

УДК 662.7+546.1+536.46

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРОШКОВ БОРА В КАЧЕСТВЕ ГОРЮЧЕГО.

III. ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА СОСТАВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ БОРСОДЕРЖАЩИХ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Д. Б. Мееров¹, К. А. Моногаров¹, Н. В. Муравьев¹, И. В. Фоменков²,
А. Л. Васильев^{3,4}, Н. И. Шишов⁵, А. Н. Пивкина¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва
tmeerov@mail.ru

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182 Москва

⁴Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Москва

⁵Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Дзержинский

С целью поиска оптимального состава топлива для камеры газогенератора ракетно-прямоточного двигателя проведено исследование влияния полимерного связующего на термическое поведение, горение и состав конденсированных продуктов газификации борсодержащих модельных композиций. Рассмотрены физико-химические превращения частиц бора при прохождении волны горения в твердотопливном составе и взаимодействии с продуктами разложения окислителя и связующего. В качестве компонентов связующих использованы олигодиенуретановый и полиэфируретановый каучуки, пластифицированные различными веществами: диметиловым эфиром фталевой кислоты, трансформаторным маслом и диоктилсебацатом. При сохранении соотношения между каучуком и пластификатором изучены образцы последовательно усложняемого состава. После термоаналитического изучения пластификаторов и каучуков исследованы пластифицированные связующие, затем композиции этих связующих с бором, после чего определены параметры горения модельных составов, полученных при добавлении третьего компонента — перхлората аммония. Показано, что термическая деструкция более термостойкого связующего и образование расплава оксида бора в значительной степени перекрываются и протекают одновременно. Методом высокоскоростной видеосъемки выявлены особенности процесса горения композиций с различными связующими. Состав и микроструктура конденсированных продуктов газификации, как отобранных из газовой фазы непосредственно с поверхности горения, так и остающихся после сгорания в виде пористого каркаса, детально исследованы методами электронной микроскопии и термогравиметрии. На основе сравнительного анализа экспериментальных данных сделан вывод о предпочтительности использования пластификаторов и каучуков со сниженной термической стабильностью в инертных связующих для составов с аморфным бором, предназначенных для камеры газогенератора ракетно-прямоточного двигателя. Впервые показана возможность образования кристаллов субоксида бора B_6O при горении борсодержащих композиций.

Ключевые слова: борсодержащие композиции, ракетно-прямоточные двигатели, пластификаторы, термический анализ, горение, конденсированные продукты сгорания.

DOI 10.15372/FGV20210504

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН (регистрационный номер АААА-А18-118031490034-6) и государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (электронно-микроскопические исследования).

© Мееров Д. Б., Моногаров К. А., Муравьев Н. В., Фоменков И. В., Васильев А. Л., Шишов Н. И., Пивкина А. Н., 2021.

ВВЕДЕНИЕ

В ракетно-прямоточных двигателях (РПД), использующих борсодержащие твердые ракетные топлива (ТРТ), реализуется двухстадийный процесс формирования высокоэнтальпийного газового потока. На первой стадии в камере газогенератора (ГГ) при сгорании состава с использованием окислителя ТРТ образуется газовый поток, выносящий частицы бора в камеру дожигания, где на второй стадии происходит основной процесс его горения в потоке забортного воздуха. В свою очередь, на первой стадии частицы бора последовательно проходят через комплекс физико-химических превращений, связанных с прохождением волны горения и последующим движением в камере ГГ в высокотемпературном потоке от фронта горения твердого топлива до критического сечения ГГ и с попаданием затем в факел сгорания в сопловом блоке ГГ. Физико-химические изменения, которым подвергаются частицы бора в двухфазном высокоэнтальпийном воздушном потоке в камере дожигания, экспериментально исследованы в статье [1]. В данной работе рассмотрены превращения частиц бора в камере ГГ при прохождении волны горения в составе ТРТ и взаимодействии с продуктами разложения окислителя и связующего.

Анализ литературных данных по дисперсности и составу конденсированных продуктов сгорания твердых топлив для РПД показывает, что процесс формирования первичных продуктов сгорания, поступающих из ГГ в камеру дожигания, является весьма сложным и представляет собой совокупность взаимозависимых превращений всех компонентов состава [2–5]. В ряде случаев работа двигателя дополнительно осложняется формированием в ГГ каркаса из продуктов пиролиза связующего и окисления бора, при этом полностью или частично блокируется вынос конденсированных частиц горючего через сопловое отверстие ГГ в камеру дожигания [6, 7].

Трудность совместного аналитического описания этих превращений и определяющая роль состава и дисперсности конденсированных продуктов газификации, поступающих через сопловое отверстие ГГ в процессе формирования двухфазного высокотемпературного потока в камере дожигания, указывают на необходимость экспериментального изучения физико-химических характеристик конденса-

рованных продуктов первичного горения борсодержащих составов.

Вопрос о влиянии связующего на процессы воспламенения, горения и газификации борсодержащих составов рассматривался в литературе в основном на примере полибутадиенового связующего с гидроксильными концевыми группами [1, 4, 8, 9]. Кроме того, в составах с порошкообразным бором и фторсодержащим связующим расчетным методом [10] и экспериментально [11] установлено существенное повышение эффективности сгорания горючего. Аналогичный эффект наблюдается и в композициях с бором и активным (энергетическим) связующим [12–16].

Очевидно, что для выбора оптимального борсодержащего состава для камеры ГГ ракетно-прямоточного двигателя необходимо использовать наиболее активные порошки бора в сочетании с оптимизированными по составу и характеристикам связующими.

Ранее нами были исследованы порошки бора, синтезированные различными промышленными методами [17]. Установлено, что полученные металлотермическим методом частицы бора, на поверхности которых обнаружены, наряду с оксидом бора B_2O_3 , оксиды алюминия или магния, начинают интенсивно окисляться при температуре, на $150\text{ }^\circ\text{C}$ превышающей аналогичную величину для образцов бора, полученных электролитическим методом или крекингом бороводородов. В работе [18] показано, что наличие примесей Al_2O_3 и MgO в оксидной оболочке бора повышает ее термическую стабильность. Поэтому порошок аморфного бора, полученный методом крекинга бороводородов, был выбран как наиболее перспективный горючий компонент для дальнейшего совершенствования композиций для РПД путем оптимизации состава связующего.

Цель работы — поиск инертного связующего для борсодержащего состава, обеспечивающего его эффективную газификацию, отсутствие каркасообразования и высокое содержание активного бора в конденсированных продуктах первичного горения, поступающих из камеры ГГ в камеру сгорания РПД.

В работе проведено сравнительное исследование термического поведения и горения двух композиций на основе аморфного бора, содержащих инертное связующее с различными каучуками и пластификаторами. Первая композиция на основе сополимеризованных ди-

Таблица 1

Состав исследованных модельных образцов:
отвержденные связующие, связующие с бором и составы с добавлением ПХА

Образец	Связующее 1				Связующее 2		Бор, %	ПХА, %
	ПДИ-3А, %	СКД-КТР, %	ТМ, %	ДОС, %	ЭК, %	ДМФ, %		
1	54	14	9	23	—	—	—	—
1А	32.4	8.4	5.4	13.8	—	—	40.0	—
1Б	18.5	4.8	3.1	7.9	—	—	22.8	42.9
2	—	—	—	—	25.0	75.0	—	—
2А	—	—	—	—	15.0	45.0	40.0	—
2Б	—	—	—	—	8.6	25.7	22.8	42.9

новых каучуков с карбоксильными и эпоксидными концевыми группами пластифицирована трансформаторным маслом и диоктилсебацанатом. Второй состав — на основе полиэфируретанового каучука — пластифицирован диметилфталатом. При последовательном усложнении состава и сохранении соотношения между компонентами изучено термическое поведение каучуков и пластификаторов, отвержденных связующих на их основе и композиций с бором и связующими. Затем исследовано горение модельных смесей с бором, связующим и перхлоратом аммония. Визуализированы процессы горения (газификации) и формирования каркаса в объеме сгораемого образца. Определены важные для РПД параметры агломерации частиц бора, а также содержание оксида бора и бора в конденсированных продуктах газификации. Установлены преимущества применения инертного связующего на основе менее термостойких каучуков и пластификаторов для повышения эффективности применения композиций в РПД.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

1.1. Материалы, образцы для исследования

В качестве связующего 1 использована сополимеризованная композиция каучуков из олигодиенуретанэпоксида (ПДИ-3А) и олигобутадиена с концевыми карбоксильными группами (СКД-КТР). Пластификаторами этих полимеров служат трансформаторное масло селективной очистки (ТМ, смесь ароматических углеводородов, образующаяся при перегонке нефти, ГОСТ 10121-76) и диоктилсеба-

цинат (ДОС, диизооктиловый эфир себацановой кислоты, ГОСТ 8728-88) в соотношении каучуки/пластификаторы 2 : 1. Связующее 2 представляет собой эфируретановый каучук (ЭК), пластифицированный диметилфталатом (ДМФ, диметилловый эфир *o*-фталевои кислоты, ГОСТ 8728-88) в соотношении 1 : 3.

Для приготовления композиций связующего с бором использован порошок аморфного бора со среднемассовым размером частиц около 3 мкм, полученный методом крекинга борводородов. В работе [17] приведено детальное описание химического состава частиц и их поверхностного слоя, распределение частиц по размерам, а также основные параметры окисления бора в потоке воздуха при нагревании с постоянной скоростью.

На первом этапе термоаналитически изучены образцы отдельных компонентов — каучуков и пластификаторов. В табл. 1 представлен состав изготовленных из этих компонентов и отвержденных по стандартной технологии модельных образцов связующих 1 и 2, после чего исследованы композиции, полученные добавлением к связующим аморфного бора в количестве 40 % (образцы 1А и 2А). На втором этапе определены параметры горения и характеристики продуктов сгорания образцов 1Б и 2Б, полученных при добавлении к составу со связующим и бором перхлората аммония (ПХА) двух фракций в количестве 42.9 %. Среднемассовый диаметр частиц ПХА крупной фракции 200 мкм, а частиц мелкой фракции — 7 мкм.

1.2. Методы исследования

Закономерности термического поведения образцов исследованы методом синхронного

термического анализа на приборе STA 449 F3 (Netzsch) при скорости нагрева 10 К/мин. Измерения проводились как в инертной (поток аргона 70 мл/мин), так и в окислительной (поток воздуха 100 мл/мин) среде. Образцы массой около 10 мг помещались в открытые корундовые тигли. В экспериментах регистрировались изменения массы (методом термогравиметрии, ТГ) и теплового состояния образца (методом дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК). Математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакетов компьютерных программ Proteus AnalysisTM (Netzsch) и Peak SeparationTM (Netzsch).

Видеозапись процесса горения образцов проводилась видеокамерой Mikrotron со скоростью до 4000 кадр/с через окна в бомбе постоянного давления. Образцы для видеосъемки представляли собой параллелепипеды сечением 5×3 мм и высотой 10 мм.

Отбор конденсированных продуктов газификации (КПГ) с поверхности горения проводился по методу вращающегося барабана [19]. Образцы представляли собой две прямоугольные пластины размерами $10 \times 25 \times 3$ мм, параллельно закрепляемые клеем в сборке из органического стекла на расстоянии 3 мм друг от друга.

Распределение частиц отобранных КПГ по размерам определялось методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 MicroTec Plus (Fritsch) в воде с добавлением поверхностно-активного вещества и с предварительной ультразвуковой обработкой для разделения агрегировавших частиц. Для каждого образца отбирались, как минимум, пять проб, каждая из которых, в свою очередь, анализировалась не менее пяти раз.

Исследования морфологии и микроструктуры частиц КПГ проводились в растровом электронно-ионном микроскопе (РЭМ) Quanta 3D FEG (ThermoFisher Scientific, США) и в просвечивающем электронном микроскопе TITAN 80-300 TEM/STEM (ThermoFisher Scientific, США) с корректором сферической аберрации осветительной системы, оснащенной системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDAX, США) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Все изображения обрабатывались с помощью программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan) и TIA (ThermoFisher Scientific, США).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Термолиз образцов пластификаторов, каучуков и связующих (пластифицированных каучуков)

При нагреве в аргоне жидкие при комнатной температуре образцы пластификаторов полностью газифицируются в интервале температуры $150 \div 350$ °С (рис. 1), при этом на кривых ДСК регистрируются характерные эндотермические эффекты, свидетельствующие об испарении этих компонентов. По возрастанию термической стойкости исследуемые вещества располагаются в ряд ДМФ — ТМ — ДОС.

Изменение массы и скорости тепловыделения каучуков при нагреве показывает, что процесс их деструкции протекает в несколько стадий, сопровождающихся как эндо-, так и экзотермическими эффектами. После окончания процесса в тигле остается черный смолянистый остаток. Наименее термостойким из исследованных является эфируретановый каучук, деструкция которого протекает в интервале температуры $280 \div 440$ °С, а термостойкость олигодиенуретанэпоксида и олигобутадиена с концевыми карбоксильными группами примерно одинакова, при этом деструкция обоих полимеров наблюдается при $280 \div 480$ °С.

При нагреве образцов отвержденных связующих 1 и 2 (рис. 2) в аргоне со скоростью 10 К/мин на кривых ТГ и ДТГ наблюдаются

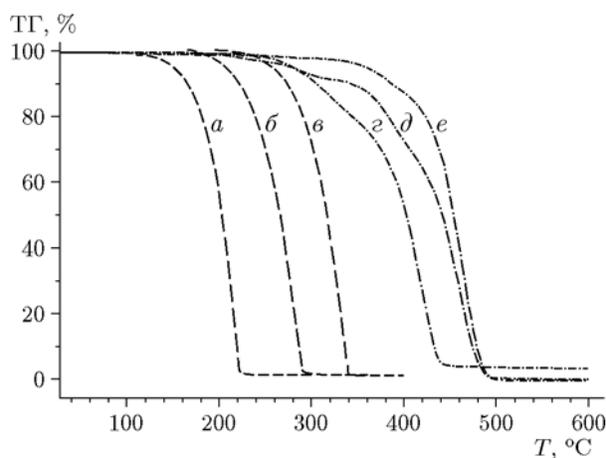


Рис. 1. Зависимость массы образцов от температуры при скорости нагрева в аргоне 10 К/мин:

пластификаторы (штриховые линии): а — ДМФ, б — ТМ, в — ДОС; каучуки (штрихпунктирные): г — ЭК, д — ПДИ-ЗА, е — СКД-КТР

Таблица 2
 Результаты термического анализа образцов пластификаторов, каучуков
 и связующих на их основе (данные ТГ-ДТГ) в аргоне и воздухе

Компонент	Образец	Среда	T_0 , °С	T_{\max} , °С	T_k , °С
Пластификатор	ТМ	Аргон	200	282	288
	ДОС		251	334	338
	ДМФ		150	218	221
Каучук	ПДИ-ЗА		280	461	480
	СКД-КТР		361	465	484
	ЭК		280	420	441
Связующее 1	Пик <i>a</i>	Аргон/воздух	269/270	289/313	301/354
	Пик <i>б</i>		310/373	359/434	393/493
	Пик <i>в</i>		411/507	465/552	488/571
Связующее 2	Пик <i>г</i>		171/184	239/247	260/270
	Пик <i>д</i>		354/354	388/398	442/442
Бор аморфный (окисление в воздухе)	В		Воздух	420	645

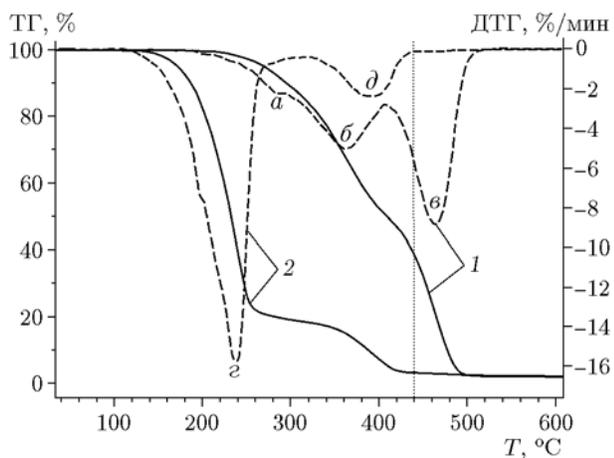


Рис. 2. Изменение массы (ТГ, сплошная линия) и скорость изменения массы (ДТГ, штриховая линия) образцов связующего 1 и 2 при нагреве в потоке аргона со скоростью 10 К/мин:

a–*д* — пики на кривой ДТГ, соответствующие деструкции компонентов связующих; после нагревания в аргоне до 440 °С остаточная масса образца 1 — 37 %, а образца 2 — 0

несколько стадий потери массы, сопровождаемых эндо- и экзоэффектами на кривых ДСК, соответствующих испарению/пиролизу ингредиентов связующего. Температура пиков на кривой ДТГ соответствует наибольшей ско-

рости потери массы. В табл. 2 для пластификаторов, каучуков и связующих представлены: T_0 — температура начала изменения массы при $\Delta m = 5\%$, T_k — температура окончания изменения массы при $\Delta m = 95\%$, T_{\max} — температура при максимальной скорости изменения массы. Так, при пиролизе связующего 1 можно выделить три пика ДТГ (рис. 2): *a* — испарение трансформаторного масла, которое начинается при нагреве до 270 °С и завершается при ≈ 300 °С, *б* — кипение ДОС, которое завершается около 400 °С, *в* — деструкция сополимера, завершающаяся при 490 °С. При нагреве связующего 2 выделяются два последовательных пика ДТГ: *г* — испарение пластификатора в интервале температуры 170 ÷ 260 °С, *д* — деструкция эфируретанового каучука в интервале 350 ÷ 440 °С. Для пластификаторов характерно возрастание T_0 при разложении их в составе связующих по сравнению со значениями для индивидуальных компонентов, что связано, по-видимому, с эффектом отверждения. Так, в работе [20] установлено, что скорость выделения фтористого водорода из отвержденного сополимерного фторсодержащего связующего выше, чем из неотвержденного. Потеря массы образцов на различных стадиях нагревания соответствует содержанию компонентов в исходных составах.

2.2. Термолиз образцов связующих с бором

При добавлении бора к связующим (образцы 1А и 2А) характер кривых ТГ при нагреве в аргоне остается неизменным (рис. 3, 4), а масса конденсированного остатка при нагреве в инертной среде в интервале 500 ÷ 900 °С постоянна и соответствует содержанию бора в

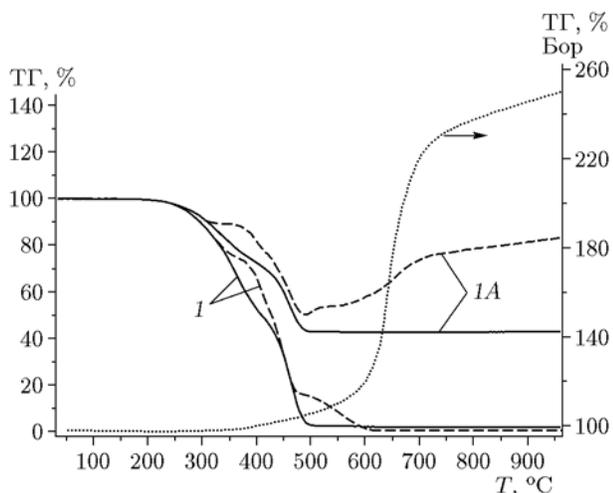


Рис. 3. Зависимость массы образцов 1 и 1А от температуры при нагреве в аргоне (сплошная линия) и в воздухе (штриховая линия):

пунктирной линией показан прирост массы при окислении образца аморфного бора без добавок в воздухе по данным [17]

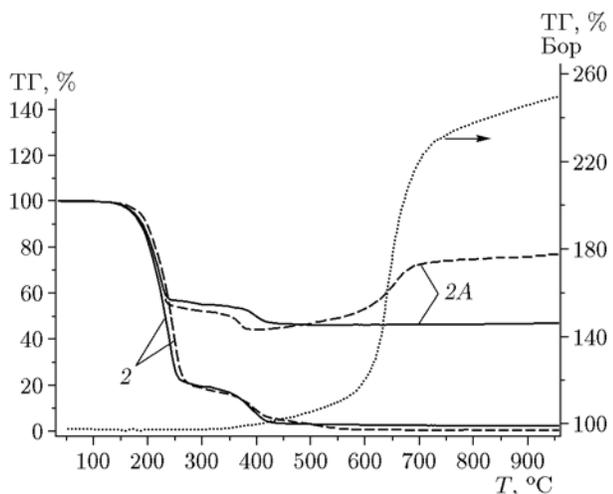


Рис. 4. Зависимость массы образцов 2 и 2А от температуры при нагреве в аргоне (сплошная линия) и в воздухе (штриховая линия):

пунктирной линией показан прирост массы при окислении образца аморфного бора без добавок в воздухе по данным [17]

образце. По-видимому, взаимодействие между бором и ингредиентами связующих при нагреве в инертной среде отсутствует.

При нагреве образцов 1 и 1А в потоке воздуха на ТГ-кривых потери массы появляются дополнительные стадии (см. рис. 3), связанные с окислением ингредиентов связующего при температуре 350 и 500 °С. Полная деградация связующего 1 в воздухе завершается при 570 °С, т. е. на 80 °С выше, чем в аргоне. Нагревание в воздухе связующего 2 и связующего с бором (образец 2А) не приводит к существенному изменению характера кривых потери массы, а увеличение массы образцов 1А и 2А в диапазоне 500 ÷ 900 °С соответствует окислению бора в потоке воздуха (см. рис. 3, 4).

На рис. 5 схематично показаны интервалы разложения образцов связующих и их отдельных компонентов (а–д) в воздухе при нагреве со скоростью 10 К/мин в сравнении с температурой начала окисления бора при нагреве в идентичных условиях. В воздухе деградация связующего 2 завершается при 440 °С, в то время как остаточная масса связующего 1 при этой температуре составляет 40 % (промежуточные продукты окисления и деградации каучука). Рост массы оксида бора происходит вне матрицы из продуктов пиролиза связующего 2. В интервале температуры 420 ÷ 570 °С процессы деградации каучука связующего 1 и окисления частиц бора протекают одновременно. Отметим, что выше 420 °С оксид бора находится в расплавленном состоянии [18].

Проявляется ли установленное различие в температуре газификации связующего при го-

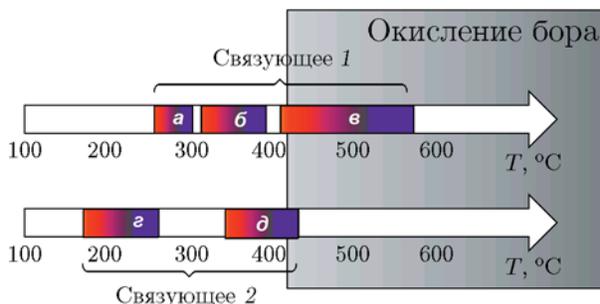


Рис. 5. Схема температурных интервалов деградации связующих 1 и 2 в воздухе при нагреве со скоростью 10 К/мин и температура начала окисления бора в идентичных условиях [17]:

а–д — интервалы разложения отдельных компонентов связующих

рении модельных составов в РПД? Известно, что при горении топлива в РПД происходит нелинейный нагрев композиции со скоростью порядка 10^6 К/мин, давление в камере газогенератора РПД, как правило, изменяется от 0.1 до 4.0 МПа, а окислителем служит ПХА. Для ответа на поставленный вопрос в работе проведен цикл экспериментов по исследованию параметров горения модельных композиций *1Б* и *2Б*, содержащих бор, связующее и ПХА.

2.3. Горение модельных борсодержащих составов

Высокоскоростная видеосъемка процесса горения показала, что фронт горения образцов *1Б* неустойчив, на кадрах видны отдельные всполохи, соответствующие, по-видимому, выгоранию частиц ПХА и бора. При этом конденсированные продукты сгорания состава *1Б* практически не уносятся в газовую фазу, формируется каркас из продуктов пиролиза связующего в объеме сгоревшего образца (рис. 6, *a*). Напротив, при горении образцов *2Б* фронт горения устойчив и равномерно перемещается по образцу, при этом от поверхности горения отделяются частицы нерегулярной структуры в форме хлопьев, вылетающие в газовую фазу (рис. 6, *b*).

Отметим, что характер распространения

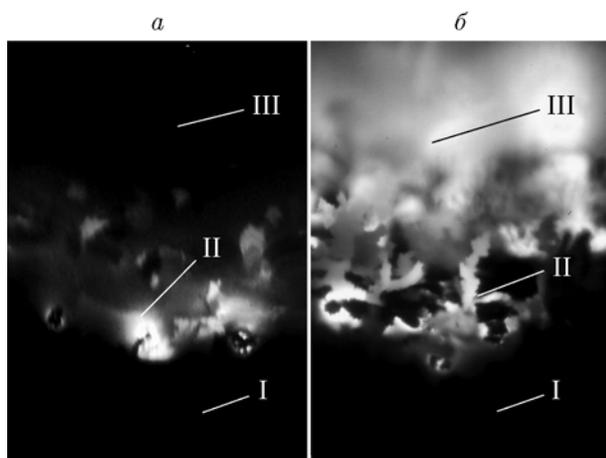


Рис. 6. Видеоизображения процесса горения при давлении азота 0.1 МПа:

a — образец *1Б*: I — исходный образец, II — области выгорания частиц ПХА и бора, III — каркас из продуктов пиролиза связующего, ширина кадра 2.5 мм; *b* — образец *2Б*: I — исходный образец, II — отлетающие от поверхности горения хлопьевидные продукты сгорания, III — газовая фаза, ширина кадра 2.5 мм

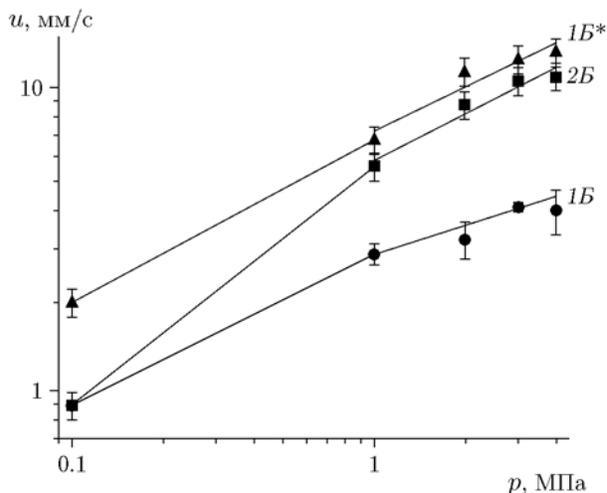


Рис. 7. Зависимость скорости горения образцов *1Б*, *2Б* и *1Б** от давления:

образец *1Б** получен при добавлении катализатора скорости горения к модельному составу *1Б*

волны горения по образцу практически не зависит от давления в диапазоне 0.1 ÷ 4.0 МПа.

Скорости горения *u* образцов *1Б* и *2Б* существенно различаются, что демонстрирует рис. 7. Для выяснения влияния скорости горения на формирование каркаса изготовлены образцы состава, идентичного *1Б*, но содержащие дополнительно 5 % катализатора скорости горения ПХА (состав *1Б**). Скорость горения образца *1Б** с катализатором несколько превышает эту величину для состава *2Б* во всем диапазоне изменения давления. Однако эксперименты показали, что при сгорании образца *1Б** наблюдается формирование каркаса, как и в случае образца без катализатора *1Б*.

2.4. Конденсированные продукты газификации

На рис. 8 представлены характерные изображения образцов, установленных в сборки из оргстекла, до и после сгорания при давлении азота 0.1 ÷ 4.0 МПа. Каркас из продуктов неполного сгорания связующего с бором формируется во всем исследованном диапазоне давления для образцов состава *1Б*. В то же время после сгорания образцов *2Б* каркас не формируется, а происходит полный вынос КППГ.

2.4.1. Микроструктура и элементный состав

Микроструктура каркаса, оставшегося после сгорания образца *1Б*, представляет собой

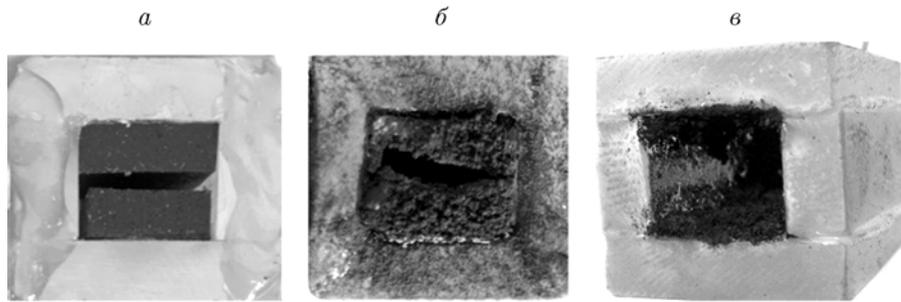


Рис. 8. Исходный образец (а), образец 1Б после сгорания (б), сборка с образцом 2Б после сгорания (в):

$p = 0.1 \div 4.0$ МПа; каркас формируется при сгорании составов со связующим 1, в то время как для образцов со связующим 2 каркас не образуется

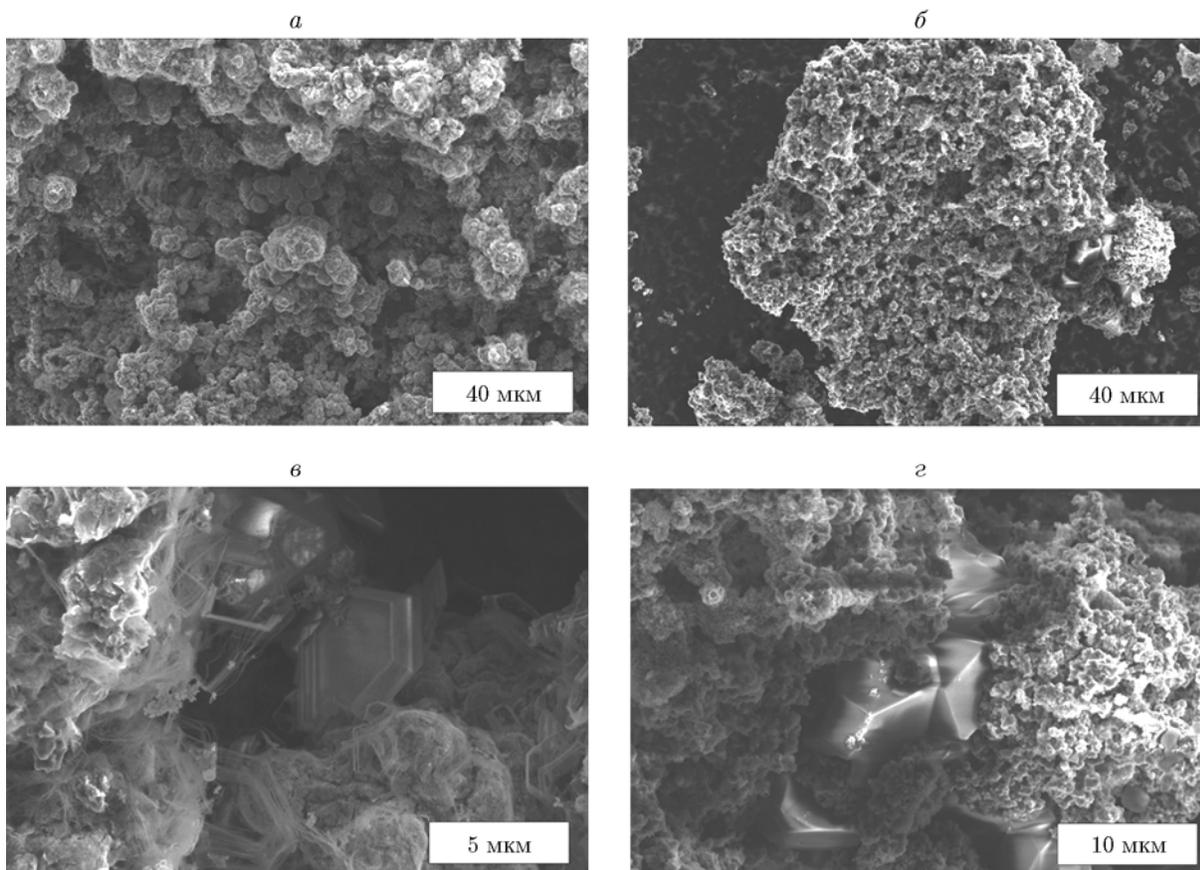


Рис. 9. РЭМ-изображения конденсированных продуктов сгорания ($p = 1$ МПа) и обнаруженных в них частиц с кристаллической огранкой:

а, в — пористый каркас, оставшийся после сгорания образца 1Б; б, г — консолидированная частица КППГ, отобранная с поверхности горения образца 2Б

пористую матрицу (рис. 9,а). Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ показал, что матрица содержит бор, углерод и кислород. Анализ не выявил выраженной зависимости элементного состава каркаса, остающегося после сгорания образцов 1Б, от давления. От-

метим, что в ряде случаев в микроструктуре каркаса обнаруживались частицы характерного размера $3 \div 5$ мкм, имеющие кристаллическую огранку (рис. 9,в).

На рис. 9,б представлено характерное РЭМ-изображение конгломерата частиц КППГ,

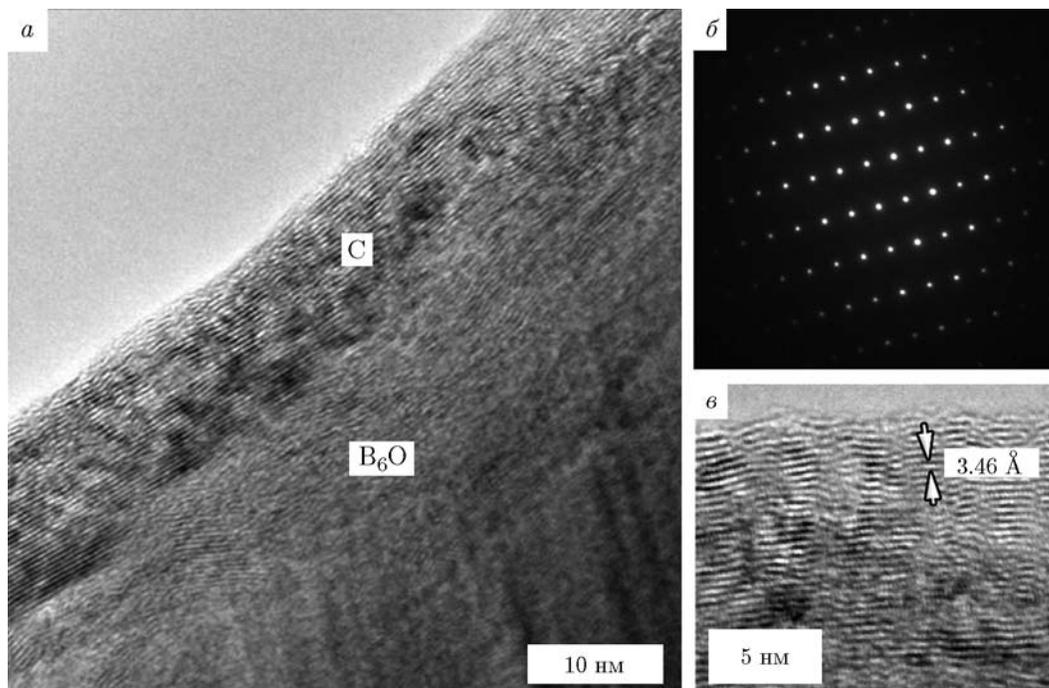


Рис. 10. Кристаллическая частица в конденсированных продуктах сгорания, отобранных из газовой фазы при горении состава 2Б при давлении 4 МПа:

a — изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения; *б* — электронограмма от выделенной области, соответствующая кристаллическому соединению B_6O с осью зоны [0-110]; *в* — микроструктура оболочки частицы из графитовых слоев, указано межплоскостное расстояние

отобранного из газовой фазы при горении в азоте образца 2Б ($p = 1$ МПа). Конгломерат размером $30 \div 50$ мкм, в свою очередь, состоит из консолидированных мелких частиц диаметром около $200 \div 300$ нм, состав которых, по данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, представлен углеродом, бором и кислородом. Частицы, имеющие кристаллическую огранку (рис. 9,з), достигают размера ≈ 5 мкм и состоят из бора и кислорода.

Обнаруженные кристаллические частицы детально исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) и электронной дифракции. Анализ показал, что эти частицы представляют собой структуры типа ядро — оболочка. На рис. 10,а представлено характерное ВРЭМ-изображение участка ядра частицы, а на рис. 10,б — соответствующая электронограмма. Оказалось, что электронограмма полностью соответствует субоксиду бора B_6O [21], кристаллическая структура которого описывается пространственной группой $R\bar{3}m$, с параметрами элементарной ячейки в

гексагональном представлении $a = 5.3862(3)$, $c = 12.319(1)$. Оболочка частицы толщиной около 10 нм состоит из графитовых слоев, кристаллическая структура которых соответствует гексагональной сингонии (пространственная группа $P6_3/mmc$). Оцененное по ВРЭМ-изображениям расстояние между плоскостями (0002) в 2H-графите составляет 3.46 \AA (рис. 10,в), что несколько больше стандартного значения 3.34 \AA , вероятно из-за дефектности структуры.

2.4.2. Распределение частиц КПГ по размерам. Содержание активного бора и оксида бора

Распределение частиц КПГ (объемная доля Y) образца 2Б, отобранных при давлении 4 МПа, представлено на рис. 11. Среднемассовый размер исходных частиц бора $D_{43} = 3.2 \pm 0.2$ мкм. Распределение частиц со среднемассовым размером $D_{43} = 8.4 \pm 0.2$ мкм имеет по меньшей мере три моды — 0.35, 2 и 6 мкм, две из них совпадают с наиболее вероятным размером исходных частиц бора, а третья, по видимому, определяется размером агломериро-

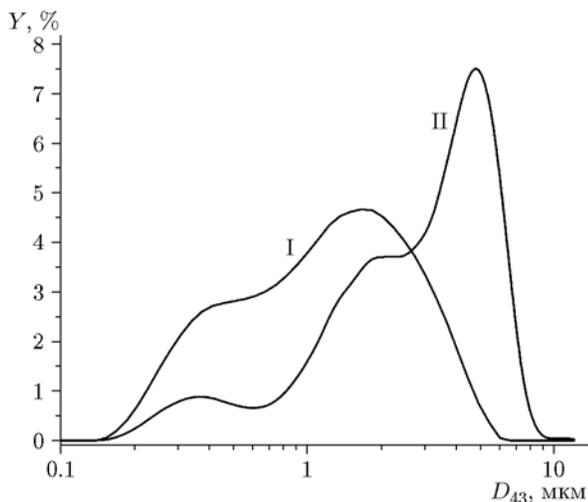


Рис. 11. Исходное распределение частиц бора (линия I) и распределение частиц конденсированных продуктов газификации состава 2Б, отобранных с поверхности горения при давлении азота 4 МПа (линия II), по размерам

вавших частиц бора.

Содержание активного бора в КПП определено методом синхронного термического анализа путем сравнения прироста массы борсодержащих образцов при нагреве в потоке воздуха до температуры 1100 °С с приростом массы образцов исходного аморфного бора.

При нагреве КПП в потоке воздуха со ско-

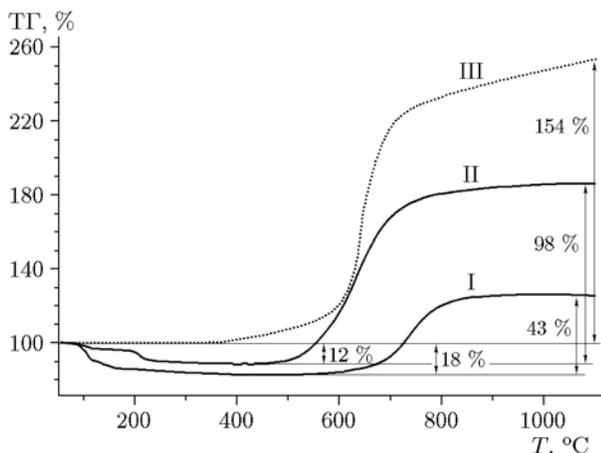


Рис. 12. Изменение массы конденсированных продуктов газификации при нагреве в потоке воздуха со скоростью 10 К/мин:

I — каркас, оставшийся после сгорания образца 1Б, II — частицы, отобранные из газовой фазы при горении образца 2Б, III — аморфный бор, использованный для сравнения [17]

ростью 10 К/мин сначала происходит падение массы образца (рис. 12), сопровождающееся эндотермическими пиками на кривых ДСК, что связано с дегидратацией борной кислоты и газификацией продуктов пиролиза связующего. Активный бор, содержащийся в КПП, начинает окисляться при температуре ≈ 500 °С (образцы 2Б) и ≈ 600 °С (1Б), причем кривые прироста массы после резкого роста выходят на «плато» и при нагреве свыше 1100 °С начинают снижаться вследствие, по-видимому, испарения оксида бора. Химико-аналитический анализ по ГОСТ Р 51755-2001 [22] позволил определить содержание оксида бора в образцах.

На рис. 13 представлены зависимости от давления отношения содержания активного бора к содержанию оксида бора (V/V_2O_3) в КПП образцов 1Б (каркас) и 2Б (отобранные из газовой фазы продукты сгорания). Очевидно, что в исследованном диапазоне указанное соотношение для образцов 1Б и 2Б не имеет выраженной зависимости от давления, а доля активного бора в продуктах, вылетающих с поверхности горения образцов со связующим 2, существенно превышает эту величину в каркасе, остающемся после сгорания образцов со связующим 1. Безусловно, соотношение V/V_2O_3 зависит от времени пребывания частиц бора в высокотемпературной окислительной среде, которое, в свою очередь, определяется условиями

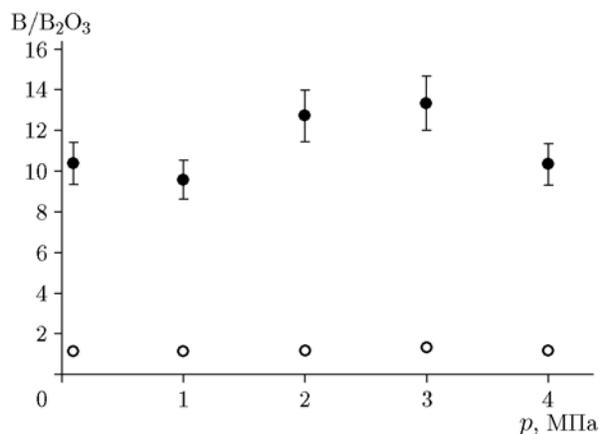


Рис. 13. Зависимость отношения содержания активного бора к содержанию оксида бора (V/V_2O_3) в конденсированных продуктах газификации от давления:

темные точки — конденсированные продукты сгорания, отобранные из газовой фазы при горении состава 2Б, светлые точки — каркас, остающийся в объеме исходного образца при сгорании состава 1Б

диспергирования конденсированных продуктов сгорания в газовую фазу, зависящими от состава связующего.

Анализ параметров горения составов 1Б и 2Б, идентичных по содержанию бора и ПХА, но различающихся инертными связующими, выявил существенные различия в характере распространения волны горения по образцу, в значениях скорости горения, в наличии/отсутствии каркасообразования при горении и в доле активного бора, содержащегося в КПП.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Использованные пластификаторы (ДМФ, ТМ, ДООС) при нагреве в аргоне полностью газифицируются в интервале температуры $150 \div 350$ °С, в то время как деструкция полиэфируретана завершается при 440 °С, а олигодиеуретанэпоксида и олигобутадиена с концевыми карбоксильными группами — при 480 °С.

Полная деструкция менее термостойкого связующего на основе эфируретанового каучука, пластифицированного диметилфталатом, происходит при температуре 440 °С, в то время как для сополимеризированной композиции из олигодиеуретанэпоксидного и олигобутадиенового каучуков, пластифицированных трансформаторным маслом и диоктилсебагинатом, эта температура в инертной среде составляет 490 °С, а в присутствии окислителя — 570 °С. Установленная разность температур полной деструкции связующих (около 80 °С), по-видимому, является причиной формирования существенно различающихся условий окисления и горения частиц бора в композициях со связующими.

Так, при нагреве составов бор/связующее при температуре 440 °С продолжается интенсивный прирост массы расплавленного оксида бора, при этом в составах с полиэфируретаном и ДМФ этот процесс происходит практически вне углеродной матрицы из продуктов пиролиза связующего. При горении композиций с указанным связующим, бором и ПХА фронт процесса распространяется линейно с полным выносом продуктов сгорания в газовую фазу, причем содержание активного бора в них практически вдвое превышает эту величину в каркасе, остающемся после горения состава с более термостойким связующим.

Напротив, остаточная масса при термолизе более термостойкого связующего на осно-

ве олигодиеуретанэпоксида и олигобутадиена при температуре 440 °С составляет 40 % и рост массы оксида бора происходит внутри углеродной матрицы. При горении модельных композиций с бором, ПХА и термостойким связующим в диапазоне давления $0.1 \div 4.0$ МПа в объеме исходного образца формируется углеродистый каркас, препятствующий выносу конденсированных продуктов сгорания и способствующий укрупнению частиц бора и снижению их активности. Использование катализатора в указанных составах позволяет увеличить скорость горения до значений, характерных для композиций на основе менее термостойкого связующего, однако углеродистый каркас формируется и в этих условиях.

Отметим, что обнаруженное в составе КПП кристаллическое соединение B_6O представляет большой интерес для атомной промышленности в качестве поглотителя нейтронов и обладает высокой твердостью, низкой плотностью, химической инертностью и высокой теплопроводностью. Используемые в настоящее время методы получения этих кристаллов чрезвычайно трудоемкие: для получения B_6O смесь оксида бора и бора в течение суток выдерживают при температуре 2100 °С и давлении 5.5 ГПа [23]. При горении борсодержащих композиций, предназначенных для камеры газогенератора РПД, формирование указанного соединения, обладающего высокой химической инертностью, приведет к снижению активности бора, попадающего в камеру сгорания, т. е. к снижению эффективности работы РПД. Необходимо дальнейшее теоретическое и практическое исследование процессов, приводящих к формированию B_6O .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование термического поведения борсодержащих композиций с полимерными связующими на основе различных инертных каучуков и пластификаторов при нагреве со скоростью 10 К/мин и горении. Показано, что в составах с аморфным бором использование инертных связующих, содержащих менее термостойкие каучуки и пластификаторы, является предпочтительным.

Установлено, что при нагреве с постоянной скоростью в интервале температуры $420 \div 570$ °С процессы деструкции более термостойкого связующего и окисления частиц бора

протекают одновременно, в то время как к моменту интенсивного окисления бора процесс деструкции менее термостойкого связующего уже завершается.

При прохождении волны горения через борсодержащую твердотопливную композицию и взаимодействии частиц бора с продуктами термолитического окислителя и связующего отмечено различие в первом случае приводит к формированию углеродистого каркаса. В условиях газогенератора это, по-видимому, будет препятствовать выносу частиц бора в камеру дожига и способствовать их укрупнению, снижая эффективность работы камеры газогенератора. В случае менее термостойкого связующего, напротив, каркас не образуется, а продукты сгорания беспрепятственно выносятся с поверхности горения в высокотемпературный газовый поток. При этом снижается размер агломератов частиц бора и сохраняется достаточное содержание активного бора, что в целом может способствовать повышению эффективности работы ракетно-прямоточного двигателя.

Впервые в составе конденсированных продуктов сгорания борсодержащих составов обнаружены кристаллические частицы субоксида бора B_6O , обладающего высокой химической инертностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hashim S. A., Karmakar S., Roy A.** Combustion characteristics of boron-НТРВ-based solid fuels for hybrid gas generator in ducted rocket applications // *Combust. Sci. Technol.* — 2019. — V. 191, N 11. — P. 2082–2100. — DOI: 10.1080/00102202.2018.1544973.
2. **Арефьев К. Ю., Воронецкий А. В., Прохоров А. Н., Яновский Л. С.** Экспериментальное исследование полноты сгорания двухфазных продуктов газификации борсодержащих энергоемких конденсированных составов в высокоэнталийном воздушном потоке // *Физика горения и взрыва.* — 2017. — Т. 53, № 3. — С. 42–52. — DOI: 10.15372/FGV20170305.
3. **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 Adv.* — 2015. — V. 5, N 123. — P. 101416–101426. — DOI: 10.1039/C5RA13693H.
4. **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.
5. **Ao W., Wang Y.** Effect of gas generator pressure on the physicochemical, oxidation and combustion characteristics of boron-based propellant primary combustion products // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2017. — V. 129, N 3. — P. 1865–1874. — DOI: 10.1007/s10973-017-6339-8.
6. **Сорокин В. А., Козлов В. А., Шаров М. С.** Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки / под ред. Ю. М. Милехина. — М.: Физматлит, 2010.
7. **Meerov D., Monogarov K., Bragin A., Frolov Yu., Nikiforova A.** Boron particles agglomeration and slag formation during combustion of energetic condensed systems // *Phys. Procedia.* — 2015. — V. 72. — P. 85–88. — DOI: 10.1016/j.phpro.2015.09.024.
8. **Sandall E. T., Kalman J., Quigley J. N., Munro S., Hedman T. D.** A study of solid ramjet fuel containing boron-magnesium mixtures // *Propul. Power Res.* — 2017. — V. 6, N 4. — P. 243–252. — DOI: 10.1016/j.jprr.2017.11.004.
9. **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. — Boca Raton; London; New York: CRC Press, 2019. — ISBN: 978-0-3671-4166-0. — DOI: 10.1201/9780429030680.
10. **Yetter R. A., Dryer F. L., Rabitz H., Brown R. C., Kolb C. E.** Effect of fluorine on the gasification rate of liquid boron oxide droplets // *Combust. Flame.* — 1998. — V. 112, N 3. — P. 387–403. — DOI: 10.1016/S0010-2180(97)00123-5.
11. **Young G., Roberts C. W., Stoltz C. A.** Ignition and combustion enhancement of boron with polytetrafluoroethylene // *J. Propul. Power.* — 2015. — V. 31, N 1. — P. 386–392. — DOI: 10.2514/1.B35390.
12. **Бадгужар Д. М., Талавар М. Б., Зарко В. Е., Махуликар П. П.** Новые направления в области создания современных энергетических полимеров (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2017. — Т. 53, № 4. — С. 3–22. — DOI: 10.15372/FGV20170401.
13. **Бестужева В. В., Душенок С. А., Ищенко М. А. и др.** Полимерные связующие энергетических конденсированных систем / *Изв. СПбГТИ (ТУ).* — 2013. — Т. 47, № 21. — С. 93–101.
14. **Glotov O. G., Yagodnikov D. A., Kiskin A. B., Surodin G. S.** Combustion characteristics of model composite propellants containing boron and its compounds // *Proc. 8th Eur. Conf. for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS).* — 2019. — DOI: 10.13009/EUCASS2019-260.
15. **Ang H. G., Pisharath S.** Energetic polymers: binders and plasticizers for enhancing performance. — Weinheim: Wiley-VCH, 2012. — ISBN: 978-3-527-33155-0.

16. Михайлов Ю. М., Бадамшина Э. Р. Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства. — М.: ГосНИП «Расчет», 2008.
17. Пивкина А. Н., Муравьев Н. В., Моногаров К. А., Мееров Д. Б., Фоменков И. В., Скрылева Е. А., Пресняков М. Ю., Васильев А. Л., Шишов Н. И., Милехин Ю. М. Сравнительный анализ порошков бора, полученных различными методами. I. Микроструктура и параметры окисления при нагревании // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 4. — С. 73–83. — DOI: 10.15372/FGV20180409.
18. 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.
19. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972.
20. Knight G. J., Wright W. W. Thermal stability studies on vinylidene fluoride/hexafluoropropene copolymers // Brit. Poly. J. — 1973. — V. 5, N 5. — P. 395–411. — DOI: 10.1002/pi.4980050507.
21. Bolmgren H., Lundström T., Okada S. Structure refinement of the boron suboxide B_6O by the Rietveld method // AIP Conf. Proc. — 1991. — V. 231. — P. 197–200. — DOI: 10.1063/1.40868.
22. ГОСТ Р 51755-2001. Эмали силикатные (фритты). Методы анализа. — М.: Госстандарт России, 2001 г.
23. He D., Akaishi M., Scott B. L., Zhao Yu. Growth of boron suboxide crystals in the B– B_2O_3 system at high pressure and high temperature // J. Mater. Res. — 2002. — V. 17, N 2. — P. 284–290. — DOI: 10.1557/JMR.2002.0041.

Поступила в редакцию 24.09.2020.

После доработки 30.11.2020.

Принята к публикации 19.02.2021.
