# ГОРЕНИЕ СВОБОДНО ПАДАЮЩИХ В ВОЗДУХЕ АГЛОМЕРАТОВ ИЗ АЛЮМИНИЯ И БОРА. II. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

## О. Г. Глотов, Г. С. Суродин

Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск glotov@kinetics.nsc.ru, surodin83@yandex.ru

Методом модельных монодисперсных агломератов впервые исследовано горение агломератов Al/B (0.81/0.19) диаметром 320÷780 мкм в свободном падении в воздухе. Определена зависимость времени горения от размера. Частицы-остатки горения подвергнуты морфологическому, химическому, массовому, гранулометрическому и элементному (методом EDS) анализам. Установлено, что существенными особенностями механизма горения агломератов Al/B по сравнению с алюминием являются длительное горение; специфическая структура частицы типа ядро в оболочке, причем бор находится в ядре и отсутствует в оболочке; слабое изменение массы и диаметра частицы в процессе горения.

Ключевые слова: алюминий, бор, частица, агломерат, горение, время горения, конденсированные продукты горения, остаток горения, морфология, масса остатка, цериметрический химический анализ, неполнота сгорания, сканирующий электронный микроскоп, энергодисперсионный анализ (EDS), элементный состав.

DOI 10.15372/FGV20190312

#### ВВЕДЕНИЕ

В работе представлена эмпирическая информация о горении в свободном падении в воздухе частиц агломерационного происхождения из комбинированного горючего Al/B в соотношении 81/19 диаметром 320 ÷ 780 мкм, а именно о времени горения, морфологии и внутреннем строении частиц-продуктов (остатков) горения. Методики проведения и обработки экспериментов описаны в [1]. Предварительные данные частично опубликованы в [2], здесь они уточнены и дополнены.

## 1. ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ ОТ РАЗМЕРА

При получении зависимости времени горения  $t_b$  агломератов Al/B от их диаметра D концепция монодисперсных частиц [3–5] была усовершенствована. В прежнем варианте в сериях экспериментов с одним номинальным размером частиц наборы диаметров D и времен горения

© Глотов О. Г., Суродин Г. С., 2019.

t<sub>b</sub> осредняли и получали одну точку для зависимости  $t_b(D)$ , представляющую пару этих средних. В варианте для агломератов Al/B в сериях экспериментов с одним номинальным размером частиц значения D и t<sub>b</sub> упорядочивали по возрастанию и ставили в соответствие друг другу. Базируясь на ожидаемой корреляции значений D и t<sub>b</sub>, считали, что частица минимального в данной серии размера имеет минимальное время горения. Следующей в серии частице соответствует второе по величине время горения и т. д.; самая большая частица характеризуется наибольшим временем горения. При этом, как указано в [1], частицы одного размера соответствовали критерию монодисперсности [6] (коэффициент вариации Sd/D < 0.15, где *Sd* — стандартное отклонение). Результаты такой обработки экспериментов представлены на рис. 1 для трех рецептур комбинированного горючего — Al9B, Al1B и Al05B, отличающихся размерами частиц алюминия [1]. Каждая кривая на рис. 1 обобщает несколько наборов данных, полученных с использованием варьируемых монодисперсных частиц, как описано выше. Например, результаты для материала включений Al1B получены для частиц диаметром 519 мкм (14 частиц), 574 мкм (20 частиц), 660 мкм (1 частица), 734 мкм (6 частиц). Здесь и далее расчетные значения диа-

УДК 536.46

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-04321 «Воспламенение и горение частиц комбинированного металлического горючего на основе алюминия и бора»).

· ····P·······························								
Металлическое горючее	Аппроксимация $(t_b, c)$	D, мкм	$R^2$	N, шт.				
Al9B	$t_b(D) = (0.98 \pm 0.92) \cdot 10^{-4} \cdot D^{1.51 \pm 0.15}$	$397 \div 667$	0.69	51				
Al1B	$t_b(D) = (1.06 \pm 0.90) \cdot 10^{-4} \cdot D^{1.51 \pm 0.13}$	$407\div778$	0.82	46				
Al05B	$t_b(D) = (0.74 \pm 0.65) \cdot 10^{-4} \cdot D^{1.54 \pm 0.14}$	$322 \div 642$	0.78	44				
Для всех	$t_b(D) = (1.93 \pm 0.89) \cdot 10^{-5} \cdot D^{1.77 \pm 0.07}$	$322 \div 778$	0.83	134				

Аппроксимационные зависимости  $t_b(D)$ 



Рис. 1. Зависимости времени горения агломератов Al/B от диаметра:

свободное падение в воздухе при атмосферном давлении; точки — эксперимент, линии — аппроксимация, жирная линия — аппроксимационная зависимость, обобщающая все данные; параметры функций см. в табл. 1

метра приведены «как получены», без применения правил округления приближенных чисел в соответствии с точностью. На рис. 1 имеется также совместная аппроксимационная кривая, обобщающая всю совокупность данных для различных рецептур комбинированного горючего.

Зависимости  $t_b(D)$  представляли степенными функциями вида  $t_b \sim D^n$ . Параметры аппроксимационных кривых на рис. 1 приведены в табл. 1. Там же даны значения коэффициента детерминации  $R^2$ , характеризующего качество аппроксимации [7], и число экспериментальных точек N. Как видно из данных табл. 1, для каждого из трех вариантов металлического горючего  $t_b \sim D^{1.5}$ . Вместе с тем итоговая аппроксимация имеет показатель  $n \approx 1.8$  за счет более широкого диапазона диаметров. Такая «чувствительность» параметров аппроксимации к набору данных, во-первых, указывает на необходимость сопровождения аппроксимационных зависимостей указанием условий и диапазонов параметров, при которых эти зависимости были построены; во-вторых, демонстрирует, что не следует придавать величинам аппроксимационных параметров гносеологического значения (нельзя рассматривать их в качестве аргумента в пользу того или иного механизма реагирования).

На рис. 1 кривые  $t_b(D)$  располагаются одна над другой, и это отражается в численном значении параметра-«предэкспонента» (см. табл. 1). По уменьшению времени горения при фиксированном D горючие располагаются в следующей последовательности: Al1B  $\rightarrow$  $Al9B \rightarrow Al05B$ . При этом характерный размер частиц алюминия в горючих этого ряда составляет  $1 \rightarrow 9 \rightarrow 0.5$  мкм, а содержание активного металла в частицах алюминия  $96 \rightarrow 95 \rightarrow$ 90 % [1]. Корреляция между временем горения и параметрами гранулометрического и химического составов не наблюдается. На данной стадии исследований различиями между рецептурами горючих Al1B, Al9B и Al05B можно пренебречь и пользоваться обобщенной аппроксимационной зависимостью.

## 2. МАССА И РАЗМЕР ЧАСТИЦ ДО И ПОСЛЕ ГОРЕНИЯ

В табл. 2 представлены осредненные значения массовых и размерных параметров, определенные, как описано в [1]. Индекс AlB соответствует параметрам частиц до горения, индекс fin — параметрам частиц после горения, т. е. остаткам.

Анализируя данные табл. 2, отметим следующее. (1) Вариация состава включений за счет сорта порошка алюминия не приводит к значимым изменениям приведенных параметров. Это позволяет осреднить параметры по

Таблица 1

	-		-			
Рецептура горючего	$D_{AlB}$ , мкм	$D_{fin},$ MKM	$m_{fin}/m_{AlB}$	$D_{fin}/D_{AlB}$	$N_{fin}$ , шт.	$ρ_{fin},  \Gamma/cm^3$
Al9B	$471 \div 540 \ (528)$	$460 \div 583 (549)$	$0.95\pm0.02$	$1.04\pm0.01$	61	$2.22\pm0.03$
Al1B	$519 \div 734 (581)$	$527 \div 755 \ (602)$	$1.00\pm0.03$	$1.04\pm0.01$	41	$2.23\pm0.05$
Al05B	$413 \div 537 (494)$	$395 \div 549 \ (505)$	$0.89\pm0.02$	$1.03\pm0.01$	49	$2.02\pm0.05$
В среднем для всех	$413 \div 734 (531)$	$395 \div 755 (549)$	$0.95\pm0.01$	$1.04\pm0.04$	151	$2.19\pm0.02$
Погрешность*	$\pm 5 \div 15$		$\pm 0.02$	$\pm 0.03$	0	$\pm 0.2$

. T  ${\tt aблица}~2$  Размерные и массовые параметры начальных и финальных частиц

Примечания. Для  $D_{AlB}$  и  $D_{fin}$  в скобках приведено среднее арифметическое значение. Для  $m_{fin}/m_{AlB}$ ,  $D_{fin}/D_{AlB}$  и  $\rho_{fin}$  после знака  $\pm$  даны значения стандартного отклонения среднего Se, характеризующие разброс данных. \*Абсолютные погрешности, оцененные с учетом инструментальной точности измерений.

всем экспериментам (последняя строка таблицы). (2) Значения массы и размера частиц до и после горения близки. Так, изменение диаметра в 1.04 раза находится в пределах инструментальной погрешности измерения диаметра частиц с характерным размером порядка 400 мкм ( $1 \div 4 \%$  (отн.),  $5 \div 15$  мкм (абс.)). Диаметр финальной частицы-остатка практически совпадает с начальным диаметром горящей частицы. Это дает возможность при анализе зависимостей  $t_b(D)$  использовать размер, определенный после горения. Объяснение факту постоянства массы частиц A/lB при выгорании будет дано ниже.

## 3. МОРФОЛОГИЯ И ВЫГОРАНИЕ ЧАСТИЦ

В [1] была детально описана морфология несферических частиц, находящихся «в процессе» образования сферического агломерата. Такие частицы можно называть плохо воспламенившимися либо погасшими в противопоставление нормально горевшим частицам. Основным объектом изучения были именно нормально горевшие частицы. Для них характерно сравнительно большое время горения (до 2.5 с, см. рис. 1), а также наличие остатка приблизительно сферической формы (рис. 2). Для получения дополнительной информации о механизме горения, остатки горения частиц обоих типов (несферические и сферические) были подвергнуты химическому анализу цериметрическим методом [8]. Была проанализирована совокупность из 57 несферических частиц из 12 опытов с горючим Al9B. В этом и в последующем случае пробы перед анализом тщательно измельчали в ступе. Анализ показал, что восстановительное число RN для этих частиц рав-



Рис. 2. Сферические остатки горения агломератов Al/B (сканирующий электронный микроскоп, исходное горючее Al1B)

но 3.74. В [1] сообщено восстановительное число для рецептуры включений Al9B RN<sub>AlB</sub> = 13.4. В соответствии с методологией [9] определим неполноту сгорания  $\eta$  как отношение восстановительных чисел для массы материала после и до горения. Принимая во внимание тот факт, что масса частиц практически не изменяется в процессе горения (см. табл. 1), для упомянутой совокупности из 57 частиц неполноту сгорания можно вычислить как  $\eta = 3.74/13.4 =$ 0.27. Аналогичным образом была проанализирована совокупность из 42 сгоревших частиц, т. е. сферических остатков горения, также из 12 опытов с горючим Al9B. Для этой совокупности RN = 2 и  $\eta = 2/13.4 = 0.15$ . Таким образом, неполнота сгорания частиц, не принявших сферическую форму и нормально сгоревших, составляет 0.27 и 0.15 соответственно, т. е. отличается почти вдвое. Иными словами, частицы из комбинированного Al/В горючего еще до формирования сферы успевают прореагировать на 2/3. При длительном «полном» сгорании с образованием сферического остатка в последнем еще имеется существенное количество ( $\eta = 0.15$ ) несгоревшего материала. Вопрос о том, почему некоторые частицы «гаснут», пока остается открытым.

Рассмотрим морфологию сферических остатков горения. Белесые области на частицах (см. рис. 2) свидетельствуют о диэлектрических свойствах объекта и обусловлены отражением электронов в результате накопления заряда на поверхности. Перекатывание частиц иглой под оптическим микроскопом позволило убедиться, что все они желудеобразной формы (сфера с включением). Иными словами, при должной ориентации частиц становится видно, что они имеют структуру типа ядро — оболочка (рис. 3). В редких случаях ядро отсутствует и вместо него имеется углубление (рис. 4). В табл. 3 представлены результаты локального элементного SEM/EDS-анализа в точках 1-5 для частиц, показанных на рис. 3, 4.

Предваряя анализ табл. 3, отметим, что к данным по углероду следует относиться с

осторожностью, поскольку они могут быть искажены вследствие использования углеродных подложек в вакуумной камере микроскопа. Как видно из данных табл. 3, темное вкрапление у частицы на рис. 3 (ядро, точка анализа 1) содержит ≈40 % (ат.) бора, ≈40 % (ат.) кислорода и ≈10 % (ат.) алюминия. Оболочка частицы вообще не содержит бора (точка анализа 2) и состоит в основном из атомов алюминия и кислорода (выделенные жирным шрифтом значения в табл. 3) в соотношении 0.32. Для частицы, показанной на рис. 4, соотношение атомов Al и O в точках 3-5 составляет 0.46, 0.35, 0.61. Аналогично, для одной из частиц на рис. 2 (точка анализа в центре левой верхней частицы) получено соотношение Al/O = 0.50. Среднее значение по пяти упомянутым точкам анализа, расположенным не в ядре частицы, составляет Al/O = 0.45 (Sd = 0.12, Se = 0.05). Это значение заведомо меньше, чем 0.67 для стехиометрического оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученный результат можно интерпретировать следующим образом. Поверхность частицы-остатка покрыта слоем стехиометрического оксида алюминия, через который местами «просвечивает» материал, еще содержащий алюминий, способный к окислению.

С точки зрения механизма горения частицы комбинированного горючего Al/B более важным представляется следующее наблюдение. В процессах формирования агломерата и



Рис. 3. Типичная частица-остаток диаметром около 600 мкм:

сканирующий электронный микроскоп, исходное горючее AllB, 1, 2 — точки для EDS-анализа



Рис. 4. Частица-остаток диаметром около 750 мкм с углублением вместо ядра: исходное горючее Al1B, 3–5 — точки для EDSанализа

т аоннца с
------------

	Точка анализа (см. рис. 3, 4)									
Элемент	1 (ядро)		2 (оболочка)		3 («яма»)		4 (оболочка)		5 (оболочка)	
	Содержание, %									
	мас.	ат.	мас.	ат.	мас.	ат.	мас.	ат.	мас.	ат.
В	29.51	39.95	_		_		_			
С	9.25	11.27	17.36	24.65	13.18	19.84	6.90	10.47	7.45	12.02
О	42.42	38.80	53.55	57.10	48.29	54.57	58.02	66.05	44.43	53.85
Al	17.82	9.67	28.62	18.09	37.80	25.33	34.57	23.33	46.00	33.06
Si	0.10	0.05	0.05	0.03	0.07	0.05	_		0.22	0.15
Ti	0.66	0.20	_	_			_	_	_	
Fe	0.24	0.06	_	_	_		_		_	
Р			0.10	0.06	0.09	0.05	0.16	0.09		
Ca			0.05	0.02	0.23	0.11			1.90	0.92
Ag			0.27	0.04	0.35	0.06	0.35	0.06		

EDS-данные о локальном содержании химических элементов в сферических частицах-остатках горения

его дальнейшего горения происходит физическое разделение компонентов. При этом бор концентрируется внутри частицы и участвует в образовании ее ядра. Сферическая форма ядра свидетельствует о плавлении бора, по крайней мере частичном. Оболочка частицы, повидимому, состоит преимущественно из оксида алюминия, и в ней отсутствует оксид бора. Все исследованные частицы (более ста) имели структуру, описанную выше. Однако не исключено, что оболочка способна полностью закрыть (закапсулировать) бор.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 4.1. Время горения

Сравним зависимости времени горения частиц разной природы от их размера. Ниже описаны аппроксимационные зависимости, представленные на рис. 5.

Кривая 1 (воспроизведена с рис. 1, наши данные). Обобщенная зависимость для агломератов Al/B диаметром  $320 \div 780$  мкм, аппроксимационная формула  $t_b(D) = 1.93 \cdot 10^{-5} \cdot D^{1.77}$ ,  $R^2 = 0.83$ . Горение в свободном падении в воздухе при давлении 0.1 МПа.

Кривая 2. Частицы алюминия диаметром



Рис. 5. Зависимости времени горения от размера для частиц Al/B, Al, Ti и B

15÷760 мкм, универсальная аппроксимационная формула из [10]  $t_b(D) = 3 \cdot 10^{-6} \cdot D^{1.99}$ ,  $R^2 = 0.87$ . Эта зависимость обобщает все данные по горению частиц алюминия при давлениях  $0.1 \div 20$  МПа в воздухе и иных окислительных средах, содержащих O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>.

Кривая 3. Частицы титана и агломераты размером 20÷480 мкм, горение в воздухе при давлении 0.1 МПа, обобщенная зависимость  $t_b(D) = 5.81 \cdot 10^{-7} \cdot D^{2.35}$ ,  $R^2 = 0.997$ . Построена автором [11] на основе собственных и литературных данных.

Кривая 4. Классические результаты [12], полученные для частиц кристаллического бора размером 37, 54, 98 и 124 мкм. Посредством плазменной обработки частицам была придана форма, близкая к сферической. Горение в воздухе при давлении 0.1 МПа. Точки сняты с графика оригинальной статьи и обработаны нами. Получена зависимость  $t_b(D) =$  $1.62 \cdot 10^{-4} \cdot D^{1.47}, R^2 = 0.998.$ 

Кривая 5. Современные результаты [13], полученные для частиц аморфного бора (SB Boron, чистота  $95 \div 97$  %) размером  $0.5 \div 9.5$  мкм. Горение в воздухе при давлении 0.1 МПа. Авторы [13] приводят зависимость  $t_b(D) = 3.8 \cdot 10^{-3} \cdot D^{1.15}$  (см. короткий отрезок вблизи начала координат на рис. 5).

Кривые 4 и 5 для бора приведены из-за отсутствия литературных данных по горению частиц комбинированного горючего Al/B.

Как видно на рис. 5, время сгорания частиц Al/B размером  $300 \div 800$  мкм в  $1.5 \div 2$  раза превышает время сгорания частиц алюминия аналогичных размеров. Судя по кривой 4, можно предположить, что частицы чистого бора таких же размеров имели бы еще большее время сгорания. Тогда кривая Al/B находилась бы между кривыми для Al и B. B диапазоне размеров  $\approx 400 \div 500$  мкм время горения частицы Al/В примерно как у титановых агломератов. Выше было показано, что к величине показателя степени n в зависимости  $t_h \sim D^n$ надо относиться лишь как к параметру аппроксимации, а не как к параметру, определяющему режим горения (n = 1 — кинетический, n = 2 — диффузионный). Представляется, что в действительности значение параметра *п* зависит от множества факторов, которые определяются условиями горения и к тому же могут изменяться на протяжении процесса горения. Назовем для примера два фактора. (1) Скорость движения частицы относительно газа. При горении крупной частицы в свободном падении скорость естественным образом изменяется от практически нулевой до установившейся порядка нескольких метров в секунду [11, 14]. Скорость движения относительно газа (или, что то же самое, скорость обдува) можно изменять целенаправленно путем акустического воздействия [15], турбулизации потока [13], метания частиц [14]. (2) Накопление

оксида на горящей частице и, как следствие, частичное блокирование окисления. Этот фактор обсуждается ниже. Пока из сравнения графиков на рис. 5 можно заключить, что алюминий горит быстрее бора и титана, что обусловлено парофазным характером его горения.

#### 4.2. Постоянство массы горящей частицы

У исследованных крупных агломератов Al/B диаметром  $400 \div 700$  мкм с начальным соотношением Al/B = 81/19 при горении в воздухе слабо изменяется масса остатков, она составляет  $0.95 \pm 0.02$  от их начальной массы (см. табл. 2), несмотря на значительное выгорание в смысле расходования алюминия и бора (для финальных частиц-остатков горения экспериментально определенное значение неполноты сгорания  $\eta = 0.15$ ). Этот факт требует объяснения. По аналогии с горением частиц алюминия, полагаем, что часть образованного оксида остается на частице, а часть удаляется в окружающую среду. Оценим массу частицы-остатка m<sub>fin</sub>. Пусть имеется агломерат из комбинированного горючего с единичной безразмерной массой. Масса содержащегося в нем алюминия  $m_{\rm Al}^0 = 0.81$ , масса бора  $m_{\rm B}^0=0.19.$  Предположим, что алюминий выгорел полностью. Массовая доля сгоревшего алюминия, т. е. масса сгоревшего алюминия по отношению к первоначальной массе алюминия,  $m_{\rm Al}^{burn}/m_{\rm Al}^0~=~1.$  При сгорании алюминия образовался оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве  $m_{Al_2O_3} = m_{Al}^0 (m_{Al}^{burn}/m_{Al}^0) \cdot 1.89$ . Аналогично для бора:  $m_{B_2O_3} = m_B^0 (m_B^{burn}/m_B^0) \cdot 3.22$ . Здесь 1.89 и 3.22 — стехиометрические коэффициенты для трансформации массы Al и B в массу соответствующего оксида,  $m_{\rm B}^{burn}/m_{\rm B}^0$  — массовая доля выгоревшего бора. Предположим, что  $m_{\rm B}^{burn}/m_{\rm B}^0 = 0.59$ . Предположим, что доля остающегося на частице оксида алюминия  $\varphi_{Al} =$ 0.335, а оксид бора остается на частице полностью, т. е. для него  $\varphi_{\rm B} = 1$ . Суммарная масса оксидного остатка на частице  $m_{ox}$  складывается из массы оксидов алюминия и бора:

$$m_{ox} = m_{\rm Al}^0 (m_{\rm Al}^{burn} / m_{\rm Al}^0) 1.89 \varphi_{\rm Al} + m_{\rm B}^0 (m_{\rm B}^{burn} / m_{\rm B}^0) 3.22 \varphi_{\rm B}.$$

Общая масса финальной частицы-остатка  $m_{fin}$ складывается из масс накопленных на частице оксидов и несгоревших алюминия и бора:

$$m_{fin} = m_{ox} + m_{Al}^{0} (1 - m_{Al}^{burn} / m_{Al}^{0}) + m_{B}^{0} (1 - m_{B}^{burn} / m_{B}^{0}),$$

и при указанных назначенных значениях параметров она равна  $m_{fin} = 0.95$ , что соответствует экспериментально определенному значению (см. табл. 2). Как видно, обеспечение соответствия экспериментальным данным потребовало жестких предположений относительно полноты сгорания алюминия и бора, а также доли оксида, остающегося на частице, а именно:  $m_{\rm Al}^{burn}/m_{\rm Al}^0 = 1, \, m_{\rm B}^{burn}/m_{\rm B}^0 = 0.59, \, \varphi_{\rm Al} = 0.335, \ \varphi_{\rm B} = 1.$  Известно [16–18], что для частиц алюминия диаметром 350 мкм, горящих в воздухе, доля оксида  $\varphi_{Al}$ , остающегося на частице, находится в интервале  $0.10 \div 0.15$ . Здесь же потребовалось увеличить ее значение до 0.335. Для бора аналогичные данные отсутствуют. Величины  $m_{
m Al}^{burn}/m_{
m Al}^0=1$  и  $m_{
m B}^{burn}/m_{
m B}^0=0.59$  были выбраны потому, что при этих численных значениях вычисления дают неполноту сгорания  $\eta = 0.15$ , совпадающую с определенной в результате химического анализа.

Приведенные результаты и рассуждения позволяют сделать следующие предположения о механизме горения исследованных агломератов из комбинированного горючего с соотношением Al/B = 0.81/0.19 при свободном падении частиц в воздухе.

1. На начальной стадии происходит гетерогенное горение (окисление) материала, которое не сопровождается ярким свечением, но приводит к значимому уменьшению восстановительного числа, соответствующего неполноте сгорания  $\eta = 0.27$  (определено для несферических частиц).

2. Затем наступает стадия горения с ярким свечением, по окончании которой частица достигает неполноты сгорания  $\eta = 0.15$ (определено для сферических остатков сгоревших частиц). При этом, по-видимому, алюминий выгорает опережающим темпом и сгорает полностью, тогда как доля сгоревшего бора составляет около 0.59.

3. Присутствие бора, точнее оксида бора, частично подавляет характерное для алюминия парофазное горение. Внешне это проявляется в том, что горящий агломерат Al/B имеет менее выраженный ореол по сравнению с алюминием и движется плавно, не испытывая траекторных возмущений, характерных для горящих частиц алюминия [19]. При парофазном горении частицы алюминия пары алюминия реагируют на некотором расстоянии от поверхности частицы. Образующийся в зоне реакции высокодисперсный оксид алюминия в основном рассеивается в окружающую среду, так что доля накопленного на частице алюминия оксида к концу горения составляет  $0.10 \div 0.15$  [16–18, 20] от всей массы образованного оксида. (Приведенные значения соответствуют частицам диаметром  $100 \div 350$  мкм.) В случае горения агломерата Al/B доля накопленного на агломерате оксида алюминия вдвое выше и составляет  $\approx 0.335$ , хотя исходное комбинированное горючее на 81 % состоит из алюминия. Именно это обстоятельство приводит к тому, что масса остатка горения агломерата Al/B близка к его начальной массе.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием подхода модельных монодисперсных агломератов впервые исследовано горение при свободном падении в воздухе агломератов Al/B (0.81/0.19) диаметром  $320 \div 780$  мкм. Для агломератов исследованного диапазона размеров определена зависимость времени горения от размера  $t_h(D) = 1.93 \cdot 10^{-5}$ .  $D^{1.77}$  ( $R^2 = 0.83$ ), где  $t_b$  дано в секундах, *D* — в микрометрах. Время горения агломератов Al/B больше, чем у частиц алюминия сопоставимого размера. Агломераты Al/B сгорали за  $0.5 \div 2.5$  с на дистанции до 5 м, формируя остаток горения — финальную частицу приблизительно сферической формы. Морфологический анализ под оптическим и электронным микроскопами показал, что более точно форму частицы-остатка можно охарактеризовать как желудеобразную. Она представляет собой сферу со сферическим включением (ядро в оболочке) без центральной симметрии, так что центры сфер не совпадают. Химический анализ остатков цериметрическим методом показал, что неполнота сгорания комбинированного горючего Al/B составляет 0.15. Методом энергодисперсионной спектрометрии SEM/EDS обнаружено, что бор содержится в ядре и отсутствует в оболочке, что свидетельствует о пространственном разделении компонентов горючего при формировании и горении агломерата. Массовый и гранулометрический анализы частиц-остатков горения выявили слабое изменение массы и диаметра частицы в процессе выгорания, что обусловлено более высокой (по сравнению с алюминием) массовой долей оксида, накопленного на частице в процессе ее горения.

Таким образом, существенными особенностями механизма горения частиц агломератов Al/В являются: (1) длительное горение, (2) специфическая структура типа ядро — оболочка, (3) слабое изменение массы и диаметра частицы в процессе горения.

Авторы выражают благодарность О. Н. Житницкой (обработка видеограмм и гранулометрический анализ остатков), Т. Д. Федотовой и Л. Н. Нестеренко (химический анализ), Я. Л. Лукьянову (SEM и EDS), а также В. В. Карасеву за полезные обсуждения.

## ЛИТЕРАТУРА

- Глотов О. Г., Суродин Г. С. Горение свободно падающих в воздухе агломератов из алюминия и бора.
   Экспериментальный подход // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 3. — С. .
- Glotov O. G., Surodin G. S., Zhitnitskaya O. N. Combustion of aluminum and boron model agglomerates in free fall in air // Energetic Materials. Sythesis. Characterization and Processing: 47th Int. Annu. Conf. of ICT. — Karlsruhe, Germany. — 2016. — P. 110-(1–12).
- 3. Глотов О. Г., Зарко В. Е., Карасев В. В., Федотова Т. Д., Рычков А. Д. Макрокинетика горения монодисперсных агломератов в факеле модельного твердого топлива // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 5. — С. 74–85.
- Глотов О. Г., Жуков В. А. Эволюция 100микронных алюминиевых агломератов и изначально сплошных алюминиевых частиц в пламени модельного твердого топлива. І. Экспериментальный подход // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 52–60.
- Глотов О. Г. Горение сферических титановых агломератов в воздухе. І. Экспериментальный подход // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 3. — С. 50–57.
- Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. — М.: Химия, 1979.
- Афифи А., Эйзен С. Статистический анализ. Подход с использованием ЭВМ. — М.: Мир, 1982.
- 8. Fedotova T. D., Glotov O. G., Zarko V. E. Application of cerimetric methods for determining the metallic aluminum content in ultrafine aluminum powders // Propell., Explos., Pyrotech. — 2007. — V. 32, N 2. — P. 160–164.
- 9. Glotov O. G., Simonenko V. N., Zarko V. E., Tukhtaev R. K., Grigor'yeva T. F.,

Fedotova T. D. Combustion characteristics of propellants containing aluminum-boron mechanical alloy // Energetic Materials. Structure and Properties: 35th Int. Annu. Conf. of ICT. — Karlsruhe, Germany. — 2004. — P. 107-(1–16).

- Бекстед М. В. Анализ данных по времени горения частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 55–69.
- Глотов О. Г. Горение сферических титановых агломератов в воздухе. П. Результаты // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 3. — С. 58–71.
- Maček A. Combustion of boron particles: experiment and theory // Fourteenth Symp. (Int.) on Combustion. — 1973. — P. 1401–1411.
- Wang S., Schoenitz M., Dreizin E. L. Combustion of boron and boron-containing reactive composites in laminar and turbulent air flows // Combust. Sci. Technol. — 2017. — V. 189, N 4. — P. 683–697. doi:10.1080/00102202.2016.1246441.
- 14. Глотов О. Г., Суродин Г. С., Бакланов А. М. Горение сферических титановых агломератов в воздухе. III. Движение агломератов и влияние скорости обдува на наноразмерные продукты горения и время сгорания // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 49–62.
- 15. Корнилов В. Н., Кондратьев Е. Н. Влияние срыва пламени на горение малых частиц в акустически пульсирующем потоке // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 2. С. 10–16.
- Zenin A., Kusnezov G., Kolesnikov V. Physics of aluminum particle combustion at zerogravity // AIAA Paper 99-0696. — 1999. — P. 1– 6
- Zenin A., Kusnezov G., Kolesnikov V. Physics of aluminum particle combustion at convection // AIAA Paper 2000-0849. — 2000. — P. 1–12.
- Zenin A., Kusnezov G., Kolesnikov V. Physics of aluminum particle combustion at ultrasonic levitation // AIAA Paper 2001-0472. — 2001. — P. 1–9.
- Dreizin E. L. On the Mechanism of asymmetric aluminum particle combustion // Combust. Flame. — 1999. — V. 117. — P. 841–850.
- Глотов О. Г., Жуков В. А. Эволюция 100микронных алюминиевых агломератов и изначально сплошных алюминиевых частиц в пламени модельного твердого топлива. II. Результаты // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 61–71.

Поступила в редакцию 12.03.2018. После доработки 20.04.2018. Принята к публикации 11.07.2018.