

УДК 536.46

СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРВИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ БОРА

Цз.-Чж. Лю¹, Д.-Л. Лян¹, Цз.-У Сяо², Б.-Х. Чэнь¹, Я. В. Чжан¹,
Цз.-Х. Чжоу¹, К.-Ф. Цэнь¹

¹Чжэцзянский университет, 310027 Ханчжоу, Китай, jzliu@zju.edu.cn

²Институт химических технологий для аэрокосмических приложений, 441003 Сяньян, Китай

Первичные продукты горения топлив на основе бора — это продукты неполного сгорания на выходе из газогенератора твердотопливного ракетного двигателя. Изучение их состава позволяет получить важную информацию о процессе на первой стадии горения, а также лучше понять процессы, протекающие на второй стадии. С помощью лазерного анализатора проведен анализ размеров частиц первичных продуктов горения. Методами дифракции рентгеновских лучей, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии выполнен качественный анализ состава образца, а затем на основе этих результатов проведен полный количественный анализ состава с применением методов нагрева в трубчатой печи, ионной хроматографии, инфракрасной спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Кроме того, для анализа микроморфологии и распределения различных компонентов в образце применялась сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектрометрия. Основными компонентами первичных продуктов горения являются В, С, V_mC_n , H_3BO_3 , B_2O_3 , BN, Mg, $MgCl_2$, NH_4Cl . Наибольшее содержание имеют V_mC_n (22 ÷ 24 %), H_3BO_3 (20 %) и В (16.8 %). Основными горючими компонентами с наибольшим содержанием являются V_mC_n , В, С (9.8 ÷ 11.8 %). Окислитель NH_4ClO_4 полностью был израсходован на первой стадии горения, в то время как металлическая добавка (Mg) практически не вступала в реакции. Исследованы микроморфология и распределение V_mC_n , H_3BO_3 (или B_2O_3), В, Mg и С в образце. Обнаружено, что некоторые компоненты в образце первичных продуктов горения находятся как в агломерированном состоянии, так и в диспергированном. Крупные частицы в образце состояли преимущественно из В и Mg, а частицы V_mC_n , H_3BO_3 (или B_2O_3) и С были более мелкого размера. В целом полнота сгорания топлива на первой стадии горения низка. Таким образом, для улучшения характеристик топлив на основе бора необходимо более детально представлять процессы на второй стадии горения.

Ключевые слова: топлива на основе бора, первичные продукты горения, анализ состава, микроморфология, размер частиц.

DOI 10.15372/FGV20170109

ВВЕДЕНИЕ

Твердые составы на основе бора, характеризующиеся большими значениями гравиметрического показателя и объемной калорийности [1], представляют интерес для использования их в качестве ракетных топлив. Однако высокие температуры плавления и кипения бора затрудняют его зажигание и полное сгорание [2]. Поэтому, несмотря на превосходные характе-

ристики топлив на основе бора, их практическое применение сопряжено с рядом трудностей [3, 4]. Изучение характеристик горения и путей повышения эффективности использования топлив на основе бора проводилось в работах [5–8].

В твердотопливном ракетном двигателе газогенератор и камера дожигания разделены [9], поэтому горение топлива реализуется в две стадии. Первая стадия — горение в газогенераторе — проходит в условиях обогащения топлива горючим и малого времени пребывания. Затем первичные продукты горения топлива на основе бора (далее — первичные продукты горения) поступают в камеру дожигания. В нее нагнетается внешний воздух, который, смешив-

© Liu Jianzhong¹, Liang Daolun¹, Xiao Jinwu², Chen Binghong¹, Zhang Yanwei¹, Zhou Junhu¹, Cen Kefa¹, 2017.

¹State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, 310027 Hangzhou, China. ²Institute of Aerospace Chemotechnology, 441003 Xiangyang, China.

ваясь с продуктами, обеспечивает вторую стадию горения [10], которая протекает в условиях обогащения кислородом и более продолжительного времени пребывания реагентов. Именно на второй стадии выделяется наибольшее количество энергии [11]. Таким образом, первичные продукты горения являются главным связующим звеном между двумя стадиями горения. Изучение состава первичных продуктов может быть полезно не только для анализа процессов на первой стадии, но и для лучшего понимания процессов во второй стадии.

Анализ первичных продуктов горения впервые проведен в работе [11]. Рентгенодифракционным методом в исследуемых образцах обнаружены $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ и С. Кроме того, методом сканирующей электронной микроскопии были определены размеры частиц бора до и после первичной стадии горения, однако существенных изменений не установлено. В работе [12] проанализирован состав первичных продуктов горения методами ожеспектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), рентгенодифракционным методом (XRD). Наиболее эффективным методом качественного анализа состава образцов оказался метод XRD, однако с его помощью нельзя сделать количественных оценок. В работе [13] предложен метод кислотно-основного титрования для определения содержания В и B_2O_3 в первичных продуктах горения. Поскольку селективное определение С, V_mC_n и BN затруднено, измерить их содержание этим методом невозможно. В работах [14, 15] методом минимизации свободной энергии Гиббса был рассчитан состав первичных продуктов горения, а также проанализировано влияние на них давления и состава исходного топлива. В расчетах [16] был определен химически равновесный состав первичных продуктов горения. Однако в реальности на первой стадии горения полнота сгорания не достигается, поэтому измеренный и рассчитанный составы могут существенно различаться.

Таким образом, эксперименты и термодинамические расчеты — это два основных метода анализа состава первичных продуктов горения. К настоящему времени не разработано комплексного точного метода такого анализа. В данной работе применено несколько методов для всестороннего исследования первичных продуктов горения.

Таблица 1
Состав исследуемого топлива

Компонент	Массовое содержание, %
B	33
Mg	5
NH_4ClO_4	27.5
НТРВ	29.5

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Большинство топлив на основе бора состоит из аморфного бора, окислителя, связующего, металлической присадки и других компонентов [6, 14]. Состав исследуемого топлива приведен в табл. 1. Образец топлива (шашка цилиндрической формы, масса 120 г) сжигали в отдельном газогенераторе при среднем давлении 0.2 МПа (в среде аргона); время полного сгорания 3 с. После завершения первой стадии горения полученные твердые продукты быстро охлаждали потоком аргона и собирали. Перед проведением анализов их высушивали в вакууме при 80 °С в течение 12 ч. Образец первичных продуктов горения был получен в Северо-Западном политехническом университете (Китай) и представлял собой порошок черного цвета.

В работе использовался безводный спирт ($\geq 99.5\%$), раствор HNO_3 (65 ÷ 68 %), раствор H_2O_2 ($\geq 30\%$), порошок $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\geq 99.5\%$) компании «Aladdin Industrial Co.» (Китай).

Размеры частиц образца определялись на лазерном анализаторе Coulter LS-230. Образец диспергировали в безводном спирте. XRD-анализ образца проводился на рентгеновском дифрактометре PANalytical X'Pert PRO. Рабочий диапазон углов рассеяния составлял 5 ÷ 80°. XPS-анализ образца выполнялся на фотоэлектронном рентгеновском спектрометре ThermoFisher Escalab 250Xi. Энергии связи определялись по пику $\text{C}1s$ при 284.8 эВ для стандартизации. Использовался источник рентгеновского излучения $\text{Al-K}\alpha$ с энергией фотонов 1486.6 эВ, сканирование велось по пикам элементарных В, С, Mg. Анализ образца комбинированным методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (TG–DSC) проводился с помощью системы термического анализа при атмосферном давлении (Q100). Для этого образец массой ≈ 5 мг помещали в тигель из Al_2O_3 и нагревали со ско-

ростью 20 °С/мин от комнатной температуры до 1000 °С в воздухе с постоянной скоростью продува 120 мл/мин.

В работе использовалась трубчатая печь SY2-25-13TS с диапазоном регулирования температуры 20 ÷ 1300 °С. Образцы массой ≈100 мг нагревали в тиглях из SiO₂. Температура печи устанавливалась равной 300 °С. Аргон продувался с постоянной скоростью 400 мл/мин.

Содержание ионов Cl⁻ определялось на ионном хроматографе DIONEX ICS-2000. Содержание элементарных С и N определялось методом инфракрасной спектроскопии (IR) на элементном анализаторе 5E-CHN2200. Для этого образец нагревали до 950 °С и анализировали инфракрасный спектр газообразных продуктов. Содержание элементарных В и Mg определялось методом хромато-масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) на приборе Thermo Electron XSENIES.

Микроморфологический анализ проводился с применением автоэлектронного микроскопа Hitachi SU-70 и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Лазерный анализ размеров частиц

Для качественного анализа состава образца важно знать размеры частиц. Результаты лазерного анализа размеров приведены на рис. 1 и в табл. 2. Видно, что большинство ча-

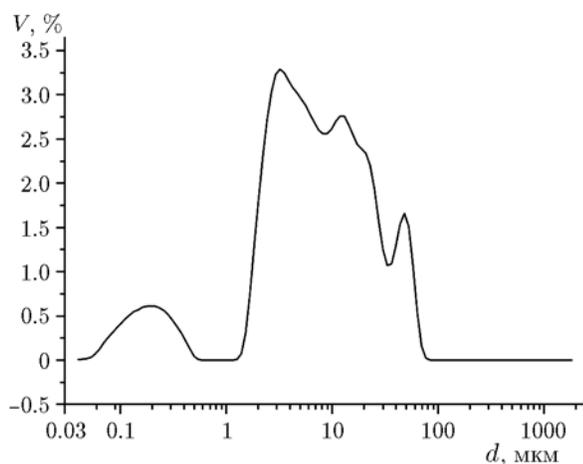


Рис. 1. Распределение частиц образца по диаметру (V — объемное содержание частиц)

Таблица 2
Распределение частиц
первичных продуктов горения по диаметру
(осреднение результатов двух измерений)

Объемное содержание, %	Размер частиц, мкм
<10	1.680
<25	3.199
<50	6.889
<75	16.62
<90	32.85

стиц имеют размеры $d = 1.7 \div 33.0$ мкм. Частиц размером больше 100 мкм не обнаружено. Однако в образце присутствовало незначительное количество частиц размером <1 мкм.

На основе полученных результатов были выбраны наиболее подходящие методы проведения качественного анализа состава образца. В силу высокой проникающей способности рентгеновского излучения [17], для определения валового химического состава образца применялся XRD-анализ, для анализа состава поверхности — XPS-спектроскопия. Для изучения фазовых превращений в образце и его термических свойств использовался TG-DSC анализ.

2.2. Рентгенодифракционный анализ (XRD)

На рис. 2 представлен XRD-спектр образца. Образец содержит главным образом С, В₁₃С₂, В₄С, Н₃В₃О₃, В₂О₃, Mg, NH₄Cl. Поскольку метод XRD применим только в случае кристаллических материалов, для выполнения всестороннего анализа состава первичных продуктов горения использовались другие методы, такие как XPS и TG-DSC.

2.3. Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS)

На рис. 3 представлены фрагменты рентгенофотоэлектронного спектра, соответствующие элементарным В, С, Mg. Приведены измеренный спектр, аппроксимирующая его кривая, а также базовая линия. На рис. 3,а присутствуют два пика. Бор на поверхности образца содержится в основном в форме Н₃В₃О₃ и BN, углерод — в элементарном виде, магний — преимущественно в форме MgCl₂. Соединения BN

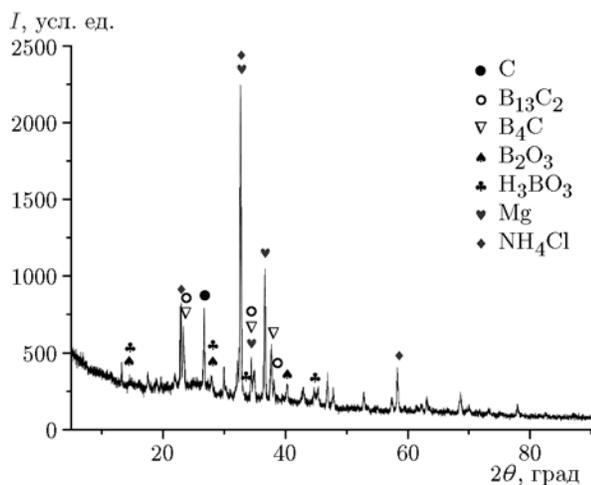


Рис. 2. Рентгенодифракционный спектр образца

и MgCl_2 регистрируются только на поверхности образца, что, возможно, связано с низким содержанием этих двух компонентов (подробнее см. § 2.5). Из спектра элементарного углерода видно, что B_{13}C_2 или B_4C вовсе отсутствуют на поверхности. Это указывает на то, что они находятся внутри образца.

2.4. Анализ комплексным методом TG–DSC

В TG–DSC эксперименте нагрев образца осуществлялся по температурной программе. Состав образца определяли исходя из полученной зависимости массы m и теплового потока q от температуры T (рис. 4). Видно, что процесс термического окисления образца состоит из трех стадий потери массы (1–3) и одной стадии значительного набора массы (4). Первая стадия потери массы, имеющая место примерно при 100°C , обусловлена слабоэндотермической реакцией распада H_3BO_3 [18]. Вторая стадия потери массы при температуре около 220°C также связана со слабоэндотермической реакцией. По всей видимости, на этой стадии протекает реакция разложения NH_4Cl [19, 20]. Третья стадия потери массы — экзотермический процесс, протекающий приблизительно при 450°C , — это процесс окисления C [17]. Набор массы происходит при температуре $\approx 750^\circ\text{C}$. Он обусловлен сильноэкзотермической реакцией — по-видимому, процессом окисления бора [17, 21].

Таким образом, на основе анализа методами XRD, XPS, TG–DSC можно сделать вы-

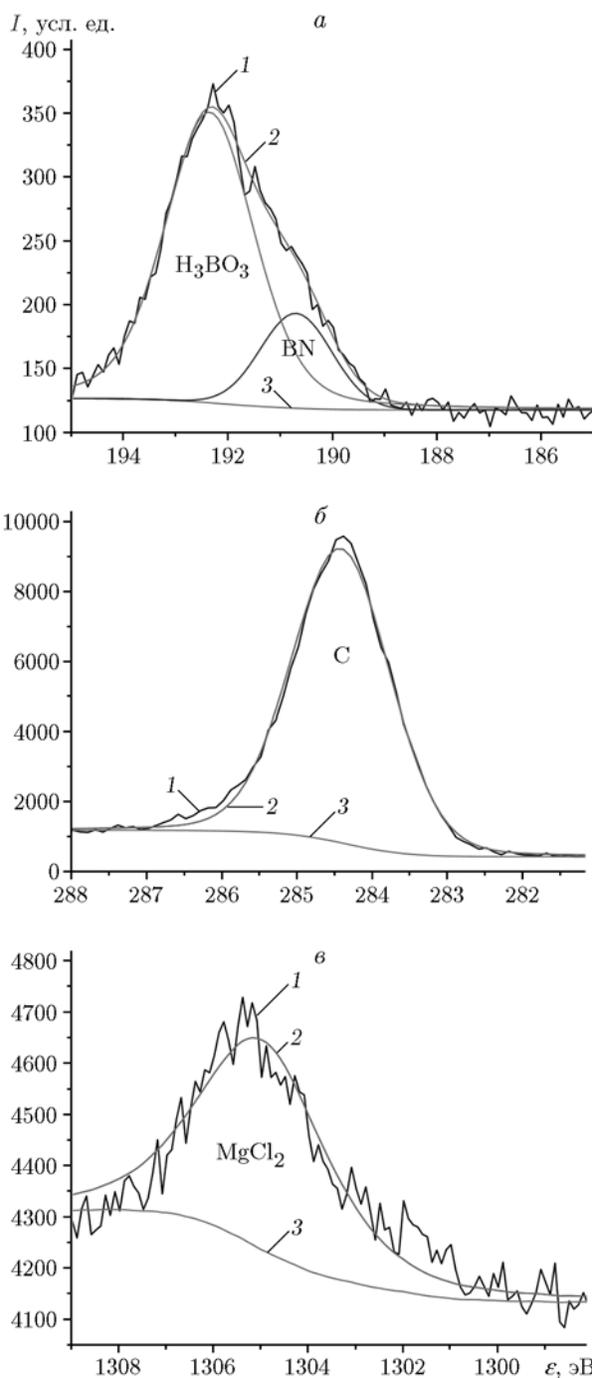


Рис. 3. Фрагменты рентгенофотоэлектронного спектра образца:

a — бор, *b* — углерод, *v* — магний; 1 — измеренный спектр, 2 — аппроксимирующая кривая, 3 — базовая линия (ϵ — энергия связи)

вод, что основными компонентами первичных продуктов горения являются B, C, B_{13}C_2 , B_4C , H_3BO_3 , B_2O_3 , BN, Mg, MgCl_2 , NH_4Cl .

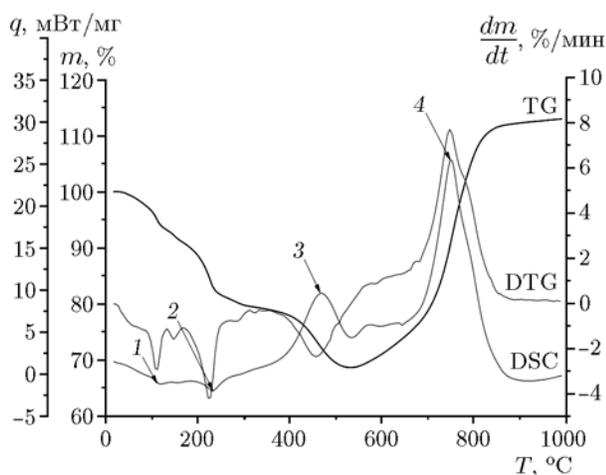


Рис. 4. TG–DSC кривые образца: H_3BO_3 (1), NH_4Cl (2), С (3), В (4)

2.5. Количественный анализ состава

Количественный анализ состава образца проводился на основе результатов качественного анализа.

В ромбоэдрической фазе карбида бора атомы В и С могут взаимно заменять друг друга. B_{13}C_2 и B_4C — это два стабильных изомера с очень похожими физико-химическими свойствами, поэтому далее в этом параграфе будем обозначать их B_mC_n .

Физико-химические свойства первичных продуктов горения сложно определить однозначно, поскольку их состав зависит от образца. Поэтому для проведения количественного анализа требуется набор различных методов. Схема анализа представлена на рис. 5.

В образце, согласно его термодинамическим свойствам, при температуре 300°C в среде аргона может произойти только разложение H_3BO_3 и NH_4Cl . Поэтому образец массой ≈ 0.1 г в этих условиях нагревался в трубчатой печи. Каждые 20 мин его взвешивали, до тех пор пока масса не стала неизменной. Потеря массы равнялась сумме массы NH_4Cl и массы H_2O , образовавшейся при разложении H_3BO_3 . Поскольку температуры разложения H_3BO_3 и NH_4Cl близки, методом программного регулирования температуры невозможно вычислить в отдельности количества NH_4Cl и H_2O .

Приблизительно 0.1 г образца с помощью ультразвука диспергировали в растворе HNO_3 в течение 20 мин, этого времени было достаточно для полного диспергирования NH_4Cl и MgCl_2 . Полученный после фильтрации раствор

называем далее раствором 1. Содержание Cl^- в растворе 1 определялось методом ионной хроматографии (ИХ) (см. рис. 5).

После нагрева образца в трубчатой печи получен сухой остаток, называемый остатком 1. Приблизительно 0.1 г остатка 1 ультразвуковым методом диспергировали в деионизованной воде в течение 20 мин так, чтобы содержащийся в остатке 1 B_2O_3 полностью диспергировался [22]. Образовавшийся после фильтрации раствор назвали раствором 2, а остаток — остатком 2. Продуктами реакции B_2O_3 с водой являются HBO_2 и H_3BO_3 . По результатам ИСР-анализа B^{3+} в остатке 2 вычислено содержание B_2O_3 в остатке 1. После этого остаток 2 с помощью ультразвука диспергировали в смеси H_2O_2 и раствора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в течение 20 мин, так чтобы весь содержащийся в остатке бор полностью диспергировался [22]. Полученный после фильтрации раствор назвали раствором 3, остаток в основном содержал С, B_mC_n и BN . Затем был проведен ИСР-анализ раствора 3 и вычислено содержание В в образце. Такой метод анализа B_2O_3 и В основан на ранее описанных методиках [13]. Однако в работе [13] авторы использовали кислотно-основное титрование, а не ИСР-анализ. Поскольку HBO_2 и H_3BO_3 представляют собой слабые кислоты и соотношение их содержаний трудно определить, метод ИСР позволяет получить более точные результаты, чем кислотно-основное титрование [20].

Приблизительно 0.1 г остатка 1 ультразвуковым методом диспергировали в растворе HNO_3 в течение 20 мин, чтобы содержащийся в остатке 1 MgCl_2 полностью диспергировался. Полученный после фильтрации раствор назвали раствором 4. По результатам ИС-анализа раствора 4 определено содержание Cl^- в нем, что позволило вычислить содержание MgCl_2 в образце. Содержание NH_4Cl в образце определяли как разность содержаний Cl^- в растворе 4 и в образце. Поскольку общая масса NH_4Cl и воды, образовавшейся при разложении H_3BO_3 , уже была определена, можно вычислить отдельно содержание воды. После этого, зная соотношение молекулярных масс H_2O и H_3BO_3 , можно найти содержание H_3BO_3 в образце. Количество B_2O_3 в остатке 1 представляет собой сумму содержаний B_2O_3 , изначально присутствовавшего в образце, и B_2O_3 , образовавшегося при разложении H_3BO_3 . Вычислив содержание образовавшегося B_2O_3 из соотношения мо-

и элементарного С в V_mC_n , можно рассчитать содержание С в образце. Поскольку в V_mC_n отношение V_4C и $V_{13}C_2$ не установлено, содержание С и V_mC_n определено как некоторый интервал значений.

По описанной выше процедуре было найдено содержание девяти компонентов в образце: В, С, V_mC_n , H_3BO_3 , V_2O_3 , BN, Mg, $MgCl_2$, NH_4Cl (табл. 3). Из них в наибольшем количестве присутствуют V_mC_n , H_3BO_3 и В. Это говорит о том, что на первой стадии горения бор в основном реагировал с элементарными С и О, а также совсем незначительно реагировал с элементарным N. Следует отметить, что не весь H_3BO_3 образовался на первой стадии горения. Частично он мог образоваться за счет поглощения H_2O оксидом бора V_2O_3 во время хранения, так как этот оксид очень гигроскопичен и может реагировать с водой с образованием H_3BO_3 .

При исследовании второй стадии горения основное внимание необходимо уделить горению трех горючих компонентов, присутствующих в наибольшем количестве, — V_mC_n , В, С. Большое количество непрореагировавшего бора (более 50 %) в образце указывает на то, что для улучшения характеристик горения топлив на основе бора важны процессы, происходящие на второй стадии горения, и необходимо их дальнейшее исследование.

В образце не обнаружен NH_4ClO_4 , что, по-

видимому, связано с тем, что в газогенераторе имеют место условия обогащения горючим. На второй стадии горения кислород поступает только из нагнетаемого воздуха. Незначительное содержание NH_4Cl в образце указывает на то, что часть NH_4ClO_4 полностью превратилась в газообразные продукты на первой стадии горения.

Элементарный магний присутствует в образце в основном как Mg, что свидетельствует о том, что степень превращения Mg на первой стадии горения очень мала. Таким образом, Mg как металлическая добавка будет играть роль только на второй стадии горения.

2.6. Микроморфологический анализ

Предварительный микроморфологический анализ бора непосредственно после его получения и первичных продуктов горения проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа с 3000-кратным увеличением. Результаты приведены на рис. 6. Как видно, частицы бора представляют собой аморфные твердые тела относительно одинакового размера. Однако размеры и форма частиц в образце первичных продуктов горения существенно различаются, кроме того, наблюдается агломерация частиц. Размеры частиц лежат в пределах $0.1 \div 30$ мкм, что согласуется с результатами лазерного анализа. Мелкие частицы присутствуют как на поверхности больших частиц, так и в пространстве между ними. Одна часть частиц находится в диспергированном состоянии, другая — в агломерированном. При большем увеличении и использовании энергодисперсионного спектрометра получены микроморфологическая структура образца и картина распределения некоторых компонентов в нем (рис. 7). В каждой области удалось обнаружить все возможные элементы, включая В, С, О, N, Mg и Cl. Светлым показаны области, где находится соответствующий элемент.

Микроморфология V_mC_n , H_3BO_3 (или V_2O_3), В, Mg, С показала следующее. V_mC_n в основном присутствует в форме хлопьеобразных агломератов, размер которых довольно велик (≈ 10 мкм). H_3BO_3 (или V_2O_3) преимущественно покрывает поверхность В, образуя слои незавершенного покрытия. Частицы В большие (более 5 мкм), неправильной формы, с гладкой поверхностью. Частицы Mg имеют сферическую форму (размером ≈ 3 мкм), но их поверхность неровная. Частицы С также

Таблица 3
Результаты количественного анализа
первичных продуктов горения

Компонент	Массовое содержание, %
H_3BO_3	20.0
NH_4Cl	9.2
С	$9.8 \div 11.8$
Mg	6.0
$MgCl_2$	1.9
V_mC_n	$22.0 \div 24.0$
BN	2.6
В	16.8
V_2O_3	8.6
Другие	1.1

* Общее содержание С и V_mC_n фиксировано (33.8 %).

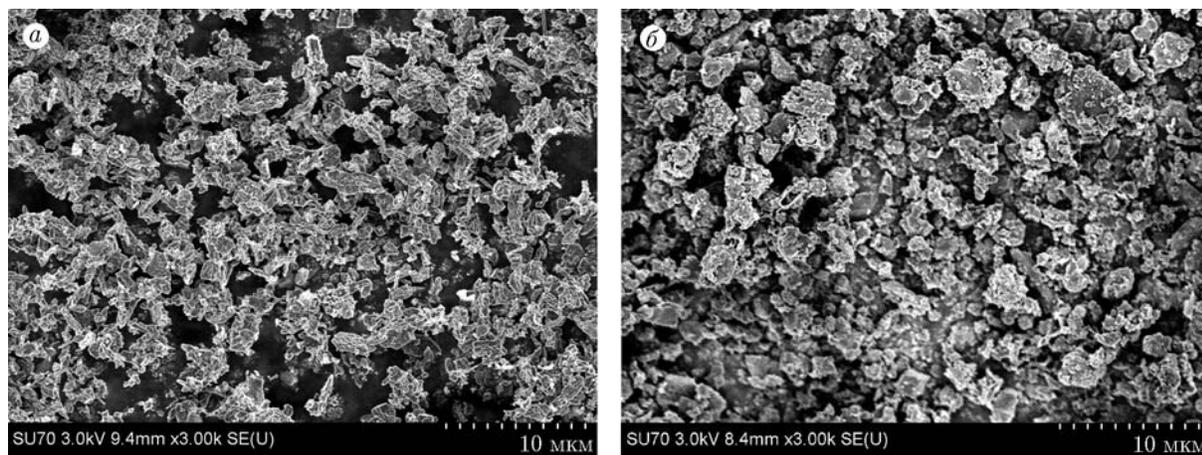


Рис. 6. Снимки образца, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа:
а — бор непосредственно после получения, *б* — первичные продукты горения

агломерированы, но размеры агломератов менее 1 мкм. Основная часть агломератов С диспергирована между большими частицами. По видимому, именно частицы С наблюдались при лазерном анализе как частицы размером меньше 1 мкм. Так как проникающая способность электронов при использовании энергодисперсионной спектроскопии велика, невозможно зарегистрировать компоненты, присутствующие только на поверхности образца ($MgCl_2$, BN и т. п.). Кроме того, не удалось зарегистрировать NH_4Cl , что, вероятно, связано с невозможностью обнаружить этим методом атомы Н, а также с малым размером частиц NH_4Cl , образующихся при разложении NH_4ClO_4 .

Микроморфология твердого топлива существенно влияет на характеристики его энерговыделения. Это особенно важно для первичных продуктов горения. Микропористость, форма распределения и взаимное расположение различных компонентов — все это может существенно повлиять на процессы во второй стадии горения. Например, частицы H_3BO_3 (или B_2O_3), прилипая к поверхности В, могут образовывать покрытие, которое будет препятствовать контакту В и O_2 . Кроме того, B_mC_n и С будут окисляться и давать СО и CO_2 , которые способствуют разрушению покрытия B_2O_3 . Следует также отметить, что микроморфологический анализ первичных продуктов горения также полезен для моделирования процессов на второй стадии горения и может обеспечить основу для объединения моделей горения различных составов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы позволяют лучше понять природу и свойства первичных продуктов горения топлив на основе бора.

1. Приблизительно 80 % частиц в образце первичных продуктов горения имеют размер от 1.7 до 33 мкм. В образце присутствовало также небольшое количество очень мелких частиц (<1 мкм). Для определения валового химического состава образца применялся XRD-анализ, качественный анализ состава поверхности проводился с применением XPS-спектроскопии. Полученные результаты были подтверждены данными TG-DSC анализа. Установлено, что первичные продукты горения содержат преимущественно В, С, $B_{13}C_2$, B_4C , H_3BO_3 , B_2O_3 , BN, Mg, $MgCl_2$, NH_4Cl .

2. Состав первичных продуктов горения зависит от индивидуально взятого образца, поэтому по полученным результатам нельзя сделать однозначного вывода о физико-химических свойствах исследуемых продуктов. Применено несколько различных методик для количественного анализа первичных продуктов горения: нагрев в трубчатой печи, ионная хроматография, инфракрасная спектроскопия, ИСР-хромато-масс-спектрометрия, ультразвуковое диспергирование и др. Для проведения различных анализов использовали растворы HNO_3 , H_2O , H_2O_2 , $K_2S_2O_8$. На основе результатов качественного анализа состава разработан и выполнен полный количественный анализ состава образца. В образце в наибольшем количестве присутствуют B_mC_n

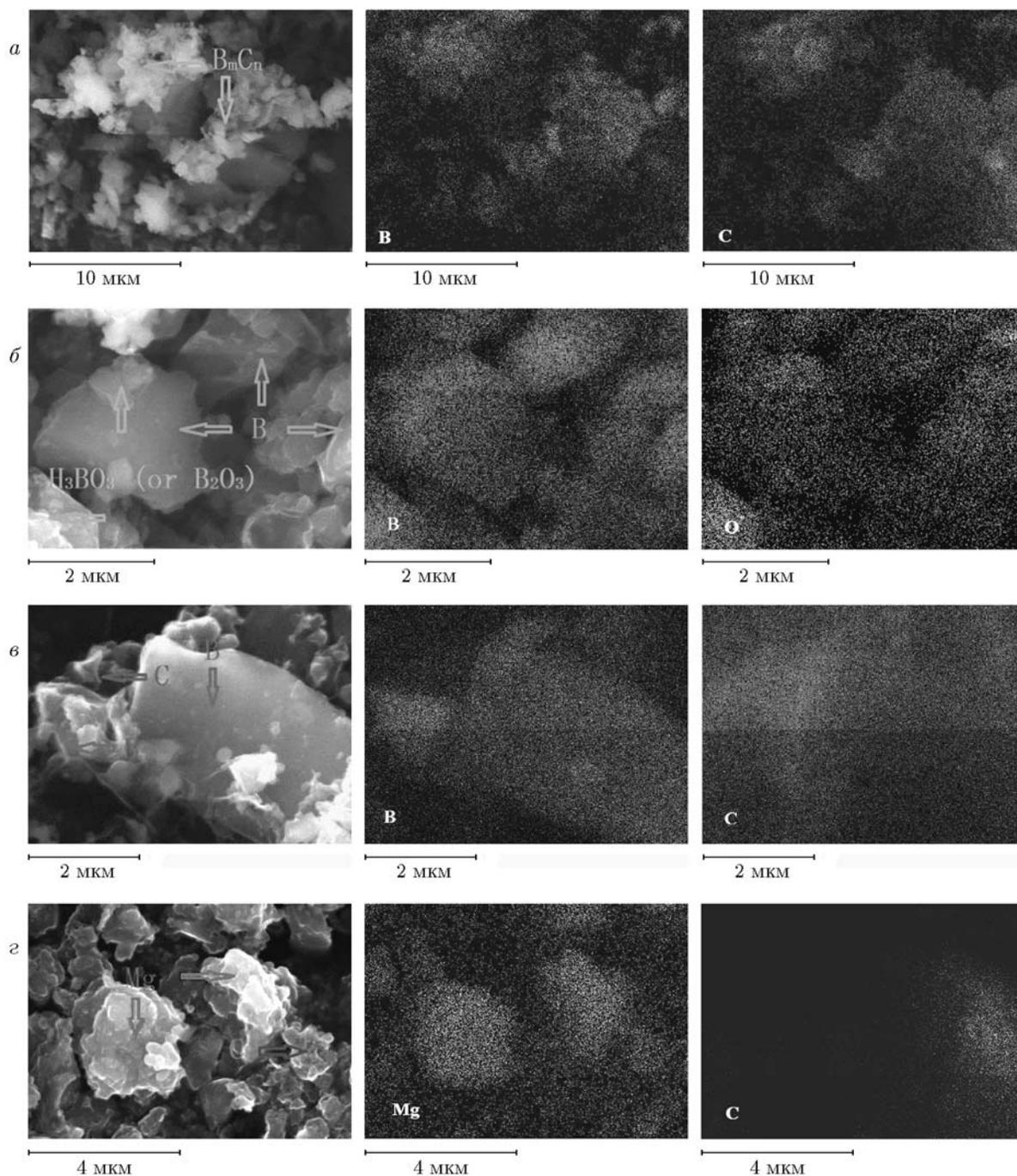


Рис. 7. Микроструктура и картина распределения элементов в образце первичных продуктов горения:

a — B_mC_n , *б* — H_3BO_3 (или B_2O_3) + B, *в* — B + C, *г* — Mg + C; 20 мин — время ультразвукового диспергирования

(22 ÷ 24 %), H_3BO_3 (20 %) и В (16.8 %). Из горючих компонентов в наибольшем количестве присутствуют B_mC_n , В и С (9.8 ÷ 11.8 %).

3. На первой стадии горения бор в основном реагировал с элементарными С и О и практически не реагировал с элементарным N. На этой стадии NH_4ClO_4 разложился полностью. Однако степень полноты реагирования Mg была низкой. При исследовании второй стадии горения необходимо сосредоточить внимание на характеристиках горения основных горючих компонентов B_mC_n , В и С. Наличие элементарного кислорода на второй стадии горения обеспечивается только за счет нагнетаемого воздуха. Роль Mg как металлической добавки становится значительной только на второй стадии горения. Степень полноты протекания реакций с его участием в первичных продуктах горения низка. Для улучшения характеристик топлив на основе бора необходимо проводить планирование процессов на второй стадии горения.

4. Частицы образца имеют неправильную форму, а их размеры варьируются в широких пределах. B_mC_n присутствует преимущественно в форме хлопьеобразных агломератов. Частицы В превышают размер 5 мкм и имеют гладкую поверхность. Частицы H_3BO_3 (или B_2O_3) в большинстве своем находятся на поверхности частиц В. Частицы Mg имеют неровную поверхность, их размер около 3 мкм. Частицы С также агломерированы, но размеры агломератов меньше 1 мкм.

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (№ 51106135).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mao C., Li B., Hu S., et al. Overview of models of boron particle ignition in hot air // J. Propul. Technol. — 2001. — V. 22, N 1. — P. 6–9.
2. Zang L. An investigation on boron used as a component of solid propellant // J. Propul. Technol. — 1990. — V. 4, N 1. — P. 56–62.
3. Gany A., Timnat Y. M. Advantages and drawbacks of boron-fueled propulsion // Acta Astronaut. — 1993. — V. 29, N 3. — P. 181–187.
4. Ao B., Чжоу Цз.-Х., Ян В.-Цз., Лю Цз.-Ч., Ван Ю., Цень К.-Ф. Воспламенение, горение и окисление смесей порошков аморфного и кристаллического бора // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 47–53.
5. King M. K., Komar J., Fry R. S. Fuel-Rich Solid Propellant Boron Combustion. — Alexandria, VA.: Atlantic Research Corp., 1984.
6. Ягодников Д. А. Экспериментальное исследование газодисперсного пламени частиц бора // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 64–71.
7. Liu J., Xi J., Yang W., et al. Effect of magnesium on the burning characteristics of boron particles // Acta Astronaut. — 2014. — V. 96. — P. 89–96.
8. Genwang M., Wane W., Songqi H., et al. Influence of HTPB/MA content on pressure exponent of boron-based fuel-rich propellant // Mech. Sci. Technol. Aerosp. Eng. — 2008. — V. 1. — P. 003.
9. Obuchi K., Tanabe M., Kuwahara T. Ignition characteristics of boron particles in the secondary combustor of ducted rockets-effects of magnesium particle addition // 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. — 2008. — P. 1–8.
10. Spalding M. J. Boron particle ignition and combustion in a shock tube using time-resolved spectroscopy // ProQuest Dissertations and Theses: Thesis (Ph. D.). — University of Illinois at Urbana-Champaign, 2000.
11. Mellor A. M. Particulate matter in the exhaust of a boron-loaded solid propellant // AIAA Journal. — 1971. — V. 9, N 10. — P. 1944–1947.
12. Pein R., Ciezki H., Eicke A. Instrumental diagnostics of solid fuel ramjet combustor reaction products containing boron // 31st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. — 1995. — P. 1–9.
13. Li S., Ji R. Composition analysis of combustion residues of metallized solid propellant // J. Propul. Technol. — 1996 — V. 1. — P. 83–88.
14. Liu L., He G., Yinhong W. Study on the calculation of the combustion products of the boron-based fuel-rich propellant during first combustion stage // Chin. J. Explos. Propul. — 2013. — V. 4. — P. 46–51.
15. Zhou H. The Study of Ignition and Combustion of the Primary Combustion Products of the Boron-based Fuel-Rich Propellant. — Inst. for Therm. Power Eng. of Zhejiang Univ., 2012.
16. Cruise D. R. Theoretical Computations of Equilibrium Compositions, Thermodynamic Properties, and Performance Characteristics of Propellant Systems. — Naval Weapons Center China Lake CA, 1979.
17. Liang D., Liu J., Xiao J., et al. Energy release properties of amorphous boron and boron-based propellant primary combustion products // Acta Astronaut. — 2015. — V. 112. — P. 182–191.
18. Yao Y., Watanabe T., Yano T., et al. An innovative energy-saving in-flight melting technology and its application to glass production // Sci. Technol. Adv. Mater. — 2008. — V. 9, N 2. — P. 025013.
19. Chen H., Sun Y., Fu Y. Direct preparation of anhydrous lanthanide chlorides from lanthanide oxides chlorinated by NH_4Cl // Chin. Rare Earths. — 2008. — V. 2. — P. 015.

20. **Liang D., Liu J., Xiao J., et al.** Effect of metal additives on the composition and combustion characteristics of primary combustion products of B-based propellants // J. Therm. Anal. Calorim. — 2015. — V. 122. — P. 497–508.
21. **Ao W., Wang Y., Li H., et al.** Effect of initial oxide layer on ignition and combustion of boron powder // Propell., Explos. Pyrotech. — 2014. — V. 39, N 2. — P. 185–191.
22. **Pang W., Zhang J., Zhang Q., et al.** Coating of boron particles and combustion residue analysis of boron-based solid propellants // J. Solid Rocket Technol. — 2006. — V. 29, N 3. — P. 204–207.

*Поступила в редакцию 1/X 2015 г.,
в окончательном варианте — 2/III 2016 г.*
