

УДК 536.46

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И БОРА

Ф. К. Буланин, А. Е. Сидоров, Н. И. Полетаев, М. А. Стариков,  
В. Г. Шевчук

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина  
Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского национального университета  
им. И. И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина, [incomb@ukr.net](mailto:incomb@ukr.net)

Экспериментально исследовано влияние добавок  $K_2CO_3$  и  $KCl$  на процесс высокотемпературного окисления и воспламенения конгломератов частиц порошкообразного бора и алюминия, а также на критические условия воспламенения газозвесей этих металлов. Установлено, что взвеси частиц бора и алюминия, покрытые (капсулированные) солями, воспламеняются при температурах, меньших температур воспламенения механических смесей металлов с этими солями в соответствующих пропорциях и существенно меньших температур воспламенения чистого бора и алюминия. Это свидетельствует об активной роли солей в процессе гетерогенного воспламенения. Обнаружено, что для конгломератов бора ускоряющее влияние добавок солей на окисление конгломератов заметно при всех исследованных концентрациях и составах начиная с 1 % (по массе). Для алюминия увеличение скорости реагирования было заметно только для добавок  $KCl$  при концентрациях 3 % и выше.

Ключевые слова: бор, алюминий, механические смеси металлов, аэрозвеси, конгломераты, критические температуры воспламенения, добавки.

DOI 10.15372/FGV20210207

### ВВЕДЕНИЕ

Порошкообразные металлы, прежде всего алюминий и бор, широко используются в качестве высокоэнергетических добавок к горючему пиротехническим составам, в смешанных и гидрореагирующих твердых топливах для твердотопливных, ракетно-прямоточных и других двигателей [1]. Эффективность их использования определяется, в первую очередь, временами воспламенения и горения частиц металлического горючего в камере сгорания.

Процессы воспламенения алюминия и бора затруднены появлением оксидных пленок, образующихся на поверхности частиц при их реагировании. Оксид алюминия остается твердым в ходе предпламенного окисления, и воспламенение частиц алюминия обычно связывают с достижением температуры плавления  $Al_2O_3$  ( $T_{пл} = 2300$  К). Оксидная пленка  $B_2O_3$  ( $T_{пл} = 753$  К) находится в жидком состоянии в процессе воспламенения, а необходимым условием для перехода в режим газофазного горения считается ее испарение ( $T_{кип} = 2200$  К). Таким образом, несмотря на отличие в механизмах воспламенения, и алюминий, и бор относятся

к трудновоспламеняемым металлам. Поэтому ослабление защитных свойств оксидной пленки является чрезвычайно важным для реализации высоких потенциальных возможностей этих горючих в составе топлив. Одним из методов интенсификации воспламенения алюминия и бора может служить введение в порошкообразный металл или окисляющий газ различных добавок для оказания физического или химического воздействия на оксидную пленку.

В литературе довольно большое число работ посвящено изучению катализа горения взрывчатых веществ [1–3]. В качестве горючих элементов обычно рассматривают углерод и водород, в качестве окислителя — перхлораты или нитраты натрия, калия и аммония. Выделяющийся при разложении кислород и оксиды азота являются окислителями. Воздействие катализатора может проявляться как в ускорении разложения окислителя, так и в ускорении окисления горючих элементов до  $CO_2$ ,  $N_2$  и  $H_2O$ .

Что касается исследования горения непосредственно металлов с активными добавками (ими могут быть не только соли, но и оксиды металлов [4, 5]), необходимо отметить монографии [6–8] и особенно [1].

В работе [9] рассматривалась реакция безгазового горения (СВГ) системы  $\text{Mo} + \text{B} \rightarrow \text{MoB}$ . В качестве добавок выбраны соли  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  и др., т. е. окислители;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  — восстановители. Количество вводимых добавок —  $0.1 \div 1$  % от массы смеси реагентов. Наиболее сильно увеличивали скорость горения добавки перхлоратов калия и аммония (в  $1.4 \div 2$  раза). Добавка  $\text{NH}_4\text{Cl}$  уменьшала скорость горения в 2.5 раза, т. е. действовала как ингибитор. В работе [10] изучались скорость горения и температура самовозгорания при металлотермической выплавке металлов и сплавов в присутствии солей щелочных и щелочно-земельных металлов. Наиболее высокую скорость горения наблюдали при введении в алюмотермические составы фтористого аммония и криолита. Другие добавки по степени эффективности располагаются в такой последовательности: а) соли щелочно-земельных металлов  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ; б) соли щелочных металлов  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{KJ}$ . Такое влияние схоже с их действием на воспламенение алюминиевого порошка в воздухе и кислороде — небольшие добавки фтористых и хлористых солей снижают температуру воспламенения на  $300 \div 800$  К. Авторы [10] предполагают, что в присутствии добавок образующаяся на поверхности частиц алюминия оксидная пленка, препятствующая доступу кислорода к поверхности, разрушается, что и приводит к снижению температуры воспламенения.

Методы повышения реакционной способности порошкообразного металлического горючего обсуждались в [1]. В частности, термодинамическим расчетом показано, что капсулирование частиц алюминия хлор- и фторсодержащими органическими покрытиями не только не снижает энергетических характеристик топлива, но и уменьшает содержание конденсированной фазы в продуктах сгорания. В работе [1] также рассмотрено влияние пероксида бария на характеристики воспламенения навесок алюминия.

Накопленный опыт позволяет предположить, что соли щелочных и щелочно-земельных металлов, а также их оксиды способны оказывать каталитическое влияние на процессы воспламенения и горения металлов.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования высокотемпературного окисления и воспламенения конгломератов

частиц порошкообразного бора и алюминия с активными добавками  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KCl}$ , а также критических условий воспламенения газозвесей этих металлов.

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ КОНГЛОМЕРАТОВ

Схема экспериментальной установки (рис. 1) состоит из четырех основных узлов: регистрирующие электронные весы ЭВ-5-ЗМ, электронагревательная печь, устройство для регулирования температуры печи, регистрирующее устройство.

Чувствительность электронных весов находится в диапазоне  $0.05 \div 0.005$  мг, что в условиях опытов достаточно для надежной регистрации изменения массы. Температурный интервал алундовой печи с нихромовой спиралью составил  $300 \div 1\,000$  °С. Печь вертикально располагалась под весами, между ними устанавливалась система охлаждения, которая служи-

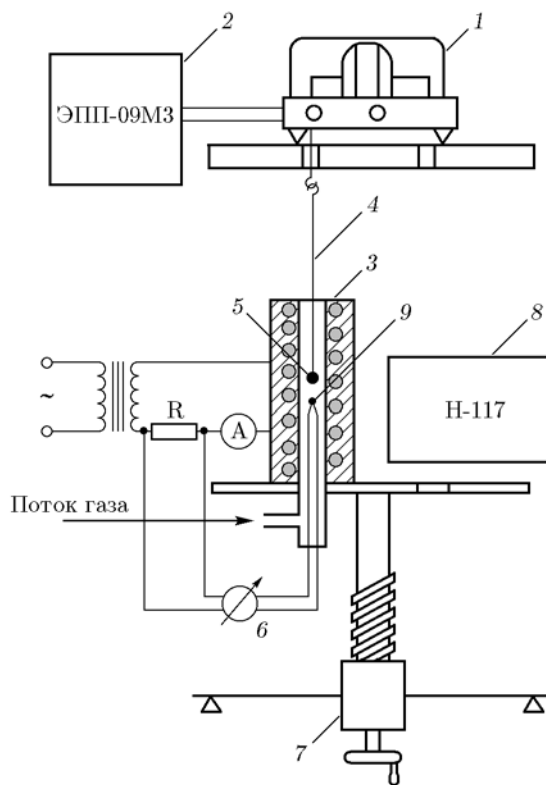


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — электронные весы ЭВ-5-ЗМ, 2 — самописец, 3 — электронагревательная печь, 4 — подвес, 5 — образец, 6 — терморегулятор, 7 — подъемное устройство, 8 — шлейфовый осциллограф, 9 — термопара

ла для минимизации теплового влияния печи на весы. Одним из важнейших элементов установки является держатель образца. В качестве держателя мы использовали алюминиевые подвесы длиной  $\approx 13$  см, диаметром 0.5 мм и массой  $\approx 200$  мг. Контрольные опыты показали, что при прокаливании подвесов в печи при температуре 900 К в течение 4 ч масса подвеса остается неизменной. Температура среды измерялась термопарой, расположенной в центре печи. С помощью подъемного устройства печь поднималась до определенного уровня, так чтобы термопара и образец находились в непосредственной близости друг от друга, но не соприкасались.

Для термографирования образцы наносили на спай хромель-алюмелевой термопары и помещали в центр печи. Одновременная регистрация массы и температуры образца не проводилась. Образцы конгломератов бора массой 10 мг готовили из порошка бора диаметром  $d_{10} = 0.2$  мкм (аморфный бор), а конгломератов алюминия — из порошка АСД-4 ( $d_{10} = 3.9$  мкм). Используемые порошки проходили предварительную обработку: из них приготавливали суспензии с дистиллированной водой и добавками солей. Такой способ обеспечивал нанесение на поверхность частиц соответствующей соли. Капли суспензии помещали на подвес и высушивали в инертной среде при температуре 400 К. Для получения газ-взвесей суспензию высушивали и снова растирали в порошок. Контрольные измерения показали, что дисперсный состав после этой процедуры не менялся. Массовое содержание добавок составило для бора  $1.7 \div 5$  %, для алюминия  $1.2 \div 3.7$  %.

Использование конгломератов в опытах по окислению обеспечивало при заданной массе образца достаточно большую реакционную поверхность, а следовательно, и достаточный для регистрации прирост массы.

Представленные на рис. 2 зависимости прироста массы  $\Delta m/m$  от времени  $t$  для образцов бора при температуре среды 900 К позволяют утверждать, что изученные добавки КСl и  $K_2CO_3$  оказывают активизирующее воздействие на окисление конгломератов бора. Наиболее активно проявляли себя образцы с добавкой этих солей 3 %, причем явное преимущество имел  $K_2CO_3$ . Наибольший темп роста температуры также наблюдался для состава В + 3 %  $K_2CO_3$  (рис. 3). Отметим, что при заданной темпера-

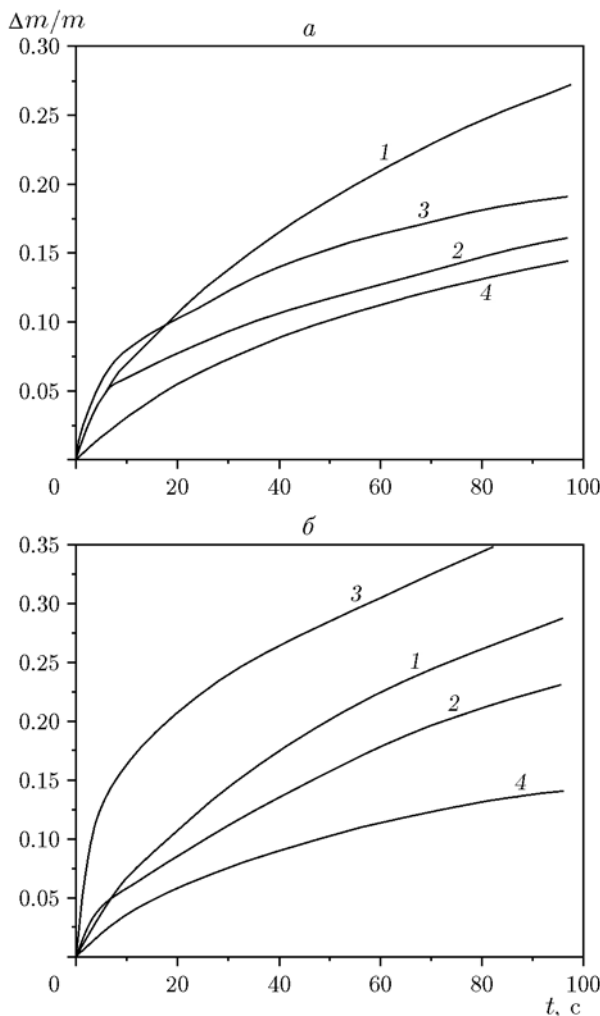


Рис. 2. Зависимость относительного прироста массы образцов бора с добавками КСl (а) и  $K_2CO_3$  (б) от времени:

1 — 1 % добавки, 2 — 2 %, 3 — 3 %, 4 — чистый бор

туре среды 900 К происходит тепловой срыв в режиме равноступности реакционной поверхности конгломерата [11], который ассоциируется с наличием точки перегиба на зависимости  $T(t)$  и, как следует из рис. 3, не приводит к последующему горению конгломерата — максимальные температуры значительно ниже температуры плавления оксида бора. При этом жидкий оксид заполняет объем пор и реагирование протекает на внешней поверхности конгломерата в режиме диффузии окислителя через жидкую пленку оксида. Для собственно воспламенения конгломерата необходимо увеличивать температуру среды или концентрацию окислителя [11].

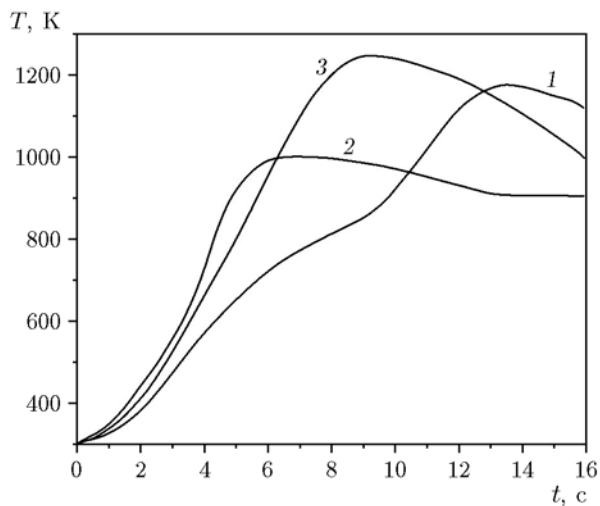


Рис. 3. Зависимость температуры конгломератов бора от времени в процессе окисления:  
1 — чистый бор, 2 — В + 3 %  $K_2CO_3$ , 3 — В + 3 %  $KCl$

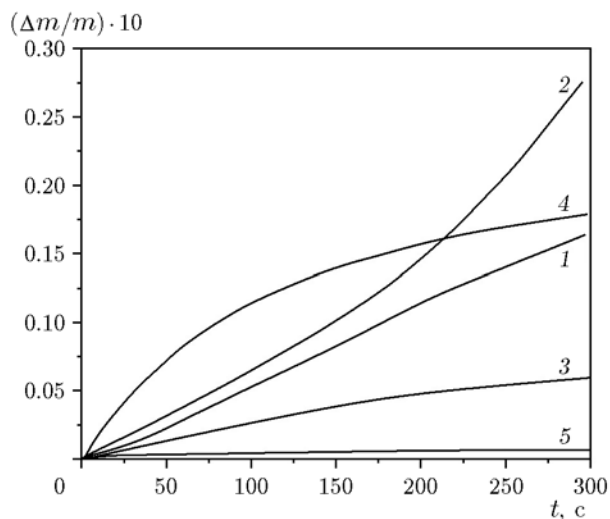


Рис. 4. Зависимость относительного прироста массы образцов алюминия от времени:  
1 — Al + 1 %  $KCl$ , 2 — Al + 3 %  $KCl$ , 3 — Al + 3 %  $K_2CO_3$ , 4 — чистый алюминий, 5 — Al + 1 %  $K_2CO_3$

Аналогичные исследования, проведенные для алюминия (при температуре среды 900 К), показали (рис. 4), что присутствие указанных добавок тормозит окисление алюминия и только состав Al + 3 %  $KCl$  начиная с некоторого момента времени проявляет себя как интенсификатор.

## ВОСПЛАМЕНЕНИЕ КОНГЛОМЕРАТОВ БОРА

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем [11]. Сферический конгломерат, изготовленный по вышеописанной методике, на вольфрамовом подвесе диаметром 50 мкм вводился в нагретый газовый поток на срезе электронагревательной печи. Момент воспламенения (вспышки) фиксировался фотоэлектронной схемой. Изменялись температура среды, концентрация кислорода и массовая концентрация примеси. Размер конгломерата составлял  $d = 2.2$  мм, плотность конгломерата  $\rho = 1.2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Типичное влияние указанных характеристик на время задержки воспламенения конгломератов бора приведено в таблице. Отметим, что при указанных характеристиках воспламенение конгломератов сопровождалось их последующим горением в газофазном режиме и характеризовалось типичной для горения бора зеленой окраской пламени. Как следует из представленных результатов, время задержки воспламенения уменьшалось с увеличением температуры среды, концентрации кислорода и концентрации примеси. Причем более заметное влияние оказывает  $K_2CO_3$ . Таким образом, интенсифицирующее влияние используемых солей наблюдалось и для процессов воспламенения конгломератов бора.

## ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСИ БОРА И АЛЮМИНИЯ

Воспламенение газозвеси изучалось по методике, изложенной в [12]. Известная навеска порошка пневмоимпульсным способом через специальную насадку подавалась в контрольный объем электронагревательной печи. Температура печи изменялась с целью выявить ее критическое значение для воспламенения взвеси во всем объеме. В качестве критической принималась наименьшая температура в печи, при которой вспышка взвеси происходила во всем запыленном объеме.

На рис. 5 приведена зависимость критической температуры воспламенения  $T_{ign}$  аэрозвеси частиц бора (размер частиц  $r_0 = 3.7$  мкм) от массовой концентрации. Обращает на себя внимание, что добавка соли в виде механической смеси с порошком менее эффективна, чем покрытие (капсулирование) солью поверхности частицы. Это может свидетельствовать, прежде всего, о гетерогенном механизме такого влияния.

Зависимость времени задержки воспламенения конгломератов бора от температуры среды, концентрации кислорода, типа и массовой концентрации примеси

$T_{\infty}, \text{K}$	$m_{\text{O}_2}$	$\tau_{\text{ign}}, \text{C}$				
		B	B + 1.7 % KCl	B + 5 % KCl	B + 1.2 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	B + 3.7 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1300	1	1.2 ± 0.2	—	—	—	—
1275	0.3	2.5 ± 0.2	3.0 ± 0.3	2.4 ± 0.3	—	—
1275	0.4	2.6 ± 0.4	3.1 ± 0.4	1.9 ± 0.2	—	—
1275	0.7	1.9 ± 0.3	2.3 ± 0.2	1.25 ± 0.07	1.13 ± 0.04	—
1275	1	1.8 ± 0.1	0.92 ± 0.2	0.98 ± 0.13	0.9 ± 0.1	0.84 ± 0.07
1205	0.3	3.25 ± 0.13	3.4 ± 0.1	2.24 ± 0.08	2.6 ± 0.5	—
1205	0.4	2.9 ± 0.2	3.1 ± 0.2	2.2 ± 0.3	2.4 ± 0.4	1.8 ± 0.1
1205	0.7	2.5 ± 0.2	2.2 ± 0.3	1.74 ± 0.27	1.85 ± 0.36	1.25 ± 0.05
1205	1	2.2 ± 0.2	1.3 ± 0.1	1.36 ± 0.07	1.6 ± 0.07	1.08 ± 0.03
1050	1	3.8	1.4	1.4	1.8	1.2

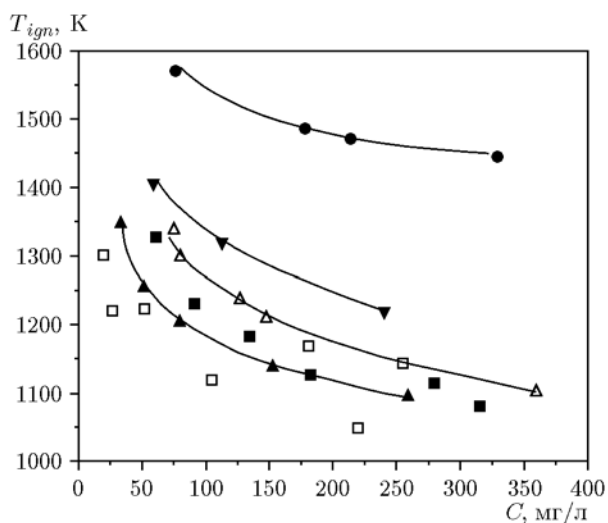


Рис. 5. Зависимость температуры воспламенения аэрозвеси частиц бора и взвесей частиц бора с добавками солей щелочных металлов от массовой концентрации. Эксперимент:

$p_{\infty} = 105 \text{ Па}$ ,  $m_{\text{O}_2} = 0.21$ ,  $r_0 = 3.7 \text{ мкм}$ ,  $\square$  — B + 3.7 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  $\blacktriangle$  — B + 5 % KCl,  $\blacksquare$  — B + 1.2 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  $\triangle$  — B + 1.7 % KCl,  $\blacktriangledown$  — механическая смесь порошков B и 1.2 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  $\bullet$  — B

Аналогичное влияние оказывают добавки и на аэрозвеси частиц алюминия (АСД-4,  $d_{10} = 3.9 \text{ мкм}$ ). Из рис. 6 видно, что для воспламенения разреженных аэрозвесей ( $C \leq 150 \text{ г/м}^3$ ) более активным является карбонат, а для плотных — хлорид калия.

Обратимся к обсуждению возможных механизмов

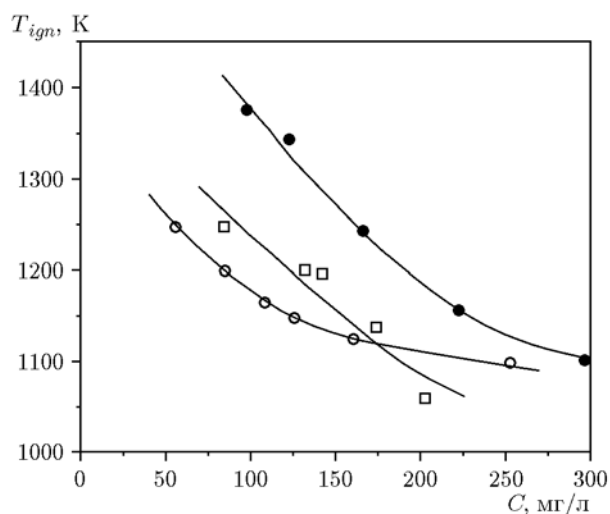


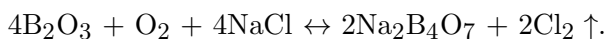
Рис. 6. Зависимость температуры воспламенения аэрозвеси частиц алюминия (АСД-4) и аэрозвесей частиц алюминия с добавками солей щелочных металлов от массовой концентрации. Эксперимент:

$p_{\infty} = 10^5 \text{ Па}$ ,  $m_{\text{O}_2} = 0.21$ ,  $d_{10} = 3.9 \text{ мкм}$ ;  $\bullet$  — Al,  $\circ$  — Al + 3 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  $\square$  — Al + 1 % KCl

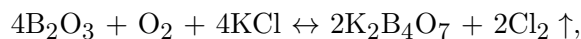
установленного интенсифицирующего влияния добавок солей щелочных металлов на воспламенение бора и алюминия.

Известно, что окисление бора лимитируется двумя взаимно конкурирующими процессами: диффузией окислителя через пленку оксида В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ее испарением в окружающую среду. Испарение защитного оксида оказывает замет-

ное влияние на окисление бора лишь при достаточно высоких температурах  $T \geq 1700$  К. Существующие методы интенсификации реагирования бора, например, добавками хлора или водяного пара, вводимыми в состав окисляющего газа [7, 8], основаны на уменьшении скорости накопления защитной оксидной пленки. С этой же точки зрения целесообразно и применение добавок солей щелочных металлов. Борный ангидрид вследствие малой летучести при нагревании вытесняет другие, более летучие кислоты из их солей. Так, например, при нагревании смеси борного ангидрида с хлористым натрием и доступе кислорода воздуха образуется тетраборат натрия и выделяется хлор [9]:

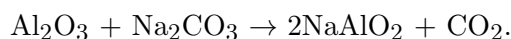


Подобные реакции протекают также при взаимодействии борного ангидрида с солями KCl и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :



Поскольку температура кипения образующихся в результате реакции тетраборатов калия и натрия ниже, чем у борного ангидрида [10], естественно предположить, что удаление защитного слоя интенсифицируется, что способствует увеличению скорости гетерогенного реагирования бора. Выделяющиеся в результате реакции газообразные продукты  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}_2$  также могут способствовать воспламенению [13].

Воспламенение алюминия лимитируется плавлением оксида алюминия. Поэтому одним из методов интенсификации воспламенения частиц алюминия может служить введение добавок с целью понижения температуры плавления защитного покрытия или нарушения его целостности. В качестве таких добавок целесообразно использовать также карбонаты и хлориды щелочных металлов. Действительно, известно, что сплавление оксида алюминия с карбонатами щелочных металлов приводит к образованию алюминатов соответствующих металлов. Например:



Температура плавления алюмината натрия практически на 400 К ниже, чем у  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поэтому даже частичная замена в защитном слое

оксида алюминия на алюминат должна способствовать воспламенению.

Таким образом, изменение состава защитного слоя на поверхности металлов в обоих случаях может способствовать интенсификации воспламенения трудно воспламеняемых металлов.

## ВЫВОДЫ

Проведенные экспериментальные исследования показывают, что нанесение на поверхность частиц небольших (до 5 %) добавок солей KCl и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  интенсифицирует окисление и воспламенение конгломератов бора и алюминия. При этом критические температуры воспламенения аэрозвесей этих частиц существенно (на  $200 \div 600$  К) снижаются.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ягодников Д. А. Горение порошкообразных металлов в газодисперсных средах. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018.
2. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. — М.: Наука, 1976.
3. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука, 1966.
4. Черненко Е. В., Афанасьева Л. Ф., Лебедева В. А., Розенбанд В. И. Воспламеняемость смесей окислов металлов с алюминием // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 6. — С. 3–11.
5. Шевченко В. Г., Красильников В. Н., Еселевич Д. А., Конюкова А. В., Анчаров А. И., Толочко Б. П. Влияние  $\text{V}_2\text{O}_5$  на механизм окисления порошка АСД-4 // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 70–76. — DOI: 10.15372/FGV20150508.
6. Похил Б. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972.
7. Силин Н. А., Ващенко В. А., Кашпоров Л. Я., Фролов Ю. В., Шахиджанов Е. С., Шейнман Л. Е. Металлические горючие гетерогенных конденсированных систем. — М.: Машиностроение, 1976.
8. Combustion of Boron Based Solid Propellants and Solid Fuels / К. К. Kuo (Ed.). — Boca Raton, FL: Begell House, 1993.
9. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Болдырев В. В. Горение смеси молибдена и бора в присутствии активных добавок // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 342–348.

10. Дубровин А. С., Кузнецов В. Л., Езиков В. И., Чирков Н. А., Русаков Л. Н. Влияние солевых добавок на скорость алюминотермических процессов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1968. — № 5. — С. 79–88.
11. Шевчук В. Г., Золотко А. Н., Полищук Д. И. Воспламенение конгломератов частиц бора // Физика горения и взрыва. — 1975. — Т. 11, № 2. — С. 218–223.
12. Золотко А. Н., Клячко Л. А., Копейка К. М., Полищук Д. И., Шевчук В. Г. Критические условия воспламенения газовзвеси частиц бора // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 1. — С. 38–44.
13. Golovko V. V., Kondratyev E. N., Polishchuk D. I. Ignition and combustion of Boron in Chlorine // Combustion of Boron Based Solid Propellants and Solid Fuels / K. K. Kuo (Ed.). — Boca Raton, FL: Begell House, 1993. — P. 272–284.

*Поступила в редакцию 17.02.2020.*

*После доработки 20.07.2020.*

*Принята к публикации 24.08.2020.*

---