ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46: 629.194.632.1

ЗАЖИГАНИЕ И ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ОКИСЛИТЕЛЯ И БОРСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК

© 2020 г. А. Г. Коротких^{1,2*}, И. В. Сорокин¹, Е. А. Селихова¹, В. А. Архипов²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия ²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия *E-mail: korotkikh@tpu.ru

> Поступила в редакцию 28.08.2019; после доработки 29.01.2020; принята в печать 20.02.2020

Использование борсодержащих порошковых материалов в составе смесевых твердых топлив является эффективным методом увеличения энергетических характеристик в камере сгорания благодаря высокой теплоте сгорания частиц бора. В работе изучены порошки аморфного бора и боридов алюминия, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, которые добавляли в состав твердого топлива на основе двойного окислителя и активного горючего-связующего. Получены характеристики термического разложения, зажигания и горения твердых топлив. Зажигание образцов топлив осуществляли с помощью непрерывного CO_2 -лазера в воздухе в диапазоне плотности теплового потока $90-200~\rm BT/cm^2$. Горение образцов топлив осуществляли в манометрической бомбе в атмосфере азота при давлениях от $0.5~\rm до~7.0~MПа$. Показано, что использование порошков аморфного бора и боридов алюминия в составе твердого топлива значительно снижает времена задержки зажигания и увеличивает скорость горения образцов по сравнению с составом топлива, содержащим порошок алюминия, за счет увеличения температуры вблизи поверхности реакционного слоя образца и удельного выделения тепла при окислении и горении бора.

Ключевые слова: смесевое твердое топливо, перхлорат аммония, нитрат аммония, алюминий, бор, борид алюминия, время задержки зажигания, скорость горения.

DOI: 10.31857/S0207401X20070080

ВВЕДЕНИЕ

Порошки бора и боридов металлов являются наиболее перспективными компонентами твердого и гибридного ракетного топлива за счет их высоких значений удельной энергии, выделяемой в процессе окисления и горения. Среди металлических горючих твердых топлив, используемых в аэрокосмической промышленности, бор имеет наиболее высокие значения массовой и объемной теплоты сгорания: ~58 кДж/г и 136 кДж/см³ соответственно [1-4], что примерно в 2 раза выше по сравнению с алюминием. При этом частицы бора имеют длительные времена зажигания и сгорания за счет образования инертного оксидного слоя на поверхности частицы, что в конечном счете приводит к неполному выгоранию частиц при движении их в камере сгорания. Температуры плавления и кипения оксида бора составляют 450 и 1860°C [2], соответственно, что значительно ниже аналогичных значений температур для чистого бора (2075 и 3658°С [1]). Процесс горения бора проходит многостадийно с большим потреблением окислителя и включает в себя гетерогенные реакции между газообразным окислителем, жидкой фазой оксида бора и твердой фазой бора [5–7]. В современных ракетных двигателях скорость воздушного потока во вторичной камере сгорания достигает достаточно высоких значений (выше 100-200 м/с). Таким образом, частицы бора находятся во вторичной камере сгорания не более 10 мс [8]. В результате длительного зажигания и горения теплотворная способность частиц бора не может быть полностью реализована в течение ограниченного времени их пребывания в камере сгорания. Кроме того, в переходных режимах работы двигателя возможны нестационарные процессы горения твердого топлива, сопровождающиеся резким изменением давления в камере сгорания [9], что приводит к изменению скорости горения высокоэнергетических композиций [10], удельного импульса [11] и неустойчивости горения.

Один из способов интенсификации процессов зажигания и горения бора в камере сгорания — применение легковоспламеняющихся и быстрогорящих металлов, которые можно использовать в качестве механосмесей или сплавов. Использование композиций металл/бор, например Al/B,

	ца Образец СТТ	Компонентный состав, мас.%				
Номер образца		ПХА	НА	АГС	металлическое горючее	
1	Al	15.0	35.0	20	30	
2	В	18.0	42.0	25	15	
3	AlB_2	15.6	36.4	23	25	
4	AlB ₁₂	17.7	40.3	25	17	

Таблица 1. Исследуемые составы СТТ

Mg/B, Mg/Al/B, Zn/B, Fe/B, Cu/B, либо их оксидов способствует ускорению окисления бора, позволяет существенно снизить времена задержки зажигания и увеличить полноту сгорания частиц горючего [12–20]. Особый интерес представляют бориды алюминия, титана и магния, которые можно рассматривать в качестве компонентов твердого топлива благодаря их высокой теплоте сгорания (на уровне бора) и лучшей воспламеняемости [21–24].

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования характеристик термического разложения, зажигания и горения смесевых твердых топлив (СТТ) на основе двойного окислителя — активного горючего-связующего, содержащих порошки боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} , а также аморфного бора и алюминия.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

1.1. Составы СТТ

Для исследования характеристик термического разложения, зажигания и горения использовали четыре состава твердого топлива (табл. 1) с одинаковым значением коэффициента избытка окислителя, равным 0.65. Первый, базовый состав топлива, содержал 15 мас. % перхлората аммония (ПХА), фракции 160-315 мкм; 35 мас.% нитрата аммония (НА), фракции меньше 100 мкм; 20 мас.% активного горючего-связующего (АГС) и 30 мас. % металлического горючего - микроразмерный порошок алюминия АСД-4 со среднемассовым диаметром частиц $d_{43} = 10.8$ мкм (рис. 1). В других составах СТТ алюминий полностью замещали на порошки аморфного бора В ($d_{43} = 2.0$ мкм), диборида алюминия AlB_2 ($d_{43}=6.2$ мкм, 55.5 мас.% Alи 44.5 мас. % В) и додекаборида алюминия АІВ₁₂ $(d_{43} = 2.3 \text{ мкм}, 17.2 \text{ мас.}\% \text{ Al и } 82.8 \text{ мас.}\% \text{ B}), получен$ ные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в НИИ ПММ ТГУ.

1.2. Экспериментальные установки

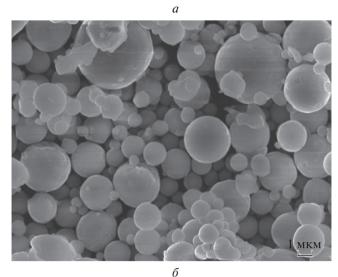
Измерения температур начала, конца и интенсивного окисления, скорости химических реакций, изменения массы используемых порошков ме-

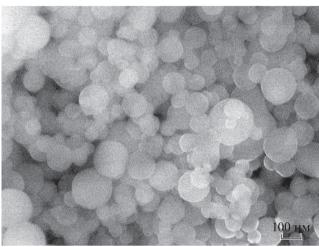
таллов, аморфного бора, а также исследуемых образцов СТТ проводилось с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА-анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter в воздухе (для порошков металлов) и аргоне (для образцов топлив) при скорости нагрева печи 10°С/мин в керамических тиглях.

Зажигание образцов топлив осуществлялось на экспериментальном стенде, состоящем из СО2-лазера непрерывного действия максимальной мощностью 200 Вт с длиной волны излучения 10.6 мкм, и системы регистрации параметров зажигания (рис. 2a). Перед опытом образцы СТТ нарезались на таблетки диаметром 10 мм и высотой 5 мм. При этом торцевая поверхность образцов визуально контролировалась на предмет отсутствия пор, углублений и трещин. Диаметр падающего лазерного луча на торцевую поверхность топлива был примерно равен диаметру образца. Тепловой поток имел максимальное значение на оси луча и минимальное — на периферии. Распределение температуры по площади сечения лазерного луча, измеренное на поверхности огнеупорного образца с применением тепловизионной камеры, представлено на рис. 26.

Исследуемый образец СТТ 5 (рис. 2) крепился к держателю 6. При открытии электромагнитного затвора 3, время открытия которого составляло \sim 5 мс, излучение направлялось на торцевую поверхность исследуемого образца СТТ. Сигналы от фотодиодов 7 передавались через АЦП 10 сигналов L-card E-14-440 и записывались в персональный компьютер 11, а затем обрабатывались с помощью программного приложения LGraph2. Время задержки зажигания t_{ign} СТТ определяли по разности моментов времени изменения сигналов от фотодиодов 7, один из которых регистрировал открытие электромагнитного затвора 3, а второй — появление пламени над торцевой поверхностью топлива.

Температура на поверхности реакционного слоя топлива в период его прогрева с последующим зажиганием регистрировалась с помощью тепловизионной камеры 9 Jade J530 SB в диапазоне длин волн 2.5—2.7 мкм. Выбранный оптический фильтр камеры позволял регистрировать значения





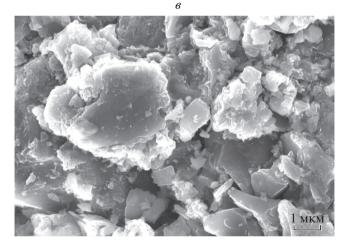


Рис. 1. Микрофотографии порошков алюминия (a), аморфного бора (δ) и диборида алюминия (s).

температур в диапазоне 370—1800°С в отсутствие внешнего источника излучения с относительной погрешностью измерения не более 5%, которая за-

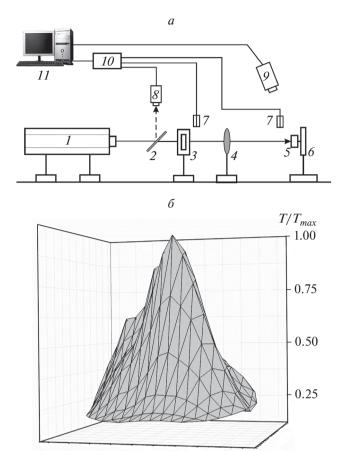


Рис. 2. Схема экспериментальной установки на основе непрерывного CO_2 -лазера (a) и распределение температуры по площади сечения лазерного луча (δ) ; $1-\mathrm{CO}_2$ -лазер, 2- полупрозрачное зеркало, 3- электромагнитный затвор, 4- линза, 5- образец СТТ, 6- держатель образца, 7- фотодиоды, 8- измеритель мощности излучения, 9- тепловизионная камера, $10-\mathrm{AU\Pi},\ 11-\mathrm{\Pi K}.$

висела от скорости съемки (50 кадр/с) и значений времени задержки зажигания образца.

Измерение скорости горения СТТ осуществлялось в бомбе постоянного давления в диапазоне давлений азота 0.5-7.0 МПа. В данном исследовании использовали бронированные по боковой поверхности двумя слоями поливиниловой ленты отвержденные образцы СТТ диаметром 10 мм и высотой 25-30 мм. Образец топлива устанавливали на держатель, который затем помещали в корпус бомбы. Затем в корпус подавали инертный газ (азот) до необходимого давления, контролируемого манометром. Зажигание образца топлива проводилось с помощью нихромовой спирали при подаче электрического тока. Скорость горения СТТ определяли по известной длине образца и времени его сгорания, определяемому методом перегорания проволочек с помощью цифрового осциллографа. Расстояние между проволочками в образце составляло 20—22 мм.

1.3. Энергия активации

При зажигании твердых топлив постоянным во времени лучистым потоком тепла поверхностный слой образца нагревается до температуры T_{ign0} как инертное вещество. При последующем увеличении температуры до T_{ign} на поверхности топлива формируется реакционный слой, в котором происходит выделение тепла за счет экзотермических химических реакций разложения топлива, приводящее к резкому увеличению температуры вблизи поверхности образца и появлению пламени [25]. Момент зажигания топлива определяется условием, при котором скорость подвода тепла в результате химических реакций в твердой фазе (Q_1) должна превышать значения скорости отвода тепла в глубь образца (Q_2) :

$$Q_1 \ge Q_2. \tag{1}$$

К моменту времени появления пламени, t_{ign} , над поверхностью топлива существует распределение температуры от T_{ign0} до температуры окружающей среды T_0 в прогретом слое образца. Преимущественное выделение тепла вследствие химических реакций в твердой фазе происходит при температурах, близких к значению T_{ign} , т.е. в узком реакционном слое толщиной x_1 . При зажигании топлива осуществляется превращение вещества с выделением тепла, которое описывается уравнением Аррениуса:

$$Q_1 = Q\rho x_1 z \exp\left(-\frac{E}{RT_{ign}}\right), \tag{2}$$

где Q — удельный тепловой эффект реакции, Дж/кг; ρ — плотность топлива, кг/м³; x_1 = $2\lambda RT_{ign}^2/Eq$ — толщина зоны химических реакций, м; z — предэкспонент, 1/c; E — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · K); λ — коэффициент теплопроводности топлива, $Bt/(M \cdot K)$; q — плотность лучистого теплового потока, Bt/M^2 .

Кондуктивный отвод тепла из зоны химических реакций осуществляется в глубь образца топлива (без учета конвективных тепловых потерь в окружающую среду). Его интенсивность определяется значением плотности теплового потока лазерного излучения:

$$q = Q_2 = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}.$$
 (3)

Тогда условие для зажигания топлива примет следующий вид:

$$Q\frac{2\lambda\rho RT_{ign}^2}{Eq}z\exp\left(-\frac{E}{RT_{ion}}\right) = -\lambda\frac{\partial T}{\partial x} = q.$$
 (4)

Для прогретой зоны топлива уравнение теплопроводности в одномерной постановке для твердофазной модели зажигания [26] имеет вид

$$\frac{dT}{dt} = a\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{c}z \exp\left(-\frac{E}{RT_{ien}}\right),\tag{5}$$

где a — коэффициент температуропроводности топлива, м²/с; x — координата, м; c — удельная теплоемкость топлива, Дж/(кг · K).

Начальное и граничные условия для уравнения (5) есть

$$T(x,0) = T_0 = \text{const}, \quad 0 \le x < \infty,$$

$$-\lambda \frac{dT}{dx} = q = \text{const} > 0, \quad x = 0, \quad t > 0,$$

$$\frac{dT}{dx} \to 0, \quad x \to \infty, \quad t > 0.$$
(6)

Аналитическое решение краевой задачи (5), (6) относительно времени задержки зажигания t_{ign} топлива имеет вид [26]

$$t_{ign} = 0.35 \left(1 - \frac{T_0}{T_{ign}} \right)^2 \frac{Ec}{RQz} \exp\left(\frac{E}{RT_{ign}} \right), \tag{7}$$

или

$$\ln \left\{ \frac{t_{ign}}{(1 - T_0 / T_{ign})^2} \right\} = \ln \left(\frac{0.35 Ec}{RQz} \right) + \frac{E}{RT_{ign}}.$$
 (8)

Температура зажигания топлива на поверхности образца топлива определяется из условия равенства скоростей прихода тепла от химических реакций в реакционном объеме и его отвода в глубь холодного образца. Она может быть определена по следующей формуле [26]:

$$T_{ign} = T_0 + 1.2q \left(\frac{t_{ign}}{\lambda c \rho}\right)^{1/2}.$$

Энергия активации E и произведение теплового эффекта на предэкспонент Qz определяются тангенсом угла наклона $tg\alpha$ линейной зависимо-

сти
$$\ln \left\{ \frac{t_{ign}}{\left(1 - T_0 / T_{ign}\right)^2} \right\}$$
 от $\frac{1}{T_{ign}}$ и ее пересечением с осью ординат при значении температуры T_{ion0} .

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Термическое окисление металлов и разложение CTT

С использованием экспериментальных данных, полученных методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калори-

	Увеличение массы, %			Степень превращения α , $\%$			Максимальная
Металл	400–660°C	660-1200°C	400-1200°C	400–660°C	660-1200°C	400-1200°C	скорость окисления, $v_{\text{ок}}$, мг/с (диапазон температур, °C)
Al	2.2	31.3	33.5	2.5	35.7	38.2	0.0023
	45.0	404.0	140 =	a	4.6.0	<i>-</i>	(1010 - 1025)
В	47.8	101.0	148.7	21.7	46.0	67.7	0.0096 (655 – 735)
AlB_2	1.3	106.6	107.9	0.8/0.3	66.5/21.4	67.3/21.6	0.0054
AlB_{12}	0.6	118.3	118.9	(Al/B) 0.1/0.2	(Al/B) 22.9/44.1	(Al/B) 23.0/44.3	$(1010 - 1060) \\ 0.0104$
AID ₁₂	0.0	110.5	110.9	(Al/B)	(Al/B)	(Al/B)	(775 - 860)

Таблица 2. Параметры активности порошков металлических горючих

метрии (ДСК), рассчитаны значения увеличения массы, скорости окисления и степени превращения (окисленности) [27] порошков металлов и аморфного бора. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Процесс окисления микроразмерного порошка алюминия начинается при температуре $\sim 800\,^{\circ}$ С и сопровождается выделением тепла и незначительным увеличением массы образца за счет образования оксидного слоя Al_2O_3 на поверхности частиц. Перед началом интенсивного окисления имеет место процесс эндотермического плавления алюминия при 660 °С. Максимальная скорость окисления алюминия наблюдается при температуре $\sim 1000\,^{\circ}$ С и составляет $0.0023\,$ мг/с.

Порошки чистого бора и боридов алюминия AlB₂, AlB₁₂ имеют более высокие значения максимальных скоростей реакций окисления: 0.0096, 0.0054 и 0.0104 мг/c, соответственно, при относительно низких температурах нагрева печи (см. табл. 2). Это обстоятельство определяет их высокую химическую активность, по сравнению с алюминием, несмотря на достаточно высокие значения температур начала окисления боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} , которые составляют ~875 и 750°C соответственно. Отметим, что максимальная скорость окисления порошков В и AlB₁₂ в 4 раза выше по сравнению с порошком алюминия. С увеличением содержания бора в составе боридов алюминия снижается температура, при которой протекают основные окислительные реакции. В случае чистого бора, согласно ТГ-ДСКданным, температура начала окисления составила ~560°C, а максимальная скорость реакций зафиксирована в диапазоне температур 655–735°C.

Результаты ТГ–ДСК-анализа исследуемых в атмосфере аргона образцов СТТ, содержащих порошки металлов и бора, представлены на рис. 3. Отметим, что образцы СТТ начинают реагировать при температуре ~100—120°С за счет начала разложения горючего-связующего вещества. При увели-

чении температуры печи до 210—250°С скорость химических реакций при разложении образцов СТТ увеличивается и достигает максимальных значений вследствие начала разложения окислителей (ПХА и НА). Все экзо- и эндотермические реакции разложения образцов топлив проходят в диапазоне температур до 400°С, при этом добавки металлического горючего окисляются при температурах выше 600—700°С.

2.2. Время задержки и температура зажигания СТТ

С использованием установки на основе CO₂лазера получены зависимости времени задержки зажигания составов CTT от плотности теплового потока излучения, которые представлены на рис. 4.

Полученные экспериментальные значения времени задержки зажигания СТТ были аппроксимированны степенной функцией следующего вида:

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

где A, B — константы аппроксимации. Значения констант аппроксимации, а также коэффициента детерминации R^2 эксперименальных данных привелены в табл. 3.

Полная замена микроразмерного порошка алюминия на порошок аморфного бора в составе топлива приводит к снижению времени задержки зажигания в 2.2-2.8 раза в диапазоне плотности теплового потока $q=90-200~\rm BT/cm^2$. Применение порошков борида алюминия в составе СТТ позволяет снизить время задержки зажигания в 1.7-2.2 раза по сравнению с составом СТТ, содержащим алюминий, при одинаковых условиях зажигания.

Время задержки зажигания топлив зависит от времени формирования прогретого слоя образцов, температуры начала окисления и скорости окисле-

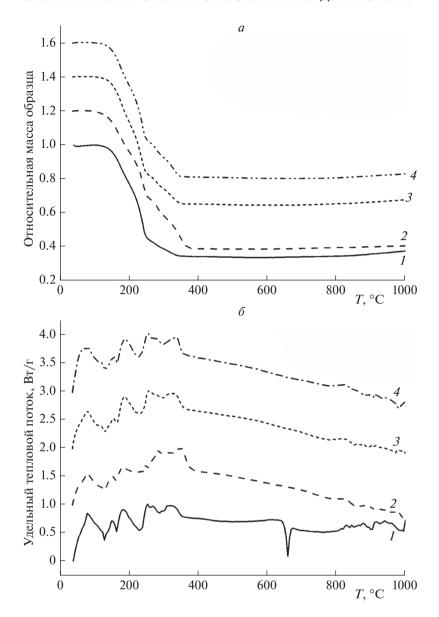


Рис. 3. Данные ТГ- (*a*) и ДСК-анализов (*б*) составов СТТ; номера кривых соответствуют номерам образцов из табл. 1.

ния используемых порошков металлов, а также скорости реакций разложения АГС, ПХА и НА. Алюминий имеет низкие значения температуры плавления и скорости окисления (0.0023 мг/c), высокую температуру интенсивного окисления $(1015 \, ^{\circ}\text{C})$,

по сравнению с борсодержащими порошками, что приводит к снижению выделения тепла в прогретом слое образца топлива и увеличению времени формирования и толщины прогретого слоя. В случае составов СТТ, содержащих аморфный бор

 $\it Tаблица~3.~$ Значения констант уравнения для $\it t_{ign}(q)$ и коэффициент детерминации

Номер образца	Образец СТТ	A	В	R^2
1	Al	$989.9 \cdot 10^{3}$	1.75 ± 0.27	0.96
2	В	$202.3 \cdot 10^3$	1.61 ± 0.15	0.98
3	AlB ₂	$177.6 \cdot 10^3$	1.53 ± 0.40	0.87
4	AlB ₁₂	$739.0 \cdot 10^3$	1.83 ± 0.06	0.99

и бориды алюминия, оксидный слой B_2O_3 на поверхности частиц плавится при низкой температуре: $450\,^{\circ}$ С, и окисление частиц горючего проходит в диффузионном режиме с выделением тепла. Химические реакции кислорода с бором и бором/алюминием проходят интенсивнее и при более низких температурах, чем с чистым алюминием, при одинаковых условиях зажигания, что приводит к дополнительному увеличению выделения тепла, уменьшению времени формирования прогретого слоя и уменьшению задержки зажигания образца СТТ.

Данные тепловизионной съемки показали, что появление вспышки над поверхностью реакционного слоя СТТ происходит вблизи оси цилиндрического образца, т.е. в локальной области максимальных значений теплового потока (температур) лазерного луча (см. рис. 26), и затем пламя распространяется по всей торцевой поверхности топлива. Максимальные значения температур поверхности реакционного слоя в момент появления пламени получены для составов СТТ с аморфным бором и боридами алюминия 1260 и 1240°C (табл. 4), что подтверждает предположение о дополнительном выделении тепла вблизи реакционного слоя топлива в период его прогрева и зажигания. Осредненные по всей площади поверхности цилиндрического образца топлива значения температур в момент появления пламени для всех составов топлив примерно одинаковы и равны ~700°C.

Анализ полученных в работе [24] термограмм для исследуемых СТТ показал, что в момент появления пламени наблюдается резкий рост температуры на поверхности топлива, что обусловлено дополнительным интенсивным подводом тепла из зоны химических реакций в газовой фазе, в том числе и в результате окисления борсодержащих частиц. Для состава СТТ, содержащего алюминий, период прогрева поверхностного слоя достаточно длительный по сравнению с другими составами топлив, и основная часть подводимого тепла от источника излучения идет на кондуктивный нагрев поверхностного слоя и плавление алюминия. Как отмечалось выше, микроразмерный порошок алюминия интенсивно окисляется при температуре 1015°С. Соот-

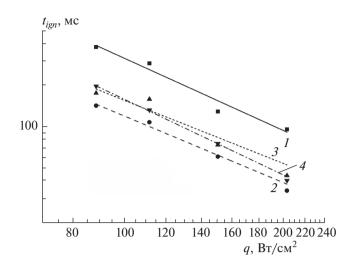


Рис. 4. Время задержки зажигания СТТ, t_{ign} , в зависимости от плотности q теплового потока излучения. Обозначения те же, что и на рис. 3.

ветственно, толщина прогретого слоя образца СТТ с алюминием намного больше по сравнению с другими борсодержащими составами. Таким образом, наблюдается более равномерное распределение температуры по площади поверхности топлива с меньшим значением ее максимума.

С использованием измеренных значений времени задержки зажигания топлив и полученных зависимостей $t_{ign}(q)$ рассчитаны значения энергии активации, произведения теплового эффекта реакции и предэкспонента, а также температуры поверхности СТТ в момент появления пламени. Результаты расчета представлены в табл. 5. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что применение порошка диборида алюминия AlB_2 в составе рассматриваемых топлив является предпочтительным с точки зрения воспламеняемости топлива.

2.3. Скорость горения СТТ

В экспериментах в бомбе постоянного давления определены зависимости скорости горения СТТ от давления (рис. 5) в форме

Tаблица 4. Значения температуры поверхности реакционного слоя образцов СТТ в момент появления пламени при $q=115~{\rm Br/cm^2}$

Номер образца	Образец СТТ	Температура, °С		
томер образца		максимальная	средняя по площади	
1	Al	1150	710	
2	В	1260	680	
3	AlB ₂	1240	690	
4	AlB ₁₂	1240	690	

Номер образца	Образец СТТ	Е, кДж/моль	<i>Qz</i> , Вт/г	T _{ign 0} , K	T_{ign} , K при $q = 90-200 \; \mathrm{Br/cm^2}$
1	Al	158.9	$9.92 \cdot 10^{13}$	825	829-885
2	В	90.2	$3.31 \cdot 10^{11}$	602	625-681
3	AlB ₂	73.6	4.24 · 10 ⁹	639	665-742
4	AlB ₁₂	223.4	$6.88 \cdot 10^{21}$	671	680-707

Таблица 5. Расчетные значения кинетических параметров и температуры зажигания образцов СТТ

$$u = Bp^n$$

где u - в мм/с, p - в МПа.

Значения констант в аппроксимирующем уравнении, а также коэффициента детерминации R^2 приведены в табл. 6. Установлено, что полная замена порошка алюминия на аморфный бор в составе СТТ позволяет увеличить скорость горения образца в 1.9—3.2 раза при изменении давления от 0.5 до 7.0 МПа. При этом показатель степени в законе скорости горения топлива значительно увеличивается с 0.58 до 0.82. При замене алюминия на бориды алюминия AlB₂ и AlB₁₂ скорость горения составов СТТ увеличивается в 1.2—1.6 раза в указанном диапазоне давления, однако показатель степени изменяется незначительно.

Бориды алюминия отличаются малой энергией связи между атомами Al и B (-67 кДж/моль). Поэтому в зоне химических реакций они могут распадаться на Al и B и раздельно вступать в реакции с кислородом. Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что алюминий, имеющий высокую температуру горения, может

способствовать более эффективному сгоранию частиц бора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного экспериментального исследования процессов термического разложения, зажигания и горения составов СТТ на основе двойного окислителя (ПХА и НА) — активного горючего-связующего, содержащих чистый бор и бориды алюминия, определено влияние содержания металлического горючего на значения времени задержки зажигания, температуры поверхности реакционного слоя в момент появления пламени, энергии активации, а также линейной скорости горения образцов топлив.

Анализ методами ТГ и ДСК показал, что порошки аморфного бора и боридов алюминия обладают более высокими параметрами химической активности по сравнению с микроразмерным порошком алюминия при их нагреве в воздухе. Максимальные скорости окисления порошков Al, B, AlB_2 и AlB_{12} составляют 0.0023, 0.0096, 0.0054 и 0.0104 мг/с соответственно. При

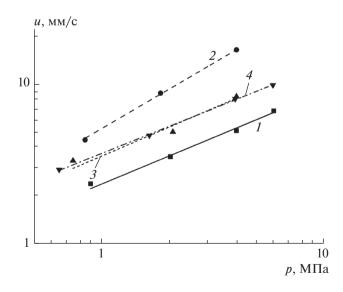


Рис. 5. Скорость горения СТТ, и в зависимости от давления р. Обозначения те же, что и на рис. 3.

	п коэффиционти детераниции						
•	Номер образца	Образец СТТ	В	n	R^2		
	1	Al	2.37 ± 0.16	0.58 ± 0.04	0.99		
	2	В	5.26 ± 0.12	0.82 ± 0.02	1.00		
	3	AlB_2	3.54 ± 0.51	0.60 ± 0.12	0.94		
	4	AlB ₁₂	3.69 ± 0.07	0.56 ± 0.01	1.00		

Таблица 6. Значения констант уравнения для *u(p)* и коэффициента детерминации

этом степень превращения порошка алюминия ниже по сравнению с борсодержащими порошками в диапазоне температур 400—1200°С.

Установлено, что при замене порошка алюминия на аморфный бор и бориды алюминия AlB_2 и AlB_{12} в составе СТТ времена задержки зажигания образцов в диапазоне плотности теплового потока $q=90-200~\rm BT/cm^2$ значительно снижаются: в 2.2–2.8 и 1.7–2.2 раза, соответственно, а максимальные значения температур на поверхности реакционного слоя топлив в момент появления пламени увеличиваются на ~100°C.

Состав СТТ, содержащий порошок аморфного бора, имеет наибольшие значения скорости горения и степенной показатель в законе скорости горения n=0.82. Для данного состава твердого топлива наблюдается увеличение скорости горения в 1.9-3.2 раза, а для составов СТТ с AlB_2 и $AlB_{12}-B$ 1.2-1.6 раза в диапазоне давлений азота 0.5-7.0 МПа по сравнению с СТТ, содержащим алюминий. Составы топлив с Al, AlB_2 и AlB_{12} имеют значения показателя степени в законе скорости горения в диапазоне 0.56-0.60.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории высокоэнергетических систем и новых технологий НИИ ПММ ТГУ за помощь в получении порошков боридов алюминия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90015 и Программами повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета и Томского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей // Под ред. Яновского Л.С. М.: Физматлит, 2009.

- Liang D., Liu J., Zhou Y., Zhou J. // Combust. and Flame. 2017. V. 185. P. 292.
- 3. Xizheng Wang X., Wu T., Wang H. et al. // Ibid. 2018. V. 197 P. 127.
- 4. Ao W., Yang W., Wang Y. et al. // J. Propul. Power. 2014. V. 30. Issue 3. P. 760.
- Ягодников Д.А., Воронецкий А.В., Сарабьев В.И. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 3. С. 51.
- 6. *Ао В., Чжоу Цз.-Х., Ян В.-Цз. и др. //* Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 47.
- Liang D., Liu J., Chen B., Zhou J., Cen K. // Thermochim. Acta. 2016. V. 638. P. 58.
- Ao W., Wang Y. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017.
 V. 129. Issue 3. P. 1865.
- 9. Архипов В.А., Бондарчук С.С., Коротких А.Г. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 5. С. 88.
- 10. *Маршаков В.Н., Пучков В.М.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 62.
- 11. *Архипов В.А., Кискин А.Б., Зарко В.Е., Коротких А.Г.* // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 5. С. 134.
- 12. Chintersingh K.-L., Schoenitz M., Dreizin E.L. // Combust. and Flame. 2019. V. 200 P. 286.
- Young Gr., Sullivan K., Zachariah M.R., Yu K. // Ibid. 2009. V. 156. P. 322.
- Ulas A., Kuo K.K., Gotzmer C. // Ibid. 2001. V. 127. P. 1935.
- Hashim S.A., Karmakar Sr., Roy A. // Acta Astronaut. 2019. V. 160. P. 125.
- Sandall E.T., Kalman J., Quigley J.N., Munro S., Hedman T.H. // Propul. Power Res. 2017. V. 6. Issue 4. P. 243.
- 17. Chaturvedi S., Dave Pr.N. // Arab. J. Chem. 2015. P. 1.
- Korotkikh A.G., Glotov O.G., Arkhipov V.A., Zarko V.E., Kiskin A.B. // Combust. and Flame. 2017. V. 178. P. 195.
- 19. DeLuca L.T. // Defence Technol. 2018. V. 14. P. 357.
- 20. Коротких А.Г., Архипов В.А., Глотов О.Г., Сорокин И.В. // Хим. физика и мезоскопия. 2016. Т. 18. № 2. С. 179.
- 21. Guo Y., Zhou X., Zhang W. et al. // Combust. and Flame. 2019. V. 203. P. 230.
- 22. *Lianga D., Xiaoa R., Liub J., Wang Y.* // Aerospace Sci. Technol. 2019. V. 84. P. 1081.
- 23. Shaik Adil, Murty B.S. // Thermochim. Acta. 2019. V. 678, P. 1.
- Korotkikh A.G., Slyusarsky K.V., Sorokin I.V., Arkhipov V.A. //
 Combust., Explosion, Shock Waves. 2018. V. 54. Issue 3.
 P. 350.
- 25. *Ковальский А.А., Хлевной С.С., Михеев В.Ф.* // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 3. № 4. С. 528.
- Vilyunov V.N., Zarko V.E. Ignition of Solids. Amsterdam: Sci. Publ., Elsevier, 1989.
- 27. *Gromov A.A.*, *Korotkikh A.G.*, *Il'in A.P. et al.* Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 2016.