

УДК 536.46

## ВОСПЛАМЕНЕНИЕ АЭРОВЗВЕСЕЙ БОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Ф. К. Буланин, А. Е. Сидоров, С. А. Киро, Н. И. Полетаев, В. Г. Шевчук

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Институт горения и нетрадиционных технологий, 65082 Одесса, Украина, incomb@ukr.net

Экспериментально исследованы критические параметры воспламенения аэровзвеси перспективных энергоемких соединений боридов металлов  $MgB_{12}$ ,  $AlB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $TiB_2$ , а также механических смесей исходных компонентов, моделирующих состав соединений. Установлено, что бориды магния воспламеняются при температурах значительно ниже таковых для бора, что свидетельствует об активной роли магния в процессе воспламенения. Для других боридов температуры воспламенения близки к таковым для бора, т. е. определяющими являются диффузия кислорода через жидкую пленку оксида бора и скорость испарения оксида.

Ключевые слова: борид металла, механическая смесь металлов, аэровзвесь, критическая температура воспламенения.

DOI 10.15372/FGV20200107

## ВВЕДЕНИЕ

Бор является одним из наиболее перспективных элементов в качестве высокоэнергетических добавок к ракетным топливам, поскольку обладает наибольшей массовой и объемной теплотворной способностью в ряду конденсированных горючих элементов [1–4]. Однако практическая реализация его потенциальных возможностей затруднена вследствие высокой температуры воспламенения и большого времени горения частиц бора [5]. Возможные пути интенсификации процессов реагирования как бора, так и других порошкообразных горючих, прежде всего алюминия, заключаются в легировании исходного горючего активирующими элементами; раскислении, вследствие чего частицы лишаются защитной оксидной пленки; капсулировании поверхности частиц органическими или неорганическими веществами [2, 6, 7]. Вероятно, наиболее простой и эффективный подход — включение бора в энергетические композиции типа боридов металлов. Бориды обычно получают спеканием смеси порошкообразного бора с металлом при температуре свыше  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  [8] либо в режиме теплового взрыва с последующим прессованием [9]. Наименее затратный и наиболее эффективный способ — самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов из исходной порошкообразной шихты [10].

Важным свойством боридов является их повышенная, в сравнении с механическими смесями исходных компонентов, объемная теплотворная способность. Однако реализация этой способности возможна в условиях, обеспечивающих их воспламенение. При исследовании процессов воспламенения и горения химических соединений, каковыми и являются бориды металлов, необходимо исходить из предположения, что кинетическая схема их реагирования с кислородом может включать целый ряд стадий (протекающих как параллельно, так и последовательно), и знание ведущих из них крайне важно как для последующего математического моделирования, так и для непосредственного практического использования. Поскольку исследование воспламенения и горения боридов не проводилось, то первый шаг — это экспериментальное исследование процесса воспламенения аэровзвесей частиц боридов. Причем такие исследования должны носить комплексный характер, т. е. термокинетические параметры боридов должны сопоставляться с таковыми для исходных компонентов и для механических смесей, моделирующих химический состав соединения (например,  $AlB_2 \leftrightarrow Al + 2B$ ).

В данной работе проведено экспериментальное исследование самовоспламенения аэровзвесей диборидов алюминия  $AlB_2$ , циркония  $ZrB_2$  и титана  $TiB_2$ , полиборидов магния  $MgB_{12}$ , а также, для сравнения, отдельных составляющих и их механических смесей.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования процесса воспламенения аэрозвесей применялся импульсный метод подачи исходного порошка в реакционный объем [11]. Этот метод позволяет достичь хорошей дезагрегации исследуемых порошков и надежно контролировать массовую концентрацию горючего.

Воспламенение аэрозвеси происходило в равномерно прогретой зоне горизонтальной электронагревательной печи диаметром 25 мм и длиной 200 мм. Оценка времени стокового оседания частиц ( $d \approx 5 \div 15$  мкм) показала, что оно на один-два порядка превосходит время задержки воспламенения и изменением концентрационного поля можно пренебречь (число частиц диаметром более 20 мкм не превышает 5 %). Температура газа в печи контролировалась с помощью платиновой-платиновой термопары с диаметром спая 200 мкм.

Аэрозвесь в реакционном объеме создавалась методом пневматического впрыска высокоскоростными струями из питателя через тонкие отверстия. Динамика формирования облака исследовалась в холодной прозрачной камере модели тех же размеров, что и реакционный сосуд, с помощью кино съемки и фотодатчика, расположенного на расстоянии 5 см от впрыскивающего устройства. Измерялась интенсивность света, прошедшего перпендикулярно движущейся взвеси, во времени при различных навесках порошка. Измерения показали, что спустя приблизительно 20 мс после начала впрыска наблюдается максимум концентрации, затем к 40 мс концентрация уменьшается и достигает практически стационарного значения, которое сохраняется приблизительно в течение 1 мин, что свидетельствует о слабом влиянии оседания порошка. Распределение концентрации по оси изучалось следующим образом. Вдоль оси облака устанавливались изготовленные из тонкой фольги цилиндры диаметром 25 мм и длиной 10 мм, и измерялась масса осевшего на них порошка. Максимальный разброс концентраций не превышал 20 %, при этом длина облака практически не зависела от массы навески. Поэтому в качестве концентрации выбирали среднее значение, рассчитанное по массе навески и объему облака. Исследование распределения концентрации по сечению облака проводилось с помощью отборника проб [12], работающего в изокINETическом ре-

жиме с последующим взвешиванием отобранной пробы на электронных двухплечных весах ЭВ-5-35 (абсолютная погрешность взвешивания  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  г). Установлено, что концентрация частиц изменяется не более чем на 10 %. Из измерений длины облака взвеси непосредственно в печи (при температурах несколько ниже критической) следует, что в пределах погрешности экспериментов она равна длине облака в камере модели. Это позволяет перенести результат исследования концентрации в модельной камере непосредственно на реакционный объем.

В качестве температуры воспламенения аэрозвеси горючего принималась минимальная температура газовой среды, при которой устойчивое воспламенение наблюдалось в 50 % опытов. Погрешность в определении концентрации не превышала 10 %, температуры — 10 К. Время задержки воспламенения определялось при помощи скоростной кино съемки (1 000 кадр/с) как время от момента подачи порошка в реакционный объем до момента появления очагового воспламенения. При этом на начальной стадии воспламенения в большинстве случаев происходит в отдельных, хаотически расположенных центрах (рис. 1,б) и затем распространяется (в течение  $\approx 10$  мс) на весь реакционный объем (рис. 1,в). Центрами воспламенения, очевидно, являются участки взвеси с повышенной локальной концентрацией частиц, всегда присутствующие во взвеси. Отметим, что при этом не наблюдается никакого преимущественного воспламенения у дна реакционного объема, что свидетельствует об отсутствии существенного оседания порошка в процессе воспламенения.

В экспериментах использовались порошки металлов и бориды, полученные СВС-методом из исходных элементов. Дисперсные характеристики исследованных материалов приведены в таблице.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены опытные данные по воспламенению аэрозвеси частиц  $TiB_2$ , В, Ti и двухкомпонентных аэрозвесей Ti и В, моделирующих соединение  $TiB_2$  по массовому поверхностному составу. Если считать, что доля поверхности, занимаемая каждым из компонентов соединения, равна их массовой доле, то

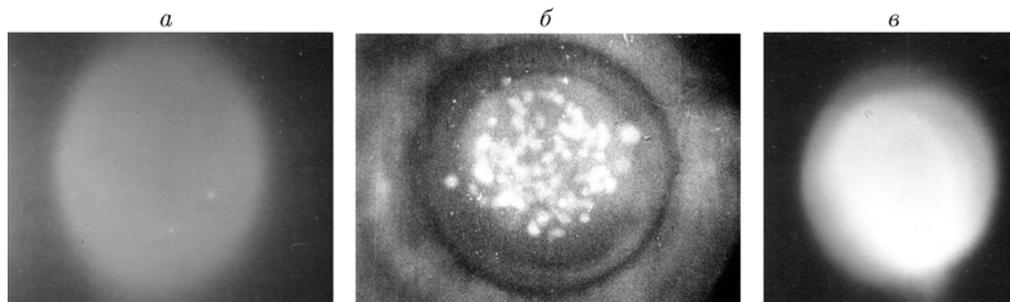


Рис. 1. Воспламенение аэрозвеси:

*a* — исходная взвесь, *б* — начало воспламенения, *в* — объемное воспламенение

Образец	Фракция, мкм	$d_{10}$ , мкм	$d_{20}$ , мкм	$d_{30}$ , мкм
TiB <sub>2</sub> -1*	1 ÷ 35	7.9	10.4	14.2
TiB <sub>2</sub> -2	1 ÷ 30	4.5	8.02	12.4
ZrB <sub>2</sub>	1 ÷ 30	9.6	12	15
AlB <sub>2</sub>	1 ÷ 15	3.6	4.3	5.3
MgB <sub>12</sub>	1 ÷ 15	2.3	2.8	3.4
Ti	1 ÷ 30	10.6	12	15
Al	1 ÷ 20	4.3	7.8	11.2
Mg	1 ÷ 30	7	8.4	10.2

\*Соединение TiB<sub>2</sub>-1 получено методом СВС из полиборида магния и титана.

можно легко показать, что механическая смесь, содержащая 67 % бора ( $d_{20} = 10.6$  мкм) и 33 % титана ( $d_{20} = 4.3$  мкм), моделирует соединение TiB<sub>2</sub> ( $d_{20} = 7.9$  мкм) по поверхности, занимаемой каждым из компонентов.

Температура воспламенения аэрозвеси частиц диборида титана лежит между температурами воспламенения аэрозвесей частиц бора и частиц титана в аналогичных условиях. Незначительно уступая бору (50 ÷ 100 К), она существенно превосходит температуру воспламенения аэрозвеси частиц титана (на 400 ÷ 500 К). Что касается зависимости  $T_{ign}(C)$ , то характер зависимости стандартный: температура воспламенения  $T_{ign}$  убывает с ростом массовой концентрации  $C$  аэрозвеси. Отметим также более высокую температуру воспламенения образца TiB<sub>2</sub>-2 по сравнению с TiB<sub>2</sub>-1. По-видимому, это связано как с технологией получения соединений (присутствие магния в образце TiB<sub>2</sub>-1), так и со структурой поверхности частиц (по

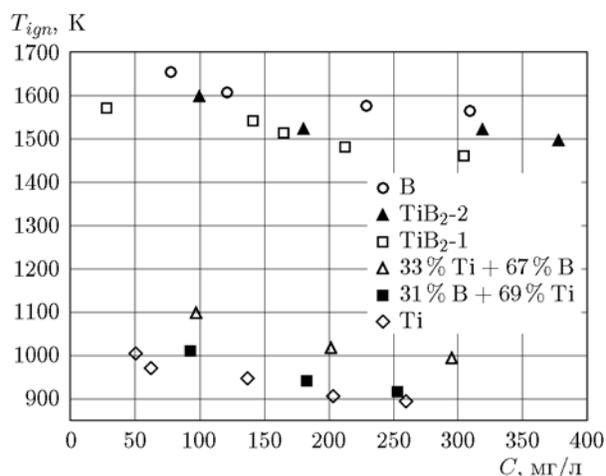


Рис. 2. Зависимость температуры воспламенения аэрозвеси частиц диборида титана, бора, титана и двухкомпонентной взвеси титана и бора от массовой концентрации частиц ( $p = 1$  атм)

данным дисперсного анализа образцы TiB<sub>2</sub>-1 имеют достаточно развитую поверхность). Испытания по воспламенению двухкомпонентной аэрозвеси частиц бора и титана, моделирующей соединение по массовому составу, показали, что температура ее воспламенения практически не отличается от температуры воспламенения титана. Двухкомпонентная аэрозвесь, моделирующая соединение TiB<sub>2</sub> по поверхностному составу, имеет температуру воспламенения на 100 ÷ 150 К выше, чем у титана. Временная диаграмма светимости облака газозвеси в этом случае показала существование двух разнесенных по времени вспышек (рис. 3). Причем вторая вспышка сопровождалась зеленой окраской, характерной для горения бора [2].

Отметим, что в процессе воспламенения соединения TiB<sub>2</sub>-2 не наблюдалось двух вспы-

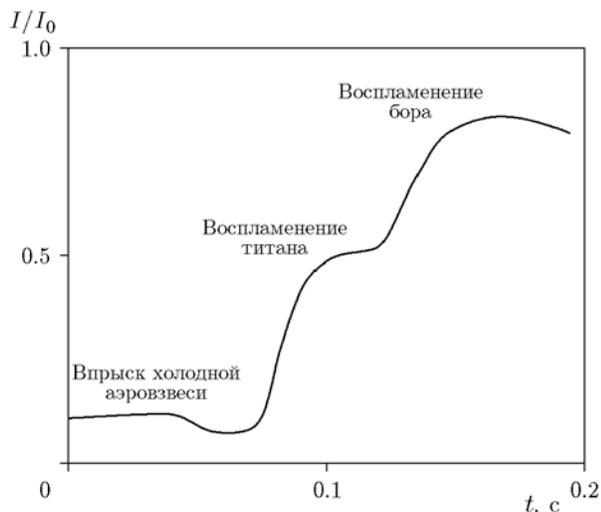


Рис. 3. Диаграмма времени светимости облака двухкомпонентной аэрозвеси частиц бора и титана, моделирующей соединение  $TiB_2$ -1 (33 % Ti + 67 % B)

шек. Следовательно, титан, обладающий низкой температурой и малым временем задержки воспламенения, в процессе выгорания обеспечивает достаточное количество тепла для воспламенения бора в двухкомпонентной аэрозвеси. Существенное отличие ( $300 \div 500$  K) температур воспламенения диборида титана и моделирующих соединение двухкомпонентных аэрозвесей позволяет заключить, что тепловое влияние титана на воспламенение бора в соединении практически не проявляется. Следовательно, можно предположить, что лимитирующим фактором в процессе воспламенения  $TiB_2$ , как и бора, являются скорость образования оксидного покрытия  $B_2O_3$  и скорость его испарения. Как известно, при температурах  $1200 \div 1300$  K оксидная пленка из рутила не обладает защитными свойствами, т. е. основной вклад в диффузионное сопротивление окисления, по-видимому, вносит борный ангидрид. Именно по этой причине температуры воспламенения аэрозвеси частиц диборида и бора слабо отличаются.

Аналогичная картина имеет место и для диборида циркония: температура воспламенения аэрозвеси частиц соединения практически совпадает с температурой воспламенения аэрозвеси частиц бора в аналогичных условиях (рис. 4). Имеющиеся в литературе данные [13] свидетельствуют, что цирконий относится к легковоспламеняющимся металлам, поэтому

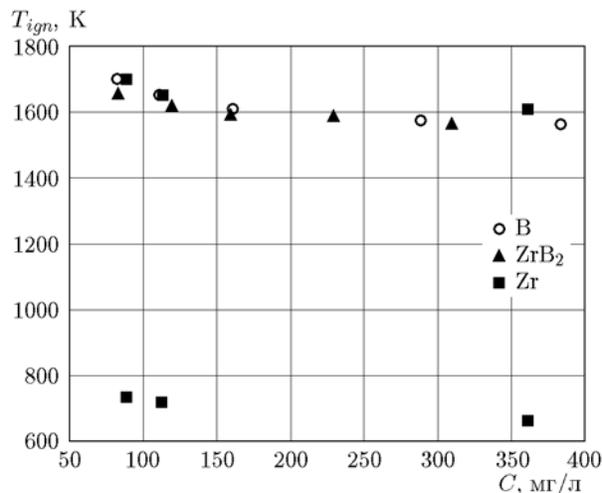


Рис. 4. Зависимость температуры воспламенения аэрозвеси частиц бора, циркония и диборида циркония от массовой концентрации частиц ( $p = 1$  атм)

можно предположить, что и в этом случае воспламенение диборида циркония лимитируется скоростью образования и испарения  $B_2O_3$ .

Что касается закономерностей воспламенения полиборида магния, прежде всего следует отметить существенное различие (на  $\approx 300 \div 400$  K) температур воспламенения аэрозвесей частиц бора и полиборида магния (рис. 5). Указанное различие не может быть

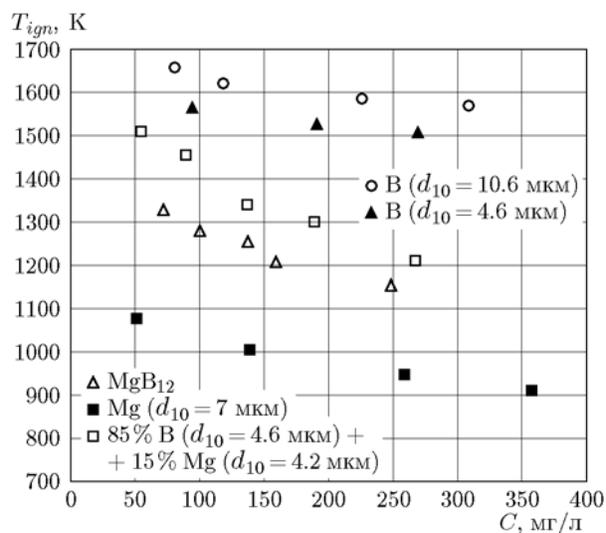


Рис. 5. Зависимость температуры воспламенения аэрозвеси частиц бора, полиборида магния, магния и двухкомпонентной аэрозвеси частиц бора и магния от массовой концентрации частиц ( $p = 1$  атм)

объяснено исключительно разной дисперсностью порошков бора и полиборида магния. Действительно, экспериментальные данные [14] по воспламенению мелкокристаллического бора ( $d_{20} = 4.6$  мкм) свидетельствуют, что различие температур воспламенения бора и полиборида магния сохраняется. Таким образом, можно предположить, что тепловое влияние магния на воспламенение бора в соединении значительно. Сопоставление температур воспламенения двухкомпонентной аэрозвеси частиц бора и магния [14] (содержание магния в механической смеси соответствует содержанию магния в соединении  $MgB_{12}$ ) показывает, что температура воспламенения полиборида магния ниже, чем двухкомпонентной газозвеси, на  $50 \div 100$  К. То есть степень интенсификации воспламенения бора магнием в соединении выше, чем у механической смеси магния и бора такого же массового состава в аналогичных условиях. Этот факт позволяет высказать предположение об обогащении поверхности частиц магнием в предвоспламенительный период. Действительно, известно [14], что по мере увеличения содержания магния в двухкомпонентной аэрозвеси частиц магния и бора критическая температура воспламенения падает. Легко показать, аппроксимируя данные [14], что для того, чтобы температуры воспламенения полиборида магния и механической смеси порошков бора и магния совпадали, содержание магния в механической смеси должно составлять  $20 \div 25$  % (если химическая физика процесса воспламенения химических элементов по отдельности и химического соединения не меняется).

Резюмируя данные по воспламенению полиборида магния, отметим две особенности, которые, на наш взгляд, отличают процесс воспламенения полиборида магния от воспламенения диборида титана и циркония:

а) образующаяся при реагировании с кислородом окалина  $MgB_{12}$  практически не обладает защитными свойствами. В этом плане процесс реагирования полиборида магния подобен процессу реагирования алюмомагниевого сплава с кислородом;

б) в предвоспламенительный период происходит обогащение поверхности магнием, что и усиливает иницирующее влияние магния на воспламенение соединения.

Время задержки воспламенения  $\tau_{ign}$  аэрозвеси частиц полиборида магния меньше

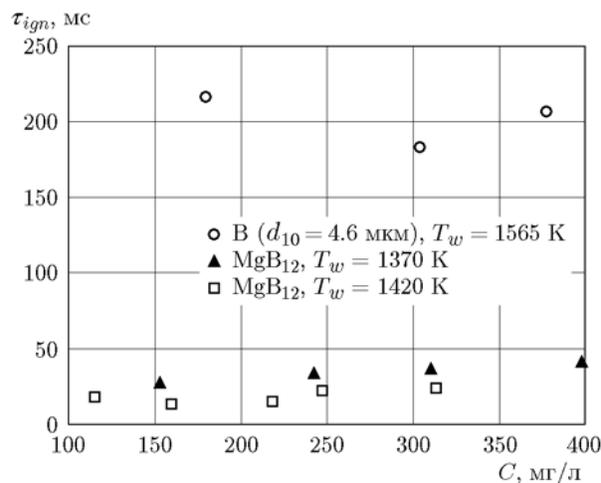


Рис. 6. Зависимость времени задержки воспламенения аэрозвеси частиц полиборида магния от концентрации горючего ( $T_w$  — температура стенки реактора)

(в  $5 \div 10$  раз), чем аэрозвеси близких по размеру частиц бора в аналогичных условиях (рис. 6). Этот факт объясняется прежде всего сильным тепловым влиянием реакции взаимодействия магния с кислородом в предвоспламенительный период, которое проявляется в увеличении темпа прогрева частицы полиборида магния в сравнении с чистым бором.

Обратимся теперь к результатам исследования воспламенения аэрозвеси частиц диборида алюминия  $AlB_2$ . Перспективность применения диборида алюминия в качестве основного энергоносителя для ракетных двигателей не вызывает сомнения, так как по плотности и объемной калорийности соединение  $AlB_2$  превосходит такие высокоэнергетически эффективные металлы, как алюминий. Это, в частности, показано в экспериментальных теоретических исследованиях воспламенения и горения одиночных частиц  $AlB_2$  [4, 15].

Экспериментальное исследование закономерностей воспламенения диборида алюминия  $AlB_2$  показало, что температура его воспламенения на  $50 \div 150$  К превосходит температуру воспламенения аэрозвеси одинаковых по размеру частиц бора и алюминия в аналогичных условиях. Из рис. 7 видно, что как бор, так и алюминий обладают достаточно высокой температурой воспламенения, поэтому возможность тепловой интенсификации воспламенения бора в составе с алюминием достаточно проблематична.

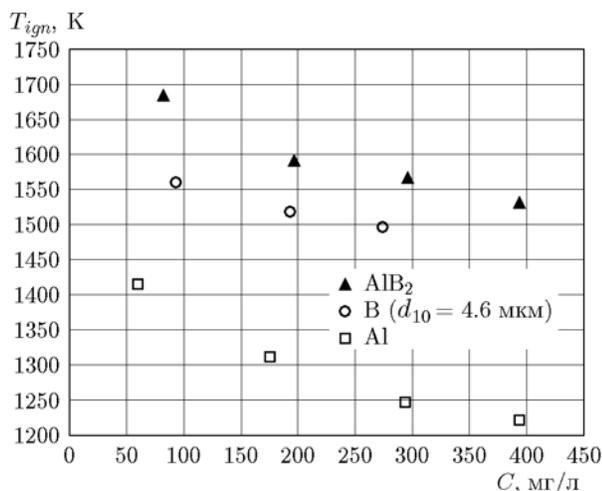


Рис. 7. Зависимость температуры воспламенения аэрозвеси частиц диборида алюминия, алюминия и бора от массовой концентрации частиц ( $p = 1$  атм)

## ВЫВОДЫ

Исследования показали, что все борсодержащие соединения можно разделить на три класса, различающихся законами реагирования неборных компонентов, т. е. состав и свойства оксидной пленки зависят исключительно от состава самого соединения и законов окисления составляющих его компонентов.

1. Соединения типа В—Mg (магний в чистом виде окисляется по линейному закону). Несмотря на наличие двух параллельных реакций окисления компонентов соединения, интенсивность реакции  $Mg + O_2$ , по-видимому, выше. В процессе предпламенного разогрева соединения возможно обогащение поверхности соединения в его поверхностном слое — выплавление магния. В целом, закономерности воспламенения В—Mg могут с достаточной степенью точности моделироваться механической смесью порошков магния и бора.

2. Соединения типа  $TiB_2$  и  $ZrB_2$  (окисление титана и циркония характеризуется сочетанием различных законов: от логарифмического или кубического при низких температурах к линейному при высоких). Продукты реакции, образующиеся при реагировании соединения с кислородом, по-видимому, содержат внешний слой  $B_2O_3$ . То есть можно предположить, что скорость реагирования в процессе воспламенения лимитируется скоростью диффузии кислорода через защитный слой пленки оксида  $B_2O_3$  и скоростью ее испарения. Об

этом свидетельствует и тот факт, что уровни температур воспламенения аэрозвесей бора,  $TiB_2$  и  $ZrB_2$  в аналогичных условиях практически совпадают.

3. Соединения типа  $AlB_2$  (Al в чистом виде в данном диапазоне температур окисляется по параболическому закону). Для диборида алюминия наличие в составе жидкой оксидной пленки  $B_2O_3$ , вероятно, способствует залечиванию трещин, дефектов, и защитные функции  $Al_2O_3$  могут сохраняться вплоть до температуры ее плавления. Последнее, по-видимому, неразрывно связано с вопросом воспламенения диборида алюминия — его температура воспламенения превышает таковые для В и Al.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gany A. Combustion of boron-containing fuels in solid fuel ramjets // *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul.* — 1993. — V. 2, N 1-6. — P. 91–112.
2. Ягодников Д. А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009.
3. Бернен М. К., Зарко В. Е., Талавар М. Б. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2013. — Т. 32, № 6. — С. 3–30.
4. 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.
5. Kuo K., Pein R. *Combustion of Boron-based Solid Propellants and Solid Fuels.* — Boca Raton: CRC Press, 1993.
6. Rosenband V., Gany A. Methods of activation of boron particles ignition and combustion // *Paper JSABE.* — 2007. — P. 1354–2007.
7. Rosenband V., Natan B., Gany A. Ignition of boron particles coated by a thin titanium film // *J. Propul. Power.* — 1995. — V. 11, N 6. — P. 1125–1131.
8. Kayıkcı R., Kurtulus O., Gürbüz R. The formation and growth behavior of aluminium boride crystals in an Al—B alloy // *Solid State Phenomena.* — 2009. — V. 144. — P. 140–144.
9. Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 34–39.
10. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Зависимость состава продуктов и скорости горения в системах металл — бор от концентрации реагентов // *Физика горения и взрыва.* — 1974. — Т. 10, № 2. — С. 201–206.

11. **Золотко А. Н., Клячко А. А., Копейка К. М., Полищук Д. И., Шевчук В. Г.** Критические условия воспламенения газозвеси частиц бора // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 1. — С. 38–44.
12. **Грин Х., Лейн В.** Аэрозоли — пыли, дымы и туманы. — М.: Химия, 1972.
13. **Иоффе В. Г.** Воспламеняемость порошков циркония и его сплавов во взвешенном состоянии // Порошковая металлургия. — 1968. — № 3. — С. 100–104.
14. **Золотко А. Н., Мацко А. М., Полищук Д. И., Буйновский С. Н., Гапоненко Л. А.** Воспламенение двухкомпонентной газозвеси частиц металлов // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 1, № 1. — С. 23–26.
15. **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 газодинамика: тез. докл. III Всесоюз. школы-семинара. — Томск, 1992. — Ч. 2. — С. 43–44.

*Поступила в редакцию 10.12.2018.*

*После доработки 15.02.2019.*

*Принята к публикации 17.04.2019.*

---