

УДК 536.36

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ, ГОРЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ АМОРФНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БОРА

В. Ао^{1,2}, Цз.-Х. Чжоу², В.-Цз. Ян², Цз.-Ч. Лю², Ю. Ван², К.-Ф. Цень²¹Северо-Западный политехнический университет, 710072 Сиань, Китай²Чжэцзянский университет, 310027 Ханчжоу, Китай, 3050823067@zju.edu.cn

В работе исследовались характеристики воспламенения, горения и окисления порошков аморфного и кристаллического бора с использованием лазерной иницирующей системы и термогравиметрического анализа. Наблюдалась пламена желтого, зеленого и белого свечения. При массовой доле порошка аморфного бора $K < 0.33$ горение смеси находилось в стадии воспламенения, постепенно с ростом K наступала стадия горения. Интенсивность спектра излучения снижалась на $3/4$ при уменьшении K от 1 до 0.75. При $K < 0.33$ видимого спектра эмиссии не обнаружено. Найдено, что время задержки воспламенения существенно уменьшается с увеличением K , но при $K < 0.8$ меняется слабо. При более высоких значениях K пик температуры в методе дифференциальной термогравиметрии ниже, а прирост массы и максимальная скорость реакции выше. Для изучения кинетики реакции окисления таких смесей применялся метод Сатавы — Сестака. При повышении K от 0 до 1 расчетная кажущаяся энергия активации снижалась от 297 до 191 кДж/моль. В диапазоне $K = 0.23 \div 0.75$ кажущаяся энергия активации преимущественно составляла 280 кДж/моль.

Ключевые слова: бор, твердое топливо, окисление, воспламенение, горение, кинетика.

ВВЕДЕНИЕ

Удельная теплоемкость бора (на единицу массы и единицу объема) весьма высока. Бор обладает большим потенциалом для применения в качестве топлива или добавки к металлизированным твердым топливам. Начиная с 1960-х гг. исследователи пытались объяснить процессы воспламенения и горения бора. Эксперименты показывают, что горение частиц бора всегда происходит в два этапа [1]. Физические и химические свойства бора, такие как степень кристаллизации [2], морфология поверхности [3], размер частиц [4], толщина начальной оксидной пленки на поверхности [5] и т. д., играют весьма значительную роль при его воспламенении и горении. Также важны внешние условия: температура [1], давление [6], влияние окружающей среды [7–9]. Кроме того, на воспламенение и горение бора воздействуют определенные добавки и катализаторы. Некоторые металлы с низкой температурой плавления

(магний, алюминий, титан) при добавлении к частицам бора могут существенно снижать температуру его воспламенения [7]. Покрытие частиц бора силаном, LiF и флюоритовым каучуком активизирует его воспламенение [8]. Высокэнергетичные окислители, такие как адипат полигликоля и перхлорат калия, усиливают окисление бора [9].

Цель данного исследования — измерение и анализ задержки воспламенения, времени горения и температуры воспламенения. Моделированием процессов воспламенения и горения частиц бора занимались многие исследователи. Кинетические модели можно разделить на две группы [10]: полуэмпирические модели, представленные Кингом [11], Ексом и Ко [12], Уласом [6] и др., и модель сложного химического механизма, сформулированная в работе [13]. Недавно модель Екса, Уласа и Ко была расширена [14, 15] с целью применения ее в лагранжевом решателе расчетного кода, предназначенном для моделирования камеры сгорания.

Во всех ранее проведенных работах исследовали бор аморфный или кристаллический. Установлено, что аморфный бор является агломерацией мелких частиц размером порядка сотых ангстрема. Кристаллический бор воспламеняется труднее, чем аморфный, и при бо-

© Ao W.^{1,2}, Zhou J. H.², Yang W. J.², Liu J. Z.², Wang Y.^{2,3}, Cen K. F.², 2014.

¹Science and Technology on Combustion, Internal Flow and Thermal-structure Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072, China. ²State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China. ³Institute of Advanced Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China.

лее высокой температуре. Горение кристаллического бора также менее интенсивно [2, 16]. Аморфный бор представляется более вероятным кандидатом для реальных приложений. Однако не игнорировали бы и кристаллический бор, если бы удалось упростить процесс полной утилизации энергии его горения. Обзор литературы показал, что обширные исследования этих двух типов частиц бора проводились только в отдельности. Мы не нашли данных по воспламенению и горению смесей частиц бора обоих типов. В настоящей работе с использованием лазерной иницилирующей системы и термогравиметрического анализа исследуется поведение смеси аморфного и кристаллического бора при ее воспламенении, горении и окислении. Анализируется влияние добавок аморфного бора в кристаллический на воспламенение и горение.

1. ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Схема установки для воспламенения порошка бора представлена на рис. 1. Для воспламенения использовался CO_2 -лазер (Shanghai Yuhong Laser Equipment Co., Китай). Излучение фокусировалось на поверхности частиц бора линзой. Диаметр выходного луча составлял около 1 мм.

Эмиссионные спектры, возникающие в

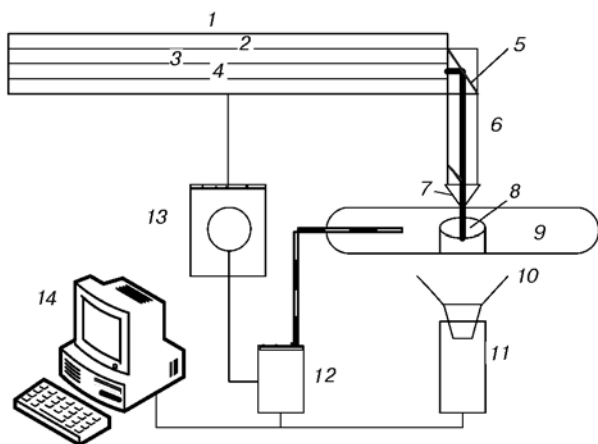


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазерный генератор, 2 — воздух, 3 — вода для охлаждения, 4 — CO_2 -лазер, 5 — зеркало, 6 — лазерный луч, 7 — собирающая линза, 8 — образец, 9 — кристаллизатор, 10 — кварцевая камера, 11 — высокоскоростная видеокамера, 12 — спектрометр, 13 — пусковое устройство, 14 — компьютер

процессе воспламенения и горения порошков бора, регистрировали оптоволоконным спектрофотометром AvaSpec-2048 компании «Avantes B.V. Co» (Голландия), преимущественно с частотой 950 Гц. Переключение спектрофотометра осуществлялось лазерным генератором для обеспечения синхронизации измерений спектрального сигнала и начала воспламенения. Пламя непрерывно записывалось высокоскоростной камерой (Redlake, HG-100K, США) со скоростью 2000 кадр/с. Во время эксперимента мощность лазера составляла 150 Вт, масса образца 15 мг.

Термогравиметрические измерения проводились при помощи термоаналитической системы (анализатор TG-SDTA 851e компании «Mettler Toledo», Швейцария) с погрешностью по массе 0.1 мкг и по температуре 0.01 К. Образец нагревался от 50 до 1200 °С со скоростью 20 °С/мин. В качестве газа для реакции использовался O_2 , расход газа был установлен постоянным, равным 40 мл/мин. Порошок бора загружался без уплотнения в цилиндрический кристаллизатор из Al_2O_3 , который помещался в держатель анализатора. Каждый экспериментальный образец весил около 3 мг.

В работе использовались два типа порошков бора. Выбор частиц и их размера основан на выборе типичных объектов в предыдущих исследованиях [1, 17, 18]. Первый тип — порошок аморфного бора (Yingkou Liaobin Fine Chemicals Co. Ltd, Китай) чистотой 95 % со средним диаметром частиц 2.35 мкм, второй — порошок кристаллического бора (Hangzhou Aladdin Information Technology Co. Ltd, Китай) чистотой 99.9 % со средним диаметром частиц 49 мкм. Смесей, используемых в эксперименте, изготавливали путем механического перемешивания двух видов порошка с различной массовой долей аморфного бора K , равной 0, 0.23, 0.33, 0.5, 0.75, 0.83, 1.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Горящее пламя

На рис. 2 показаны снимки пламени при горении различных образцов бора в воздухе в момент его наибольшей интенсивности. При $K < 0.33$ пламя имеет желтый цвет. При увеличении K до 0.5 высота и диаметр пламени существенно растут, появляется зеленое свечение. При дальнейшем увеличении K горение

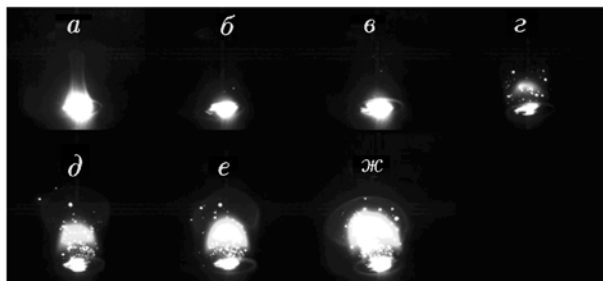


Рис. 2. Фотографии пламен при горении порошков бора в атмосферных условиях:

a — чистый кристаллический бор, *б* — $K = 0.23$, *в* — $K = 0.33$, *г* — $K = 0.5$, *д* — $K = 0.75$, *е* — $K = 0.83$, *ж* — чистый аморфный бор

становится более интенсивным, видны области белого свечения (рис. 2, *е, ж*). Эти три типа пламени — желтое, зеленое и белое — совпадают с наблюдениями из работы [19], в которой исследовалось горение одиночной частицы бора. Светло-желтая зона может быть интерпретирована как стадия воспламенения бора; полагают, что она связана с горением частиц, еще покрытых слоем оксида бора. Светло-зеленое пламя идентифицируется как эмиссия VO_2 , газообразного реагента при горении бора. Зона белого свечения известна как стадия горения бора при окончательно сформированном горении частицы без оксидной пленки. Таким образом, рис. 2, *а-в* соответствуют воспламенению бора, рис. 2, *г-ж* — его горению. Очевидно, что горение порошка аморфного бора более интенсивное, чем кристаллического бора. Это согласуется с результатами [2] по горению, инициированному лазером, частиц бора диаметром до 100 мкм. Такое поведение можно объяснить, если вспомнить, что порошки аморфного бора фактически являются агломератами гораздо более мелких частиц. Большая удельная площадь поверхности обычно приводит к более эффективной диффузии окислителя, и становится понятно, почему смесь с более высоким значением K дает более интенсивное пламя. Нужно отметить, что пламя при горении чистого порошка кристаллического бора, показанное на рис. 2, *а*, интенсивнее, чем на рис. 2, *б, в*. Это можно объяснить пористостью смеси порошков. По сравнению с чистым порошком кристаллического бора пористость порошков, смешанных с аморфным бором, меньше, что мешает глубокой диффузии кислорода из окружающей среды.

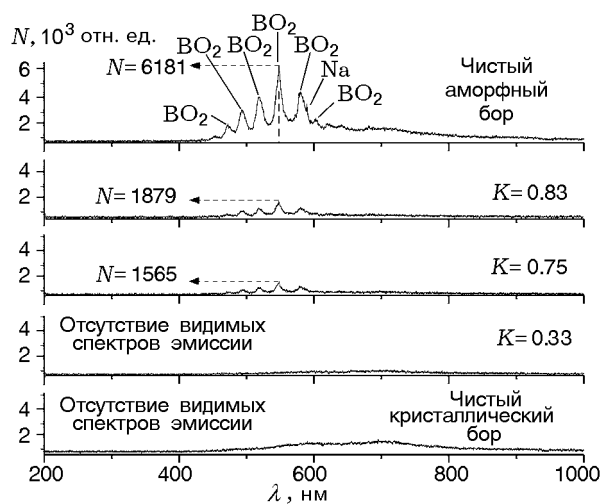


Рис. 3. Спектры эмиссии от горения порошка бора в атмосферных условиях

2.2. Спектры излучения

Спектральные данные, полученные из экспериментов по горению порошка бора, инициированному лазером, приведены на рис. 3. Здесь показана эмиссия в основном от VO_2 в момент наиболее сильного сигнала. По сравнению с наблюдаемыми в работе [20] длинами волн данные спектры для волн длиной $\lambda = 452, 471, 492.9, 518.1, 547.1, 579.1$ и 620.2 нм являются спектрами газообразного VO_2 . Эмиссия с длиной волны $\lambda = 589$ нм соответствует Na. Это согласуется с экспериментальными результатами [8, 20]. Но пик наибольшей интенсивности эмиссионного спектра VO_2 сдвинут в область более длинных волн $\lambda \leq 547.1$ нм по сравнению с $\lambda = 518$ нм, зарегистрированным в [20] при ≈ 2600 К. Это может быть связано с тем, что в настоящем исследовании температура окружающей среды была ниже (≈ 1900 К). Из рис. 3 видно, что интенсивность эмиссионного спектра постепенно снижается с уменьшением K , т. е. интенсивность горения бора падает. Интенсивность эмиссионного спектра ослабевает на 3/4 при снижении K от 1 до 0.75. При $K < 0.33$ видимых спектров излучения не обнаружено.

2.3. Время задержки воспламенения

Доминантный спектр в видимом диапазоне длин волн на стадии воспламенения частиц бора, соотносимый с исчезновением оксидного слоя, соответствует молекуле VO_2 [4],

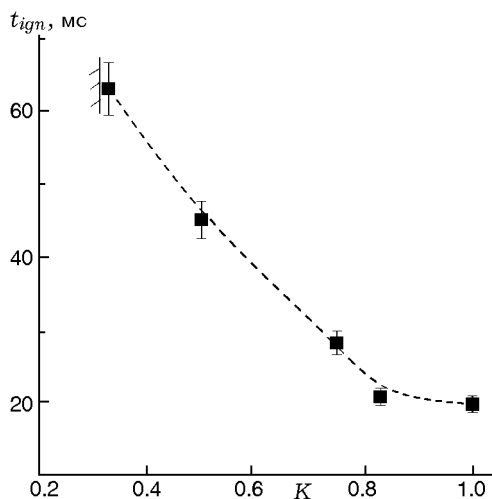


Рис. 4. Зависимость времени задержки воспламенения от коэффициента K при горении порошка бора в атмосферных условиях

поэтому время задержки воспламенения t_{ign} в нашем исследовании определяется как время от начала воспламенения до момента, когда спектрофотометр получает сигнал от VO_2 . На рис. 4 показана зависимость $t_{ign}(K)$. Время задержки воспламенения при $K < 0.33$ не рассматривалось, поскольку в этом случае не обнаружено явного спектра эмиссии. Время задержки воспламенения находится в диапазоне $20 \div 60$ мс и существенно падает с ростом K . Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Во-первых, это более низкая температура воспламенения порошка аморфного бора. В работе [21] обнаружено, что порошок с частицами размером 32 мкм и меньше можно обрабатывать без риска воспламенения вплоть до температуры 783 К в воздухе, в то время как температура воспламенения порошка кристаллического бора, включающего в себя частицы размером $10 \div 32$ мкм, составляет ≈ 800 К. Во-вторых, это более высокая скорость нагрева порошка аморфного бора. На основе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [22] мы смогли установить, что температура начала горения порошка аморфного бора (1 мкм) существенно ниже в сравнении с порошком кристаллического бора (2 мкм), при этом реализуется более высокий пик экзотермической реакции. В работе [23] обнаружено, что время задержки воспламенения агломератов кристаллического бора экспоненциально уменьшается по мере роста температуры окружающей среды от 715 до 1050 К. Это

также может быть подтверждением наших результатов, поскольку температура образцов с большим содержанием аморфного бора выше. При $K > 0.8$ время задержки воспламенения при увеличении K изменяется слабо.

2.4. Термогравиметрический анализ

Влияние K на скорость реакции $\text{B}-\text{O}_2$ иллюстрирует рис. 5, где кривые термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа соответствуют смесям с $K = 0.5, 0.75, 0.83$ и 1 (чистый аморфный бор) при скорости нагрева 20 К/мин в среде чистого O_2 . Массовая доля образца W определяется как отношение текущей массы к начальной. Оказалось, что прирост массы из-за окисления бора повышается с увеличением K . Можно предположить, что протяженность реакции $\text{B}-\text{O}_2$ будет расти для смесей с более высоким значением K . Как и ожидалось, такие смеси имеют более низкий пик температуры ДТГ, чем смеси с меньшим коэффициентом K . При максимальных скоростях реакции тенденция аналогична: смеси с более высоким значением K обладают большей максимальной скоростью. Это может быть обусловлено большим количеством частиц аморфного бора в смеси с высоким значением K , что усиливает реакционную способность всего образца. Полученные результаты подтверждают наши предположения относительно экспериментальных данных по времени задержки воспламенения и также согласуются с данными ДСК [22].

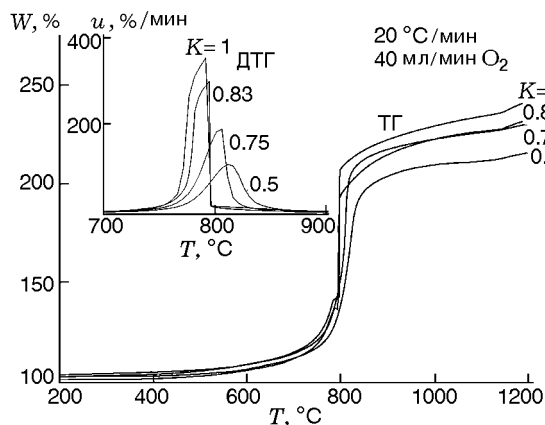


Рис. 5. Кривые ТГ и ДТГ порошка бора в кислороде

2.5. Кажущаяся энергия активации при окислении бора

Для исследования ТГ-кинетики процесса разработано много методов: дифференциальный, интегральный, метод многоскоростного нагрева, дифференциальный субдукционный, методы максимальной скорости, начальной скорости и т. д. [24]. В настоящей работе для изучения кинетики реакции окисления бора был применен метод Сатавы — Сестака, поскольку он обладает высокой точностью и удобен в использовании. В интегральной форме кинетическое уравнение может быть записано в виде

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{AE_a}{\beta R} - 5.33 - 1.0515 \frac{E_a}{RT},$$

где α — степень превращения, $g(\alpha)$ — интегральная форма функции превращения, зависящая от механизма реакции, A — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации реакции, β — скорость нагрева, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Все расчеты выполнены на компьютере с использованием программы, разработанной

Кинетическая функция $g(\alpha)$, используемая в проводимом анализе, и ее коэффициенты корреляции для линейной аппроксимации

K	Номер функции	$g(\alpha)$	r
0	24	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	0.964
0.23	8	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	0.977
	24	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	0.953
0.33	8	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	0.925
	12	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	0.986
	27	$1 - (1-\alpha)^{1/4}$	0.981
0.5	12	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	0.992
	13	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	0.976
	14	α	0.985
0.75	10	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	0.972
	28	$1 - (1-\alpha)^2$	0.931
	31	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	0.940
0.83	8	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	0.969
	12	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	0.990
	14	α	0.989
1	14	α	0.970

нами на базе MATLAB. Основные параметры α и T получены из данных ТГ-анализа. Алгебраические выражения для функций $g(\alpha)$ в наиболее общих механизмах, используемых в настоящем исследовании, можно найти в работе [25]. Мы выбрали из них 31 модель для описания механизма реакции окисления, руководствуясь при этом наилучшей линейной аппроксимацией с наибольшим коэффициентом корреляции r . В целом для расчета E_a применяются две или более функции $g(\alpha)$ с наивысшими коэффициентами корреляции. В таблице приведены используемые коэффициенты корреляции линейной аппроксимации и функций $g(\alpha)$, описывающих окисление смеси порошков бора. Расчет при $K = 0$ и 1 выполнялся с единственной функцией $g(\alpha)$, поскольку коэффициент корреляции остальных функций $g(\alpha)$ меньше 0.9.

На рис. 6 приведена зависимость кажущейся энергии активации от K . В целом оказалось, что коэффициент K существенно влияет на кажущуюся энергию активации при окислении бора. Она уменьшается от 297 до 191 кДж/моль при увеличении K от 0 (чистый порошок кристаллического бора) до 1 (чистый порошок аморфного бора), что предполагает, что запуск процесса окисления кристаллического бора более сложен, чем аморфного бора. В расчетах [26] энергия активации в случае кристаллического бора также была гораздо выше, чем при использовании аморфного бора, что согласуется с нашими результатами. Ободряет то, что наши результаты для чистого порошка аморфного бора очень близ-

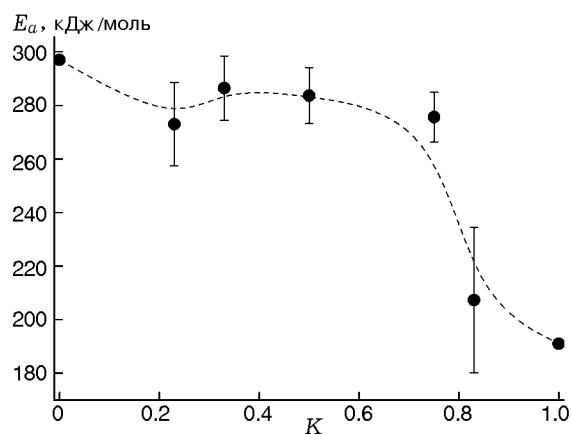


Рис. 6. Кажущаяся энергия активации реакции окисления бора, вычисленная по методу Сатавы — Сестака, в зависимости от коэффициента K

ки к результатам, полученным методом Киссенджера и Озавы [22] (194.96 кДж/моль) и по безмодельному изоконверсионному методу [26] (205 ± 9 кДж/моль). Для образцов при $K = 0.23 \div 0.75$ кажущаяся энергия активации преимущественно постоянна и составляет ≈ 280 кДж/моль. Отсюда можно предположить, что реакция окисления смесей при K из этого диапазона имеет аналогичную стадию, лимитирующую скорость реакции.

ВЫВОДЫ

Выявлены характеристики воспламенения, горения и окисления смесей порошков аморфного и кристаллического бора.

1. Наблюдались три типа пламени: желтого, зеленого и белого свечения. При низкой массовой доле аморфного бора в порошке (K) горение смесей находилось на стадии воспламенения, и по мере увеличения K постепенно появлялась стадия горения.

2. Интенсивность спектра излучения смесей снижалась с уменьшением K , что указывает на падение интенсивности горения. Обнаружено, что время задержки воспламенения существенно уменьшается при увеличении K .

3. Смесей при большом значении K имели более низкий ДТГ-пик температуры и более высокий прирост массы и максимальной скорости реакции. Увеличение доли порошка аморфного бора в смеси может усилить реакционную способность.

4. Для смесей с $K = 0.23 \div 0.75$ кажущаяся энергия активации преимущественно постоянна на уровне ≈ 280 кДж/моль, в то время как при увеличении K от 0 до 1 она значительно уменьшается.

Работа проведена при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук Китая (№ 51106135), Исследовательского фонда для научного общества постдокторских исследований Китая (№ 20110491769) и Фонда фундаментальных исследований для центральных университетов (№ 2012FZA4014).

ЛИТЕРАТУРА

- Macek A., Semple J. Combustion of boron particles at atmospheric pressure // *Combust. Sci. Technol.* — 1969. — V. 1, N 3. — P. 181–191.
- Mohan G., Williams F. A. Ignition and combustion of boron in O_2 -inert atmospheres // *AIAA Journal.* — 1972. — V. 10, N 6. — P. 776–783.
- Ishikawa N., Matsumoto H., Mitsuno M., Kosaka K., Shirota K. Combustion of boron powders through bunsen flame // *AIAA Journal.* — 1985. — V. 23, N 8. — P. 1201–1201.
- Young G., Sullivan K., Zachariah M. R., Yu K. Combustion characteristics of boron nanoparticles // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 2. — P. 322–333.
- King M. K. Boron ignition and combustion in air-augmented rocket afterburners // *Combust. Sci. Technol.* — 1972. — V. 5, N 4. — P. 155–164.
- Ulas A., Kuo K. K., Gotzmer C. Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments // *Combust. Flame.* — 2001. — V. 127, N 1-2. — P. 1935–1957.
- Rosenband V., Natan B., Gany A. Ignition of boron particles coated by a thin titanium film // *J. Propul. Power.* — 1995. — V. 11, N 6. — P. 1125–1131.
- Liu T. K., Shyu I. M., Hsia Y. S. Effect of fluorinated graphite on combustion of boron and boron-based fuel-rich propellants // *J. Propul. Power.* — 1996. — V. 12, N 1. — P. 26–33.
- Shyu I. M., Liu T. K. Combustion characteristics of gap-coated boron particles and the fuel-rich solid-propellant // *Combust. Flame.* — 1995. — V. 100, N 4. — P. 634–644.
- Ao W., Yang W., Han Z., Liu J., Zhou J., Cen K. Research on boron particles ignition and combustion model // *J. Solid Rocket Technol.* — 2012. — V. 35, N 3. — P. 361–366, 371. (in Chinese).
- King M. K. Boron particle ignition in hot gas streams // *Combust. Sci. Technol.* — 1974. — V. 8, N 5-6. — P. 255–273.
- Yeh C. L., Kuo K. K. Ignition and combustion of boron particles // *Prog. Energ. Combust.* — 1996. — V. 22, N 6. — P. 511–541.
- Zhou W., Yetter R. A., Dryer F. L., Rabitz H., Brown R. C., Kolb C. E. Multi-phase model for ignition and combustion of boron particles // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 117, N 1-2. — P. 227–243.
- Hussmann B., Pfitzner M. Extended combustion model for single boron particles. Part II: Validation // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 4. — P. 822–833.
- Hussmann B., Pfitzner M. Extended combustion model for single boron particles. Part I: Theory // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 4. — P. 803–821.
- Гуревич М. А., Кирьянов И. М., Озеров Е. С. Горение одиночных частиц бора // *Физика горения и взрыва.* — 1969. — Т. 5, № 2. — С. 217–222.
- Krier H., Burton R. L., Pirman S. R., Spalding M. J. Shock initiation of crystalline boron in oxygen and fluorine compounds // *J. Propul. Power.* — 1996. — V. 12, N 4. — P. 672–679.

18. **Foelsche R. O., Burton R. L., Krier H.** Boron particle ignition and combustion at 30–150 atm // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 117, N 1. — P. 32–58.
19. **Li S. C., Williams F. A., Takahashi F.** An investigation of combustion of boron suspensions // *Twenty Second Symp. (Intern.) on Combustion.* — Pittsburgh, PA: The Combust. Inst., 1988. — P. 1951–1960.
20. **Spalding M. J., Krier H., Burton R. L.** Boron suboxides measured during ignition and combustion of boron in shocked Ar/F/O₂ and Ar/N₂/O₂ mixtures // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 120, N 1-2. — P. 200–210.
21. **Jain A., Anthonysamy S., Ananthasivan K., Gupta G. S.** Studies on the ignition behaviour of boron powder // *Thermochim. Acta.* — 2010. — V. 500, N 1-2. — P. 63–68.
22. **Chen C., Wang Y. H., Pan K. Z.** Thermal-characteristic research of boron // *J. Solid Rocket Technol.* — 2009. — V. 32, N 6. — P. 663–666. (in Chinese).
23. **Mi X., Goroshin S., Higgins A. J., Stowe R., Ringuette S.** Dual-stage ignition of boron particle agglomerates // *Combust. Flame.* — 2013. — V. 160, N 11. — P. 2608–2618.
24. **Hillier J., Bezzant T., Fletcher T. H.** Improved method for the determination of kinetic parameters from non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA) data // *Energ. Fuel.* — 2010. — V. 24, N 5. — P. 2841–2847.
25. **Zhang J. J., Ge L. G., Zhang X. L., Dai Y. J., Chen H. L., Mo L. P.** Thermal decomposition kinetics of the Zn(II) complex with norfloxacin in static air atmosphere // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 1999. — V. 58, N 2. — P. 269–278.
26. **Jain A., Joseph K., Anthonysamy S., Gupta G. S.** Kinetics of oxidation of boron powder // *Thermochim. Acta.* — 2011. — V. 514, N 1-2. — P. 67–73.

Поступила в редакцию 1/XII 2013 г.
