

УДК 536.46

РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ БОРАТА АЛЮМИНИЯ НА УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ ДИБОРИДА АЛЮМИНИЯ

А. М. Савельев^{1,2}, Н. С. Титова¹

¹Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва
amsavelev@ciam.ru

²Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва

На основе данных термогравиметрического эксперимента определены энергия активации $E = 205.9$ кДж/моль, предэкспоненциальный фактор $A = 2.275 \cdot 10^{-15}$ м³/с и порядок реакции по окислителю $m = 1$ процесса окисления частицы диборида алюминия, идущего с образованием бората алюминия на поверхности. С использованием теории воспламенения металлических частиц, протекающего по механизму теплового взрыва, выполнена оценка условий воспламенения одиночной частицы диборида алюминия в воздухе. Показано, что следствием образования боратов алюминия в период индукции является сильная положительная зависимость температуры воспламенения частиц от их размера и парциального давления кислорода.

Ключевые слова: бориды алюминия, высокоэнергетические композиции, воспламенение.

DOI 10.15372/FGV20210306

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется исследованию химических энергоносителей, содержащих добавки бора и легких металлов, таких как алюминий, магний или бериллий [1–5]. Наибольший интерес в качестве компонента таких энергоносителей вызывает бор [2]. Хотя теплота его сгорания меньше, чем у бериллия, он значительно менее токсичен и, кроме того, не столь дефицитен, как бериллий, что делает возможным его производство в промышленных масштабах. Однако бор как энергоноситель имеет серьезный недостаток — его трудно сжечь с высокой полнотой из-за образования оксидной пленки. Менее проблематичной является организация горения алюминия или магния. Но теплота их сгорания значительно меньше теплоты сгорания бора. В последнее время в качестве альтернативы бору рассматриваются бориды алюминия, занимающие по теплоте сгорания промежуточное положение между бором и алюминием. Хотя исследования боридов алюминия как компонентов химических энергоносителей начались сравнительно

но недавно, уже сейчас получен целый ряд интересных результатов [4–14]. Среди них нужно выделить, прежде всего, данные термогравиметрических (ТГА) экспериментов, в которых исследовалось окисление порошков боридов алюминия в кислороде и воздухе. Эти данные показывают, что окисление боридов алюминия возможно с высокой полнотой даже при сравнительно низких температурах. Так, в экспериментах с боридом алюминия, содержащим по массе 56.7 % бора, была получена полнота окисления 86.4 % при температуре 1 000 °С [4, 6]. Еще более высокая, близкая к 100 %, полнота окисления зарегистрирована в опытах с диборидом алюминия AlB_2 [7, 8]. Примечательно, что полнота окисления бора при тех же условиях не превышала 60 % [8]. Аналогичные результаты получены и в ТГА-экспериментах [9]. Высокие значения полноты сгорания отмечены также в экспериментах по сжиганию высокоэнергетических конденсированных композиций с добавками боридов алюминия. Например, экспериментальные исследования горения продуктов газогенерации пиротехнического состава на основе перхлората калия, политетрафторэтилена и диборида алюминия в смеси с воздухом показали, что полнота сгорания такого состава может достигать 70 ÷ 90 %

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-08-00476-а, № 20-08-00299-а).

© Савельев А. М., Титова Н. С., 2021.

[10]. Немаловажно и то, что благодаря введению боридов алюминия в состав высокоэнергетических композиций удается существенно снизить энергетический порог их воспламенения и повысить скорость горения [11]. Таким образом, уже первые результаты экспериментов с боридами алюминия показывают перспективность их применения в качестве компонентов химических конденсированных энергоносителей и необходимость продолжения как экспериментальных, так и теоретических исследований в данной области. Одной из важнейших проблем в теоретическом исследовании горения боридов алюминия является разработка моделей воспламенения одиночных частиц боридов алюминия в кислородсодержащих газовых средах. Разработка таких моделей пока сдерживается недостатком данных о химических процессах, протекающих в оксидной пленке на частицах боридов алюминия в ходе их высокотемпературного воспламенения. Известно, что при окислении боридов металлов на их поверхности в результате реакции между оксидами металла и бора формируются защитные пленки боратов [15]. Образование боратов алюминия при окислении боридов AlB_2 и AlB_{12} зарегистрировано в ТГА-экспериментах [8, 9]. Однако процесс нагрева вещества в ТГА-экспериментах продолжительный по сравнению с процессом высокотемпературного воспламенения. К настоящему времени достоверных данных о скорости образования боратов алюминия в реакции между оксидами алюминия и бора при высокотемпературном воспламенении одиночной частицы борида алюминия нет. Поэтому вопрос о степени влияния боратов на воспламенение одиночной частицы остается открытым. В выполненных недавно экспериментах [14] изучалось горение борида алюминия AlB_2 в поле лазерного излучения мощностью 200 Вт в течение 1 000 мс. Анализ химического состава продуктов горения показал, что бораты алюминия в них отсутствуют. Также рассматривалось горение механической смеси порошков Al и B с таким же массовым составом, что и в AlB_2 . Установлено, что за время 1 000 мс в продуктах горения данной смеси образуется борат $Al_4B_2O_9$. Следовательно, реакция между оксидами бора и алюминия, в результате которой образуются бораты, идет в смеси порошков Al и B в условиях эксперимента [14] с достаточно высокой скоростью. Отсутствие боратов алюминия в продуктах горения порошка AlB_2 мо-

жет быть вызвано тем, что продукты окисления AlB_2 не содержат оксида бора или оксида алюминия либо контакт между оксидами затруднен. Но согласно приведенной в [14] рентгенограмме продукты окисления AlB_2 содержат и оксид алюминия, и оксид бора. Отсутствие контакта между оксидами алюминия и бора маловероятно. Если успевают вступить в реакцию оксиды, образующиеся на разных частицах, как это имеет место в смеси порошков Al и B, то тем более должны успевать прореагировать оксиды, образующиеся на одной частице. Наиболее вероятной причиной отсутствия боратов алюминия в конденсированных продуктах окисления AlB_2 представляется разложение боратов в процессе высокотемпературного горения частиц AlB_2 . Данные об интенсивности теплового излучения продуктов горения, регистрируемые в ходе воспламенения и горения порошка металла показывают, что при окислении AlB_2 достигается более высокая температура, чем при окислении смеси порошков Al и B. При температурах выше 1 035 °C борат алюминия $Al_4B_2O_9$ начинает постепенно разлагаться с образованием бората $Al_{18}B_4O_{33}$ и оксида алюминия [8, 16]. Затем при температурах выше 1 500 °C начинается инконгруэнтное разложение $Al_{18}B_4O_{33}$ на оксид алюминия и газообразный оксид бора в реакции $0.5Al_{18}B_4O_{33} \rightarrow 4.5Al_2O_3 (s) + B_2O_3 (g)$ [16]. Судя по отсутствию боратов в продуктах окисления AlB_2 , происходит практически полное их разложение в процессе воспламенения и горения в поле лазерного излучения.

Недостаток данных о химических процессах, протекающих в оксидной пленке, и возможном образовании боратов алюминия делает актуальной разработку моделей воспламенения частиц диборида алюминия, опирающихся на различные сценарии окисления. Сопоставление таких моделей с экспериментом по мере накопления опытных данных даст возможность определить наиболее адекватный механизм окисления. Ранее была предложена модель воспламенения частицы диборида алюминия, в которой предполагается, что оксиды алюминия и бора не реагируют друг с другом и оксидный слой состоит только из оксидов алюминия и бора [17]. Необходимо рассмотреть и другой сценарий, когда оксиды алюминия и бора реагируют с образованием боратов, и определить условия воспламенения частиц, соответствующие этому сценарию. Решению дан-

ной задачи и посвящена настоящая работа.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ЗАКОН ОКИСЛЕНИЯ ЧАСТИЦ AlB_2

Теория воспламенения одиночных частиц металлов и сплавов в окислительных газовых средах разработана в [18]. В ней рассматривается протекающий по механизму теплового взрыва процесс воспламенения одиночной частицы, окисление которой описывается кинетическим законом степенного вида:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{kC_{ox}^m}{\delta^n} \exp\left(-\frac{E}{R_0T}\right). \quad (1)$$

Здесь t — время, δ — толщина оксидной пленки, k — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, m — порядок реакции по окислителю, T — температура частицы, R_0 — универсальная газовая постоянная, C_{ox} — концентрация окислителя у поверхности частицы. Будем считать, что энергия активации в кинетическом законе (1) является константой, значение которой определяется только химическими свойствами металла и окислителя и не зависит от концентрации окислителя, скорости нагрева частицы, ее размера и других подобных факторов. Показатель n в (1) определяет зависимость скорости окисления от толщины оксидной пленки. К настоящему времени надежных данных о законе окисления частиц диборида алюминия, на которых формируются бораты, нет. Характер этого закона можно оценить с помощью данных ТГА-экспериментов. Детальное термогравиметрическое исследование окисления порошков AlB_2 , а также порошков алюминия и бора выполнено в [7]. Полнота окисления образцов характеризовалась в [7] степенью конверсии α , которая определялась как отношение текущего приращения массы образца к максимально возможному приращению его массы при полном окислении:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_p - m_0}, \quad (2)$$

где m — текущая масса образца, m_0 — начальная масса образца, m_p — масса полностью окисленного образца. Если построить полученные в [7] зависимости степени конверсии от времени t в координатах $(\ln(t), \alpha)$ при температурах $950 \div 1000$ °С, то как для воздуха, так

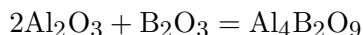
и для кислорода линии термогравиметрии будут близки к прямым, что указывает на логарифмический закон окисления. В теории воспламенения металлов [18] учитываются только степенные законы окисления. В случае сильных зависимостей скорости окисления от толщины оксидной пленки, к числу которых относится и логарифмический закон, в [18] предлагается использовать степенные законы с более высоким показателем n , чем в параболическом законе. В настоящей работе выбран показатель $n = 2$, что соответствует кубическому закону окисления. Условие воспламенения микрочастиц, окисляющихся по кубическому закону, определяется соотношением [18]

$$\left(\frac{3QE}{cR_0T_g^2}\right)^3 \frac{c\rho}{3\lambda} \frac{kC_{ox}^m}{r_0} \exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right) = \begin{cases} 18 (T_0 \ll T_g), \\ 7.45 (T_0 = T_g). \end{cases} \quad (3)$$

Здесь Q — теплота реакции, отнесенная к единице массы продуктов, T_g — температура газа, при которой происходит срыв теплового равновесия, приводящий к самоускоряющемуся росту температуры частицы, c — удельная массовая теплоемкость частицы, ρ — ее плотность, λ — теплопроводность газа, T_0 — начальная температура частицы, r_0 — радиус частицы.

Из (3) можно найти температуру газа и концентрацию окислителя, при которой происходит срыв теплового равновесия, если известны кинетические параметры в законе окисления: энергия активации E , порядок по окислителю m и предэкспонент k . Энергия активации реакции окисления AlB_2 вычислена в [7] путем обработки термогравиграмм изотермического окисления AlB_2 с помощью безмодельного изоконверсионного формализма [19]. Этот формализм позволяет сопоставлять энергию активации и другие кинетические параметры химических процессов без конкретизации их механизма. Он отличается простотой, но адекватность полученных с его помощью результатов не всегда очевидна. Об этом говорит, в частности, полученная в [7] зависимость энергии активации реакции окисления Al в кислороде от степени конверсии α , которая и качественно, и количественно противоречит данным других работ. Согласно [7] эта энергия падает по мере роста оксида приблизительно в два раза, с 500 примерно до 260 кДж/моль. Но в более

ранних экспериментах (см., например, [20–22]) было установлено, что энергия активации Al по мере окисления, наоборот, возрастает, вначале из-за кристаллизации аморфного оксида Al_2O_3 , а затем — из-за полиморфного превращения кристаллического γ -оксида в α -оксид. В связи с этим энергия активации и другие кинетические параметры процесса роста оксида на поверхности AlB_2 в настоящей работе были вычислены путем обработки полученных в [7] термогравиграмм с помощью модельного формализма, базирующегося на предположении о кубическом законе роста пленки и на двух дополнительных допущениях, касающихся геометрии оксидной пленки и ее химического состава. Согласно первому из них оксидная пленка рассматривается как сферическая оболочка определенной толщины. Второе допущение необходимо для конкретизации химического состава продуктов окисления. Данные рентгенографического анализа в [7] показали, что основным продуктом окисления AlB_2 является борат $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$). Причем его количество много больше, чем оксида алюминия. Это позволяет предположить, что равновесие в реакции



в значительной степени сдвинуто в сторону образования $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. С учетом стехиометрии молекулы AlB_2 это также позволяет предположить, что весь оксид алюминия расходуется на образование бората $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Поэтому оксидную пленку будем рассматривать как двухкомпонентную, состоящую из бората $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ и оксида бора B_2O_3 . Следует отметить, что оксидная пленка на частицах AlB_2 имеет сложную морфологию с характерными иглообразными структурами на внешней поверхности [4]. Очевидно, ее интерпретация как сферической оболочки далека от реальности. Однако формально можно рассматривать рост пленки такой сложной геометрии как рост эквивалентной сферической оболочки того же объема, если выбрать кинетические параметры в законе ее роста таким образом, чтобы ее диффузионное сопротивление было равно диффузионному сопротивлению реальной оксидной пленки.

Для расчета энергии активации представим уравнение (1) в виде

$$\delta^2 \frac{d\delta}{dt} = A \left(\frac{p}{p_0} \right)^m \exp \left(- \frac{E}{R_0 T} \right), \quad (4)$$

здесь p — парциальное давление кислорода, p_0 — стандартное давление (1 атм), A — предэкспонент, имеющий размерность куба длины, отнесенного к времени. Внося δ под знак производной в (4), получим

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\delta^3}{3} \right) = A \left(\frac{p}{p_0} \right)^m \exp \left(- \frac{E}{R_0 T} \right). \quad (5)$$

Пусть парциальное давление кислорода в ходе термогравиметрического эксперимента равно p_1 . Введем обозначение $A_1 = A(p_1/p_0)^m$ и запишем (5) в виде

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\delta^3}{3} \right) = A_1 \exp \left(- \frac{E}{R_0 T} \right). \quad (6)$$

Обычно нагрев образцов в термогравиметрических экспериментах осуществляется с некоторой постоянной скоростью β . Так как $\frac{d}{dt} = \beta \frac{d}{dT}$, то из (6) следует

$$\beta \frac{d}{dT} \left(\frac{\delta^3}{3} \right) = A_1 \exp \left(- \frac{E}{R_0 T} \right). \quad (7)$$

Прологарифмировав (7), получим

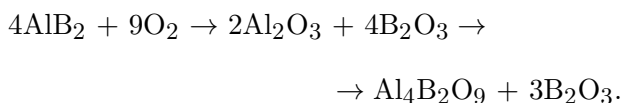
$$\ln \left[\beta \frac{d}{dT} \left(\frac{\delta^3}{3} \right) \right] = \ln A_1 - \frac{E}{R_0 T}. \quad (8)$$

Из (8) видно, что для определения E необходимо выделить линейную часть в зависимости натурального логарифма производной $\frac{\beta d(\delta^3/3)}{dT}$ от обратной температуры. Однако, чтобы вычислить таким путем энергию активации, необходимо сначала определить, как меняется толщина оксидной пленки δ в ходе ТГА-эксперимента по мере нагрева частицы. Это можно сделать с помощью полученной в эксперименте зависимости $\alpha(T)$. Для этого представим общий объем частицы V как сумму объемов продуктов окисления V_p и непрореагировавшего диборида алюминия V_f :

$$V = V_p + V_f = m_p/\rho_p + m_f/\rho_f, \quad (9)$$

здесь m_f — масса диборида алюминия, m_p — масса продуктов окисления, ρ_f — плотность диборида алюминия, ρ_p — плотность продуктов окисления. В соответствии с принятыми выше допущениями продукты окисления представляют собой двухкомпонентный оксид

$B_2O_3/Al_4B_2O_9$, который формируется за счет двухстадийной реакции:



Из этой реакции видно, что отношение $Al_4B_2O_9$ к B_2O_3 в продуктах окисления составляет 1 : 3. С учетом молекулярных масс $Al_4B_2O_9$ и B_2O_3 отсюда следует, что массовая доля z бората в продуктах окисления составляет 0.56. Плотность двухкомпонентного оксида равна

$$\rho_p = [z/\rho' + (1 - z)/\rho'']^{-1}, \quad (10)$$

где ρ' — плотность $Al_4B_2O_9$, ρ'' — плотность B_2O_3 . Из формулы (2) имеем

$$m_f(T) = m_0 - \alpha(T)(m_p - m_0)/L_0, \quad (11)$$

$$m_p(T) = \alpha(T)(m_p - m_0)(1 + 1/L_0),$$

где L_0 — массовое стехиометрическое соотношение O_2/AlB_2 . Подставив (11) в (9), получим

$$V(T) = \frac{1}{\rho_f} \left[m_0 - \frac{\alpha(T)(m_p - m_0)}{L_0} \right] + \frac{1}{\rho_p} \left[\alpha(T)(m_p - m_0) \left(1 + \frac{1}{L_0} \right) \right]. \quad (12)$$

Объем непрореагировавшего диборида равен

$$V_f(T) = \frac{1}{\rho_f} \left[m_0 - \frac{\alpha(T)(m_p - m_0)}{L_0} \right]. \quad (13)$$

Исходя из принятого допущения о геометрии оксидной пленки ее толщина определяется как разность радиусов сфер объемом V и V_f :

$$\delta(T) = \left(\frac{3V(T)}{4\pi} \right)^{1/3} - \left(\frac{3V_f(T)}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (14)$$

На рис. 1 показана зависимость $\delta(T)$ для порошка AlB_2 , рассчитанная по формулам (9)–(14). В расчете использовались следующие значения параметров: $L_0 = 1.48$, $\rho_f = 2.84$ г/см³ [23], $\rho'' = 2.55$ г/см³ [24], $\rho' = 2.93$ г/см³ [25]. Начальная масса оксидного слоя принималась равной нулю, в связи с чем $m_p - m_0 = m_0 L_0$. Средний начальный размер частиц порошка $d_0 = 1.29$ мкм определялся через его удельную

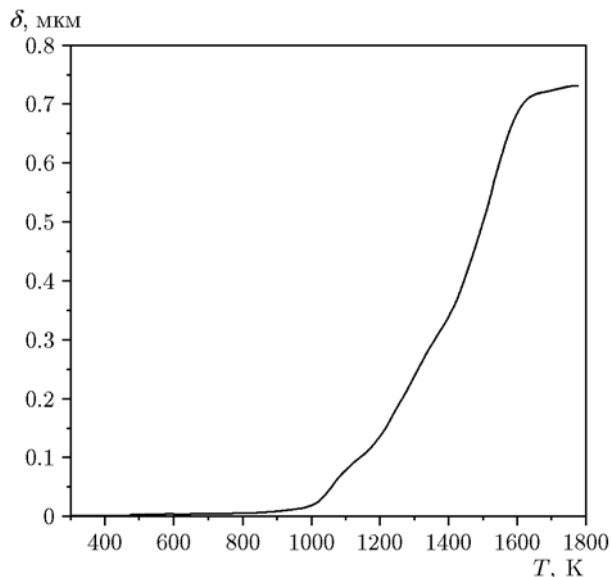


Рис. 1. Изменение толщины оксидной пленки на отдельной частице AlB_2 , нагреваемой с постоянной скоростью $10^\circ C/мин$ в воздухе

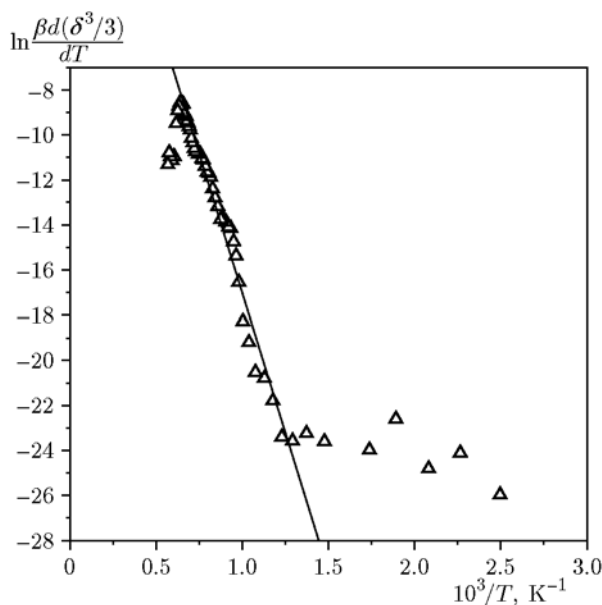


Рис. 2. Зависимость логарифма производной $\frac{d(\beta\delta^3(T)/3)}{dT}$ от обратной температуры при окислении порошка AlB_2 в воздухе:

точки — ТГА-эксперимент [7], линия — аппроксимация (15)

поверхность $S = 1.64$ м²/г [7]. При построении зависимости производной $\frac{d(\beta\delta^3(T)/3)}{dT}$ от обратной температуры была выполнена интерполяция табличной функции $\beta\delta^3(T)/3$ с помо-

щью естественного сплайна. При этом в соответствии с алгоритмом построения сплайнов рассчитывались искомые производные в узлах табличной функции. На рис. 2 показана полученная зависимость $\ln\left(\frac{d(\beta\delta^3(T)/3)}{dT}\right)$ от обратной температуры. Толщина оксидной пленки δ в ней выражена в микрометрах. Видно, что данная зависимость близка к линейной в промежутке от $6 \cdot 10^{-4}$ до $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Именно этот промежуток и использовался для расчета энергии активации. Линейная функция, аппроксимирующая зависимость $\ln\left(\frac{d(\beta\delta^3(T)/3)}{dT}\right)$ от T^{-1} в этом промежутке, найденная методом наименьших квадратов, имеет вид

$$\ln\left[\beta \frac{d}{dT}\left(\frac{\delta^3}{3}\right)\right] = 7.73 - \frac{24765.622}{T}. \quad (15)$$

Следовательно, энергия активации реакции окисления AlB_2 равна 205.9 кДж/моль. Очевидно, что точность предложенного метода расчета энергии активации не может быть слишком высокой, поскольку он базируется на графических зависимостях из работы [7], которые сами являются результатом обработки экспериментальных измерений. Для оценки погрешности предложенного метода был выполнен расчет энергий активации реакции окисления порошка алюминия. При этом, учитывая, что закон окисления алюминия параболический, строилась зависимость

$$\ln\left[\beta \frac{d}{dT}\left(\frac{\delta^2}{2}\right)\right] = \ln(A_1) - \frac{E}{R_0T}.$$

Эта зависимость показана на рис. 3. На ней хорошо видны три разные зоны, отвечающие росту аморфного оксида, кристаллического γ -оксида и кристаллического α -оксида. Линейная функция, аппроксимирующая зависимость $\ln\left[\frac{d(\beta\delta^2(T)/2)}{dT}\right]$ от обратной температуры для γ -фазы Al_2O_3 , полученная методом наименьших квадратов, имеет вид

$$\ln\left[\beta \frac{d}{dT}\left(\frac{\delta^2}{2}\right)\right] = 11.844 - \frac{27183.01}{T}. \quad (16)$$

Из этой функции следует, что энергия активации реакции роста $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ равна 226 кДж/моль. Это значение очень близко

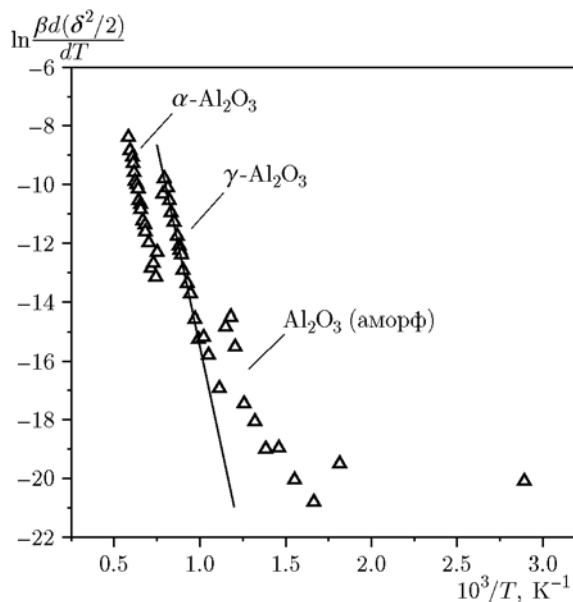


Рис. 3. Зависимость логарифма производной $\frac{d(\beta\delta^2(T)/2)}{dT}$ от обратной температуры при окислении порошка Al в воздухе:

точки — ТГА-эксперимент [7], линия — аппроксимация (16)

к найденному для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в работе [26] — 227 кДж/моль. Аналогично были вычислены энергии активации для роста аморфного оксида Al_2O_3 и α -фазы Al_2O_3 . Полученные результаты приведены в табл. 1, где для сравнения даны также энергии активации из [26]. Видно, что для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ошибка относительно данных работы [26] достигает 17 %. Это может быть вызвано тем, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется при высоких температурах, когда степень окисления порошка Al уже очень высока и уравнение (1) не вполне корректно. Таким образом, максимальную относительную погрешность рассмотренного выше метода расчета энергии активации, по-видимому, можно оценить, как $15 \div 20$ %. Отметим, что расчетное значение энергии активации реак-

Таблица 1

Компонент	E , кДж/моль	
	настоящая работа	[26]
Al_2O_3 аморфный	108	120
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	226	227
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	255	306

ции окисления AlB_2 205.9 кДж/моль занимает промежуточное положение между энергиями активации окисления бора ($E = 187$ кДж/моль [27]) и алюминия, если окисление последнего сопровождается образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E = 227$ кДж/моль [26]).

Из (8) имеем $\ln(A_1) = \ln(A(p_1/p_0)^m) = 7.73$. Следовательно, $A_1 = 2275$ мкм³/с или $2.275 \cdot 10^{-15}$ м³/с. При любых других парциальных давлениях кислорода

$$\delta^2 \frac{d\delta}{dt} = A_1 \left(\frac{p}{p_1} \right)^m \exp \left(- \frac{E}{R_0 T} \right).$$

Чтобы определить параметр m , были использованы данные изотермических ТГА-экспериментов, выполненных при одной и той же температуре в воздухе и кислороде. Поскольку абсолютное давление в реакционной камере термогравиметрического анализатора в [7] было равно атмосферному, то отношение парциального давления кислорода в этих опытах равнялось 0.21. Анализ изотермических термогравиграмм, полученных в [7] при окислении AlB_2 в воздухе и кислороде при температуре 950 °С, показал, что параметр m удовлетворяет условию

$$0.21^{-m} = 4.56,$$

из которого следует, что $m = 0.97$. Из теории высокотемпературного окисления металлов и сплавов известно, что зависимость скорости окисления от давления кислорода пропорциональна $p^{\pm 1/m}$, где m — натуральное число [28]. Учитывая это, примем $m = 1$. Таким образом, для окисления диборида алюминия в воздухе характерна сильная положительная зависимость скорости окисления от парциального давления кислорода, если в оксидной пленке формируется борат алюминия. Этим окисление диборида алюминия и количественно, и качественно отличается от окисления как алюминия, так и бора. При окислении алюминия зависимость скорости роста оксидной пленки от парциального давления кислорода выражена более слабо. Так, в опытах с окислением алюминия при температурах менее 1000 К, когда образуется преимущественно аморфный оксид алюминия, изменение давления кислорода в 100 раз практически никак не влияло на скорость роста оксида [29]. Основываясь на результатах [29], в некоторых моделях воспламенения частиц алюминия порядок m по кислороду принимают равным нулю (см., например,

[30, 31]). Для низкотемпературного окисления алюминия в опытах [22] получена даже отрицательная зависимость скорости роста от давления, пропорциональная $p^{-1/4}$. Если окисление сопровождается образованием кристаллического оксида алюминия, в опытах регистрируется положительная зависимость от давления кислорода. Однако точное значение порядка реакции по кислороду в случае роста кристаллического оксида пока не установлено. Рост кристаллического оксида определяется диффузией ионов. В экспериментах [32] изучалась электропроводность кристаллического оксида алюминия при разных давлениях кислорода. Было показано, что электропроводность растет с увеличением давления кислорода как $p^{1/5}$. Так как скорость роста оксида также определяется диффузией ионов, то можно предположить, что и рост оксида будет зависеть от давления как $p^{1/5}$. В исследованиях логарифмического роста оксида алюминия была получена зависимость $\sim p^{1/2}$ [33]. В работе [18] отмечалось, что порядок по кислороду $m = 1/2$ хорошо коррелирует с данными эксперимента [34], в котором определялось время воспламенения частиц алюминия в высокотемпературных газах. В некоторых моделях воспламенения частиц алюминия принимается $m = 1$. Например, в работе [35] рассматривается линейный рост оксида с порядком по кислороду $m = 1$, обусловленный образованием большого количества трещин на поверхности оксида, благодаря чему оксидная пленка становится пористой. Но в этом случае порядок $m = 1$, очевидно, не имеет никакого отношения к процессу роста оксида, обусловленному диффузией в оксидной пленке. Еще более сложной является зависимость от давления кислорода скорости роста оксида на поверхности частиц бора. В экспериментах с воспламенением и окислением частиц бора регистрируются как положительные по давлению кислорода зависимости, так и отрицательные (при больших концентрациях кислорода) [36, 37].

Известно, что если процесс окисления лимитируется объемной диффузией ионов через оксид, то положительная зависимость скорости от давления кислорода указывает на ведущую роль в процессе окисления избыточного кислорода, внедряющегося либо в узлы решетки, либо в ее междоузлия. Но в этом случае в зависимости от заряда внедряющихся в оксид анионов кислорода показатель степени при давлении кислорода может принимать значение либо

1/6, либо 1/4 [28]. Он может также принимать значение 1/2, если внедряющиеся атомы кислорода нейтральны. Пропорциональность скорости роста оксида давлению кислорода может свидетельствовать о том, что объемная диффузия ионов не является лимитирующим фактором и процесс определяется, по всей видимости, адсорбцией кислорода.

Таким образом, рост оксидной пленки, в которой формируется борат алюминия, можно выразить уравнением

$$\delta^2 \frac{d\delta}{dt} = 2.275 \cdot 10^{-15} \times \left(\frac{p}{0.21} \right) \exp \left(- \frac{24765.622}{T} \right), \quad (17)$$

где p — [атм]. Для проверки полученных кинетических параметров решалось уравнение для массы оксида на частице, нагреваемой с постоянной скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$:

$$\frac{dm_p}{dt} = \frac{4\pi\rho_p}{\delta^2} \left(\frac{3V_f(T)}{4\pi} \right)^{2/3} \times A_1 \left(\frac{p}{p_1} \right) \exp \left(- \frac{E}{R_0T} \right), \quad (18)$$

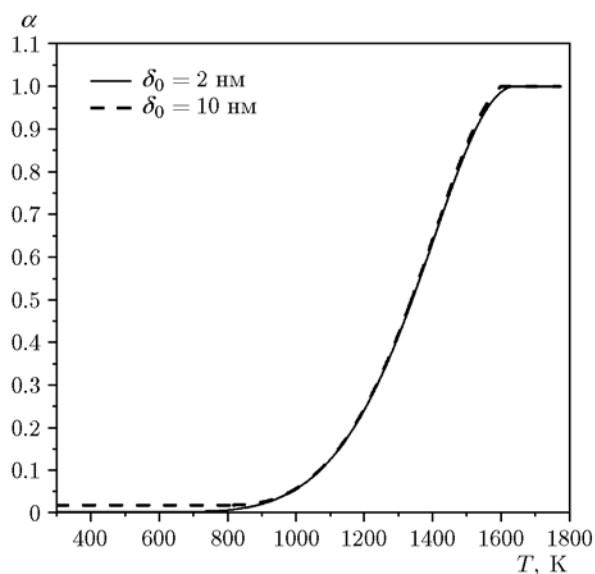


Рис. 4. Зависимость степени конверсии порошка AlB_2 в воздухе от температуры при разной начальной толщине оксидной пленки

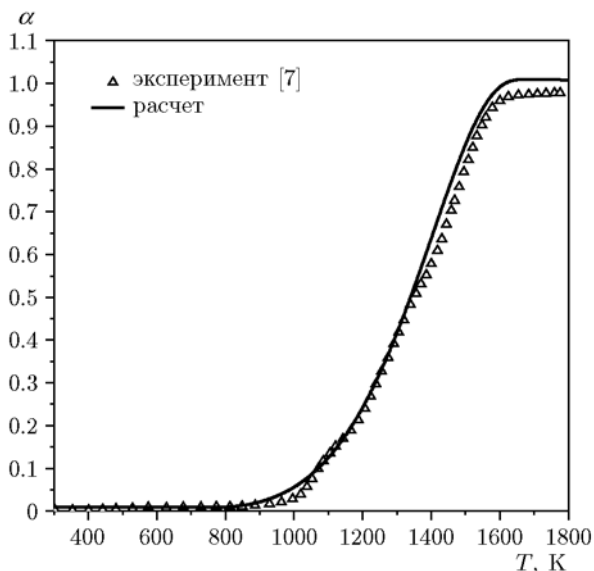


Рис. 5. Зависимость степени конверсии порошка AlB_2 в воздухе от температуры при $\delta_0 = 5$ нм ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

с начальным условием

$$m_p(0) = 4\pi r_0^2 \rho_p \delta_0,$$

где δ_0 — толщина оксидной пленки в начальный момент времени. В результате решения уравнения (18) определялась степень конверсии по формуле (2). Решение уравнения (18) зависит от начальной толщины пленки δ_0 , однако эта зависимость очень слабая. На рис. 4 показаны степени конверсии, полученные в результате решения (18) при значениях $\delta_0 = 2$ и 10 нм. Видно, что решения очень близки. На рис. 5 приведено решение для $\delta_0 = 5$ нм, из которого следует, что численное решение с разумной степенью точности описывает ТГА-эксперимент. Итак, получены следующие значения кинетических параметров в кубическом законе роста оксида $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9/\text{B}_2\text{O}_3$ на частицах AlB_2 :

$$A = 2.275 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}, \quad m = 1,$$

$$E = 205.9 \text{ кДж/моль}.$$

УСЛОВИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦ AlB_2

Для определения условия воспламенения частиц AlB_2 введем вспомогательную функцию

$$\Omega(T_g) = \left(\frac{3QE}{cR_0T_g^2} \right)^3 \frac{c\rho_f}{3\lambda(T_g)r_0} \times A_1 \left(\frac{p}{0.21} \right)^m \exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right), \quad (19)$$

в которую радиус частицы r_0 и парциальное давление кислорода p входят как параметры. Кроме того, для условия воспламенения частиц необходима температурная зависимость теплопроводности воздуха. В настоящей работе данная зависимость определялась через число Прандтля Pr , которое принято равным 0.72:

$$\lambda = c_p/\mu Pr, \quad (20)$$

здесь c_p — теплоемкость воздуха при постоянном давлении, μ — динамическая вязкость воздуха. С учетом (20) из (19) следует

$$\Omega(T_g) = \left(\frac{3QE}{cR_0T_g^2} \right)^3 \frac{c\rho_f\mu Pr}{3c_p r_0} \times A_1 \left(\frac{p}{0.21} \right)^m \exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right). \quad (21)$$

Будем считать, что частицы AlB_2 в начальный момент времени находятся в тепловом равновесии с воздухом. Согласно (3) при $T_0 = T_g$ температура воспламенения определяется условием $\Omega(T_g) = 7.45$. Таким образом, чтобы найти температуру воспламенения, необходимо решить уравнение

$$\Omega(T_g) = 7.45 \quad (22)$$

относительно температуры T_g . На рис. 6 показаны полученные путем расчета по формуле (21) кривые зависимостей Ω от температуры воздуха для частиц радиусом 20 (а), 5 (б) и 1 мкм (в) при разных давлениях воздуха. При построении этих кривых температурная зависимость теплоемкости воздуха определялась с помощью базы данных [38], вязкость воздуха определялась по формуле Сазерленда, тепловой эффект Q принят равным $Q = Hu/(1 + L_0) = 17.3$ МДж/кг, где $Hu = 42.95$ МДж/кг — тепловой эффект горения 1 кг AlB_2 [23], теплоемкость AlB_2 принята равной 987 Дж/(кг·К) [23]. Как следует из рис. 6, условие воспламенения частиц радиусом 20 мкм при атмосферном давлении не достигается даже при высоких температурах. Их воспламенение возможно лишь при давлении воздуха не ниже 20 ÷ 30 атм. С уменьшением размера частиц

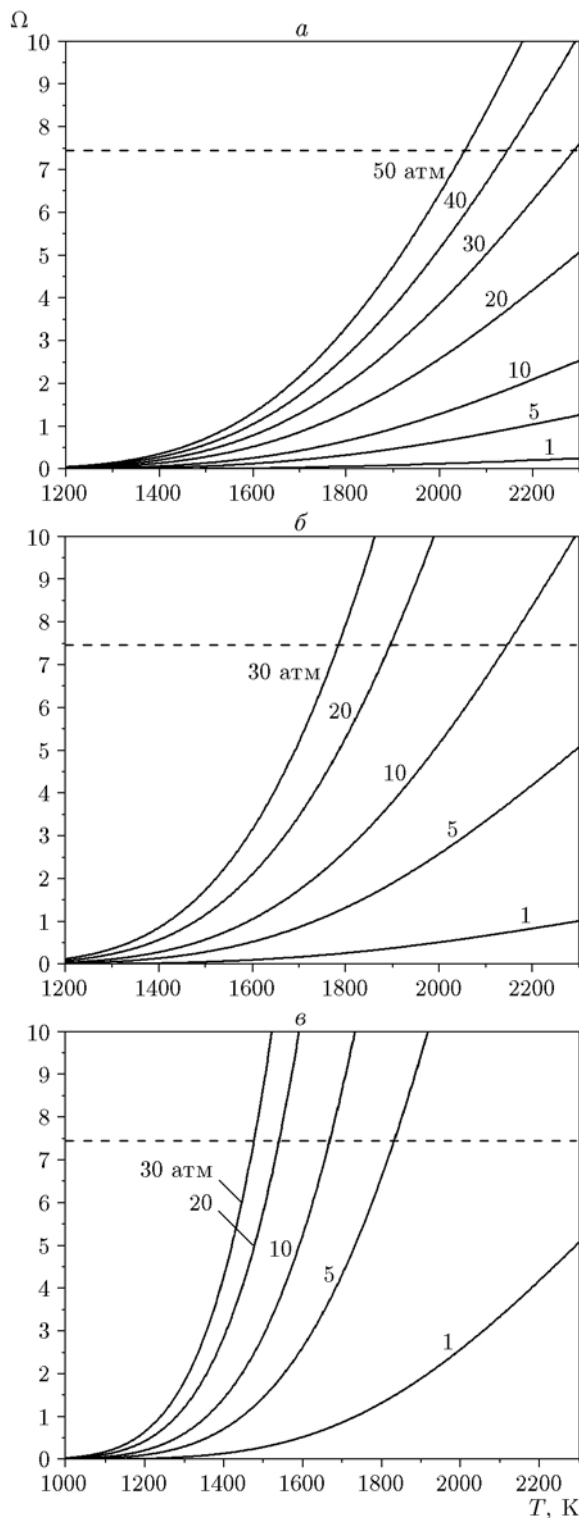


Рис. 6. Изменение функции Ω с ростом температуры воздуха при разных давлениях для частиц радиусом 20 (а), 5 (б) и 1 мкм (в)

Таблица 2

$r = 20$ мкм		$r = 5$ мкм		$r = 1$ мкм	
p , атм	T_b , К	p , атм	T_b , К	p , атм	T_b , К
20	2563	4	2793	2	2145
30	2287	6	2424	4	1894
40	2145	8	2252	6	1783
50	2053	10	2145	8	1715
60	1986	15	1986	10	1668
70	1935	20	1894	15	1589
80	1894	25	1813	20	1540
90	1860	30	1783	25	1504
100	1831	35	1746	30	1476

условия воспламенения облегчаются. Так, частица радиусом 5 мкм может воспламениться при давлении примерно $7 \div 8$ атм, а частица радиусом 1 мкм — уже при давлении немного выше атмосферного. В табл. 2 приведены температуры воспламенения частиц AlB_2 радиусом 20 мкм при разных давлениях воздуха, полученные путем решения уравнения (22), а также приведены температуры воспламенения частиц радиусом 5 и 1 мкм. Видно, что для температуры воспламенения характерна сильная положительная зависимость от парциального давления кислорода. Эта зависимость, очевидно, вызвана тем, что порядок реакции по окислителю равен 1, т. е. скорость роста оксида пропорциональна давлению кислорода. Производная температуры воспламенения по давлению кислорода, найденная из (22) с учетом (21), имеет вид

$$\frac{dT_g}{dp} = -\frac{mR_0T_g^2}{p(E - 6R_0T_g)}. \quad (23)$$

Для большинства металлов $m < 1$. Например, для никеля $m = 1/4 \div 1/6$, для кобальта $m = 1/3$ [28, 39]. Для диборида алюминия $m = 1$, поэтому зависимость температуры его воспламенения от давления кислорода более сильная, чем у металлов с $m < 1$. Следует отметить, что для некоторых металлов, например для цинка, характерна отрицательная, т. е. качественно иная, зависимость по давлению. А для оксидов с электронной проводимостью скорость роста вообще не зависит от давления, т. е. $m = 0$ [28]. Таким образом, силь-

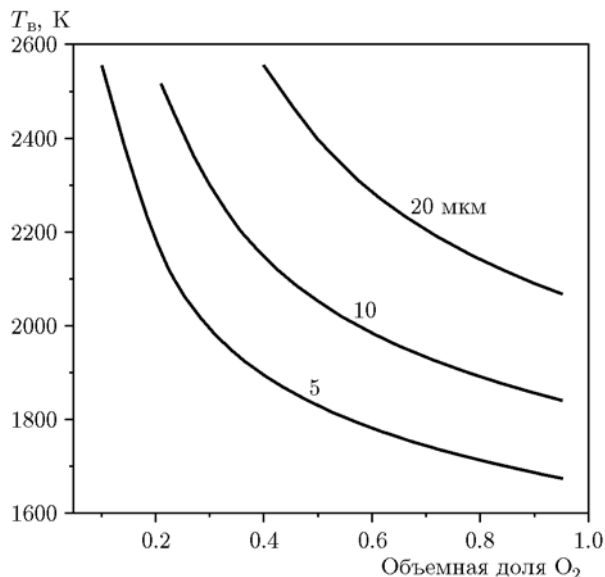


Рис. 7. Зависимость температуры воспламенения одиночной частицы AlB_2 диаметром 5, 10, 20 мкм от объемной доли кислорода при давлении газа 5 атм

ная положительная зависимость температуры воспламенения от давления кислорода — специфическая особенность воспламенения частиц диборида алюминия в том случае, когда воспламенение сопровождается образованием оксидной пленки бората. Следовательно, если в экспериментах с воспламенением частиц борида алюминия будет обнаружена сильная положительная зависимость температуры воспламенения от парциального давления кислорода, то это может косвенно указывать на образование боратов. На рис. 7 для примера показаны зависимости температуры воспламенения частиц диаметром 5, 10 и 20 мкм от объемной доли кислорода в газе с давлением 5 атм.

Из представленных результатов также видно, что для температуры воспламенения характерна сильная положительная зависимость и от размера частицы, что также можно отнести к числу специфических особенностей диборида алюминия. Известно, что для многих металлов рост оксида при высоких температурах происходит по параболическому закону. Если полиморфные превращения в ходе параболического роста оксида слабо сказываются на скорости окисления, то в этом случае температура воспламенения, согласно [18], не зависит от размера частиц. Типичный пример — температура воспламенения частиц алюминия диамет-

ром более 100 мкм [40]. Для металлов, у которых скорость роста оксида определяется линейным законом, имеет место отрицательная зависимость температуры воспламенения от радиуса, обусловленная ростом тепловых потерь при уменьшении размера частиц [18].

К настоящему времени существует большой дефицит экспериментальных данных по воспламенению и горению частиц боридов алюминия, что сильно затрудняет проверку моделей. Горение отдельных частиц боридов алюминия рассматривалось лишь в работе [41]. В работе [14] исследовалось воспламенение навески порошка диборида алюминия в поле лазерного излучения. Были выполнены также эксперименты по воспламенению образцов высокоэнергетических композиций, содержащих диборид алюминия [11], но такие эксперименты затруднительно использовать для валидации моделей, так как воспламенение композиций сопровождается не только окислением частиц, но и целым комплексом сопутствующих процессов, таких как разложение кристаллического окислителя, пиролиз углеводородного связующего и т. п.

В [41] исследовалось горение одиночных частиц диборида алюминия при атмосферном давлении в пламени пропанкислородной горелки. Для частиц радиусами 25 и 55 мкм были получены времена горения, равные 13 и 80 мс соответственно. Расчеты по настоящей модели показывают, что воспламенение частиц диборида алюминия такого размера при атмосферном давлении невозможно. Следовательно, воспламенение частиц в опытах [41] развивалось по сценарию, отличному от того, который принят в настоящей работе. Скорее всего, это вызвано тем, что продукты горения пропана в опытах [41] содержали большое количество водяных паров (более 40 % по объему), которые значительно упрощают воспламенение частиц боридов алюминия. Так, эксперименты [7] показали, что окисление порошков боридов алюминия в присутствии водяного пара начинается при более низких температурах, что объясняется, видимо, образованием гидроксида алюминия. Поэтому из анализа эксперимента [41] можно сделать лишь вывод о том, что в присутствии водяного пара механизм окисления боридов алюминия отличается от механизма окисления в сухом воздухе.

Воспламенение навески порошка AlB_2 в сухом воздухе при атмосферном давлении ис-

следовалось в работе [14]. Навеска порошка, средний размер частиц которого был равен 8.4 мкм, массой 10 мг помещалась в фокальную точку CO_2 -лазера мощностью 200 Вт. Продолжительность эксперимента составила 1 000 мс. При этом получено время воспламенения 102 мс [14]. Определим с помощью разработанной модели, в течение какого времени происходит срыв теплового равновесия на частицах диаметром 8.4 мкм, к которым подводится такое же количество тепла, что и в опытах [14]. Для этого надо проинтегрировать уравнение (18), дополненное уравнением теплового баланса отдельно взятой частицы

$$c\rho_f m_0 \frac{dT}{dt} = 4\pi r_0^2 \rho_p Q \frac{d\delta}{dt} + Q_1,$$

где Q_1 — внешняя теплота, которая подводится в одной частице. Определить Q_1 можно предполагая, что теплота лазерного излучения $Q_t = 200$ Вт равномерно поглощается навеской массой $m_t = 10$ мг:

$$Q_1 = Q_t \frac{m_1}{m_t} = \frac{Q_t}{m_t} \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_f = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ Вт}.$$

Итак, в среднем на одну частицу приходится 176 эрг в единицу времени. На рис. 8 показано изменение температуры частицы в ходе нагрева заданным тепловым потоком. Срыв теплового равновесия хорошо виден по резкому росту

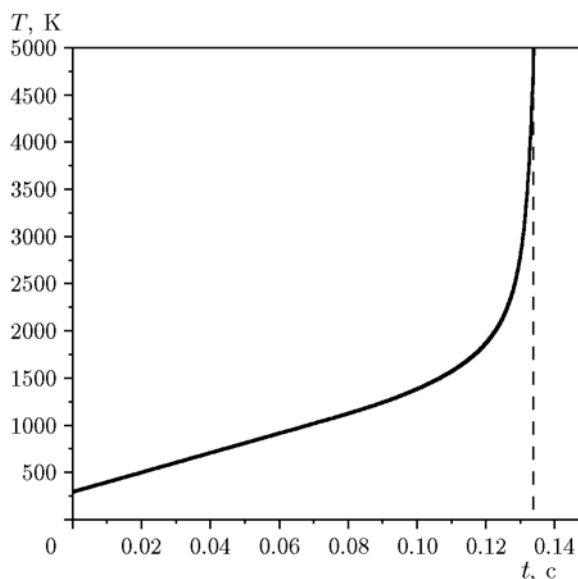


Рис. 8. Изменение температуры частицы AlB_2 диаметром 8.4 мкм, нагреваемой тепловым потоком мощностью 176 эрг/с

температуры. Этот срыв происходит в момент времени примерно 133 мс, что неплохо соответствует полученному в [14] значению 102 мс. Таким образом, расчет по разработанной модели дает время воспламенения очень близкое к тому, которое зарегистрировано в экспериментах [14]. Целесообразно определить время воспламенения также и с помощью модели [17], в которой принимается, что бораты алюминия не успевают образоваться в течение периода индукции, с тем чтобы оценить, какая из моделей лучше соответствует данным эксперимента [14]. Однако решение этой задачи — тема для отдельной работы.

ВЫВОДЫ

Предложена модель воспламенения одиночной частицы диборида алюминия в сухом воздухе, базирующаяся на предположении об образовании на поверхности частицы оксидной пленки бората алюминия $Al_4B_2O_9$ за счет реакции оксида алюминия с оксидом бора. На основе данных термогравиметрического эксперимента определены кинетические параметры в законе окисления частицы диборида алюминия. Получено разумное согласие с данными термогравиметрического опыта. Выполнен анализ условий воспламенения одиночных частиц в воздухе, который показал, что если в течение периода индукции образуется борат алюминия, то должна иметь место сильная положительная зависимость температуры воспламенения от размера частиц и парциального давления кислорода. Вычислены температуры воспламенения частиц разного размера. По мере появления новых экспериментальных данных о воспламенении частиц боридов алюминия настоящая модель может быть использована для их анализа и интерпретации.

Авторы выражают благодарность В. А. Савельевой за помощь в оформлении статьи и полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Завьялов С. А., Муравьев Н. В. Физико-химические свойства компонентов энергетических конденсированных систем // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 11. — С. 42–49.
2. Савельев А. М., Брайнин Б. И., Старик А. М. Анализ энергетической эффективности использования комбинированных углеводородных топлив с включением неметаллических и металлических наноконпонентов в реактивных двигателях // Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / под ред. А. М. Старика. — М.: Торус Пресс, 2011. — С. 669–695.
3. Ghassemi H., Fasih H. F. Propulsive characteristics of metal fuel-rich pyrotechnics in hydro-reactive motors // *Aerosp. Sci. Technol.* — 2013. — V. 28, N 1. — P. 1–8. — <https://doi.org/10.1016/j.ast.2012.08.011>.
4. Гусейнов Ш. Л., Федоров С. Г. Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах. — М.: Торус Пресс, 2015.
5. Архипов В. А., Жуков А. С., Кузнецов В. Т., Золоторев Н. Н., Осипова Н. А., Перфильева К. Г. Характеристики зажигания и горения конденсированных систем с энергетическими наполнителями // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 6. — С. 68–77. — DOI: 10.15372/FGV20180608.
6. 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 перекомденсацией микронных порошков алюминия и бора // *Рос. нанотехнологии.* — 2015. — Т. 10, № 5-6. — С. 79–85.
7. Whittaker M. L. Synthesis, characterization and energetic performance of metal boride compounds for insensitive energetic materials: Thesis / Univ. of Utah. — Logan, UT, USA, 2012.
8. Whittaker M. L., Sohn H. Y., Cutler R. A. Oxidation kinetics of aluminum diboride // *J. Solid State Chem.* — 2013. — V. 207. — P. 163–169. — <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.09.028>.
9. 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. — 178306. — <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178306>.
10. Ягодников Д. А., Воронецкий А. В., Сарабьев 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. — DOI: 10.15372/FGV20160307.
11. Коротких А. Г., Архипов В. А., Сорокин И. В., Селихова Е. А. Зажигание и горение высокоэнергетических материалов, содержащих алюминий, бор и диборид алюминия // *Хим. физика и мезоскопия.* — 2018. — Т. 20, № 1. — С. 5–13.

12. 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.
13. Арефьев К. Ю., Яновский Л. С., Ягодников Д. А. Математическое моделирование горения диборида алюминия в воздушном потоке // Журн. прикл. химии. — 2019. — Т. 92. — С. 48–56.
14. Liang D., Xiao R., Liu J., Wang Y. Ignition and heterogeneous combustion of aluminum boride and boron–aluminum blend // *Aerosp. Sci. Technol.* — 2019. — V. 84. — P. 1081–1091.
15. Химическая энциклопедия / под ред. И. Л. Кнунянца. — М.: Сов. энцикл., 1988. — Т. 1.
16. Hernández M. F., Suárez G., Baudin C., Pena Castro P., Aglietti E. F., Rendtorff N. M. Densification of lightweight aluminum borate ceramics by direct sintering of milled powders // *J. Asian Ceram. Soc.* — 2018. — V. 6, N 4. — P. 374–383. — <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1539209>.
17. Папырин П. В., Сухов А. В., Ягодников Д. А. Единая математическая модель воспламенения и горения одиночных частиц диборида алюминия // Инж. журн.: наука и инновации. — 2017. — Вып. 6. — С. 1–12.
18. Хайкин Б. И., Блошенко В. Н., Мержанов А. Г. О воспламенении частиц металлов // Физика горения и взрыва. — 1970. — Т. 6, № 4. — С. 474–488.
19. Šimon P. Isoconversional methods — Fundamentals, meaning and application // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2004. — V. 76, N 1. — P. 123–132. — [10.1023/B:JTAN.0000027811.80036.6c](https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027811.80036.6c).
20. Trunov M. A., Schoenitz M., Zhu X., Dreizin E. L. Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powders // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 140, N 4. — P. 310–318. — <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.10.010>.
21. Митин Б. С., Самотейкин В. В. Окисление жидкого алюминия // Журн. физ. химии. — 1971. — Т. 45, № 3. — С. 730.
22. Елютин В. П., Митин Б. С., Самотейкин В. В. Влияние давления кислорода на окисление алюминия // Изв. АН СССР. Металлы. — 1971. — Вып. 3. — С. 227–230.
23. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей / под ред. Л. С. Яновского. — М.: Физматлит, 2009.
24. CRC Handbook of Chemistry and Physics / R. Lide (Ed.). — Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2010.
25. Scholze H. Über Aluminiumborate // *Z. Anorg. Chem.* — 1956. — Bd 284, A. 4–6. — S. 272–277.
26. Trunov M. A., Schoenitz M., Dreizin E. L. Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminum particles // *Combust. Theory Model.* — 2006. — V. 10, N 4. — P. 603–623. — <https://doi.org/10.1080/13647830600578506>.
27. Ягодников Д. А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009.
28. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. — М.: Мир, 1966.
29. Gulbransen E. A., Wyszog W. S. Thin oxide films on aluminum // *J. Phys. Chem.* — 1947. — V. 51, N 5. — P. 1087–1103. — <https://doi.org/10.1021/j150455a004>.
30. Roberts T. A., Burton R. L., Krier H. Ignition and combustion of aluminum/magnesium alloy particles in O_2 at high pressures // *Combust. Flame.* — 1993. — V. 92, N 1–2. — P. 125–143. — [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90203-F](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90203-F).
31. DesJardin P. E., Felske J. D., Carrara M. D. Mechanistic model for aluminum particle ignition and combustion in air // *J. Propul. Power.* — 2005. — V. 21, N 3. — P. 478–485. — <https://doi.org/10.2514/1.5864>.
32. Pappis J., Kingery W. D. Electrical properties of single-crystal and polycrystalline alumina at high temperatures // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1961. — V. 44, N 9. — P. 459–464. — <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb13756.x>.
33. Hayden B. E., Wyrobisch W., Oppermann W., Hachicha S., Hofmann P., Bradshaw A. M. The interaction of oxygen with aluminium: Mainly ellipsometric aspects // *Surf. Sci.* — 1981. — V. 109, N 1. — P. 207–220. — [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90520-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90520-3).
34. Friedman R., Maček A. Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases // *Combust. Flame.* — 1962. — V. 6. — P. 9–19. — [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(62\)90062-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(62)90062-7).
35. Гремячкин В. М., Еремеев П. М. О воспламенении частицы алюминия в окисляющей среде // Хим. физика. — 2006. — Т. 25. — С. 42–46.
36. Pen'kov S. N. Investigation of boron ignition and combustion by means of fast cinespectrography // *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul.* — 1993. — V. 2, N 1–6. — P. 218–231. — DOI: 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v2.i1-6.120.
37. Foelsche R. O., Burton R. L., Krier H. Boron particle ignition and combustion at 30–150 atm // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 117, N 1–2. — P. 32–58. — [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(98\)00080-7](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(98)00080-7).
38. Burcat A., Ruscic B. 3d Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables. — Rep. ANL 05/20 TAE 960.

39. **Birks N., Meier G. H., Pettit F. S.** Introduction to the high-temperature oxidation of metals. — 2nd ed. — Cambridge Univ. Press, 2006. — <https://doi.org/10.1017/CBO9781139163903>.
40. **Huang Y., Risha G. A., Yang V., Yetter R. A.** Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air // Combust. Flame. — 2009. — V. 156, N 1. — P. 5–13. — <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.018>.
41. **Яковлева Т. А., Киро С. А., Киро А. Н. и др.** Горение частиц диборидов металлов (титана и алюминия) в пламени газовой горелки. Макроскопическая кинетика, химическая и магнитная газовая динамика: тез. докл. III Всесоюз. школы-семинара. — Томск, 1991. — Ч. 2. — С. 43–44.

Поступила в редакцию 09.01.2020.

После доработки 18.11.2020.

Принята к публикации 27.11.2020.
