.

¹ Работа финансировалась за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00541.

Таким образом, математические модели процессов в камере дожигания РПД должны учитывать, наряду с горением элементного бора, горение таких конденсированных веществ, как B_4C , BN и углерод.

Если изучению горения частиц бора и частиц углерода уделялось много внимания в течение последних 50 лет, то горение частиц B_4C и BN исследовано значительно меньше.

Целью данной работы является анализ имеющихся экспериментальных данных по высокотемпературному окислению частиц карбида бора и нитрида бора, выяснение механизма этих процессов и выбор математической модели, способной описать горение частиц B_4C и BN в условиях камеры дожигания РПД.

В настоящей работе считается, что B, B_4C , BN и C попадают в камеру дожигания РПД в виде отдельных независимых частиц разного размера. Чтобы получить представление о том, как разные вещества участвуют в процессе горения, мы сравниваем горение отдельных частиц B, B_4C , BN и C в одинаковых условиях.

Модель горения частиц бора в воздухе

Окисление бора затруднено наличием на поверхности частицы жидкого слоя оксида бора, который существенно замедляет молекулярную диффузию, а вместе с ней и горение частицы бора.

Обычно выделяют две основные стадии горения частицы бора в кислородсодержащей атмосфере [1, 2]: первая стадия включает нагрев частицы и удаление оксидного слоя. Эту стадию обычно ассоциируют с задержкой воспламенения. Как только с поверхности частицы исчезает оксидный слой, начинается вторая стадия горения, на которой «голая» частица бора активно реагирует с кислородом, беспрепятственно поступающим к поверхности частицы из окружающей среды.

Вследствие высокой температуры кипения бора (3900–4140 К при 1 атм) гетерогенные реакции являются преобладающими в процессе химических превращений, в то время как газофазные реакции играют незначительную роль, что принципиально отличает горение частиц бора от горения капель углеводородов.

Основываясь на экспериментальных данных [1], была разработана модель горения одиночной частицы бора [1, 2], получившая в литературе условное название PSU-модель. PSU-модель стала основой для целого класса новых моделей, с разных точек зрения описывающих горение одиночных частиц бора. Сравнение PSU-модели с экспериментальными данными показало, что она с разумной точностью описывает горение крупных и мелких одиночных частиц бора в разных условиях. В полной PSU-модели учитываются реакции бора с молекулярным кислородом, водяным паром, фтористым водородом и атомарным фтором [1, 2]. В настоящей работе используется «укороченный» вариант PSU-модели [2], в котором рассматриваются только реакции с молекулярным кислородом.

Модель [2] позволяет рассчитать изменение диаметра частицы бора от времени в разных условиях.

Определим полноту сгорания частиц бора как отношение сгоревшей массы частицы к ее начальной массе. Выражая массу через диаметр, для полноты сгорания частицы бора получим соотношение

$$\alpha = 1 - (d / d_0)^3, \quad (1)$$

где d и d_0 – текущий и начальный диаметры частицы бора соответственно.

Окисление частиц карбида бора в воздухе

В отличие от частиц бора горение частиц B_4C исследовано значительно менее подробно. Именно этим объясняется отсутствие детальной информации по горению частиц карбида бора и, как следствие, отсутствие детальной модели горения частиц карбида бора.

В основном эксперименты по окислению карбида бора проводились либо на прессованных, либо на спеченных образцах с низкой пористостью. Перенести результаты этих экспериментов на отдельные частицы карбида бора не представляется возможным. Из всего многообразия имеющихся экспериментальных данных по окислению карбида бора можно выделить только две работы [10, 11], в которых исследовалось окисление частиц карбида бора в воздухе.

Авторы [10] исследовали изотермическое окисление порошкового карбида бора с мелкими (1.52 мкм), средними (22.5 мкм) и крупными (59.6 мкм) частицами на воздухе в диапазоне температур от 500 до 800 °С. Эксперименты продолжались от 15 до 210 мин, с непрерывным взвешиванием образца.

В работе [11] исследовано изотермическое окисление частиц карбида бора со средним размером 10, 32 и 93 мкм и удельной поверхностью 0.705, 0.253 и 0.176 м²/г соответственно. Окисление проводилось на воздухе при температурах 600, 650 и 700 °С в течение 10–120 мин.

Образцы порошка B_4C массой 500 ± 1 мг представляли собой насыпной слой толщиной около 2 мм.

В результате экспериментов [10, 11] определялась степень (полнота) окисления порошка

$$\alpha = \frac{\Delta m / m_0}{(\Delta m)_{\max} / m_0}, \quad (2)$$

где Δm – изменение массы образца в ходе реакции; $(\Delta m)_{\max}$ – максимально возможное изменение массы образца в ходе реакции. Для карбида бора

$$\frac{(\Delta m)_{\max}}{m_0} = \frac{2\mu_{B_2O_3} - \mu_{B_4C}}{\mu_{B_4C}} = 1.52, \quad (3)$$

что соответствует полному превращению карбида бора в оксид бора в предположении, что оксид бора не улетучивается.

Результаты экспериментов [10, 11] обрабатывались с использованием уравнения Джандера [12]

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt, \quad (4)$$

описывающего окисление сферических частиц, контролируемое диффузией, где k – константа скорости окисления, контролируемого диффузией; t – длительность процесса окисления.

В основе модели (4) лежат следующие представления об окислении карбида бора в кислороде [12, 13].

(1) Частица B_4C считается сферической и покрыта пленкой оксида бора, который при рассматриваемых температурах находится в жидком состоянии.

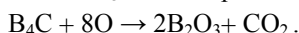
(2) Через пленку расплава B_2O_3 к поверхности частицы происходит диффузия кислорода из окружающей среды за счет растворения кислорода в расплаве.

(3) Кислород растворяется в расплаве оксида бора в атомарном виде; атомарный кислород образуется у свободной поверхности частицы за счет диссоциации молекулярного кислорода, содержащегося в окружающей среде. Концентрация $C_O^{(0)}$ атомарного кислорода в расплаве B_2O_3 у границы раздела расплава с газовой фазой связана с концентрацией кислорода в газовой фазе и с растворимостью кислорода в расплаве B_2O_3 и определяется законом Сивертса

$$C_O^{(0)} = B\sqrt{p_{O_2}} \exp(E_s / RT), \quad (5)$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода в окружающем газе; B и $E_s > 0$ – постоянные.

(4) На границе раздела B_4C/B_2O_3 поступающий атомарный кислород взаимодействует с B_4C , образуя жидкий B_2O_3 и газообразный CO_2 согласно реакции



(5) Газообразный CO_2 диффундирует через слой B_2O_3 в окружающую среду.

(6) Испарением расплава B_2O_3 со свободной поверхности частицы пренебрегается.

(7) Наиболее медленной стадией процесса считается диффузия кислорода через расплав B_2O_3 [12, 13], поэтому химическая реакция между B_4C и кислородом на границе раздела B_4C/B_2O_3 лимитируется скоростью диффузии кислорода через слой оксида бора.

В результате обработки экспериментальных данных [10, 11], используя формулу (4), получены зависимости константы скорости окисления k от температуры для частиц B_4C разного диаметра (рис. 1).

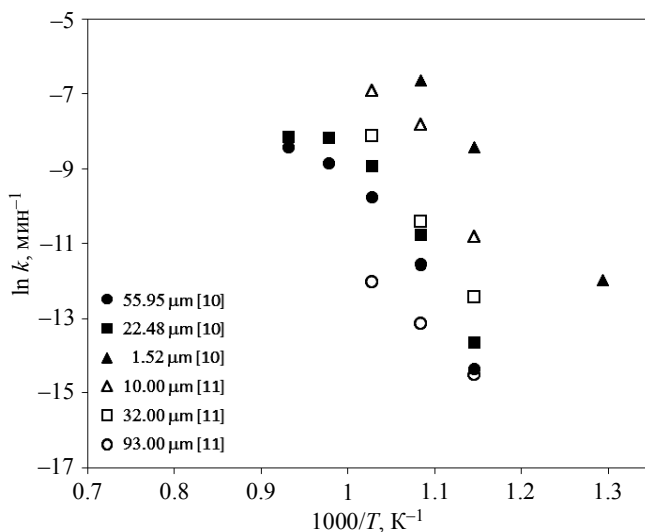


Рис. 1. Зависимости константы скорости окисления k от температуры для частиц B_4C разного диаметра по данным работ [10, 11]

Fig. 1. Dependences of the oxidation rate constant k on temperature for B_4C particles with different diameters according to the data of [10, 11]

Полученные данные (рис. 1) аппроксимировались зависимостью

$$k = 3.56 \cdot 10^9 d_0^{-1.5} \exp(-25860/T), \quad (7)$$

где k измеряется в мин^{-1} ; d_0 – начальный диаметр частиц $\text{В}_4\text{С}$ в $\mu\text{м}$.

На рис. 2 приведено сравнение значений константы скорости окисления k для $\text{В}_4\text{С}$, полученной расчетом по формуле (7), с экспериментальными данными [10, 11], приведенными на рис. 1.

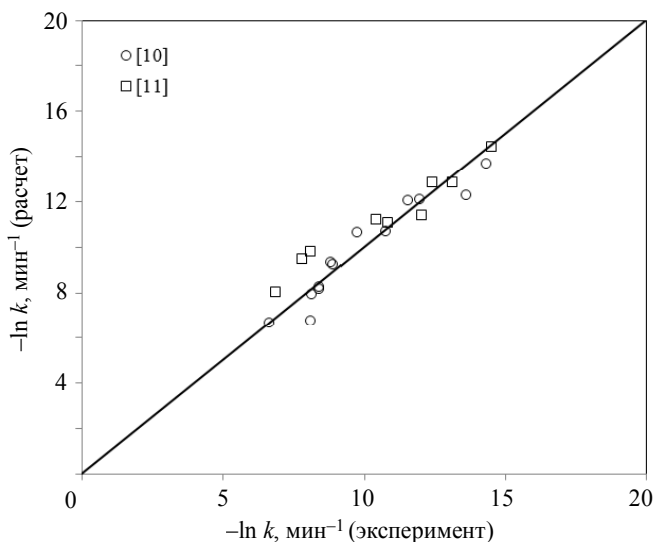


Рис. 2. Сравнение значений константы скорости окисления k для $\text{В}_4\text{С}$, полученной расчетом по формуле (7), с экспериментальными данными [10, 11], приведенными на рис. 1

Fig. 2. Comparison of values of the oxidation rate constant k for $\text{В}_4\text{С}$ obtained by calculation using formula (7) with the experimental data [10, 11] shown in Fig. 1

Видно, что формула (7) удовлетворительно описывает зависимость константы скорости окисления k для $\text{В}_4\text{С}$ от температуры и размера частиц во всем исследованном диапазоне. Отклонения расчетных значений k от экспериментальных связаны с тем, что понятие «размер частицы», применительно к исследованным порошкам, в достаточной степени условно, так как в экспериментах [10, 11] использовались порошки с широким распределением по размерам. Поэтому корреляция (7) устанавливает связь константы скорости окисления k от некоторого среднего размера частиц, указанного в статьях [10, 11].

Несмотря на это, формула (7) достаточно хорошо (коэффициент корреляции 0.91) отражает связь константы скорости окисления k с характерными размерами частиц и температурой.

Отметим, что формула (4) аппроксимирует только начальный участок экспериментальных зависимостей $\alpha(t)$ [10, 11]. В дальнейшем экспериментальная кривая обычно выходит на постоянный уровень или максимум, не достигая значения 40%. Такое поведение экспериментальной кривой связано с особенностью проведения экспериментов [10, 11], в которых использовался тонкий слой порошка

B_4C . На начальном этапе экспериментов [10, 11] по изотермическому окислению порошков B_4C содержание оксида бора в порошке было малым и частицы в процессе окисления вели себя, как отдельные, однако, по мере увеличения степени (полноты) окисления, содержание оксида в порошке увеличивалось настолько, что происходило слипание частиц. В результате образец превращался в монолитную массу расплава B_2O_3 , внутри которой были капсулированы частицы B_4C . Это затрудняло диффузию кислорода к поверхности частиц B_4C и, как следствие, существенно снижало скорость окисления. В результате процесс окисления замедлялся и кривая $\alpha(t)$ выходила на плато. Если при этом происходило интенсивное испарение оксида бора, то в дальнейшем масса образца (а значит, и рассчитанное по ней значение α) даже уменьшалась. Процесс испарения (уноса) B_2O_3 в рассматриваемых условиях является медленным и далее не учитывается.

Введем время полного окисления частицы t_{ox} , которое соответствует $\alpha = 1$.

Как следует из (7),

$$t_{ox} = k^{-1}. \quad (8)$$

Тогда формулу (7) можно переписать в виде

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = t / t_{ox}. \quad (9)$$

Учитывая (7) и (8), получим

$$t_{ox} = 1.69 \cdot 10^{-8} d_0^{1.5} \exp(25860/T), \quad (10)$$

где время измеряется в секундах, d_0 – начальный диаметр частиц B_4C в мкм.

Эксперименты [10, 11] проводились в воздухе при давлении 1 атм, что соответствует парциальному давлению кислорода $p_{O_2} = 0.21$ атм.

При других давлениях воздуха константа скорости окисления k и время полного окисления частицы t_{ox} изменятся.

Как показано в [13], константа скорости окисления, контролируемого диффузией кислорода в расплаве, $k \sim C_O^{(0)}$, где $C_O^{(0)}$ – концентрация атомарного кислорода в расплаве B_2O_3 у границы раздела расплава с газовой фазой. Концентрация $C_O^{(0)}$ связана с концентрацией кислорода в газовой фазе и с растворимостью кислорода в расплаве B_2O_3 и определяется законом Сивертса (5).

Тогда, учитывая (5) и (10), при произвольном парциальном давлении кислорода получим [13]

$$t_{ox} = 0.77 \cdot 10^{-8} \frac{d_0^{1.5}}{\sqrt{p_{O_2}}} \exp(25860/T). \quad (11)$$

Отметим, что зависимости (7) и (11) получены при относительно низких температурах (≤ 800 °C).

Предполагая, что при высоких температурах механизм окисления карбида бора не изменится, экстраполируем зависимости (9), (11) на температуры, характерные для камеры дожигания РПД.

Дифференцируя (9) по времени, получим

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{2t_{ox}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}. \quad (12)$$

Окисления частиц нитрида бора в воздухе

Экспериментальных данных по окислению частиц нитрида бора BN еще меньше, чем для карбида бора. Нам известна только одна работа [16], в которой исследуется окисление порошка нитрида бора с частицами диаметром 1.2 мкм во влажном воздухе. В работе [16] основное внимание уделяется взаимодействию оксида бора с водяным паром и уносу оксида бора с поверхности частицы, что соответствует очень большим длительностям процесса. В то же время, данные, относящиеся к начальному периоду окисления BN, который и представляет наибольший интерес с точки зрения практического приложения к РПД, приведены в масштабе, не позволяющем их проанализировать с достаточной точностью. Вместе с тем, экспериментальные данные [16] показывают, что процесс на начальной стадии окисления BN также хорошо описывается формулой Джандера (9). Это указывает на то, что процесс окисления нитрида бора также контролируется диффузией атомарного кислорода в слое оксида бора, покрывающем частицу. На границе BN/B₂O₃ происходит окисление нитрида бора согласно реакции



Как показано в работах [12–16], лимитирующим фактором в процессе окисления нитрида бора также является диффузия кислорода через слой расплавленного оксида бора. Это указывает на то, что конкретный исходный материал частицы (в данном случае B₄C или BN) играет второстепенную роль и скорость окисления нитрида бора и карбида бора будет одинаковой при одинаковом размере частиц, одинаковом слое оксида бора на их поверхности и одинаковых условиях, в которых происходит окисление.

По этой причине, за неимением других данных, будем считать, что скорость окисления карбида бора и нитрида бора описывается одной и той же моделью (9), (11) и, более того, имеет одинаковое значение в одинаковых условиях.

Следует иметь в виду, что для нитрида бора

$$\frac{(\Delta m)_{\max}}{m_0} = \frac{0.5\mu_{\text{B}_2\text{O}_3} - \mu_{\text{BN}}}{\mu_{\text{BN}}} = 0.4026, \quad (14)$$

что соответствует полному превращению нитрида бора в оксид бора без уноса оксида бора с поверхности частицы.

Окисление частиц углерода в воздухе

Для расчета процесса горения частиц углерода в воздухе в настоящей работе будем использовать упрощенную методику, предложенную в статье [17], основанную на экспериментальных данных [18].

Твердые частицы углерода считаются сферическими с одинаковым диаметром d_p .

Горение частиц углерода происходит в результате поверхностной реакции



Для описания поверхностной реакции углеродной частицы использована диффузионно-кинетическая модель [17]. Скорость диффузии R_d определяется выражением

$$R_d = C_d \frac{[(T_p + T_\infty)/2]^{0.75}}{d_p}, \quad (16)$$

где T_p и T_∞ – температура частицы и окружающей среды соответственно; $C_d = 5.0 \times 10^{-12}$ кг/(м·с·Па·К^{0.75}) – коэффициент скорости диффузии, полученный при сжигании угля между 1200 и 2000 К [18].

Скорость реакции R_k определяется соотношением

$$R_k = C_k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (17)$$

где коэффициент C_k и энергия активации E скорости реакции могут быть получены из эмпирической формулы для поверхностной реакции полидисперсных частиц угля при различных значениях концентрации кислорода. Экспериментальные данные [18] показывают, что скорость поверхностной реакции не зависит от концентрации кислорода (в диапазоне 5–10%) и размера частиц (в диапазоне от 28 до 105 мкм). В этом случае упрощенное выражение типа Аррениуса, основанное на представленных данных, может быть записано в виде [17]

$$R_k = 0.0016 \exp\left(-\frac{65900}{RT}\right) \text{ (кг/(м}^2\cdot\text{с}\cdot\text{Па))}, \quad R^2 = 0.94. \quad (18)$$

Общая масса углеродных частиц, прореагировавших согласно диффузионно-кинетической модели, описывается уравнением

$$\frac{dm_p}{dt} = -S_p p_{O_2} \frac{R_d R_k}{R_d + R_k}, \quad (19)$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода в окружающем газе; S_p – площадь поверхности частицы.

Считая частицу углерода сферической и учитывая (19), для изменения диаметра частицы получим уравнение

$$\rho_C \frac{d(d_p)}{dt} = -2p_{O_2} \frac{R_d R_k}{R_d + R_k}, \quad (20)$$

где ρ_C – плотность частиц углерода, которая считается постоянной, равной плотности графита: $\rho_C = 2200$ кг/м³.

Тогда полнота сгорания частицы углерода определяется соотношением

$$\alpha = 1 - (d_p / d_0)^3. \quad (21)$$

Модель горения КПС борсодержащих твердых топлив

До этого мы рассматривали горение отдельных компонентов КПС.

В действительности, в камере дожигания происходит горение КПС, содержащих одновременно несколько компонентов. Рассмотрим горение КПС, содержащих бор, карбид бора, нитрид бора и углерод.

Пусть массовые доли этих компонентов в КПС равны z_B, z_{B_4C}, z_{BN} и z_C соответственно. При этом считается, что

$$z_B + z_{B_4C} + z_{BN} + z_C \leq 1, \quad (22)$$

так как в состав КПС кроме указанных веществ могут входить B_2O_3 , Al_2O_3 и др., которые считаются инертными.

Тогда полнота сгорания КПС будет определяться соотношением

$$\alpha = \frac{\alpha_B Q_B z_B + \alpha_{B_4C} Q_{B_4C} z_{B_4C} + \alpha_{BN} Q_{BN} z_{BN} + \alpha_C Q_C z_C}{Q_B z_B + Q_{B_4C} z_{B_4C} + Q_{BN} z_{BN} + Q_C z_C}, \quad (23)$$

где $\alpha_B, \alpha_{B_4C}, \alpha_{BN}$ и α_C – полнота сгорания бора, карбида бора, нитрида бора и углерода соответственно; Q_B, Q_{B_4C}, Q_{BN} и Q_C – теплотворные способности бора, карбида бора, нитрида бора и углерода соответственно, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Теплотворная способность основных компонентов КПС
борсодержащих твердых топлив**

Вещество	B	B ₄ C	BN	C
Теплотворная способность, МДж/кг	58.74	51.4	15.17	32.8

Отметим, что формула (23) определяет полноту сгорания КПС, а не полноту сгорания всего топлива. Полнота сгорания всего топлива определяется как

$$\eta = \frac{(1 - z_{\text{КПС}}) Q_g + (\alpha_B Q_B z_B + \alpha_{B_4C} Q_{B_4C} z_{B_4C} + \alpha_{BN} Q_{BN} z_{BN} + \alpha_C Q_C z_C) z_{\text{КПС}}}{(1 - z_{\text{КПС}}) Q_g + (Q_B z_B + Q_{B_4C} z_{B_4C} + Q_{BN} z_{BN} + Q_C z_C) z_{\text{КПС}}}, \quad (24)$$

где Q_g – тепловой эффект газофазных реакций; $z_{\text{КПС}}$ – массовая доля КПС в продуктах сгорания борсодержащего топлива.

Здесь предполагается, что газофазные реакции являются очень быстрыми по сравнению с горением КПС и завершаются мгновенно.

Результаты моделирования

Рассмотрим результаты моделирования горения КПС в воздухе в изотермических условиях.

При моделировании считается, что давление p и температура T воздуха остаются постоянными в течение всего процесса горения, а парциальное давление O_2 в воздухе постоянно и равно $0.21p$.

КПС борсодержащих топлив представляют собой смесь различных веществ, основными из которых являются [7–9] бор, карбид бора, нитрид бора, углерод и оксид бора, при этом последний при высоких температурах может испаряться и взаимодействовать с водяным паром с образованием летучих борных кислот. Процессы высокотемпературного взаимодействия оксида бора с водяным паром и испарение оксида бора в настоящей работе не рассматриваются, поэтому оксид бора в данной работе считается инертным веществом в составе КПС.

Очевидно, процесс горения КПС в воздухе при прочих равных условиях будет зависеть не только от их химического состава, но и от их структуры и дисперсности.

В настоящее время отсутствует детальная информация о структуре КПС, в частности, отсутствуют данные о том, как указанные вещества распределены внутри частиц КПС. По этой причине в данной работе считается, что каждое вещество представляет собой отдельную частицу, имеющую те же размеры, что и наблюдаемые в экспериментах частицы КПС [7–9].

Как следует из экспериментальных данных [7–9], размеры частиц КПС борсодержащих топлив существенно зависят от состава топлива и условий в камере сгорания газогенератора. Так при фиксированном размере 3 мкм частиц порошкообразного бора или полиборидов алюминия в топливе, размеры частиц КПС, попадающих в камеру дожигания РПД, могут составлять от 5 до 20 мкм, при этом отдельные частицы КПС могут иметь размеры до 50 мкм.

Процентное содержание различных компонентов в КПС также существенно изменяется в зависимости от состава топлива и условий в камере сгорания газогенератора.

В связи с этим были проведены расчеты полноты сгорания отдельных частиц КПС в одинаковых условиях и КПС, состоящих из этих веществ в разной пропорции.

Исходя из анализа экспериментальных данных [7–9], рассмотрим два наиболее характерных состава КПС, приведенных в табл. 2. Состав, соответствующий варианту 1, характеризуется малым содержанием в КПС элементного бора и большим содержанием карбида бора, а состав, соответствующий варианту 2, – большим содержанием в КПС элементного бора и малым содержанием B_4C .

Таблица 2

Варианты расчетов

Вариант	B, %	B_4C , %	BN, %	C, %
1	10	25	4	15
2	30	10	5	15

Отметим, что в данной работе рассматривалось горение КПС в изотермических условиях и не учитывалось изменение температуры смеси при горении КПС. Поэтому горение отдельных частиц разных компонентов КПС не зависело от состава КПС, но зависело от давления и температуры окружающей среды, а также от размеров частиц.

В каждом варианте расчета считается, что частицы всех компонентов КПС имеют одинаковые размеры. Учитывая, что окисление частиц B_4C и BN согласно описанной выше модели происходит с одинаковой скоростью, чтобы различать их на графике, начальный размер частиц BN искусственно принимался на 5–10% больше размера остальных частиц.

Результаты расчетов полноты сгорания отдельных компонентов КПС и КПС в целом показаны на рис. 3 – 6.

Видно, что определяющим фактором для полноты сгорания отдельных частиц КПС является температура окружающей среды, а роль давления является второстепенной.

Как следует из результатов моделирования, при низких температурах ($T = 2000$ К, рис. 3) в камере дожигания быстрее всего сгорают частицы углерода и бора, в то время, как частицы карбида бора и нитрида бора горят медленнее и требуется гораздо больше времени (а значит, и большей длины камеры дожигания) для полного их сгорания. Как следует из рис. 3, при низких температурах в камере дожигания можно выделить две стадии горения КПС состава Вар. 1 (см. табл. 2), с малым содержанием элементного бора в КПС: на первой стадии сгорают частицы углерода и бора, а на второй – догорают частицы карбида бора и нитрида бора. Для этого варианта расчетов полнота сгорания КПС быстро достигает

уровня 65–75% (что соответствует полному выгоранию углерода и бора в КПС) и после этого медленно увеличивается, главным образом, за счет сгорания карбида бора. Эти результаты коррелирует с экспериментальными данными для модельных РПД, согласно которым уровень полноты сгорания в 70–75% достигается легко, однако дальнейшее повышение полноты сгорания возможно только за счет специальных конструктивных и технологических мероприятий.

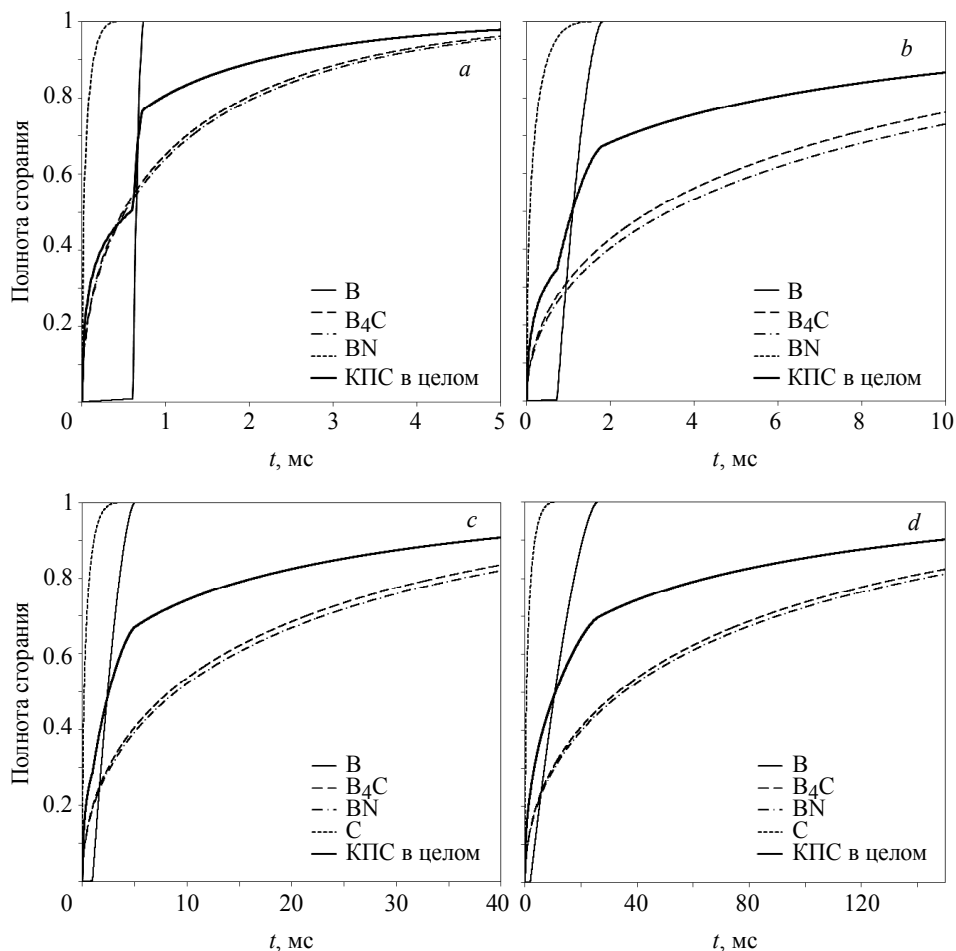


Рис. 3. Полнота сгорания отдельных компонентов КПС и КПС в целом для Вар. 1 (см. табл. 2); $p = 10$ атм.; $T = 2000$ К; а – $d_0 = 3$ мкм; б – $d_0 = 10$ мкм; в – $d_0 = 20$ мкм; г – $d_0 = 50$ мкм

Fig. 3. Completeness of combustion of individual components of the CCP and CCP as a whole for Var. 1 (see Table 2); $p = 10$ atm; $T = 2000$ K; $d_0 =$ (a) 3, (b) 10, (c) 20, and (d) 50 μm

При высоких температурах в камере дожигания ($T = 2500$ К), напротив, частицы бора сгорают медленнее (главным образом, за счет большой длительности первой стадии процесса горения), чем частицы карбида и нитрида бора, при этом, быстрее всего сгорают частицы углерода. В этом случае для состава Вар. 1 полнота сгорания КПС определяется полнотой сгорания частиц карбида бора.

Влияние температуры и давления в камере дожигания на полноту сгорания КПС разного состава показано на рис. 4–6.

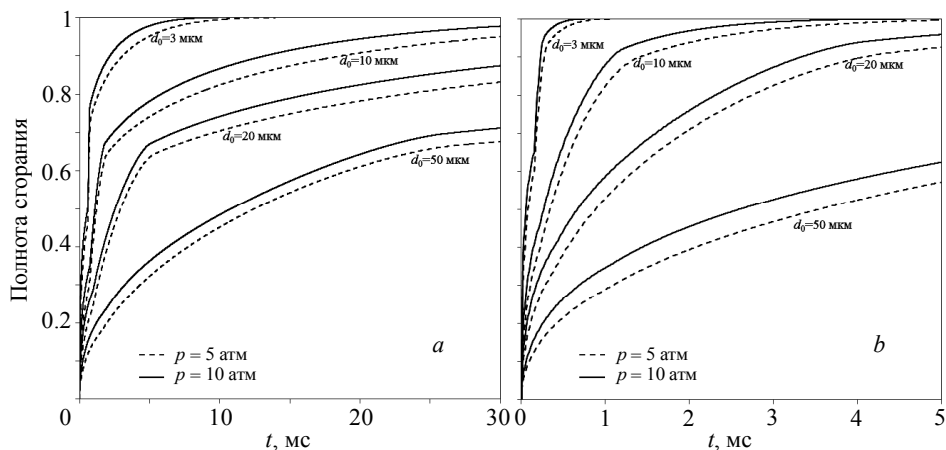


Рис. 4. Полнота сгорания КПС Вар. 1 (см. табл. 2); $a - T = 2000$ К; $b - T = 2500$ К
Fig. 4. Completeness of combustion of CCP Var. 1 (see Table 2); $T = (a) 2000$ and $(b) 2500$ К

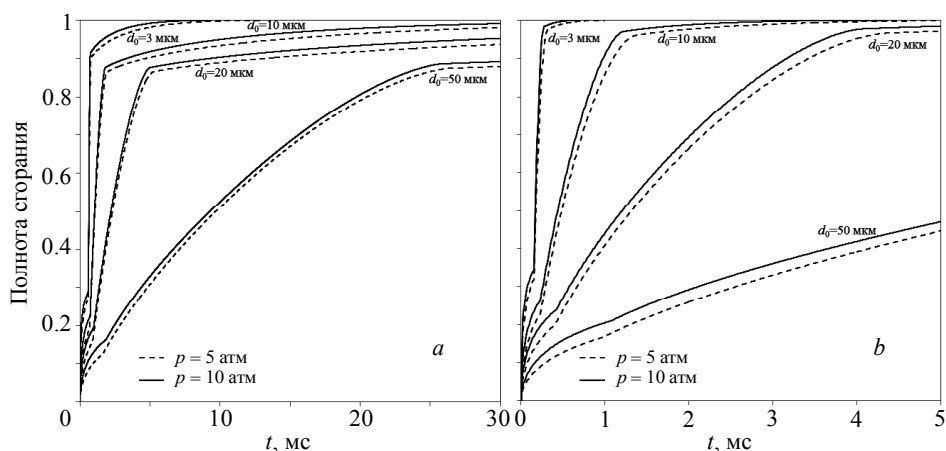


Рис. 5. Полнота сгорания КПС Вар. 2 (см. табл. 2); $a - T = 2000$ К; $b - T = 2500$ К
Fig. 5. Completeness of combustion of CCP Var. 2 (see Table 2); $T = (a) 2000$ and $(b) 2500$ К

Если температуру в камере дожигания можно регулировать, например за счет ступенчатой подачи воздуха [19–20] и повышения теплотворной способности топлива, то влияние на размеры частиц КПС ограничено. Как следует из экспериментальных данных [7–9], размеры частиц КПС, попадающих в камеру дожигания из газогенератора, слабо коррелируют с размерами исходных частиц бора или полиборидов, входящих в состав топлива. Это связано с интенсивными процессами агломерации и химических превращений частиц бора и полиборидов, происходящих на поверхности горения топлива и приводящих к многократному укрупнению частиц, покидающих поверхность горения. В результате этих процессов с поверхности горения вылетают конгломераты, состоящие из слипшихся и/или

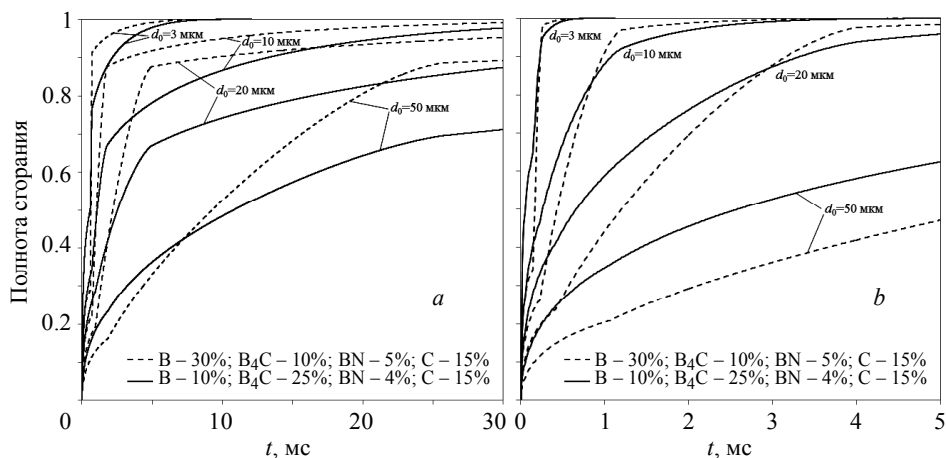


Рис. 6. Полнота сгорания КПС разного состава при $p = 10$ атм;
 $a - T = 2000$ К; $b - T = 2500$ К

Fig. 6. Completeness of combustion of CCP of different composition at $p = 10$ atm;
 $T = (a) 2000$ and $(b) 2500$ K

спекшихся частиц, которые имеют размеры десятки и сотни микрометров. Размеры отдельных конгломератов, покидающих поверхность горения, могут достигать нескольких миллиметров. Вместе с тем отбор КПС за соплом газогенератора показал [7–9], что в камеру дожигания попадают частицы КПС с размерами 5–30 мкм, что существенно меньше размеров частиц КПС, покидающих поверхность горения. Это указывает на интенсивное дробление частиц КПС в сопле газогенератора и на слабую связь частиц, входящих в состав конгломератов. Таким образом, организация потока продуктов сгорания в сопле газогенератора и на входе в камеру дожигания РПД позволяет существенно снизить размеры частиц КПС, попадающих в камеру дожигания РПД, и, тем самым, повысить полноту сгорания твердого топлива в РПД. Экспериментальные данные [7–9] косвенно указывают на роль оксида бора в формировании конгломератов и их прочности: чем больше оксида бора образовалось в камере сгорания газогенератора, тем крупнее и прочнее конгломераты, тем больше размеры частиц на выходе из газогенератора.

Заключение

Проведен анализ моделей горения основных компонентов КПС борсодержащих твердых ракетных топлив: бора, карбида бора, нитрида бора и углерода с использованием известных экспериментальных данных, определены параметры модели горения частиц карбида бора и нитрида бора, а для моделей горения частиц бора, B_4C , BN и углерода проведены параметрические расчеты горения как отдельных указанных частиц, так и их смесей, моделирующих характерный состав КПС борсодержащих топлив.

Проведенный сравнительный анализ горения частиц бора, B_4C , BN и углерода в пропорциях, характерных для КПС борсодержащих топлив, показал, что наименьшее влияние на полноту сгорания КПС оказывает горение BN. Это связано с его низкой теплотворной способностью и малым содержанием в КПС. При прочих равных условиях быстрее всего сгорают частицы углерода, однако их вклад в

полноту сгорания КПС меньше, чем у бора и карбида бора, вследствие более низкой теплотворной способности.

Приведенные данные демонстрируют положительное влияние высокой температуры и малых размеров частиц на полноту сгорания КПС борсодержащих топлив в условиях камеры дожигания РПД. При низких температурах в камере дожигания РПД (менее 2000 К) бор и углерод, содержащиеся в КПС, сгорают быстрее B_4C , что для типичного состава КПС обеспечивает полноту сгорания на уровне 65–75%. Дальнейшее повышение полноты сгорания происходит медленно за счет догорания частиц B_4C . При высоких температурах в камере дожигания РПД (более 2500 К) процесс горения КПС интенсифицируется. Это приводит к тому, что бор и карбид бора вносят примерно одинаковый вклад в полноту сгорания КПС, при этом на начальном этапе горения КПС B_4C может вносить даже больший вклад в полноту сгорания КПС, чем бор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yeh C., Kuo K. Ignition and Combustion of Boron Particles // *Progr. Energy Combust. Sci.* 1996. V. 22. P. 511–541.
2. Hussmann B., Pfitzner M. Extended combustion model for single boron particles – Part I: Theory // *Combustion and Flame*. 2010. V 157. P. 803–821.
3. Глотов О.Г., Суродин Г.С. Горение свободно падающих в воздухе агломератов из алюминия и бора. II. Результаты экспериментов // *Физика горения и взрыва*. 2019. Т. 55. № 3. С. 110–117.
4. Буланин Ф.К. и др. Воспламенение аэрозблей боридов металлов // *Физика горения и взрыва*. 2020. Т. 56. № 1. С. 65–71.
5. Савельев А.М., Титова Н.С. Расчетно-теоретический анализ влияния оксидной пленки бората алюминия на условия воспламенения одиночных частиц диборида алюминия // *Физика горения и взрыва*. 2021. Т. 57. № 3. С. 65–78.
6. Архипов В.А. и др. Моделирование процессов зажигания и горения борсодержащих твердых топлив // *Физика горения и взрыва*. 2021. Т. 57. № 3. С. 58–64.
7. Liu L.L., He G.Q., Wang Y.H., Hu S.Q., Liu Y.M. Factors affecting the primary combustion products of boron-based fuel-rich propellants // *Journal of Propulsion and Power*. 2017. V. 33(2). P. 333–337.
8. Liu L.L., He G.Q., Wang Y.H., Hu S.Q. Chemical analysis of primary combustion products of boron-based fuel-rich propellants // *Rsc Advances*. 2015. V. 5(123). P. 101416–101426.
9. Федорычев А.В., Милехин Ю.М., Рашковский С.А. Конденсированные продукты сгорания борсодержащих твердых топлив // *Доклады Академии наук*. 2021. Т. 500. С. 56–61. DOI: 10.31857/S2686953521050058.
10. Li Y.Q., Qiu T. Oxidation behaviour of boron carbide powder // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V. 444. – P. 184–191.
11. Kılıçarslan A., Toptan F., Kerti I., Piskin S. Oxidation of boron carbide particles at low temperatures // *Materials Letters*. 2014. V. 128. P. 224–226.
12. Chou K.C., Hou X.M. Kinetics of high-temperature oxidation of inorganic nonmetallic materials // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. V. 92. No. 3. P. 585–594.
13. Chou K.C. A kinetic model for oxidation of Si–Al–O–N materials // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. V. 89. No. 5. P. 1568–1576.
14. Xinmei H. et al. Effect of temperature on reaction of hexagonal BN powder in wet air between 1073 and 1373 K // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2015. V. 12. P. E138–E145.
15. Hou X.M., Hu X.J., Chou K.C. Kinetics of thermal oxidation of titanium nitride powder at different oxidizing atmospheres // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. V. 94. No. 2. P. 570–575.

16. Hou X. *et al.* The reaction mechanism and kinetics of α -BN powder in wet air at 1273 K // Journal of the American Ceramic Society. 2013. V. 96. No. 6. P. 1877–1882.
17. Kim S., Natan B. Inlet geometry and equivalence ratio effects on combustion in a ducted rocket // Journal of Propulsion and Power. 2015. V. 31. No. 2. P. 619–631.
18. Field M.A. Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-rank coal between 1200 K and 2000 K // Combustion and Flame. 1969. V. 13. No. 3. P. 237–252. DOI: 10.1016/0010-2180(69)90002-9.
19. Рашковский С.А., Милехин Ю.М., Федорычев А.В. Повышение полноты сгорания частиц бора в ракетно-прямоточном двигателе на твердом топливе за счет распределенной подачи воздуха в камеру дожигания // Доклады Академии наук. 2016. Т. 471. № 6. С. 686–691. DOI: 10.7868/S0869565216360196.
20. Рашковский С.А., Милехин Ю.М., Федорычев А.В. Влияние распределенного подвода воздуха в камеру дожигания ракетно-прямоточного двигателя на полноту сгорания частиц бора // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 6. С. 38–52. DOI: 10.15372/FGV20170605.

Статья поступила: 05.01.2022

Rashkovskiy S.A., Fedorychev A.V., Milekhin Yu.M. (2022) COMPARATIVE ANALYSIS OF COMBUSTION OF PARTICLES OF BORON, BORON CARBIDE, BORON NITRIDE AND CARBON IN AIR. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika* [Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics]. 75. pp. 122–137

DOI 10.17223/19988621/75/11

Keywords: boron, boron carbide, boron nitride, carbon, particle combustion, combustion efficiency, ducted rocket engine, condensed combustion products, mathematical modeling.

Combustion models of main components of condensed combustion products (CCP) of boron-containing solid propellants: boron, boron carbide, boron nitride, and carbon are analyzed. Using the known experimental data, the parameters of the combustion model of boron carbide and boron nitride particles are determined. Using the models of combustion of boron, B_4C , BN and carbon particles, parametric calculations of the combustion of both individual abovementioned particles and their mixture, which simulates the composition of the CCP of boron-containing solid propellant, have been carried out. Calculations have shown that combustion of BN has the least effect on the completeness of CCP combustion. This is due to its low calorific value and low content in CCP. *Ceteris paribus*, carbon particles burn the fastest; however, their contribution to the completeness of CCP combustion is less than that of boron and boron carbide due to their lower calorific value.

Funding. Funding was provided by the Russian Science Foundation, grant No. 21-19-00541; <https://rscf.ru/en/project/21-19-00541>

Sergey A. RASHKOVSKIY (Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Principal Researcher, Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, Russian Federation; Leading Researcher, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation) E-mail: rash@ipmnet.ru

Alexander V. FEDORYCHEV (Head of Laboratory, The Federal Center for Dual-Use Technologies "Soyuz", Dzerzhinsky, Russian Federation) E-mail: dgr56@mail.ru

Yuri M. MILEKHIN (Doctor of Engineering Sciences, Academician of the Russian Academy of Sciences, General Director and General Designer, The Federal Center for Dual-Use Technologies "Soyuz", Dzerzhinsky, Russian Federation) E-mail: fdtd@mail.ru

REFERENCES

1. Yeh C., Kuo K., (1996) Ignition and combustion of boron particles. *Progress in Energy and Combustion Science*. 22(6). pp. 511–541.
2. Hussmann B., Pfitzner M. (2010) Extended combustion model for single boron particles. Part I: Theory. *Combustion and Flame*. 157(4). pp. 803–821.
3. Glotov O.G., Surodin G.S. (2019) Combustion of aluminum and boron agglomerates free falling in air. II. Experimental results. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 55(3). pp. 345–352.
4. Bulanin F.K., Sidorov A.E., Kiro S.A., Poletaev N.I., Shevchuk V.G. (2020). Ignition of metal boride particle–air mixtures. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 56(1). pp. 57–62.
5. Savel'ev A.M., Titova N.S. (2021) Computational and theoretical analysis of the effect of an aluminum borate oxide film on the ignition conditions of single aluminum diboride particles. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 57(3). pp. 314–325.
6. Arkhipov V.A., Basalaev S.A., Kuznetsov V.T., Poryazov V.A., Fedorychev A.V. (2021) Modeling of ignition and combustion of boron-containing solid propellants. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 57(3). pp. 308–313.
7. Liu L.L., He G.Q., Wang Y.H., Hu S.Q., Liu Y.M. (2017). Factors affecting the primary combustion products of boron-based fuel-rich propellants. *Journal of Propulsion and Power*. 33(2). pp. 333–337.
8. Liu L.L., He G.Q., Wang Y.H., Hu S.Q. (2015) Chemical analysis of primary combustion products of boron-based fuel-rich propellants. *RSC Advances*. 5(123). pp. 101416–101426.
9. Fedorychev A.V., Milekhin Yu.M., Rashkovskii S.A. (2021) Condensed products of combustion of boron-based solid propellants. *Doklady Physical Chemistry*. 500. pp. 79–84. DOI: 10.1134/S0012501621090013.
10. Li Y.Q., Qiu T. (2007) Oxidation behaviour of boron carbide powder. *Materials Science and Engineering A*. 444(1–2). pp. 184–191.
11. Kılıçarslan A., Toptan F., Kerti I., Piskin S. (2014). Oxidation of boron carbide particles at low temperatures. *Materials Letters*. 128(1). pp. 224–226.
12. Chou K.C., Hou X.M. (2009) Kinetics of high-temperature oxidation of inorganic nonmetallic materials. *Journal of the American Ceramic Society*. 92(3). pp. 585–594.
13. Chou K.C. (2006) A kinetic model for oxidation of Si–Al–O–N materials. *Journal of the American Ceramic Society*. 89(5). pp. 1568–1576.
14. Hou X.M., Liu Y.X., Yu Z.Y., Chou K.C. (2015) Effect of temperature on reaction of hexagonal BN powder in wet air between 1073 and 1373 K. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 12(S2). pp. E138–E145.
15. Hou X.M., Hu X.J., Chou K.C. (2011) Kinetics of thermal oxidation of titanium nitride powder at different oxidizing atmospheres. *Journal of the American Ceramic Society*. 94(2). pp. 570–575.
16. Hou X.M., Yu Z.Y., Chou K.C., Zhao B. (2013) The reaction mechanism and kinetics of α -BN powder in wet air at 1273 K. *Journal of the American Ceramic Society*. 96(6). pp. 1877–1882.
17. Kim S., Natan B. (2015) Inlet geometry and equivalence ratio effects on combustion in a ducted rocket. *Journal of Propulsion and Power*. 31(2). pp. 619–631.
18. Field M.A. (1969) Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-rank coal between 1200 K and 2000 K. *Combustion and Flame*. 13(3). pp. 237–252. DOI: 10.1016/0010-2180(69)90002.
19. Rashkovskii S.A., Milekhin Yu.M., Fedorychev A.V. (2016) Improving the completeness of combustion of boron particles in a solid-fuel ducted rocket owing to distributed air supply to the secondary combustor. *Doklady Physical Chemistry*. 471(2). pp. 203–207.
20. Rashkovskii S.A., Milekhin Yu.M., Fedorychev A.V. (2017) Effect of distributed injection of air into the afterburning chamber of a ram-rocket engine on the efficiency of combustion of boron particles. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 53(6). pp. 652–664.