

УДК 536.46

ЛАЗЕРНОЕ ЗАЖИГАНИЕ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И БОРА

А. Г. Коротких^{1,2}, И. В. Сорокин³, В. А. Архипов²¹Томский политехнический университет, 634050 Томск, korotkikh@tpu.ru²Томский государственный университет, 634050 Томск³Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск

Порошки различных металлов и бора широко используются в смесевых топливных композициях для повышения температуры горения и удельного импульса ракетных двигателей. В статье представлены результаты экспериментального исследования окисления и воспламенения в воздухе ультрадисперсных порошков алюминия Al , аморфного бора и микроразмерных порошков алюминия μAl , боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} . Нагрев и воспламенение порошков металла и бора осуществляли CO_2 -лазером непрерывного действия в диапазоне плотности теплового потока $65 \div 190 \text{ Вт/см}^2$. На основе данных термического анализа установлено, что параметры реакционной способности порошков располагаются в следующей последовательности (по убыванию активности): Al → B → AlB_{12} → AlB_2 → μAl . При окислении аморфного бора и додекаборида алюминия AlB_{12} суммарное удельное тепловыделение и скорость изменения массы имеют максимальные значения. Порошки Al , бора и AlB_{12} легче воспламеняются на воздухе при действии внешнего лучистого источника. Степенной показатель n в зависимости времени задержки воспламенения t_{ign} от плотности теплового потока $t_{ign}(q) = Aq^{-n}$ для порошков μAl , AlB_2 и AlB_{12} примерно одинаков и равен ≈ 2.0 , для ультрадисперсных порошков Al и бора он ниже и составляет $n = 1.5$ и 1.0 соответственно.

Ключевые слова: порошок, алюминий, аморфный бор, диборид алюминия, додекаборид алюминия, окисление, время задержки воспламенения, температура воспламенения.

DOI 10.15372/FGV20220404

ВВЕДЕНИЕ

Порошки металлов уже несколько десятилетий используются в смесевых составах твердого топлива для повышения удельного импульса ракетных двигателей, а также в энергетических материалах. При использовании добавок металлов в топливах и их горении в камере сгорания выделяется больше тепла, чем при сжигании безметалльных топлив, что приводит к увеличению температуры в зоне химических реакций и скорости оттока газообразных продуктов из сопла двигателя [1–3]. Горение топливных композиций включает в себя целый ряд сложных физико-химических процессов, происходящих в камере сгорания двигателя. Таким образом, важно изучить и охарактеризовать закономерности воспламенения и горения металлизированных порошковых систем, используемых в различных топливных компо-

зициях. Наиболее распространенным металлом является алюминий, который широко используется в твердотопливных композициях [4–7].

Бор имеет более высокую объемную теплотворную способность по сравнению с алюминием и другими энергетическими топливными добавками, поэтому он считается основным элементом в качестве высокоэнергетической добавки в рецептурах новых топливных композиций. Однако наличие оксидного слоя B_2O_3 на поверхности частиц бора осложняет его воспламенение [8–10]. Удаление оксидного слоя происходит при его испарении (1860°C) и гетерогенных реакциях на поверхности. Процесс удаления достаточно длительный, контролируемый кинетикой и диффузией и занимающий значительную часть общего времени горения частицы. Полнота сгорания бора зависит от времени реагирования частиц в камере сгорания. Поэтому эффективность применения бора в топливных композициях существенно зависит от условий начальной стадии горения — воспламенения, структуры и размера частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00588).

© Коротких А. Г., Сорокин И. В., Архипов В. А., 2022.

Одним из способов решения проблемы воспламенения микроразмерных частиц бора является уменьшение размера частиц, снижение толщины и изменение структуры оксидного покрытия частиц за счет применения механоактивированных смесевых композиций (Al—B, Al—Mg—B) или сплавов (AlB_n). Ожидается, что реакционная способность комбинированных частиц на основе металла и бора может увеличиться благодаря повышению скорости удаления оксидного слоя и снижению времени задержки воспламенения [11–15].

Целью данной работы является установление характеристик и механизмов окисления и воспламенения порошков алюминия, аморфного бора и боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} при их нагреве в воздухе.

1. ИССЛЕДУЕМЫЕ ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ

Мы использовали микроразмерные порошки алюминия, боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} , а также ультрадисперсные порошки (УДП) алюминия Alex и аморфного бора Б-99 А. Бориды алюминия получены методом высокотемпературного синтеза с последующим измельчением в шаровой барабанной мельнице (Томский государственный университет). Среднемассовый диаметр частиц микроразмерных порошков боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} составлял $d_{43} = 6.2$ и 2.3 мкм соответственно. Частицы имели форму неправильных многогранников [16].

Частицы УДП алюминия Alex (ООО «Передовые порошковые технологии») и аморфного бора (ОАО «Авиабор») имели сферическую форму [16]. Среднесчетный диаметр частиц и массовая доля активного элемента составляли: Alex — $d_{10} = 90 \div 110$ нм и $C_{Al} = 90$ %; бор — $d_{10} = 210 \div 240$ нм и $C_B = 99$ % (данные производителей). Отметим, что при хранении Alex на воздухе массовая доля активного металла уменьшается. Для сравнения характеристик воспламенения мы использовали микроразмерный порошок алюминия марки АСД-4 (μAl) со среднемассовым диаметром частиц $d_{43} = 10.8$ мкм и содержанием активного алюминия $C_{Al} = 98.5$ %. Частицы имели сферическую форму и тонкое покрытие из оксида Al_2O_3 .

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для измерения характеристик окисления исследуемых порошков использовали совмещенный ТГА-ДТА анализатор Netzsch STA 449 F3 Jupiter, регистрирующий изменение массы и температуры образца при его нагреве. Образец порошка массой $7 \div 10$ мг помещался в керамический тигель (Al_2O_3), нагреваемый в печи от 30 до 1200 °С при постоянной скорости нагрева 10 °С/мин. Объемный расход воздуха в печи составлял 150 мл/мин и был постоянным во всех измерениях.

Исследование начальной стадии горения порошков металлов осуществлялось на экспериментальном стенде, включающем в себя CO_2 -лазер РЛС-200 непрерывного действия (максимальная мощность 200 Вт, длина волны излучения 10.6 мкм), оптическую систему, скоростную видеокамеру и систему регистрации параметров воспламенения образца (рис. 1). Основными параметрами воспламенения, характеризующими реакцию способность порошков металлов, являются его время задержки t_{ign} и температура T_{ign} . Время задержки воспламенения определяли по появлению свечения на поверхности образца с применением фотодиодов (7) и аналого-цифрового преобразователя (АЦП) сигналов L-card E-14-440 (10). Период времени между электрическими сигналами от фотодиодов, один из которых регистрировал открытие электромагнитного затвора (через него проходил лазерный луч), второй — появление свечения на поверхности образца, соответствовал време-

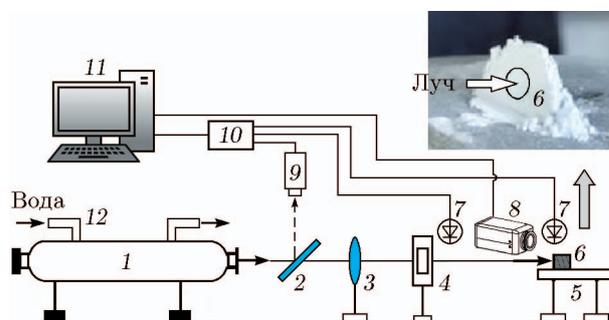


Рис. 1. Схема экспериментальной установки на основе непрерывного CO_2 -лазера:

1 — CO_2 -лазер, 2 — полупрозрачное зеркало, 3 — линза, 4 — электромагнитный затвор, 5 — держатель образца, 6 — образец, 7 — фотодиоды, 8 — тепловизионная камера, 9 — измеритель мощности излучения, 10 — АЦП, 11 — компьютер, 12 — система охлаждения

ни задержки воспламенения. Время открытия электромагнитного затвора не превышало ≈ 3 мс. Температура на поверхности порошка металла во время его прогрева с последующим воспламенением и горением регистрировалась тепловизионной камерой Jade J530 SB (8) с частотой кадров 50 Гц в диапазоне длин волн $2.5 \div 2.7$ мкм. Выбранный оптический фильтр камеры позволял регистрировать температуру в диапазоне $370 \div 1800$ °С с относительной погрешностью измерения не более 5 %. Обработка данных измерения температур осуществлялась в программных приложениях Altair (CEDIP infrared cameras) и Origin. Средние и максимальные значения теплового потока излучения, падающего на поверхность исследуемого образца, измеряли термоэлектрическим датчиком Ophir FL400A (9). Максимальное значение теплового потока излучения, которое являлось действующим значением при измерении времени задержки воспламенения образца, определялось через диафрагму диаметром 2 мм. Распределение теплового потока и, следовательно, температуры на поверхности образца при воздействии лазерного луча было неравномерным [16, 17] и характеризовалось нормальным распределением. Неравномерность распределения теплового потока излучения приводит к появлению «горячих» очагов на облучаемой поверхности исследуемого образца, и начальная стадия воспламенения образца первоначально развивается в наиболее прогретых очагах. Для измерений использовались образцы дисперсных металлов и бора насыпной плотности, нагреваемая поверхность которых формировалась перпендикулярно к оси лазерного луча.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Характеристики окисления

В ходе термогравиметрических и калориметрических измерений порошков металла и обработки полученных результатов были построены зависимости изменения массы и скорости тепловыделения исследуемого образца от температуры нагрева (рис. 2). Также установлены значения характерных температур начала окисления T_{on} и интенсивного его протекания T_{int} (экзотермического пика), суммарного выделившегося тепла на единицу массы Q ,

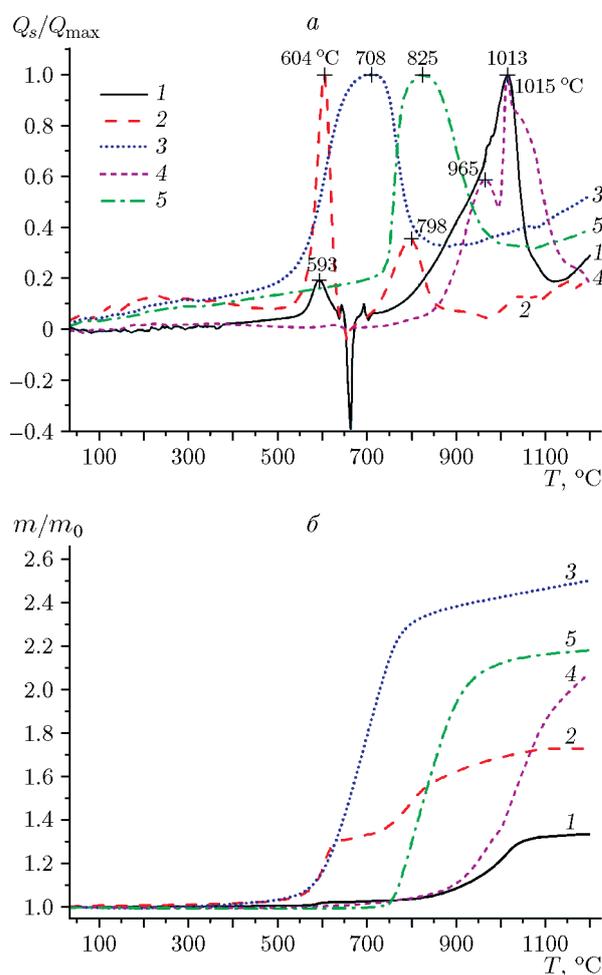


Рис. 2. Результаты ДСК (а) и ТГ (б) анализа порошков:

1 — μAl , 2 — Alex, 3 — В, 4 — AlB_2 , 5 — AlB_{12}

увеличения массы Δm и максимальной скорости изменения массы v_{ox} порошков металлов (табл. 1). Тепловыделение при окислении частиц алюминия осуществляется в две стадии и разделено эндотермическим процессом плавления (при 660 °С). В табл. 1 представлены значения характерных температур двух стадий, соответствующих экзотермическим пикам процесса окисления алюминия.

Окисление порошков μAl и Alex начинается при температуре $\approx 560 \div 570$ °С. При данной температуре аморфный слой оксида на поверхности частиц преобразуется в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Плотность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на 20 % превышает плотность аморфного оксида [4]. В результате вновь образованный оксидный слой не полностью покрывает поверхность частицы, тем самым облегчая окисление алюминия. Структура оксид-

Таблица 1

Параметры окисления порошков металлов и бора

Порошок	$T_{on}, ^\circ\text{C}$	$T_{int}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{кДж/г}$	$\Delta m, \% (400 \div 1\,200 \text{ } ^\circ\text{C})$	$v_{ox}, \text{мкг/с}$ (в диапазоне $T, ^\circ\text{C}$)
μAl :	стадия 1	564	3.7	34	2.3 (1008 \div 1023)
	стадия 2	800			
Alex:	стадия 1	570	4.1	71	1.6 (590 \div 610)
	стадия 2	724			
B	559	708	21.5	160	9.6 (655 \div 735)
AlB_2	876	965 (1013)	5.2	108	5.4 (1010 \div 1060)
AlB_{12}	747	825	20.3	119	10.4 (774 \div 860)

ного слоя частиц алюминия влияет на скорость диффузионных процессов и тепловыделения при взаимодействии Al с кислородом. На начальной стадии окисления при температуре $\approx 600^\circ\text{C}$ максимальная скорость удельного тепловыделения УДП Alex составляет 14.6 Вт/г (рис. 2, а), что в 6.3 раза больше, чем у μAl (2.3 Вт/г). Накопление оксида алюминия увеличивает массу УДП Alex на $\approx 30\%$, а μAl на 1.9 %. Максимальная скорость изменения массы образца Alex составляет $v_{ox} = 1.6$ мкг/с в диапазоне 590 \div 610 $^\circ\text{C}$ (см. табл. 1). При достижении температуры плавления алюминия (660 $^\circ\text{C}$) скорость тепловыделения резко снижается. Плавление ядра сопровождается разрушением оксидного покрытия и фазовыми преобразованиями оксида (от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), что также приводит к образованию отверстий в оксидном слое. Расплавленный алюминий вступает в реакцию с кислородом воздуха. Последующее образование и увеличение толщины оксидного слоя и, соответственно, массы частиц порошка вызвано увеличением скорости диффузии. На завершающей стадии при температуре $\approx 800^\circ\text{C}$ максимальная скорость удельного тепловыделения и увеличение массы образца Alex составляют 5.2 Вт/г и 58 % (от начального значения). При последующем нагреве до 1000 $^\circ\text{C}$ скорость реакции окисления алюминия замедляется. Для порошка μAl вторая стадия окисления протекает в диапазоне температуры $\approx 800 \div 1070^\circ\text{C}$ с увеличением массы образца на $\approx 33\%$ и сопровождается интенсивным выделением тепла (11.9 Вт/г) при 1015 $^\circ\text{C}$. Максимальная ско-

рость изменения массы образца μAl составляет 2.3 мкг/с в диапазоне 1008 \div 1023 $^\circ\text{C}$.

Окисление аморфного бора на воздухе начинается при температуре $\approx 560^\circ\text{C}$ (рис. 2, а). В период окисления частиц бора оксидный слой B_2O_3 находится в жидком состоянии (температура плавления 450 $^\circ\text{C}$). Плавление ядра бора осуществляется при температуре 2075 $^\circ\text{C}$, поэтому эндотермического пика на линии ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) не отмечено. После плавления оксидной оболочки в нее начинают диффундировать кислород из окружающей среды и бор изнутри частицы. Состав оксидного слоя становится более разнообразным, усложняя проходящие в нем процессы. Реакции окисления бора протекают в несколько стадий с образованием промежуточных газообразных продуктов (BO , BO_2) [18]. Во влажном воздухе окисление частиц бора интенсифицируется благодаря газификации оксидного слоя при реагировании с водяным паром с образованием летучей борной кислоты. Максимальная скорость удельного тепловыделения аморфного бора составляет 27.7 Вт/г при температуре 710 $^\circ\text{C}$ (см. рис. 2). При этом масса образца увеличивается на $\approx 85\%$. Максимальная скорость изменения массы образца бора составляет 9.6 мкг/с в диапазоне 655 \div 735 $^\circ\text{C}$. При достижении 800 $^\circ\text{C}$ скорость реакций замедляется за счет накопления оксида бора и масса образца достигает 130 % начальной. В диапазоне 800 \div 1200 $^\circ\text{C}$ прирост массы замедляется ($\Delta m \approx 20\%$). Снижение скорости окисления на данном этапе связано с замедлением скорости диффузии кислорода

из-за существенного увеличения толщины расплавленного оксидного слоя B_2O_3 на поверхности образца.

Окисление микроразмерных порошков боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} на воздухе начинается при температуре 876 и 747 °С соответственно, при этом на поверхности образуются оксиды алюминия Al_2O_3 и бора B_2O_3 [19]. Максимальная скорость удельного тепловыделения AlB_2 составляет 10.6 Вт/г при температуре 1015 °С и увеличении массы навески на ≈ 43 %. Разложение AlB_2 начинается при температуре 920 ÷ 940 °С с выделением Al и AlB_{12} (реакция $6AlB_2 \rightarrow AlB_{12} + 5Al$) [20]. Плавление AlB_2 сопровождается снижением скорости выделения тепла при температуре 980 ÷ 1000 °С. Максимальная скорость изменения массы образца AlB_2 составляет 5.4 мкг/с в диапазоне 1010 ÷ 1060 °С, максимальная скорость удельного тепловыделения AlB_{12} — 28.9 Вт/г при температуре 825 °С и увеличении массы навески на ≈ 47 %. Разложение AlB_{12} возможно при более высоких температурах (выше 1900 °С) с выделением алюминия и AlB_{10} [21], при этом температура его плавления 2070 °С. Максимальная скорость изменения массы образца AlB_{12} $v_{ox} = 10.4$ мкг/с в диапазоне температуры 774 ÷ 860 °С, а суммарное удельное тепловыделение $Q = 20.3$ кДж/г (см. табл. 1), что примерно соответствует значениям v_{ox} и Q аморфного бора.

3.2. Характеристики воспламенения

Воспламенение порошков металлов на воздухе при высокой скорости нагрева (близкой к реальным условиям в камере сгорания двигателя) представляет практический интерес. Нами проведены измерения времени задержки воспламенения порошковых систем в диапазоне плотности теплового потока излучения лазера 65 ÷ 190 Вт/см². Результаты представлены на рис. 3.

Экспериментальные значения времени задержки воспламенения аппроксимировались степенной функцией

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

где q — плотность теплового потока излучения, Вт/см²; A , n — константы аппроксимации; размерность t_{ign} — мс.

Полученные значения констант аппроксимации, а также коэффициента детерминации

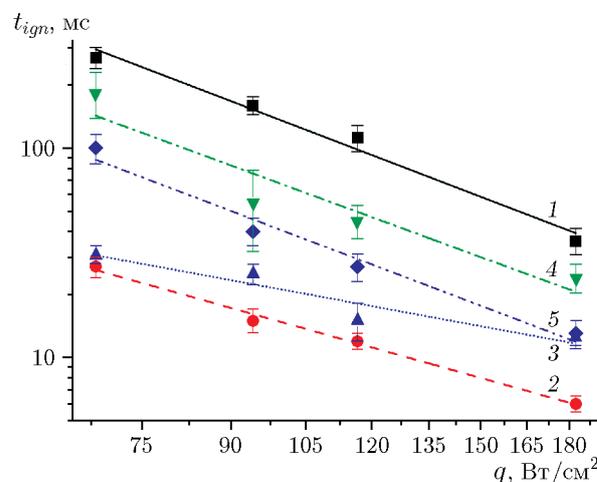


Рис. 3. Время задержки воспламенения порошков в зависимости от плотности теплового потока излучения:

1 — μAl , 2 — Alex, 3 — B, 4 — AlB_2 , 5 — AlB_{12}

Таблица 2
Константы зависимости $t_{ign}(q) = Aq^{-n}$
и коэффициент детерминации

Порошок	A	n	R^2
μAl	$1.74 \cdot 10^6$	2.06 ± 0.25	0.98
Alex	$1.49 \cdot 10^4$	1.50 ± 0.13	0.99
B	$2.00 \cdot 10^3$	0.99 ± 0.21	0.91
AlB_2	$3.77 \cdot 10^5$	1.89 ± 0.99	0.86
AlB_{12}	$3.75 \cdot 10^5$	1.99 ± 0.49	0.96

R^2 аппроксимирующей зависимости приведены в табл. 2.

Для сравнительной оценки реакционной способности и снижения времени задержки воспламенения t_{ign} дисперсных систем рассчитан коэффициент K_{ign} (табл. 3), равный отношению t_{ign} порошка μAl к t_{ign} других исследованных порошков. В таблице представлены расчетные значения энергии E_{ign} внешнего лазерного источника, необходимой для инициирования процесса воспламенения и горения частиц металла.

Установлено, что для микроразмерных порошков алюминия и боридов алюминия AlB_2 , AlB_{12} показатель степени в зависимости $t_{ign}(q)$ примерно одинаков и равен ≈ 2.0 . Для УДП Alex и аморфного бора значения n существенно ниже и составляют ≈ 1.0 и 1.5 соответствен-

Таблица 3

Коэффициент K_{ign} и энергия лазера E_{ign} ,
необходимая для воспламенения порошков металла и бора

q , Вт/см ²	K_{ign}				
	$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\mu\text{Al})$	$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{Alex})$	$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{B})$	$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{AlB}_2)$	$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{AlB}_{12})$
65	1.0	11.3	10.0	2.3	3.5
190	1.0	6.1	3.1	1.9	3.2
q , Вт/см ²	$E_{ign} = t_{ign}q$, Дж/см ²				
	μAl	Alex	B	AlB ₂	AlB ₁₂
65	22.4	2.0	2.2	9.9	6.5
190	6.2	1.0	2.0	3.3	1.9

но, что свидетельствует о различии механизмов реагирования наночастиц алюминия и бора, микрочастиц AlB₂, AlB₁₂ на воздухе, о влиянии толщины и кристаллической структуры оксидного покрытия частиц на скорость химических реакций. Отметим, что минимальные значения времени задержки воспламенения получены для УДП Alex ($t_{ign} = 5.6 \div 27.5$ мс) и аморфного бора ($t_{ign} = 11.2 \div 33.3$ мс) в диапазоне плотности теплового потока $q = 65 \div 190$ Вт/см², благодаря высокой реакционной способности наноразмерных частиц. Время задержки воспламенения УДП Alex и аморфного бора в 6 ÷ 11 и 3 ÷ 10 раз меньше, чем у μAl при одинаковых условиях нагрева. Значения энергии внешнего лазерного источника, необходимой для воспламенения УДП Alex и аморфного бора, среди исследованных систем минимальны и составляют 1.0 ÷ 2.0 Дж/см² (Alex) и 2.0 ÷ 2.2 Дж/см² (B). С увеличением q до максимального значения 190 Вт/см² время появления свечения исследуемых порошков металлов и аморфного бора существенно снижается благодаря уменьшению времени прогрева частиц и фазовых переходов, увеличению скорости химических реакций (диффузии окислителя) на поверхности. При $q = 190$ Вт/см² времена задержки воспламенения микроразмерных порошков AlB₂ и AlB₁₂ минимальны и составляют 18.4 и 10.7 мс соответственно, что в 2.3 и 3.5 раза меньше, чем у μAl . Отметим, что при максимальной плотности теплового потока q время задержки и энергия воспламенения микроразмерного AlB₁₂ имеют примерно те же значения, что и для ультрадисперсного бора.

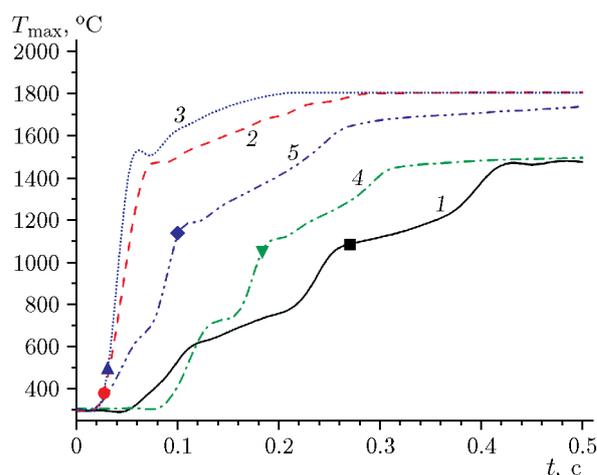


Рис. 4. Температура поверхности порошков в зависимости от времени нагрева при $q = 68$ Вт/см²:

1 — μAl , 2 — Alex, 3 — B, 4 — AlB₂, 5 — AlB₁₂

Проведенные в работе тепловизионные измерения (рис. 4) при $q = 68$ Вт/см² и полученные экспериментальные данные соответствуют результатам дифференциального термического анализа и данным видеосъемки, свидетельствующим о высокой реакционной способности ультрадисперсного Alex в сравнении с микродисперсным алюминием при реагировании с окислителем. Установлено, что при лучистом нагреве внешним источником порошков Alex или аморфного бора температура на поверхности существенно увеличивается (с 378 и 487 °С до 1470 и 1500 °С) при формировании зоны свечения (время воспламенения от-

Таблица 4
Время задержки и температура воспламенения, скорость увеличения температуры на поверхности порошков металлов и бора ($q = 68 \text{ Вт/см}^2$)

Порошок	t_{ign} , с (эксперимент)	T_{ign} , °C	$\frac{dT}{dt}$, °C/с
μAl	0.270	1 030	7 860
Alex	0.027	378	26 970
B	0.031	487	45 570
AlB_2	0.184	1 060	13 210
AlB_{12}	0.100	1 140	17 990

мечено точками на графиках). При этом скорость изменения температуры в горячем очаге достигает максимальных значений ($\approx 27 \cdot 10^3$ и $45 \cdot 10^3 \text{ °C/с}$ соответственно) благодаря наличию аморфного оксидного слоя на поверхности наночастиц Al и B, изменению кристаллической структуры оксидной оболочки и появлению открытых пор и трещин, а также интенсивному тепловыделению в реакциях с окислителем. Температура воспламенения μAl на воздухе составляет $\approx 1\,030 \text{ °C}$ (табл. 4). При этом скорость изменения температуры на поверхности образца в процессе реагирования микроразмерных частиц достигает $\approx 7.8 \cdot 10^3 \text{ °C/с}$ (в 3.4 раза меньше, чем у Alex). Температура воспламенения порошков AlB_2 и AlB_{12} выше, чем у μAl , и составляет $\approx 1\,060$ и $1\,140 \text{ °C}$ соответственно. При нагреве боридов алюминия (выше температуры плавления B_2O_3 , но ниже температуры плавления Al_2O_3) жидкий слой B_2O_3 заполняет поры и трещины (дефекты), образуя при нагреве на поверхности частиц, сохраняя защитную функцию оксида Al_2O_3 . При температуре $\approx 920 \div 940 \text{ °C}$ жидкий B_2O_3 реагирует с выделившимся при разложении AlB_2 алюминием (термитная реакция $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$). Дополнительное выделение тепла увеличивает температуру на поверхности и температуру воспламенения частиц борида алюминия (в сравнении с μAl). С увеличением массовой концентрации бора в AlB_n скорость тепловыделения при его окислении возрастает. Реакции окисления на поверхности AlB_{12} в основном те же, что в случае бора (см. рис. 2), и протекают с образованием промежуточных газообразных продуктов (BO , BO_2), оксидов B_2O_3 и Al_2O_3 . При этом количество расплавленного B_2O_3 на поверхности ча-

стиц и температура воспламенения при нагреве увеличиваются. Таким образом, влияние покрытия оксидом Al_2O_3 частиц боридов алюминия на время прогрева и задержки воспламенения проявляется в снижении t_{ign} на 16 % (AlB_2) и 55 % (AlB_{12}) в сравнении с μAl . При появлении свечения на поверхности частиц скорости тепловыделения и химических реакций окисления Al и B увеличиваются, при этом скорость изменения температуры на поверхности микроразмерных порошков AlB_2 и AlB_{12} достигает $\approx 13.2 \cdot 10^3$ и $18 \cdot 10^3 \text{ °C/с}$. Отметим, что с увеличением массовой доли бора в частицах боридов алюминия (с 44.5 до 82.8 %) скорость увеличения температуры на поверхности порошка растет в 1.7 и 2.3 раза в сравнении с μAl .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено экспериментальное исследование процессов окисления и воспламенения порошковых систем на основе алюминия и бора в среде воздуха. В ходе термогравиметрических и калориметрических экспериментов с порошками алюминия, аморфного бора, боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} получены значения характерной температуры реагирования и теплового эффекта химических реакций. С применением экспериментального стенда на основе непрерывного CO_2 -лазера определены характеристики воспламенения порошковых систем в диапазоне плотности теплового потока $65 \div 190 \text{ Вт/см}^2$.

Установлено, что максимальные значения суммарного удельного тепловыделения и скорости реагирования порошков B и AlB_{12} примерно одинаковы. Показатель степени в зависимости $t_{ign}(q) = Aq^{-n}$ для микроразмерных порошков алюминия и боридов алюминия AlB_2 , AlB_{12} равен ≈ 2.0 , для ультрадисперсных порошков алюминия Alex и аморфного бора — 1.5 и 1.0 соответственно, что свидетельствует о различии механизмов реагирования наночастиц алюминия, бора и микрочастиц AlB_2 , AlB_{12} и Al на воздухе, о влиянии толщины и кристаллической структуры оксидного покрытия частиц на скорость химических реакций. Время задержки воспламенения микроразмерных порошков боридов алюминия в $1.9 \div 2.3$ раза (AlB_2) и $3.2 \div 3.5$ раза (AlB_{12}) меньше, чем у μAl , при одинаковых условиях нагрева. Время задержки воспламенения ультрадисперсных порошков Alex и аморфного бора имеет минималь-

ные значения (в $6 \div 11$ раз (Alex) и $3 \div 10$ раз (B) меньше, чем у μAl), а значения энергии внешнего лазерного источника, необходимой для воспламенения данных систем, составляют $1.0 \div 2.0$ Дж/см² (Alex) и $2.0 \div 2.2$ Дж/см² (B). При $q = 170 \div 190$ Вт/см² время задержки воспламенения микроразмерного AlB_{12} и ультрадисперсного бора имеют одинаковые значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Шаров М. С. Оценка эффективности некоторых металлов и неметаллов в твердых топливах для ракетно-прямоточных двигателей // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 1. — С. 81–94. — DOI: 10.15372/FGV20200109.
2. DeLuca L. T. Overview of Al-based nanoenergetic ingredients for solid rocket propulsion // Defence Technol. — 2018. — V. 14, N 5. — P. 357–365. — DOI: 10.1016/j.dt.2018.06.005.
3. Chaturvedi Sh., Dave P. N. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants // Arabian J. Chem. — 2019. — V. 12, N 8. — P. 2061–2068. — DOI: 10.1016/j.arabj.2014.12.033.
4. Sundaram D. S., Puri P., Yang V. A general theory of ignition and combustion of nano- and micron-sized aluminum particles // Combust. Flame. — 2016. — V. 169. — P. 94–109. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.04.005.
5. Feng Y., Xia Z., Huang L., Ma L. Ignition and combustion of a single aluminum particle in hot gas flow // Combust. Flame. — 2018. — V. 196. — P. 35–44. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.05.010.
6. Коротких А. Г., Архипов В. А., Слюсарский К. В., Сорокин И. В. Исследование зажигания высокоэнергетических материалов с бором и диборидами алюминия и титана // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 3. — С. 109–115. — DOI: 10.15372/FGV20180312.
7. Sundaram D., Yang V., Yetter R. A. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications // Prog. Energy Combust. Sci. — 2017. — V. 61. — P. 293–365. — DOI: 10.1016/j.pecs.2017.02.002.
8. 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.
9. Ao W., Wang Y., Li H., Xi J., Liu J., Zhou J. Effect of initial oxide layer on ignition and combustion of boron powder // Propell., Explos., Pyrotech. — 2014. — V. 39, N 2. — P. 185–191. — DOI: 10.1002/prop.201300079.
10. 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. — DOI: 10.1016/S0010-2180(01)00299-1.
11. Коротких А. Г., Сорокин И. В., Слюсарский К. В., Архипов В. А. Зажигание борсодержащих высокоэнергетических материалов на основе окислителя и полимерного связующего // ЖТФ. — 2021. — Т. 91, № 6. — С. 928–934. — DOI: 10.21883/JTF.2021.06.50861.329-20.
12. Hashim S. A., Ojha P. K., Karmakar S., Roy A., Chaira D. Experimental observation and characterization of B-HTPB-based solid fuel with addition of iron particles for hybrid gas generator in ducted rocket applications // Propell., Explos., Pyrotech. — 2019. — V. 44, N 7. — P. 896–907. — DOI: 10.1002/prop.201900009.
13. Adil Sh., Murty B. S. Effect of milling on the oxidation kinetics of Aluminium + Boron mixture and nanocrystalline Aluminium Boride (AlB_{12}) // Thermochim. Acta. — 2019. — V. 678. — P. 178306. — DOI: 10.1016/j.tca.2019.178306.
14. Liang D., Xiao R., Liu J., Wang Y. Ignition and heterogeneous combustion of aluminum boride and boron-aluminum blend // Aerospace Sci. Technol. — 2019. — V. 84. — P. 1081–1091. — DOI: 10.1016/j.ast.2018.11.046.
15. Korotkikh A. G., Sorokin I. V. Effect of Me/B-powder on the ignition of high-energy materials // Propell., Explos., Pyrotech. — 2021. — V. 46, N 11. — P. 1709–1716. — DOI: 10.1002/prop.202100180.
16. Коротких А. Г., Сорокин И. В., Селихова Е. А., Архипов В. А. Зажигание и горение смесевых твердых топлив на основе двойного окислителя и борсодержащих добавок // Хим. физика. — 2020. — Т. 39, № 7. — С. 32–40. — DOI: 10.31857/S0207401X20070080.
17. Архипов В. А., Золоторев Н. Н., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Матвиенко О. В., Сорокин И. В. Зажигание вращающихся образцов высокоэнергетических материалов лазерным излучением // Физика горения и взрыва. — 2021. — Т. 57, № 1. — С. 90–98. — DOI: 10.15372/FGV20210110.
18. Ao W., Wang Y., Wu S. Ignition kinetics of boron in primary combustion products of propellant based on its unique characteristics // Acta Astronaut. — 2017. — V. 136. — P. 450–458. — DOI: 10.1016/j.actaastro.2017.03.002.
19. Ягодников Д. А., Гусейнов Ш. Л., Стороженко П. А., Шпара А. П., Сухов А. В., Федоров С. Г. Морфологический, химический и спектральный анализы продуктов сгорания микро- и нанодисперсных частиц боридов алюминия // Докл. АН. — 2019. — Т. 484, № 1. — С. 44–47.

20. Гусейнов Ш. Л., Федоров С. Г., Тузов А. Ю., Малашин С. И., Драчев А. И., Киселев М. Р., Певченко Б. В., Воронько О. В. Нанодисперсные бориды алюминия, полученные плазменной переконденсацией микронных порошков алюминия и бора // Рос. нанотехнол. — 2015. — Т. 10, № 5-6. — С. 79–85.
21. Яновский Л. С. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей. — М.: Физматлит, 2009.

Поступила в редакцию 31.01.2022.

После доработки 21.02.2022.

Принята к публикации 28.02.2022.
