

УДК 536.46

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

В. А. Архипов, А. С. Жуков, В. Т. Кузнецов, Н. Н. Золоторёв,
Н. А. Осипова, К. Г. Перфильева

Томский государственный университет, 634050 Томск, leva@niipmm.tsu.ru

Представлены результаты экспериментального исследования процессов зажигания и горения конденсированных систем, содержащих энергетические наполнители — порошки алюминия, бора, боридов алюминия и титана. Рассмотрены составы на основе углеводородного и активного горючего-связующего с комбинированным окислителем — перхлоратом и/или нитратом аммония. Проведена термодинамическая оценка баллистических характеристик исследуемых композиций. Показано, что единичный импульс увеличивается на 3.5 % при замене алюминия на бор в рассмотренных составах. Экспериментально обнаружено снижение времени задержки зажигания борсодержащих составов в условиях кондуктивного и лучистого теплообмена, а также увеличение стационарной скорости горения составов, содержащих бор и бориды алюминия. Определена эффективность влияния энергетических наполнителей на характеристики конденсированных систем в зависимости от состава комбинированного окислителя.

Ключевые слова: конденсированная система, комбинированный окислитель, перхлорат аммония, нитрат аммония, энергетические наполнители, алюминий, бор, бориды алюминия, борид титана, время задержки зажигания, скорость горения.

DOI 10.15372/FGV20180608

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением решения задачи повышения эффективности металлических компонентов в составе высокоэнергетических топливных композиций представляется полная или частичная замена алюминия энергоемкими боридами металлов. В этом случае высокие энергетические характеристики таких металлизированных топливных композиций достигаются за счет повышенной теплоты сгорания компонентов и за счет увеличения степени химического превращения металлов в оксиды [1, 2].

Известно [2, 3], что теплота сгорания бора почти вдвое превышает теплоту сгорания алюминия, а температура начала окисления бора значительно ниже, чем у алюминия. Однако из-за специфических свойств оксида бора B_2O_3 (высокие температура кипения и вязкость жид-

кого оксида) степень окисления элементарного бора при введении его в топливо невелика. Даже в кислородсодержащей среде эффективность сгорания бора составляет лишь 26.5 % [3]. Одним из решений повышения теплоты сгорания бора в топливных композициях является его использование в виде боридов алюминия. Бориды алюминия отличаются малой энергией связи между атомами Al и B (-67 кДж/моль). Поэтому их можно рассматривать как сплавы, а в предпламенной зоне они будут распадаться на Al и B и отдельно вступать в химические реакции с кислородом. Алюминий, образующий высокотемпературные продукты сгорания, будет способствовать эффективному сгоранию бора [1, 3]. Большинство работ по бору [2–4] посвящено экспериментальному и теоретическому исследованию процессов зажигания и горения одиночных частиц и конгломератов. Горение частиц бора и боридов в составе смесевых композиций изучено значительно меньше (см., например, [5–7]). Так, в работе [5] измеряли скорость горения смесевых пастообразных композиций, содержащих нанодисперсные порошки алюминия и бора. Показано, что наи-

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 9.9036.2017/БЧ.

© Архипов В. А., Жуков А. С., Кузнецов В. Т.,
Золоторёв Н. Н., Осипова Н. А., Перфильева К. Г.,
2018.

большой эффект достигается при введении борида алюминия. В этом случае скорость горения композиции увеличивается в 4.2 раза. Термодинамическая оценка влияния замены алюминия бором показала [8, 9], что такая замена реально может привести к повышению баллистической эффективности составов, поскольку при горении бора нет потерь единичного импульса из-за двухфазности продуктов горения. Отмечено, что при достаточно высокой энтальпии образования композиции эффективность действия металлической добавки в повышении энергетики системы понижается [9].

Целью настоящей работы является определение степени влияния энергетических наполнителей — порошков алюминия, бора, боридов алюминия и титана на баллистические характеристики конденсированных систем с комбинированным окислителем (перхлоратом и/или нитратом аммония).

ИССЛЕДУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования зажигания и горения конденсированных систем на основе углеводородного и активного горючего-связующего с неорганическими окислителями и энергетическими наполнителями (Al, B, AlB₂, AlB₁₂). Для сравнения в работе приведены результаты исследования конденсированных систем с термостойкой добавкой — боридом титана (TiB₂). Характеристики наполнителей (среднемассовый диаметр частиц D_{43} , температура плавления T_{melt} , температура начала окисления T_{ox} , теплота сгорания Q) приведены в табл. 1.

При изготовлении модельных конденсированных систем использовали порошки алюминия марки АСД-4 с удельной поверхностью 0.37 м²/г, аморфного бора марки Б-99А с удельной поверхностью 12 м²/г и титана марки ПТМ-1. Порошки боридов получали методом высокотемпературного синтеза в НИИ ПММ ТГУ. Размеры частиц порошков (D_{43}) определяли на приборе статического лазерного рассеяния ANALYSETTE 22 Microtec Plus фирмы «EPITSCHE», Германия. Значения температуры начала окисления T_{ox} получены по результатам дифференциального термического анализа исследуемых материалов на приборе STA 409 PC Lux (компания «NETZSCH Geratebau», Германия) с темпом нагрева 10 К/мин в среде воздуха.

Таблица 1
Характеристики энергетических наполнителей

Порошок	D_{43} , мкм	T_{melt} , °C [10]	T_{ox} , °C	Q , кДж/г
Al	9.8	660	790	30.2 [3] 31.1 [11]
B	2.8	2075	410	15.6 [3] 58.9 [11]
Ti	60	1668	550	15.7 [12]
AlB ₂	12.6	980	880	37.8 [3] 39.5 [12] 43.8 [11]
AlB ₁₂	4.4	2200	750	26.0 [3] 50.9 [12] 51.5 [11]
TiB ₂	65.0	2950	540	23.8 [12]

В качестве углеводородного горючего-связующего использовали СКДМ-80 — раствор дивинилового каучука в трансформаторном масле в соотношении 20/80, в качестве активного горючего-связующего — МПВТ-АСП [13], раствор метилполивинилтетразольного сополимера в эвтектической смеси нитроэфиров с нитраминами. Окислителями служили бидисперсный перхлорат аммония (ПХА), состоящий из 60 % крупнодисперсной фракции с диаметром частиц 165 ÷ 315 мкм и 40 % мелкодисперсной фракции с диаметром частиц менее 50 мкм, а также нитрат аммония (НА) с диаметром частиц 50 ÷ 100 мкм. Характеристики компонентов конденсированных систем приведены в табл. 2.

Таблица 2
Характеристики компонентов конденсированных систем

Вещество	Химическая формула	$-\Delta H_{298}$, кДж/кг
СКДМ-80	—	1088 [13]
МПВТ-АСП	—	1048 [13]
Перхлорат аммония	NH ₄ ClO ₄	2520 [15]
Нитрат аммония	NH ₄ NO ₃	4565 [15]
Диборид алюминия	AlB ₂	158 [16]
Додекаборид алюминия	AlB ₁₂	74 [16]
Диборид титана	TiB ₂	4022 [17]

Таблица 3
Массовый состав
модельных конденсированных систем

Состав	Содержание компонентов, %					
	ПХА	НА	УС	АС	наполнитель	
A1	69.0	—	16.0	—	15.0	Al
A2	74.0	—	11.0	—	15.0	B
A3	71.4	—	13.6	—	15.0	AlB ₂
A4	73.2	—	11.8	—	15.0	AlB ₁₂
A5	70.2	—	14.8	—	15.0	TiB ₂
B1	21.3	49.8	13.9	—	15.0	Al
B2	22.5	52.5	10.9	—	15.0	B
B3	21.9	51.3	11.8	—	15.0	AlB ₂
B4	22.5	52.3	10.0	—	15.0	AlB ₁₂
B5	21.6	50.4	13.0	—	15.0	TiB ₂
C1	15.0	35.0	—	20.0	30.0	Al
C2	18.0	42.0	—	25.0	15.0	B
C3	15.6	36.4	—	23.0	25.0	AlB ₂
C4	17.4	40.6	—	25.0	17.0	AlB ₁₂
C5	15.9	37.1	—	23.0	24.0	TiB ₂

Исследовали три серии составов модельных конденсированных систем. В составах серии А в качестве окислителя использовали ПХА, в сериях В и С — комбинированный окислитель (ПХА/НА). Составы серий А и В приготовлены на основе углеводородного горючего-связующего (УС), состав С — на основе активного горючего-связующего (АС). Компонентные составы исследованных конденсированных систем приведены в табл. 3. Коэффициент избытка окислителя составлял $\alpha = 0.5$ для составов с углеводородным горючим-связующим и $\alpha = 0.65$ для составов с активным горючим-связующим.

Образцы рассмотренных конденсированных систем изготавливали методом проходного прессования в форме цилиндров диаметром 10 мм.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Термодинамические расчеты единичного импульса, температуры в камере сгорания T_{ch}

и на срезе сопла T_a , а также состава продуктов сгорания проведены с использованием программы TERRA [14]. В расчетах полагалось, что давление в камере сгорания $p_{ch} = 4.0$ МПа, а на срезе сопла — $p_a = 0.1$ МПа. Энтальпии образования $-\Delta H_{298}$ используемых компонентов приведены в табл. 2.

Результаты термодинамической оценки энергетических возможностей исследуемых компонентов представлены в табл. 4. Эффективность энергетического наполнителя в каждой серии составов определялась коэффициентом

$$K_J = J_i/J_{Al},$$

где J_i , J_{Al} — единичные импульсы для составов соответственно с i -м наполнителем ($i = B, AlB_2, AlB_{12}, TiB_2$) и с алюминием.

Из анализа результатов термодинамического расчета следует, что наиболее высоким значением единичного импульса характеризуется состав на основе активного горючего-связующего и алюминия (состав С1). В составах серий А и С, для которых реализуются достаточно высокие температуры в камере сгорания ($2500 \div 3250$ К), замена алюминия бором и боридами алюминия оказалась малоэффективной, так как в этой области температур интенсивно протекают процессы диссоциации и фазовых превращений продуктов горения бора [18–20], при этом возможна потеря значительной части (до 25 %) расчетной теплотворной способности бора [2]. В составах серии В в диапазоне температуры $1600 \div 2500$ К наиболее полно реализуются возможности энергетических наполнителей, т. е. чем больше их теплотворная способность, тем выше единичный импульс (см. табл. 1, 2). Наиболее эффективен состав В2, содержащий углеводородное горючее-связующее ПХА/НА и бор. При одинаковом единичном импульсе, равном 266 с, температура в камере сгорания для состава В2 ($T_{ch} = 2430$ К) значительно ниже, чем для составов А3 ($T_{ch} = 2840$ К) и С2 ($T_{ch} = 2960$ К).

Рассмотрим динамику изменения концентрации основных компонентов в камере сгорания и в выходном сечении сопла на примере составов А3, В2, С2 с одинаковым единичным импульсом 266 с. Можно отметить, что при переходе от камеры сгорания к выходному сечению сопла, т. е. с понижением температуры, конденсация продуктов горения низкотемпературного состава В2 протекает в два раза интенсивнее

Таблица 4
Термодинамические характеристики конденсированных систем

Состав	J , с	T_{ch} , К	T_a , К	K_J	К-фаза, моль/кг			Газ, моль/кг	
					Al_2O_3	B_2O_3	Ti_nO_n	HBO_2	B_2O_2
A1	268.3	3045	1728	1	2.778	—	—	—	—
A2	259.0	2582	1963	0.97	—	3.232	—	0.619	1.695
A3	265.8	2845	1907	0.99	1.530	1.504	—	1.807	—
A4	261.0	2624	1966	0.98	0.302	2.914	—	1.037	—
A5	243.0	2421	1532	0.91	—	1.918	Ti_4O_7 0.539	0.471	—
B1	257.0	2655	1446	1	2.777	—	—	—	—
B2	266	2431	1890	1.03	—	5.640	—	1.222	0.130
B3	260	2532	1660	1.01	1.533	2.245	—	1.605	—
B4	265	2427	1835	1.03	0.480	4.453	—	2.137	—
B5	234.5	2060	1289	0.91	—	2.151	TiO_2 2.196	0.064	—
C1	274	3941	2966	1	5.512	—	—	—	—
C2	266	2962	2022	0.97	—	4.696	—	6.792	—
C3	265.8	3249	2224	0.93	2.492	газ 2.104	—	2.174	1.327
C4	266	3025	2045	0.97	0.541	1.148	—	5.898	—
C5	241	2946	1895	0.88	—	0.380	Ti_4O_7 0.863	5.453	—

по сравнению с высокотемпературными составами А3 и С2. Концентрации основных газообразных компонентов (HBO_2 , B_2O_3 , B_2O_2) при переходе от камеры сгорания к выходному сечению сопла снижаются, причем для состава В2 изменение концентраций почти в три раза больше, чем для составов А3 и С2.

Таким образом, анализ результатов расчета термодинамических характеристик свидетельствует об эффективности замены порошка алюминия (АСД-4) аморфным бором и боридом алюминия. Особенно высокий показатель эффективности K_J получен для состава на основе углеводородного горючего-связующего и смешанного окислителя (ПХА/НА), т. е. для низкотемпературного состава с комбинированным окислителем.

КОНДУКТИВНОЕ ЗАЖИГАНИЕ

Исследование кондуктивного зажигания модельных конденсированных систем размещением их на нагретом металлическом блоке проводилось в воздухе при атмосферном давлении. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Электрический нагреватель подключался к сети переменного тока через стабилизатор напряжения 1, автотрансформатор 2 и измеритель мощности 3. За счет хорошей изоляции и постоянства тока в обмотке нагревателя температура поверхности нагретого блока оставалась практически постоянной в процессе зажигания. Ее измеряли с помощью термопары 5, спай которой запрессовывался на расстоянии 1 мм от внешней (рабочей) поверхности блока непосредственно в зоне контакта с поверхностью зажигаемого образ-

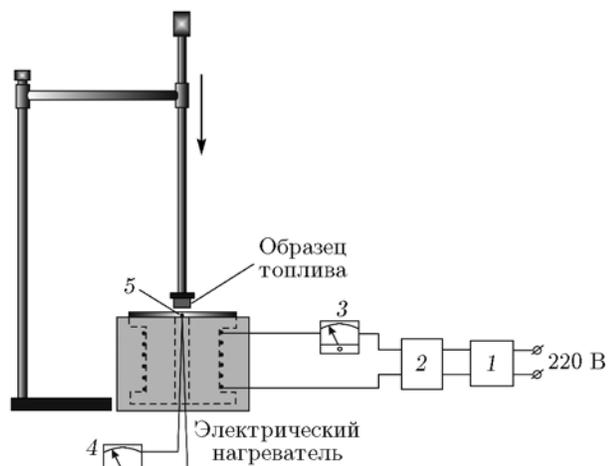


Рис. 1. Блок-схема установки кондуктивного нагрева:

1 — стабилизатор напряжения, 2 — автотрансформатор, 3 — измеритель мощности, 4 — потенциометр, 5 — термопара

ца. Электродвижущая сила термопары измерялась потенциометром 4 типа ПП-63. Термопара градуировалась по ртутному термометру в диапазоне температуры $273 \div 873$ К с погрешностью не более ± 1 К. Исследуемый образец крепился к штоку, который свободно перемещался в вертикальном направлении по направляющей штанге. Для исключения теплового влияния штока материал штока выбирали таким образом, чтобы его теплофизические характеристики были близки к соответствующим характеристикам исследуемых конденсированных систем (асбоцементная композиция). При этом моделировались условия теплообмена

с «бесконечным» цилиндрическим телом. Сила прижатия образца к нагретому блоку обеспечивала их надежный тепловой контакт. Момент зажигания фиксировался по появлению пламени. Задержкой зажигания t_{ign} считался промежуток времени от момента соприкосновения образца с блоком до появления видимого пламени. Время задержки измеряли с помощью секундомера с погрешностью ± 0.2 с. Для получения каждой экспериментальной точки проводили 3–5 дублирующих опытов, разброс данных не превышал 8 %. Температуру поверхности блока задавали таким образом, чтобы время задержки зажигания находилось в диапазоне $1 \div 60$ с. За пределами данного диапазона разброс опытных данных по t_{ign} , как правило, превышал указанное значение.

Результаты зажигания составов серии А (см. табл. 2) на металлическом блоке приведены в табл. 5. Температура блока варьировалась в диапазоне $640 \div 690$ К, начальная температура образцов — комнатная (295 К).

В зависимости от типа энергетического наполнителя исследуемые составы серии А по увеличению задержки зажигания t_{ign} (снижению воспламеняемости) располагаются в ряд



Повышенная воспламеняемость состава, содержащего порошок бориды титана, по-видимому, связана с наличием достаточно крупных частиц бориды титана, которые способствуют увеличению теплообмена между образцом и металлическим блоком.

Таблица 5

Характеристики зажигания модельных конденсированных систем серии А, размещенных на нагретом металлическом блоке

Температура блока, К	Время задержки зажигания состава, с				
	A1	A2	A3	A4	A5
644	25.0 ± 1.0	24.6 ± 0.8	30.7 ± 3.5	26.4 ± 2.5	22.4 ± 4.0
650	20.2 ± 1.0	19.3 ± 1.8	24.0 ± 0.4	20.0 ± 1.0	16.7 ± 0.4
661	14.3 ± 1.0	12.25 ± 1.5	15.2 ± 0.6	12.3 ± 2.0	9.4 ± 3.0
680	7.4 ± 0.3	6.3 ± 1.4	8.3 ± 2.4	5.8 ± 1.6	5.0 ± 1.0
692	5.0 ± 0.2	4.3 ± 0.2	4.9 ± 0.2	3.4 ± 0.2	3.0 ± 0.2
E , кДж/моль	130	163	142	146	172
Q , Дж/(г·с)	$25.3 \cdot 10^{11}$	$15.5 \cdot 10^{14}$	$27.2 \cdot 10^{12}$	$5.4 \cdot 10^{13}$	$8.4 \cdot 10^{15}$

По результатам испытаний образцов серии А на нагретом блоке по методике [21, 22] в рамках тепловой твердофазной модели зажигания определена энергия активации E процесса зажигания и произведение теплового эффекта реакции Q на предэкспонент k . Можно отметить рост энергии активации зажигания конденсированных систем с увеличением содержания бора в смеси. Эти данные не противоречат результатам исследования кинетики окисления порошка аморфного бора в работах [4, 23], в которых $E = 193 \div 201$ кДж/моль. Испытания на нагретом блоке составов серий В и С, содержащих смешанный окислитель ПХА/НА, не дали надежных результатов по времени задержки зажигания в связи с появлением расплавленного слоя на поверхности контакта образца с металлическим блоком.

ЛУЧИСТОЕ ЗАЖИГАНИЕ

Исследование зажигания модельных конденсированных систем серий А, В, С тепловым потоком излучения ксеноновой лампы проводили в воздухе при атмосферном давлении. Для измерения времени задержки зажигания использовалась оптическая печь «Уран-1» [24], блок-схема которой приведена на рис. 2. Излучение ксеноновой лампы фокусируется эллиптическим зеркалом в пятно диаметром 12 мм. Установка обеспечивает стабильность плотности теплового потока не ниже 95 % в диапазоне $q = 5 \div 400$ Вт/см². Плотность теплового потока измеряли медным калориметром с погрешностью, не превышающей 10 %. Время задерж-

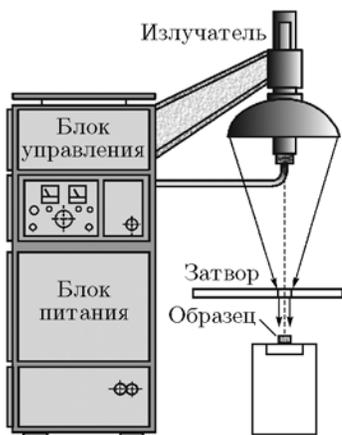


Рис. 2. Блок-схема установки лучистого нагрева «Уран-1»

ки зажигания определяли по появлению пламени, регистрируемого с помощью фотодиодов на светолучевом осциллографе Н-117/1, погрешность измерения не превышала 7 %.

Время задержки зажигания исследуемых конденсированных систем, содержащих порошки энергетических наполнителей, определяли в диапазоне $q = 15 \div 100$ Вт/см².

Характерные зависимости для модельных конденсированных систем серии А приведены на рис. 3. С ростом плотности теплового потока время задержки зажигания монотонно снижается. Данная зависимость аппроксимировалась соотношением

$$t_{ign} = Aq^{-n},$$

где размерность t_{ign} — секунды, q — Вт/см². Значения параметров A , n приведены в табл. 6.

Для сравнения воспламеняемости исследуемых композиций в табл. 6 включены значения энергии, необходимой для зажигания образца, при произвольно выбранном значении $q = 54$ Вт/см²:

$$N = qt_{ign}.$$

Эффективность влияния энергетических наполнителей на зажигание рассчитывали по соотношению

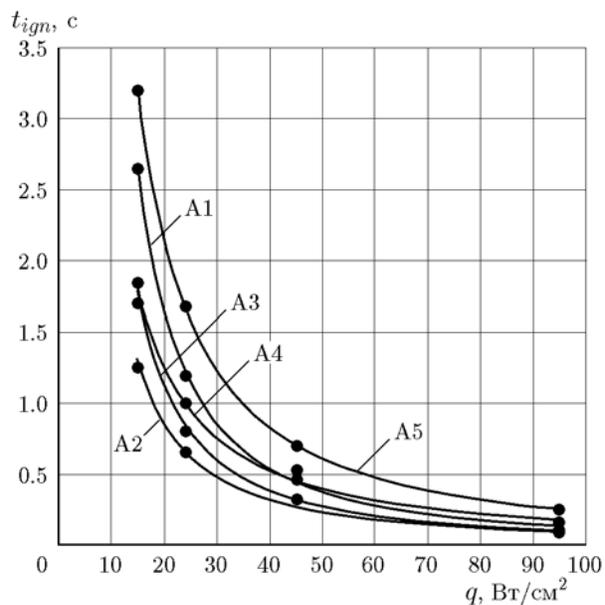


Рис. 3. Зависимость времени задержки зажигания модельных конденсированных систем серии А от плотности теплового потока при лучистом нагреве

Таблица 6
Характеристики зажигания и горения конденсированных систем

Состав	A	n	N , Дж/см ²	K_N	u , мм/с	K_u
A1	204.5	1.61	17.8	1.00	1.06 ± 0.01	1.00
A2	61.85	1.43	11.3	1.57	1.71 ± 0.02	1.61
A3	117.9	1.55	13.5	1.32	1.15 ± 0.01	1.08
A4	53.74	1.25	18.4	0.97	1.08 ± 0.02	1.02
A5	130.9	1.37	29.7	0.60	1.21 ± 0.04	1.14
B1	270.5	1.56	27.0	1.00	0.20 ± 0.02	1.00
B2	93.37	1.47	13.0	2.08	1.00 ± 0.02	5.00
B3	140.4	1.46	20.5	1.32	0.60 ± 0.02	3.00
B4	128.6	1.43	21.1	1.28	0.33 ± 0.02	1.65
B5	169.2	1.40	33.5	0.81	0.18 ± 0.02	0.9
C1	481.4	1.62	40.5	1.00	1.47 ± 0.07	1.00
C2	57.67	1.21	24.3	1.67	1.93 ± 0.07	1.31
C3	53.31	1.20	23.8	1.70	2.40 ± 0.20	1.63
C4	59.17	1.21	24.8	1.63	1.42 ± 0.08	0.96
C5	146.3	1.34	31.3	1.29	0.31 ± 0.03	0.21

$$K_N = N_{Al}/N_i.$$

Полагалось, что эффективность наполнителя возрастает по мере снижения времени задержки зажигания состава. Из приведенных в табл. 6 данных следует, что замена порошка алюминия аморфным бором и боридами алюминия наиболее эффективна для составов с углеводородным горючим-связующим и смешанным окислителем (серии В).

Наблюдение за процессом зажигания показало, что после окончания излучения образцы серии А сгорали полностью, образцы серии В, как правило, гасли, за исключением образцов с аморфным бором, образцы серии С сгорали полностью, кроме тех, что содержали диборид титана (TiB₂), т. е. после прекращения действия лучистого потока погасали медленно горящие составы. Следует отметить, что при $q < 30$ Вт/см² возможно неустойчивое затяжное зажигание образцов серии В. Это вызвано наличием расплавленного слоя на поверхности образца и интенсивным газовыделением, которое ослабляет внешний тепловой поток излучения и затрудняет создание критических условий зажигания.

В отличие от зажигания на нагретом бло-

ке, при нагреве лучистым потоком повышенной воспламеняемостью обладают образцы, содержащие аморфный бор и борид алюминия (AlB₂). При $q \approx 50$ Вт/см² ряды по увеличению времени задержки зажигания t_{ign} (снижению воспламеняемости) исследуемых композиций выглядят следующим образом:

$V < AlB_2 < AlB_{12} < Al < TiB_2$ (серия А);

$V < AlB_2 < AlB_{12} < Al < TiB_2$ (серия В);

$AlB_2 < V < AlB_{12} < TiB_2 < Al$ (серия С).

СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ

Представляет интерес сопоставить ряды по воспламеняемости модельных композиций, содержащих энергоемкие наполнители, с рядами по стационарной скорости горения этих составов. Измерение скорости горения модельных образцов проводили в воздухе при давлении 0.1 МПа. Начальная температура образцов — комнатная (295 К). Образцы диаметром 10 мм и высотой 30 мм бронировали раствором линолеума в ацетоне по боковой поверхности. Зажигали образцы с верхнего торца нагретой

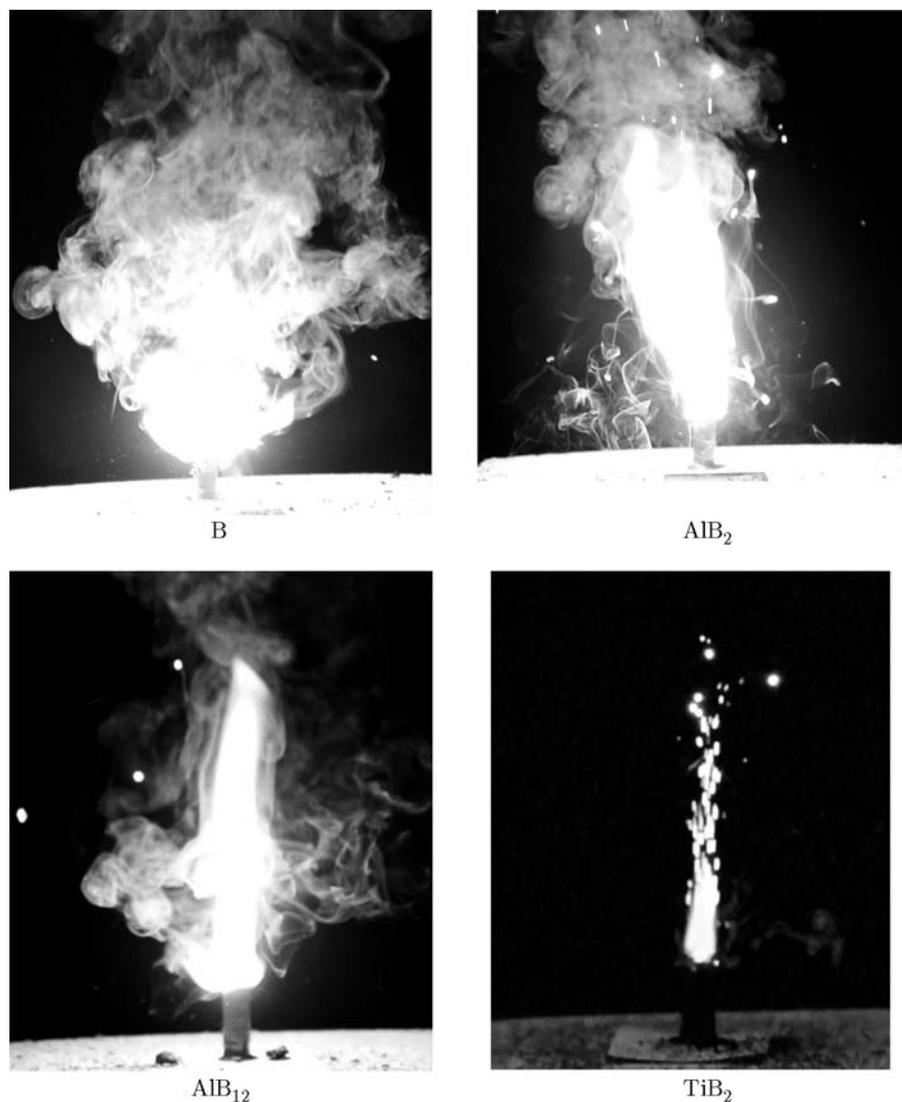


Рис. 4. Типичные фотокадры процесса горения модельных конденсированных систем серии С

нихромовой спиралью. Время горения фиксировали секундомером. Процесс горения наблюдали визуально и регистрировали на цифровую фотокамеру Nikon D600. С каждым составом проведено три параллельных опыта.

Горение модельных составов на основе ПХА — образцы серии А — происходило достаточно равномерно с интенсивным свечением пламени. Максимальная скорость наблюдалась для состава А2, содержащего аморфный бор. При горении составов с аморфным бором отсутствуют характерные треки частиц на фотокадрах, поскольку частицы бора достаточно мелкие и сгорают в непосредственной близости от поверхности горения образца. По увеличению скорости горения составы серии А распо-

лагаются в ряд



Таким образом, составы на основе углеводородного горючего-связующего и ПХА, содержащие бор и бориды, горят с более высокой скоростью, чем составы с порошком алюминия марки АСД-4.

Горение образцов серии В, содержащих углеводородное горючее-связующее и смешанный окислитель, протекает неустойчиво. Наблюдалось периодическое затухание горения составов с порошком алюминия и боридом титана. Максимальную скорость горения имеет состав В2, включающий в себя аморфный бор. Ряд по

увеличению скорости горения составов серии В имеет вид



В данном случае бор и борид алюминия повышают скорость горения по сравнению с алюминием.

Образцы серии С на основе активного горючего-связующего и смешанного окислителя горят достаточно интенсивно (рис. 4), особенно состав С3, содержащий борид алюминия AlB_2 . Ряд по увеличению скорости горения составов серии С имеет вид



Изменение порядка в этом ряду по сравнению с серией В связано, вероятно, с более высоким коэффициентом избытка окислителя в составах серии С ($\alpha = 0.65$).

Эффективность влияния энергетических наполнителей на скорость горения u оценивалась коэффициентом

$$K_u = u_i/u_{\text{Al}}.$$

Его значения приведены в табл. 6.

Сопоставление рядов по воспламеняемости и скорости горения исследуемых композиций свидетельствует о достаточно хорошей корреляции полученных результатов для серий исследуемых составов. Исключение составляет композиция А5 с диборидом титана, что связано, скорее всего, с наличием достаточно крупных частиц TiB_2 на относительно сухой поверхности горения. В условиях лучистого нагрева крупные частицы на поверхности образца должны снижать воспламеняемость составов за счет повышенного теплообмена между нагретой поверхностью образца и холодной окружающей средой [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных исследований позволяют определить условия эффективно применения бора и боридов алюминия в качестве энергетических наполнителей смесевых конденсированных систем. Анализ результатов расчета термодинамических характеристик модельных конденсированных систем, содержащих энергетические наполнители Al, В,

AlB_2 , AlB_{12} , свидетельствует о возможной реализации высокой теплоты сгорания бора в низкотемпературных смесевых составах. Экспериментальные результаты по зажиганию и горению конденсированных систем с энергетическими наполнителями позволили определить эффективность влияния на эти характеристики рассмотренных энергетических наполнителей. Отмечена высокая эффективность использования бора и боридов алюминия в составе низкотемпературной композиции на основе углеводородного горючего-связующего и смешанного окислителя ПХА/НА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В. Н., Яновский Л. С. Интегральные прямоточные воздушно-реактивные двигатели на твердых топливах. Основы теории и расчета. — М.: Академкнига, 2006.
2. King M. K. Ignition and combustion of boron particles and clouds // J. Spacecraft and Rockets. — 1982. — V. 19, N 4. — P. 294–306.
3. Сюй С., Чень Ю., Чень С., Ву Д., Лю Д.-Б. Теплота сгорания порошка Al/B и эффективность его применения в металлизированных взрывчатых веществах при подводном взрыве // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 97–104.
4. Ао В., Чжоу Цз.-Х., Ян В.-Цз., Лю Цз.-Ч., Ван Ю., Цень К.-Ф. Воспламенение, горение и окисление смесей порошков аморфного и кристаллического бора // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 47–53.
5. Федоров С. Г., Гусейнов Ш. Л., Стороженко П. А. Нанодисперсные порошки бора и боридов алюминия, как потенциальные компоненты высокоэнергетических композиционных материалов // Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: сб. тр. — Новосибирск: Наука, 2011.
6. Ягодников Д. А., Воронецкий А. В., Сарбьев В. И. Воспламенение и горение пиротехнических составов на основе микро- и наночастиц диборида алюминия в воздушном потоке в двухзонной камере сгорания // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 51–58.
7. Ромоданова Л. Д., Похил П. Ф. О влияние добавок металлов и их боридов на скорость горения смесевых систем // Физика горения и взрыва. — 1973. — Т. 9, № 2. — С. 230–235.
8. Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Долганова Г. П., Сыласнова С. К. Энергетические возможности СТРТ с перхлоратами гидразина и гидроксилamina в качестве окислителей // Химическая физика процессов горения и взрыва: XII симпозиум. — Черногоровка, 2000. — Ч. 1. — С. 102–104.

9. Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Долганова Г. П., Стесик Л. Н. Зависимость удельного импульса оптимизированных составов смесового твердого ракетного топлива (связующее + металлы + окислитель) от природы металла и окислителя // Хим. физика. — 1998. — Т. 17, № 7. — С. 114–120.
10. **Химический** энциклопедический словарь / гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М.: Сов. энцикл., 1983.
11. **Speight J. G. et al.** Lange's Handbook of Chemistry. — New York: McGraw-Hill, 2005.
12. **Vorozhtsov A. V., Zhukov A. S., Ziatdinov M. Kh., et al.** Novel micro- and nanofuels: Production, characterization, and applications for high-energy materials // Chem. Rocket Propulsion. — Springer Intern. Publ., 2017. — P. 235–251.
13. **Комаров В. Ф., Попок Н. И., Сакович Г. В.** Принципы построения и реализации работы взрыва композиционных взрывчатых материалов // Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: сб. тр. — Новосибирск: Наука, 2011.
14. **Трусов Б. Г.** Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // III Междунар. симпоз. «Горение и плазмохимия», 24–26 августа 2005, Алма-Ата, Казахстан, 2005. — С. 52–57.
15. **Сарнер С.** Химия ракетных топлив. — М.: Мир, 1969.
16. **Mirkovic D., Grobner J., et al.** Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Al–B system // J. Alloys Compd. — 2004. — V. 384, N 1. — P. 168–174.
17. **Schick H. L.** Thermodynamics of certain refractory compounds. — New York: Academic Press, 1966. — V. 1.
18. **Русин А. Д., Татевский В. М.** Природа зеленого свечения и состав продуктов сгорания бора при температуре 3300 К // Докл. АН СССР. — 1961. — Т. 7 (139), № 3. — С. 630–633.
19. **Miller W. J.** Boron Combustion Product Chemistry. — AeroChem Research Labs Inc., Princeton, NJ, 1976.
20. **Вовчук Я. И., Золотко А. Н., Клячко Л. А., Полищук Д. И.** Высокотемпературное горение неподвижной частицы бора в кислородсодержащей среде // Физика горения и взрыва. — 1975. — Т. 11, № 4. — С. 556–563.
21. **Виллюнов В. Н.** Теория зажигания конденсированных веществ. — Новосибирск: Наука, 1984.
22. **Merzhanov A. G., Averson A. E.** The present state of the thermal ignition theory: An invited review // Combust. Flame. — 1971. — V. 16, N 1. — P. 89–124.
23. **Jain A., Joseph K., Anthonymsamy S., Gupta G. S.** Kinetics of oxidation of boron powder // Thermochim. Acta. — 2011. — V. 514, N 1. — P. 67–73.
24. **Архипов В. А., Бондарчук С. С., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Громов А. А., Волков С. А., Ревягин Л. Н.** Влияние дисперсности алюминия на характеристики зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 5. — С. 148–159.

Поступила в редакцию 16/VIII 2017 г.
