

УДК 536.46:629.194.632.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЖИГАНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С БОРОМ И ДИБОРИДАМИ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА

А. Г. Коротких^{1, 2}, В. А. Архипов^{2, 3}, К. В. Слюсарский¹, И. В. Сорокин¹¹Томский политехнический университет, 634050 Томск, korotkikh@tpu.ru²Томский государственный университет, 634050 Томск³Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, 659322 Бийск

Исследовано зажигание образцов высокоэнергетических материалов (ВЭМ) на основе перхлората и нитрата аммония, активного горючего-связующего, содержащих порошки Al (базовый состав), B, AlB₂, AlB₁₂ и TiB₂, при инициировании процесса CO₂-лазером в диапазоне плотности теплового потока 90 ÷ 200 Вт/см². Определены время задержки зажигания и температура поверхности реакционного слоя в период прогрева и зажигания ВЭМ в воздухе. Установлено, что полная замена микроразмерного порошка алюминия аморфным бором в составе ВЭМ приводит к значительному снижению времени задержки зажигания образца (в 2.2 ÷ 2.8 раза) при той же плотности теплового потока, и происходит это за счет высокой химической активности и отличия механизмов окисления частиц бора. Применение диборида алюминия в составе ВЭМ позволяет снизить время задержки зажигания по сравнению с базовым составом в 1.7 ÷ 2.2 раза. Время задержки зажигания образца ВЭМ с диборидом титана уменьшается незначительно (на 10 ÷ 25 %) относительно задержки зажигания базового состава.

Ключевые слова: высокоэнергетический материал, бор, диборид алюминия, диборид титана, зажигание, энергия активации.

DOI 10.15372/FGV20180312

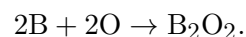
ВВЕДЕНИЕ

Бор относится к числу наиболее перспективных металлов для применения в твердом ракетном топливе. Высвобождаемая при его окислении энергия является одной из наибольших в пересчете на единицу массы и максимальной при пересчете на единицу объема [1]. Однако его применение существенно осложняется тем, что при хранении и горении на поверхности частиц бора образуется инертный оксидный слой В₂О₃, препятствующий доступу окислителя [2] и увеличивающий время зажигания и горения частиц [3, 4].

Исследование процессов окисления бора преимущественно ведется по двум направлениям: окисление одиночных частиц [5, 6] и порошков бора [7–10], окисление борсодержащих смесевых твердых топлив [11, 12].

Механизм зажигания и горения одиночных

частиц и порошков бора в окислительной среде изучен достаточно подробно. Суммарная экзотермическая реакция окисления на поверхности частицы чистого бора в среде кислорода (воздуха) может быть представлена в виде [13]



При горении одиночных частиц бора выделяют два режима — низкотемпературное гетерогенное горение и высокотемпературное гомогенное газофазное горение [14]. Учитывая достаточно высокую температуру кипения оксида бора (1860 °С), при зажигании в низкотемпературном режиме дополнительно можно выделить две стадии: испарение пленки оксида бора (здесь скорость реакции окисления определяется скоростью диффузии окислителя к частице) и гетерогенное окисление бора (на этой стадии скорость окисления определяется скоростью химической реакции [4]). Установлено, что с увеличением давления время задержки зажигания частиц бора снижается [5] по степенному закону, в то время как температура зажигания бора не зависит от парциального

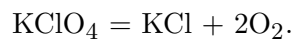
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00630а).

© Коротких А. Г., Архипов В. А., Слюсарский К. В., Сорокин И. В., 2018.

давления окислителя [5]. В то же время зависимость периода задержки зажигания от размера частиц линейна [10]. Поскольку в кинетическом режиме скорости химических реакций малы, генерируемое в ходе реакции тепло успевает диссипировать в окружающую среду без существенного увеличения температуры среды. Такие процессы не являются самоподдерживающимися и представляют ограниченный практический интерес. Так как продукты окисления бора нелетучие при температуре ниже 1860 °С, то в процессе нагрева на поверхности бора образуется оксидный слой. Температура плавления оксида бора составляет 450 °С, поэтому кислород при нагреве выше указанной температуры диффундирует через расплав, в то время как чистый бор растворяется в нем, ускоряя процесс горения [13]. Оксидный слой отрицательно влияет на зажигание частиц бора, увеличивая время задержки и температуру зажигания [2]. Увеличение размера частиц приводит к росту толщины оксидного слоя [2] и градиента температуры, что также негативно влияет на параметры зажигания и горения [10]. При более высокой температуре (≈ 2000 °С [13]) механизм горения меняется на газофазный, при котором неполные оксиды бора испаряются и горение происходит в газовой фазе, однако такие режимы на практике встречаются редко. Задержка зажигания порошка бора с размером частиц менее 10 мкм, производимого электродисперсным методом, достаточно большая — 80 мс [9], и время полного горения также продолжительно, что затрудняет его использование на практике. Для улучшения параметров горения применяют добавки порошков исходных металлов и их оксидов [6, 7]: магния, алюминия, висмута, церия, железа, меди. Это позволяет снизить время задержки зажигания порошков до двух раз [6] и температуру зажигания до 10 % (до 685 °С). Кроме того, введение добавок приводит к увеличению полноты сгорания [6–8]. Всё это делает использование биметаллических порошков одним из наиболее перспективных направлений исследования.

Наиболее широкое применение порошки бора нашли в смесевых твердых топливах [1]. Поскольку в данных композициях окислитель находится в той же фазе, что и горючее, механизм их горения существенно отличается от горения в газообразном окислителе. В качестве твердофазного окислителя применяются перхлорат аммония (NH_4ClO_4), перхлорат

калия (KClO_4), гексанитрогексаазоизовюрцитан (CL-20), перхлорат лития (LiClO_4), нитрат калия (KNO_3). В литературе представлено множество работ в области исследования характеристик зажигания и горения борсодержащих высокоэнергетических материалов (ВЭМ) с разными размерами частиц металлического горючего [15], с различными окислителями и связующими (наиболее часто используются NH_4ClO_4 , KNO_3) при разных коэффициентах избытка окислителя [13, 16]. В работах, направленных на исследование спектральных характеристик пламени и определение характерных температур [2, 16], горение ВЭМ инициировали CO_2 -лазером непрерывного действия, исследования проводились при атмосферном давлении. В работах, направленных на изучение горения при высоких давлениях [17] или в условиях, приближенных к реальным [1, 13, 18], использовалось кондуктивное инициирование (например, нагрев нихромовой нитью [17] или нагретыми газами камеры термического анализатора [6, 7]). Установлено, что с увеличением давления при массовом содержании частиц бора в смесевом топливе не выше 20 % возрастают линейная скорость горения и температура поверхности образца, причем зависимость от давления близка к линейной [11]. По сравнению с горением одиночных частиц бора, в случае смесевоего топлива коэффициент пропорциональности в зависимости скорости его горения от давления выше. Это может быть связано с увеличением термодинамически равновесной доли конденсированных продуктов сгорания в продуктах реакции, что приводит к снижению двухфазных потерь [1]. В силу гораздо большего разнообразия веществ и элементов в подобных системах (по сравнению с горением одиночных металлических частиц), механизм реакции в них гораздо сложнее и изучен намного хуже. Основными реакциями при горении металлов с твердым окислителем в форме перхлората являются реакции окисления бора и разложения перхлората [19]:



Для улучшения характеристик смесевых твердых топлив на основе бора использовались различные методики. Наиболее перспективными считаются применение покрытий [20],

увеличивающих реакционную способность частиц, и использование биметаллических порошков [12, 21] с температурой зажигания ниже температуры испарения слоя оксида бора.

В представленной работе приведены результаты экспериментального определения времени задержки зажигания в зависимости от плотности теплового потока и соответствующей температуры поверхности образцов ВЭМ на основе перхлората и нитрата аммония, активного горючего-связующего МПВТ-АСП, содержащих порошки алюминия, бора и боридов алюминия и титана.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

1.1. Составы ВЭМ

Использовали пять составов ВЭМ. Первый — базовый — состав ВЭМ содержал (по массе) 15 % перхлората аммония (фракции $160 \div 315$ мкм), 35 % нитрата аммония (НА) (фракции меньше 100 мкм), 20 % активного горючего-связующего МПВТ-АСП [22] и 30 % металлического горючего (микроразмерный порошок алюминия АСД-4 со среднемассовым диаметром частиц $d_{43} = 10.8$ мкм). В остальных четырех составах ВЭМ алюминий полностью замещался порошками аморфного бора ($d_{43} = 2.0$ мкм), диборида алюминия AlB_2 ($d_{43} = 6.2$ мкм), додекаборида алюминия AlB_{12} ($d_{43} = 2.3$ мкм) или диборида титана TiB_2 ($d_{43} = 36.1$ мкм), полученных СВС-методом.

1.2. Экспериментальная установка

Нагрев образца производился CO_2 -лазером непрерывного действия с длиной волны излучения 10.6 мкм и максимальной мощностью 200 Вт (рис. 1). Диаметр лазерного луча на выходе из полупрозрачного зеркала CO_2 -лазера был примерно равен диаметру образца. Перед опытом образцы ВЭМ нарезали на таблетки диаметром 10 мм и высотой 5 мм. При этом торцевая поверхность образцов визуально контролировалась на отсутствие пор, углублений и трещин.

Исследуемый образец ВЭМ 6 крепился к держателю 8. При открытии электромагнитного затвора 4 (время экспозиции ≈ 5 мс) излучение направлялось на торцевую поверхность образца. Сигналы фотодиодов 7 передавались через АЦП сигналов L-card E-14-440 9 и записывались в персональный компьютер 10, а затем

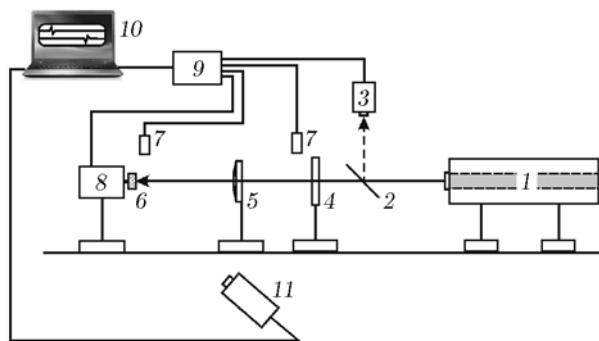


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

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

обрабатывались с помощью программного приложения LGraph2. Время задержки зажигания ВЭМ определяли по разности моментов времени изменения сигналов от фотодиодов, один из которых регистрировал появление пламени на торцевой поверхности образца ВЭМ, второй — открытие электромагнитного затвора. Относительная погрешность разброса данных по времени задержки зажигания составляла $5 \div 12$ % при доверительной вероятности 0.95.

Температура поверхности реакционного слоя ВЭМ в период прогрева и зажигания образца регистрировалась тепловизионной камерой Jade J530 SB с частотой 50 Гц в измеряемом диапазоне температуры $370 \div 1800$ °С. Данные тепловизионной съемки и фотодиодов синхронизировались по сигналу при открытии затвора и по соответствующему началу прогрева образца ВЭМ.

Среднее и максимальное значения мощности лазерного излучения, падающего на исследуемый образец ВЭМ, измерялись термоэлектрическим датчиком Ophir FL400A. Максимальное значение мощности излучения, которое являлось действующим значением при измерении времени задержки зажигания ВЭМ, определялось через диафрагму диаметром 2 мм. Отношение максимального значения мощности излучения к среднему значению по сечению луча составляло ≈ 1.7 .

1.3. Энергия активации

Энергию активации при зажигании ВЭМ находили из решения обратной задачи теп-

лопроводности при лучистом нагреве образца [23]. Методика основана на решении уравнения следующего вида:

$$\ln\left(\frac{t_{ign}}{(1 - T_0/T_{ign})^2}\right) = \ln\left(\frac{0.35Ec}{(1 - 0.8\beta)RQz}\right) + \frac{1}{\beta},$$

где t_{ign} — время задержки зажигания, с; T_0 — начальная температура образца ВЭМ, К; T_{ign} — квазистационарная температура зажигания поверхности образца ВЭМ, К; E — эффективная энергия активации реакции, Дж/моль; c — удельная теплоемкость образца твердого топлива, Дж/(кг·К); $\beta = RT_{ign}/E$ — безразмерный параметр, выражающий степень зависимости скорости реакции от температуры; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); Q — тепловой эффект реакции, Дж/кг; z — предэкспонент реакции, с⁻¹. Характерную температуру можно определить по формуле

$$T_{ign} = T_0 + 1.2q\sqrt{\frac{t_{ign}}{\lambda c \rho}},$$

где q — плотность теплового потока излучения, Вт/см²; λ , ρ — теплопроводность и плотность образца ВЭМ, Вт/(м·К) и кг/м³.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Время задержки зажигания

Экспериментальные значения времени задержки зажигания ВЭМ в зависимости от плотности теплового потока излучения представлены на рис. 2. Видно, что полная замена микроразмерного порошка алюминия АСД-4 порошком аморфного бора приводит к снижению времени задержки зажигания образцов ВЭМ в 2.2 ÷ 2.8 раза. Применение диборида алюминия снижает время задержки зажигания ВЭМ в 1.7 ÷ 2.2 раза по сравнению с базовым составом. Добавка диборида титана дает незначительное уменьшение — 10 ÷ 25 %. Анализ результатов показывает, что различие времен задержки зажигания образцов ВЭМ при лучистом нагреве связано со скоростью реакции окисления и теплотой химических реакций при нагреве и зажигании используемых металлических горючих в составе ВЭМ. Большие

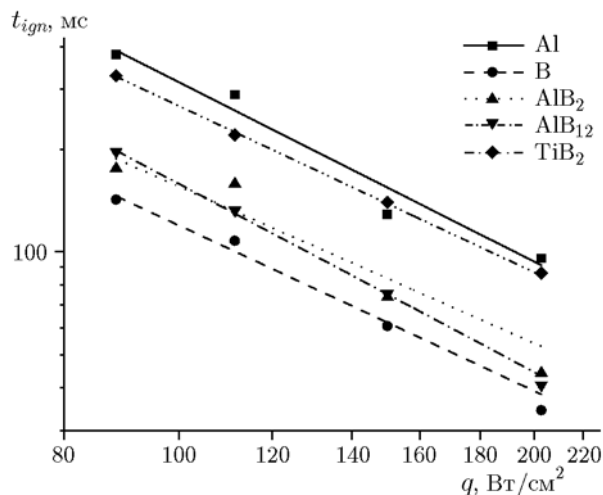


Рис. 2. Время задержки зажигания образцов ВЭМ, содержащих различные добавки, в зависимости от плотности теплового потока излучения

Таблица 1
Константы аппроксимации и коэффициент детерминации экспериментальных данных

Образец ВЭМ	A	B	R^2
Al	989 939	1.75	0.96
B	202 347	1.61	0.98
AlB ₂	177 596	1.53	0.87
AlB ₁₂	739 051	1.83	0.99
TiB ₂	470 896	1.62	0.99

значения t_{ign} для базового состава ВЭМ, содержащего алюминий АСД-4, объясняются более высоким средним диаметром частиц и наличием тугоплавкого оксидного слоя на поверхности частиц.

Экспериментальные значения времени задержки зажигания ВЭМ были аппроксимированы степенной функцией вида

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

где A , B — константы аппроксимации. Константы аппроксимации, а также коэффициент детерминации R^2 экспериментальных данных приведены в табл. 1.

2.2. Температура зажигания

Получены синхронизированные кадры видео- и тепловизионной съемки, соответствующие

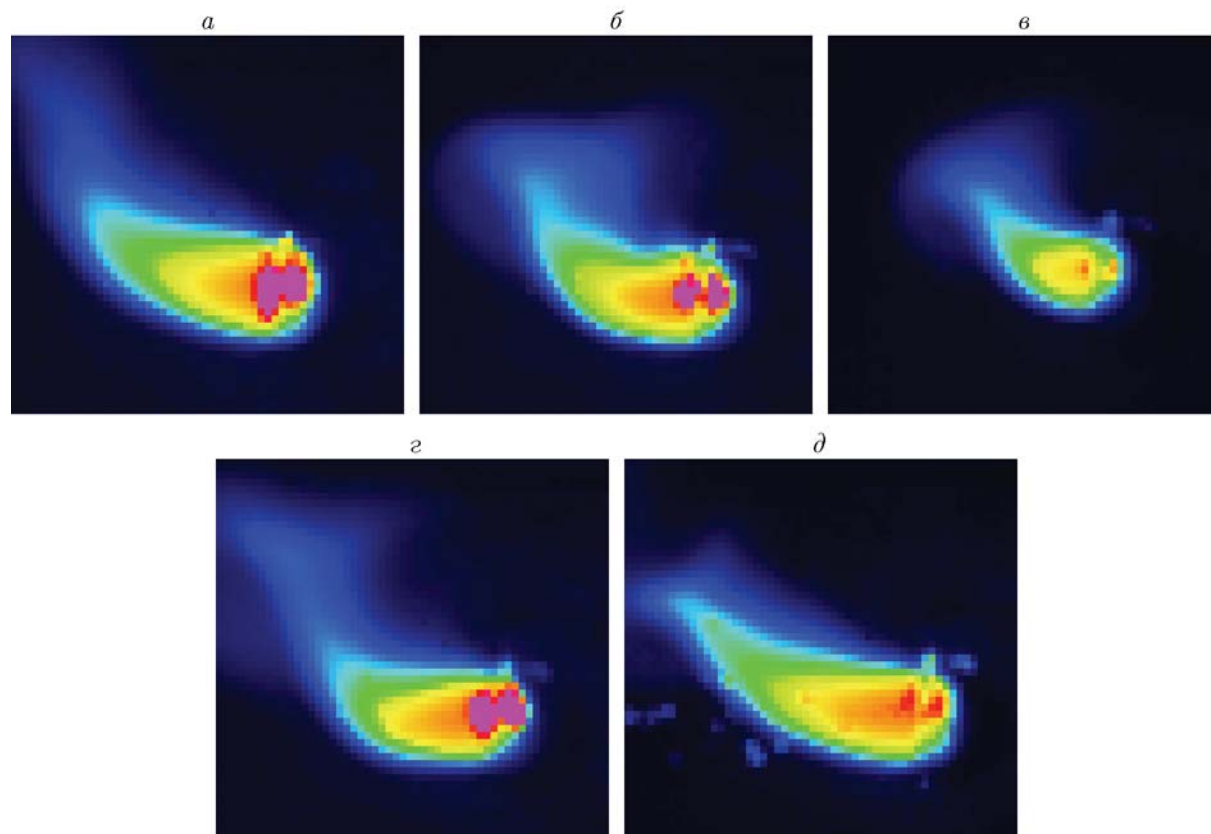


Рис. 3. Кадры тепловизионной съемки в момент устойчивого зажигания ВЭМ, содержащих порошки Al (а), В (б), AlB_2 (в), AlB_{12} (г), TiB_2 (д)

ющие основным стадиям зажигания исследуемых образцов ВЭМ. Кадры тепловизионной съемки в момент устойчивого зажигания образцов ВЭМ приведены на рис. 3. Полученные при обработке экспериментальных данных значения температуры на поверхности реакционного слоя образцов ВЭМ при постоянной степени черноты 0.9 в момент устойчивого зажигания представлены в табл. 2.

Отметим, что максимальные температуры поверхности образцов ВЭМ с порошком диборида алюминия и с порошком аморфного бора достаточно близки, что, возможно, связано с ведущей ролью окисления частиц В и AlB_2 при нагреве и зажигании ВЭМ.

Экспериментальные значения максимальной температуры поверхности ВЭМ в зависимости от времени нагрева приведены на рис. 4. Процесс прогрева и зажигания ВЭМ можно разделить на две стадии, отличающиеся скоростью повышения температуры поверхности реакционного слоя образцов. Это может быть вызвано увеличением скорости экзотермических

Таблица 2
Температура поверхности реакционного слоя образцов ВЭМ в момент устойчивого зажигания при $q = 115 \text{ Вт/см}^2$

Образец ВЭМ	Температура, °С	
	максимальная	средняя
Al	1 120	690
В	1 260	560
AlB_2	1 180	570
AlB_{12}	1 010	580
TiB_2	700	620

химических реакций при более высоких температурах разложения окислителя, активного горючего-связующего и окисления частиц металла.

2.3. Эффективная энергия активации

Рассчитанные значения энергии активации, произведения теплового эффекта реакции

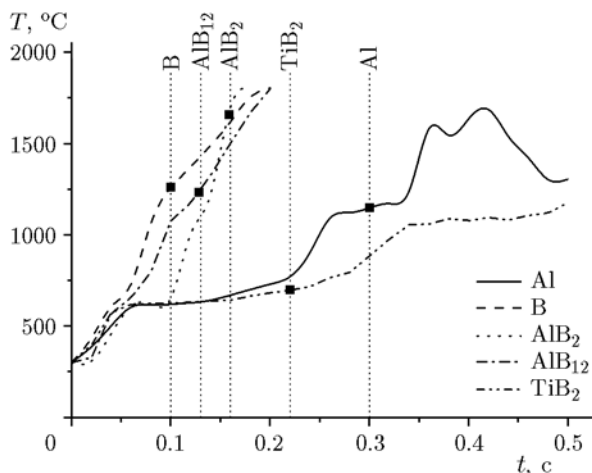


Рис. 4. Максимальные значения температуры поверхности образцов ВЭМ с различными добавками в зависимости от времени нагрева (точки соответствуют значениям времени зажигания)

Таблица 3

Результаты расчета кинетических параметров и квазистационарной температуры зажигания образцов ВЭМ при $q = 115 \text{ Вт/см}^2$

Образец ВЭМ	E , кДж/моль	Qz , Вт/г	T_{ign} , °C
Al	159	$9.92 \cdot 10^{13}$	846
B	90	$3.31 \cdot 10^{11}$	641
AlB ₂	74	$4.24 \cdot 10^9$	687
AlB ₁₂	223	$2.88 \cdot 10^{21}$	688
TiB ₂	98	$2.21 \cdot 10^{10}$	812

и предэкспонента, квазистационарной температуры зажигания образцов ВЭМ приведены в табл. 3. Наибольшей энергией активации обладают образцы ВЭМ с порошком AlB₁₂, наименьшей — образцы с AlB₂. Это свидетельствует о том, что добавка AlB₂ в рассматриваемые ВЭМ является предпочтительной с точки зрения воспламеняемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование процесса зажигания лазерным излучением пяти составов ВЭМ на основе перхлората и нитрата аммония, активного горючего-связующего, содержащих порошки Al, B, AlB₂, AlB₁₂ и TiB₂. Определено время задержки зажигания исследуемых образцов ВЭМ

в диапазоне плотности теплового потока $90 \div 200 \text{ Вт/см}^2$. Наименьшая задержка зажигания зафиксирована для образца ВЭМ, содержащего аморфный бор, наибольшая — для образца ВЭМ с алюминием АСД-4. С помощью тепловизионной съемки определены температуры поверхности реакционного слоя образцов ВЭМ в период прогрева и в момент появления видимого пламени. Анализ изменения температуры во времени показал, что скорость разложения образца ВЭМ, содержащего порошок AlB₂, выше, чем у образца ВЭМ с аморфным бором. Анализ начальной стадии окисления порошков позволяет говорить о том, что испарение оксидной пленки на поверхности частиц металлов при инициировании и зажигании ВЭМ не происходит. Расчет энергии активации при зажигании исследуемых образцов ВЭМ показал, что наименьшее ее значение получено для состава ВЭМ, содержащего AlB₂ (74 кДж/моль), наибольшее — ВЭМ с AlB₁₂ (223 кДж/моль).

ЛИТЕРАТУРА

- Gany A., Timnat Y. M. Advantages and drawbacks of boron-fueled propulsion // *Acta Astronaut.* — 1993. — V. 29, N 3. — P.181–187.
- Ао В., Чжоу Цз.-Х., Лю Цз.-Ч., Ян В.-Цз., Ван Ю., Ли Х.-Р. Кинетическая модель воспламенения частицы бора, основанная на механизме диффузии кислорода и $(\text{BO})_n$ // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — Т. 50, № 3. — С. 21–31.
- Chintersingh K.-L., Schoenitz M., Dreizin E. L. Oxidation kinetics and combustion of boron particles with modified surface // *Combust. Flame.* — 2016. — V. 173. — P. 288–295.
- Young G., Sullivan K., Zachariah M. R., Yu K. Combustion characteristics of boron nanoparticles // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156. — P. 322–333.
- Foelsche R. O., Burton R. L., Krier H. Boron particle ignition and combustion at $30 \div 150 \text{ atm}$ // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 117. — P. 32–58.
- Xi J., Liu J., Wang Y., Hu Y., Zhang Y., Zhou J. Metal oxides as catalysts for boron oxidation // *J. Propul. Power.* — 2014. — V. 30, N 1. — P. 47–53.
- Liu J.-Z., Xi J.-F., Yang W.-J., Hu Y.-R., Zhang Y.-W., Wang Y., Zhou J.-H. Effect of magnesium on the burning characteristics of boron particles // *Acta Astronaut.* — 2014. — V. 96. — P. 89–96.
- Liu L.-J., He G.-Q., Wang Y.-H. Thermal reaction characteristics of the boron used in the fuel-

- rich propellant // J. Therm. Anal. Calorim. — 2012. — V. 114, iss. 3. — P. 1057–1068.
9. **Ао В., Чжоу Ц.-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.
 10. **Jain A., Anthonysamy S., Ananthasivan K., Gupta G. S.** Studies on the ignition behavior of boron powder // Thermochim. Acta. — 2010. — V. 500. — P. 63–68.
 11. **Kuwahara T., Kubota N.** Role of boron in burning rate augmentation of AP composite propellants // Propell., Explos., Pyrotech. — 1989. — V. 14. — P. 43–46.
 12. **Korotkikh A. G., Arkhipov V. A., Glotov O. G., Zarko V. E., Kiskin A. B.** Effect of iron and boron ultrafine powders on combustion of aluminum solid propellants // Combust. Flame. — 2017. — V. 178. — P. 195–204.
 13. **Ulas A., Kuo K. K., Gotzmer C.** Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments // Combust. Flame. — 2001. — V. 127. — P. 1935–1957.
 14. **Mohan G., Williams F. A.** Ignition and combustion of boron in O₂/inert atmospheres // AIAA Journal. — 1972. — V. 10, N 6. — P. 776–783.
 15. **Maggi F., Bandera A., Galfetti L., De Luca L. T., Jackson T. L.** Efficient solid rocket propulsion for access to space // Acta Astronaut. — 2010. — V. 66. — P. 1563–1573.
 16. **Liang D., Liu J., Zhou J., Wang Y., Yang Y.** Combustion characteristics and propulsive performance of boron/ammonium perchlorate mixtures in microtubes // J. Energ. Mater. — 2016. — V. 34, N 3. — P. 297–317.
 17. **Galfetti L., De Luca L. T., Severini F., Meda L., Marra G., Marchetti M., Regi M., Bellucci S.** Nanoparticles for solid rocket propulsion // J. Phys.: Condensed Matter. — 2006. — V. 18. — P. 1991–2005.
 18. **Connell T. L., Jr, Risha G. A., Yetter R. A., Roberts C. W., Young G.** Boron and polytetrafluoroethylene as a fuel composition for hybrid rocket applications // J. Propul. Power. — 2014. — V. 31, N 1. — P. 373–385.
 19. **Liu P.-J., Liu L.-L., He G.-Q.** Effect of solid oxidizers on the thermal oxidation and combustion performance of amorphous boron // J. Therm. Anal. Calorim. — 2016. — V. 124, iss. 3. — P. 1587–1593.
 20. **Xi J. F., Liu J. Z., Wang Y., Li H. P., Zhang Y. W., Zhou J. H., Cen K. F.** Effects of coating agents on the ignition and combustion of boron particles // J. Solid Rocket Technol. — 2013. — V. 36. — P. 654–659.
 21. **Abraham A., Nie H., Schoenitz M., Vorozhtsov A. B., Lerner M., Pervikov A., Rodkevich N., Dreizin E. L.** Bimetal Al–Ni nano-powders for energetic formulations // Combust. Flame. — 2016. — V. 173. — P. 179–186.
 22. **Попок В. Н., Бычин Н. В.** Высокоэнергетические молекулярные комплексы на основе нитрата аммония и полярных полимеров // Изв. вузов. Физика. — 2011. — Т. 54, № 10/2. — С. 164–171.
 23. **Vilyunov V. N., Zarko V. E.** Ignition of Solids. — Elsevier, 1989.

*Поступила в редакцию 1/IX 2017 г.,
в окончательном варианте — 19/X 2017 г.*