

УДК 662.7+546.27+546.06

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРОШКОВ БОРА В КАЧЕСТВЕ ГОРЮЧЕГО. II. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЛЮМИНИЯ, МАГНИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОКСИДА БОРА

А. Н. Пивкина, Д. Б. Мееров, К. А. Моногаров, Ю. В. Фролов,
Н. В. Муравьев

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва
a.n.pivkina@chemphys.ru

Физико-химические изменения, происходящие в оксидной оболочке частиц бора при нагревании, чрезвычайно важны для процессов его окисления и горения, в том числе в составе твердотопливных композиций. Ранее в составе оксидного слоя на частицах бора, полученных различными методами, экспериментально обнаружены примеси Al_2O_3 , MgO , MgF_2 , Al и Mg . Целью работы является определение влияния указанных примесей на термическое поведение оксида бора, при этом особое внимание уделено испарению B_2O_3 . Термоаналитически определены температура и тепловые эффекты реакций между компонентами, детально проанализированы процессы дегидратации, плавления и испарения оксида бора. Экспериментально определена энтальпия начинающегося при температуре выше 1300°C испарения оксида бора — 347 ± 3 кДж/моль. Обнаружено взаимодействие между фторидом магния и оксидом бора при температуре около 1000°C с потерей массы, соответствующей содержанию фторида магния и образованию газофазного фторида бора. Установлено, что растворенный в оксиде бор практически не оказывает влияния на испарение расплава оксида бора, в то время как добавление Al_2O_3 или MgO приводит к существенному повышению его термической стабильности. На основе анализа полученных результатов сделано предположение о влиянии примесей на активность бора в процессах его воспламенения и горения.

Ключевые слова: частицы бора, оксид бора, испарение, термическая стабильность, термический анализ.

DOI 10.15372/FGV20200205

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что, несмотря на высокие значения объемной (135.8 МДж/л) и массовой (58.5 МДж/кг) теплоты сгорания бора [1], его практическое использование в составе твердотопливных композиций для ряда ракетных двигателей затруднено [2, 3]. В отличие от алюминия, имеющего низкую температуру плавления металла ($\approx 660^\circ\text{C}$) и высокую — оксида ($\approx 2072^\circ\text{C}$), температура плавления бора достаточно высока: $\approx 2076^\circ\text{C}$, а его оксид пла-

вится при температуре ниже 450°C . Температура кипения бора составляет $\approx 4000^\circ\text{C}$, а его оксида $\approx 2100^\circ\text{C}$. При нагревании твердое ядро бора покрыто расплавленным оксидом, препятствующим окислению, что приводит к увеличению времени задержки воспламенения и горения [1–7], а следовательно, к снижению эффективности использования бора в качестве горючего компонента.

Как известно, тепловыделение и прирост массы бора при линейном нагревании в окислительной среде определяются балансом между процессами дегидратации борной кислоты, окисления бора, плавления и испарения его оксида. Известно, что во влажной среде оксид бора B_2O_3 , покрывающий, как правило, частицы бора при нормальных условиях, легко поглощает воду с образованием борной кислоты H_3BO_3 . При нагреве до температуры $\approx 400^\circ\text{C}$ происходит обратный процесс — дегидратация

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-01055; взаимодействие оксида бора с добавками) и в рамках государственного задания по теме 0082-2018-0002, АААА-А18-118031490034-6 (термическое поведение оксида бора).

© Пивкина А. Н., Мееров Д. Б., Моногаров К. А.,
Фролов Ю. В., Муравьев Н. В., 2020.

H_3BO_3 с формированием аморфного оксида бора B_2O_3 , который, в свою очередь, плавится в интервале температуры $325 \div 450$ °С. Последующее нагревание приводит к приросту массы за счет окисления ядра бора, а при $\approx 1\,200$ °С [8] начинается процесс потери массы за счет испарения оксида бора, существенно ускоряющийся при дальнейшем повышении температуры.

В первой части наших исследований [9] обнаружено, что коммерчески доступные порошки бора, изготовленные разными методами, при нагревании в окислительной среде характеризуются различными параметрами окисления. Так, полученные металлотермическим методом частицы бора начинают интенсивно окисляться при температуре на 150 °С выше, чем образцы бора, синтезированные крекингом бороводородов или электролитическим методом, при этом прирост массы при окислении также существенно различается. Расширенный анализ поверхностного слоя и «объема» частиц порошков бора показал наличие, наряду с оксидом бора, примесей MgO , Al_2O_3 на поверхности частиц «металлотермического» бора и присутствие MgF_2 на частицах бора, полученного электролитическим методом.

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют об определяющем влиянии химического состава поверхности частиц бора и газовой среды на процесс освобождения ядра бора от оксидной оболочки [10–13], который является критически важным для последующего воспламенения и интенсивного горения частиц бора. Так, добавление в газовую среду паров воды [14], водорода [15] и фторсодержащих газов [16, 17] существенно сокращает время задержки воспламенения и снижает его температуру. К таким же результатам приводит добавление к частицам бора алюминия [18], магния [19], железа [12], а также оксидов Bi , Fe , Sn , Ce [20]. Кроме того, введение добавок Al или Mg рассматривается как один из методов влияния на горение бора в смесевых композициях [21, 22]. Добавки вводят в частицы бора различными методами: совместным измельчением, спеканием, смешением, химическими и другими методами.

Наличие алюминия и магния в борсодержащих порошках, полученных металлотермическим методом, обусловлено режимом их синтеза. При повышенной температуре возможно протекание термитных реакций магний — оксид бора и алюминий — оксид бора, кото-

рые характеризуются высокими теоретическими значениями теплоты реакции и адиабатической температуры горения. Однако влияние указанных взаимодействий на химический состав и термическую стабильность оксида бора исследовано недостаточно. Известно, например, что в результате реакции с оксидом бора и алюминием при механоактивации смеси образуются продукты Al_2O_3 и AlB_{12} , т. е. помимо термитной реакции происходит взаимодействие бора и алюминия [23].

В настоящее время доступные в литературе необходимые данные о термическом поведении оксида бора при нагревании и о влиянии примесей алюминия, магния и ряда их соединений носят фрагментарный характер или отсутствуют. Цель данной работы — определить влияние экспериментально обнаруженных в поверхностном слое частиц бора примесей Al , Mg , Al_2O_3 , MgO , MgF_2 на термическое поведение оксида бора.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок аморфного бора получен крекингом бороводородов, форма частиц близка к сферической, а их среднемассовый размер составляет 3.2 ± 0.2 мкм. Детали анализа микроструктуры и химического состава частиц представлены в работе [9]. Использованный в работе нанопорошок алюминия L-Alex получен распылением металлического проводника в среде аргона, а затем пассивирован пальмитиновой кислотой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CO}_2\text{H}$. По данным производителя активность порошка $85 \div 87$ %, содержание кислоты составляет $8 \div 10$ %, а оксида алюминия — до 10 %. Порошок магния МПФ-4 (ГОСТ 6001-79) содержит 99 % металла и 0.04 % примеси железа, средний размер частиц 50 мкм. В работе использованы оксиды Al_2O_3 марки Ч и MgO марки ЧДА. Оксид бора марки ОСЧ предварительно измельчался в агатовой ступке и просеивался через сито с целью получения фракции с размером частиц менее 500 мкм, которая использовалась для исследований. Компоненты в различном массовом соотношении смешивались на воздухе в агатовой ступке.

Термический анализ образцов проводился на приборе синхронного термического анализа (СТА) марки STA 449 F3 и на дифференциальном сканирующем калориметре высокого давления (ДСК) марки DSC 409 HP в потоке инертного газа или воздуха. В некоторых

опытах наблюдались взаимодействие материала с корундовым тиглем и повреждение прибора из-за вытекания расплава из тигля, попадания его на температурный сенсор, а также из-за осаждения паров на держателе образцов, поэтому предварительно в муфельной печи определялась безопасная для прибора масса навески. Образцы массой $3 \div 15$ мг помещались в высокоплотные корундовые тигли и нагревались с постоянной скоростью (как правило, 10 К/мин) до максимально допустимой температуры приборов (СТА — 1550 °С, ДСК — 600 °С). Вторая особенность экспериментов, проведенных в потоке инертного газа, — наличие незначительного окисления металлических образцов и бора при повышенной температуре, несмотря на использование аргона высокой чистоты (99.998 %, ТУ 6-21-12-94) и предварительное проведение нескольких циклов откачки/заполнения печи термоанализатора. Отметим, что данный эффект наблюдался в предыдущих работах [24] и в работах других авторов [25] и, по-видимому, связан с особенностями конструкции прибора. Для визуального наблюдения проводилась видеорегистрация в режиме *in situ* при нагревании образцов, помещенных в алюминиевые тигли, с использованием дифференциального сканирующего калориметра.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Термическое поведение оксида бора

При нагревании оксида бора от 20 до 1550 °С в инертной среде на кривых термогравиметрического (ТГ) анализа и ДСК наблюдаются три основных события: потеря массы, вызванная дегидратацией борной кислоты, плавление и потеря массы, вызванная испарением B_2O_3 .

Дегидратация оксида бора происходит в две стадии, сопровождаемые двумя хорошо различимыми эндотермическими пиками на кривой ДСК с соответствующим снижением массы на кривой ТГ (рис. 1, область 1). Борная кислота, образованная при поглощении влаги оксидом бора, при нагревании обратно конвертируется в оксид согласно уравнениям [26]

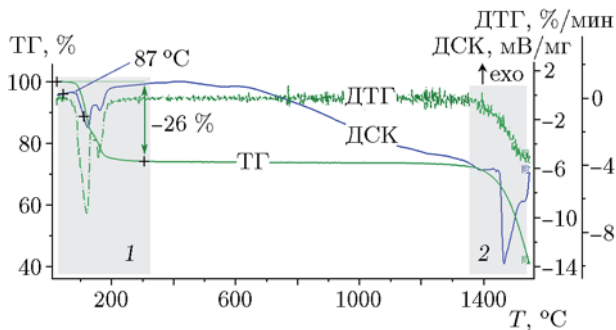
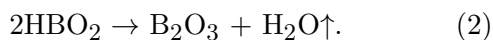


Рис. 1. ДСК-, ТГ- и ДТГ-зависимости, полученные при нагревании оксида бора в инертной среде в открытых тиглях в приборе СТА со скоростью 10 К/мин:

1 — дегидратация борной кислоты, 2 — испарение B_2O_3

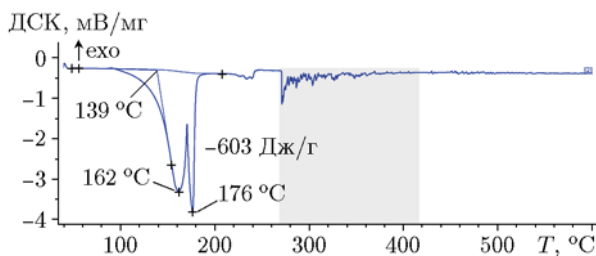


Рис. 2. ДСК-зависимость, полученная при линейном нагревании оксида бора в инертной среде в приборе ДСК:

выделен набор эндотермических пиков, соответствующих плавлению B_2O_3

Наблюдаемая потеря массы на обеих стадиях в экспериментах с открытыми тиглями составляет 26 ± 1 %, в то время как теоретическое значение равно 43.7 %. Таким образом, около половины исходного порошка оксида представляет собой борную кислоту. Визуальное наблюдение не выявило существенных изменений микроструктуры порошка при его дегидратации. На зависимости сигнала, полученного на приборе ДСК, от температуры (рис. 2) также обнаруживаются два эндотермических пика дегидратации борной кислоты, которые, однако, смещены в сторону больших температур по сравнению с данными СТА (см. рис. 1) в связи с использованием закрытых, а не открытых тиглей.

Плавление оксида бора происходит без изменения массы и, вследствие его аморфности, не сопровождается выраженным эндотермическим пиком на зависимостях, полученных на приборе СТА в открытых тиглях (см. рис. 1).

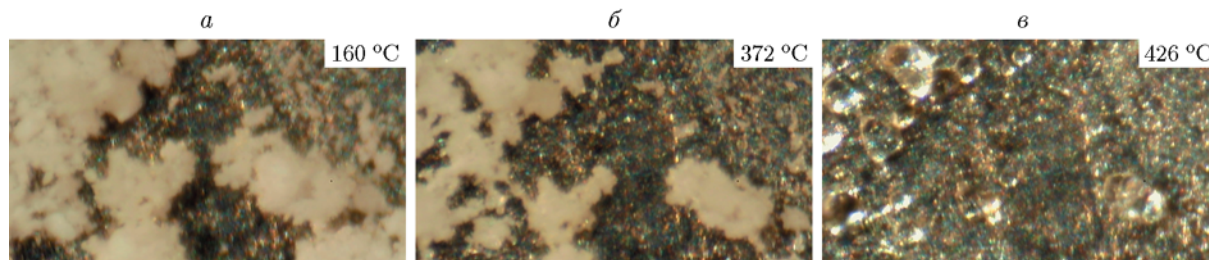


Рис. 3. Видеорегистрация *in situ* частиц оксида бора, нагреваемых с постоянной скоростью на воздухе в алюминиевом тигле:

a — частицы после дегидратации, *б* — прогрессирующее ожигение частиц, *в* — формирование крупных сферических капель расплава; ширина кадра 1.5 мм

Для подробного исследования процесса плавления оксида бора были проведены эксперименты в дифференциальном сканирующем калориметре DSC 409 HP (Netzsch) в закрытых тиглях (см. рис. 2). После удаления воды при температуре ≈ 257 °C регистрируется набор эндотермических пиков сигнала ДСК, соответствующих плавлению оксида. При ≈ 310 °C на поверхности частиц наблюдается оплавление, а при дальнейшем повышении температуры — прогрессирующее ожигение частиц V_2O_3 , сопровождаемое механическим движением отдельных капель расплава и сбором их в крупные сферические капли с образованием прозрачного однородного слоя к моменту достижения температуры 600 °C (рис. 3). Аналогичное укрупнение капель расплава оксида бора и формирование агломератов наблюдали в работе [27]. Причины, вызывающие такое движение капель, могут быть связаны как с увеличением плотности аморфного оксида бора на ≈ 33 % при его расплавлении ($\rho_{\text{ТВ}} = 1.85$ г/см³, $\rho_{\text{ж}} = 2.46$ г/см³), так и с аномальным ростом коэффициента поверхностного натяжения расплавленного оксида бора при возрастании температуры [28]. При нагревании до 600 °C расплав становится однородным и прозрачным.

Испарение оксида бора. Выше температуры 400 °C, после завершения реакций дегидратации, образец представляет собой чистый оксид бора, масса которого не меняется до ≈ 1200 °C, а при дальнейшем нагревании образец начинает испаряться, при $1300 \div 1400$ °C скорость испарения возрастает экспоненциально, согласно уравнению Лэнгмюра (3). Кривые скорости потери массы чистого оксида бора, полученные при скорости нагрева 2 и 10 К/мин (рис. 4), совпадают до температуры ≈ 1450 °C вследствие одинакового лимитирующего процесса —

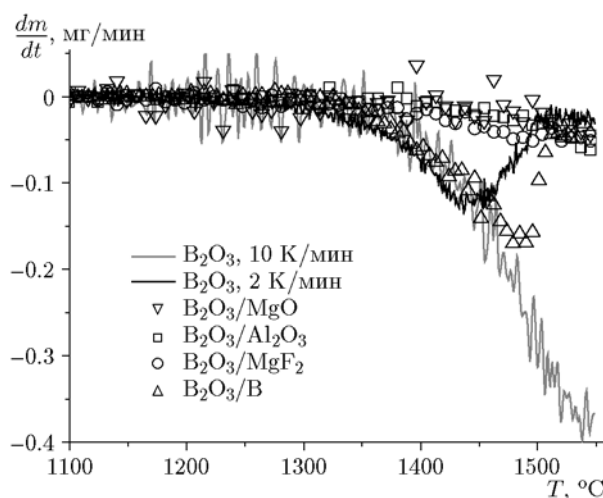


Рис. 4. Увеличенное изображение высокотемпературной части зависимости скорости потери массы образцов чистого оксида бора (см. рис. 1) и оксида бора с добавками (см. рис. 5–8) от температуры при нагревании в инертной среде

испарения жидкого V_2O_3 . После значительной потери массы образца, зависящей от скорости нагрева — чем медленнее нагрев, тем при более низкой температуре достигается критическое значение массы, величина поверхности, с которой происходит испарение, начинает уменьшаться, соответственно, падает и скорость потери массы $\frac{dm}{dt}$.

В литературе отмечается определяющая роль процесса испарения оксида и «активации» поверхности ядра бора для протекания интенсивных экзотермических взаимодействий бора с титаном [8], кислородом [29], а также при окислении боридов циркония [30] и карбида бора [31].

Несмотря на важность процесса испаре-

ния оксида бора, в литературе существует значительный разброс данных по энтальпии его испарения: от 325 [32] ÷ 336 [33] кДж/моль до 390 [34] ÷ 392 [35] кДж/моль. Мы определили энтальпию испарения на основе экспериментальных данных ТГ, полученных при нагревании оксида бора со скоростью 1, 2, 5, 10 К/мин при давлении 0.1 МПа, с использованием уравнения (3) по методу [36]:

$$-\frac{dm}{dt} = \gamma p S \sqrt{\frac{M_g}{2\pi RT}}, \quad (3)$$

где γ — коэффициент испарения, M_g — молекулярная масса паров вещества, S — поверхность испарения, p — давление испарения, R — универсальная газовая постоянная. Комбинируя уравнение (3) с уравнением Клаузиуса — Клапейрона, получаем

$$\ln\left(\frac{dm}{dt}\sqrt{T}\right) = a - \frac{\Delta_{sub}H_m(\langle T \rangle)}{RT}, \quad (4)$$

откуда среднее значение энтальпии испарения $\Delta_{sub}H_m(\langle T \rangle)$ в интервале температуры 1 120 ÷ 1 520 °С составляет 347 ± 3 кДж/моль. Отметим, что данное значение в пределах погрешности совпадает с величиной 356 ± 13 кДж/моль, рекомендованной справочником [37].

2.2. Термическое поведение оксида бора с добавками

B₂O₃—MgO. При нагревании смеси компонентов B₂O₃ и MgO в массовом соотношении 1 : 1, содержащих при комнатной температуре также борную кислоту и гидроксид магния, в интервале температуры 100 ÷ 700 °С наблюдаются потеря массы образца и эндотермические эффекты на кривой ДСК, связанные с дегидратацией и обратной конвертацией в соответствующие оксиды (рис. 5). При нагревании оксидов формируются оксибораты магния различного состава: при 657 °С — соединение MgB₄O₇, выше 1 000 °С — преимущественно Mg₂B₂O₅, а при 1 400 °С происходит совместное расплавление Mg₂B₂O₅ и Mg₃B₂O₆ [38]. Бораты магния характеризуются более высокой термической стойкостью, чем оксид бора, а незначительная потеря массы при температуре выше 1 350 °С обусловлена испарением непрореагировавшего оксида бора.

B₂O₃—Al₂O₃. Аналогично предыдущей системе, при нагревании смеси B₂O₃ и Al₂O₃

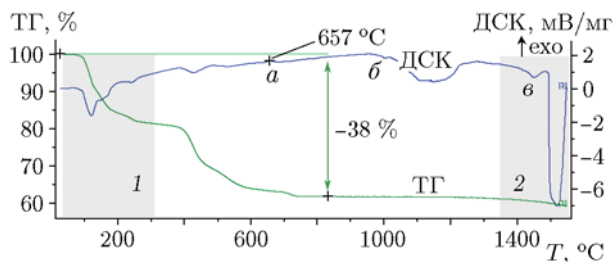


Рис. 5. ДСК- и ТГ-зависимости, полученные при нагревании смеси B₂O₃/MgO в инертной среде со скоростью 10 К/мин:

1 — область дегидратации, 2 — область испарения оксида бора, а — образование MgB₄O₇ при 657 °С, б — образование Mg₂B₂O₅, в — плавление Mg₂B₂O₅ и Mg₃B₂O₆ при 1 400 °С

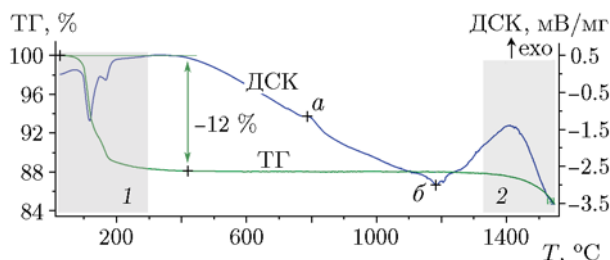


Рис. 6. ДСК- и ТГ-зависимости, полученные при нагревании смеси B₂O₃/Al₂O₃ в инертной среде со скоростью 10 К/мин:

1 — область дегидратации, 2 — область испарения оксида бора, а — образование (Al₂O₃)₂(B₂O₃) при 787 °С, б — его плавление при 1 183 °С с образованием (Al₂O₃)₉(B₂O₃)

в массовом соотношении 1 : 1 в интервале 80 ÷ 400 °С наблюдается потеря массы образца, связанная с дегидратацией борной кислоты (рис. 6). Экзотермический эффект при 787 °С вызван, по-видимому, формированием алюмобората (Al₂O₃)₂(B₂O₃), который, как правило, образуется в интервале температуры 760 ÷ 900 °С [39]. При 1 183 °С наблюдается плавление (Al₂O₃)₂(B₂O₃) с формированием (Al₂O₃)₉(B₂O₃) [40, 41]. Бораты алюминия также характеризуются более высокой термической стойкостью, чем оксид бора, и незначительное снижение скорости потери массы на зависимости, представленной на рис. 4, при температуре выше 1 350 °С обусловлено испарением непрореагировавшего оксида бора.

Таким образом, добавление оксидов алюминия и магния к оксиду бора приводит к образованию оксиборатов алюминия и магния, повышающих термическую стойкость смеси и снижающих скорость испарения оксида бора.

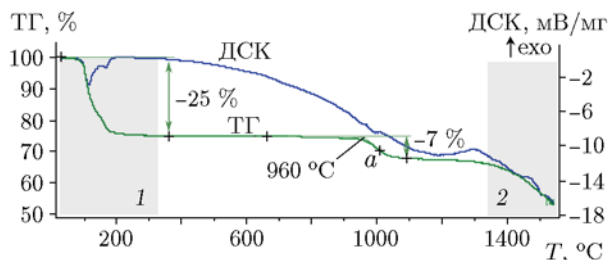
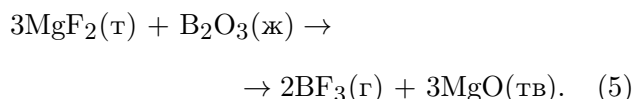


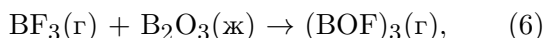
Рис. 7. ДСК- и ТГ-зависимости, полученные при нагревании смеси B_2O_3/MgF_2 в инертной среде со скоростью 10 К/мин:

1 — область дегидратации, 2 — область испарения оксида бора, *a* — образование BF_3

$B_2O_3—MgF_2$. При термическом анализе смеси B_2O_3/MgF_2 состава 9 : 1 (по массе) обнаружено, что наряду со стадиями потери массы, вызванными дегидратацией борной кислоты и испарением оксида бора, в интервале $800 \div 1100$ °С происходит потеря 7 % массы образца (рис. 7). По-видимому, фторид магния реагирует с расплавленным оксидом бора с образованием газообразного трифторида бора BF_3 и оксида магния по реакции



Экспериментально определенная потеря массы на данной стадии совпадает с величиной, рассчитанной по уравнению (5). Отметим, что фторид бора, в свою очередь, взаимодействует с расплавом оксида бора по реакции



что наблюдалось, например, в масс-спектрометрических опытах [42].

Высокая реакционная способность фторида магния выражается, например, в его взаимодействии с оксидом алюминия с образованием шпинели $MgAl_2O_4$ при 800 °С, в то время как для получения этого соединения путем реакции $MgO + Al_2O_3$ требуется температура выше 1000 °С [43]. Отметим, что фториды металлов добавляют в смесевые композиции в качестве катализаторов горения [44, 45].

Анализ экспериментальных данных по скорости испарения образцов оксида бора с добавками (см. рис. 4) показывает, что данные для смеси оксида бора и бора практически совпадают с кривыми для чистого B_2O_3 и свидетельствуют о незначительности влияния бора,

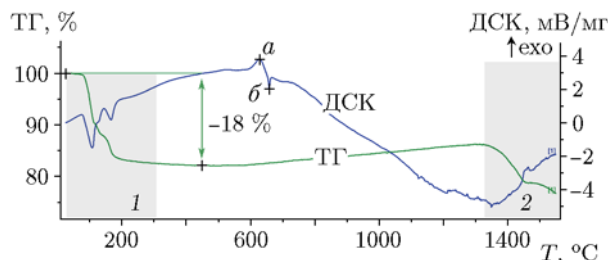


Рис. 8. ДСК- и ТГ-зависимости, полученные при нагревании смеси B_2O_3/Al в инертной среде со скоростью 10 К/мин:

1 — область дегидратации, 2 — область испарения оксида бора, *a* — термитная реакция Al/B_2O_3 (628 °С), *б* — плавление алюминия (658 °С)

растворенного в оксиде, на процесс испарения. Зависимости скорости потери массы от температуры для смесей оксида бора с Al_2O_3 , MgO и MgF_2 практически совпадают между собой, значительно уступая зависимостям, полученной для чистого оксида бора.

$B_2O_3—Al$. В качестве первичного исследования смеси B_2O_3/Al в массовом соотношении 2 : 1 был проведен ее нагрев до 1550 °С в инертной среде (рис. 8), показавший наличие нового, не наблюдаемого для исходных компонентов в отдельности экзотермического пика при температуре 628 °С, т. е. до плавления алюминия. По-видимому, данный эффект соответствует прохождению термитной реакции между алюминием и расплавленным оксидом бора [23]. Отметим зависимость температуры термитной реакции от размера частиц алюминия: для наноразмерного порошка, использованного в данной работе, термитная реакция происходит до плавления алюминия, в то время как для порошка алюминия с размером частиц 120 мкм — значительно позже, около 810 °С, т. е. после плавления алюминия [46]. После термитной реакции на кривой ТГ наблюдается небольшой рост, который можно объяснить окислением образовавшегося бора или непрореагировавшего алюминия остаточным кислородом в системе.

$B_2O_3—Mg$. Термический анализ смеси B_2O_3/Mg состава 2 : 1 (по массе) после нескольких стадий дегидратации обоих компонентов показал пик плавления магния (649 °С) и сильный экзотермический пик при 856 °С (рис. 9). Последний отсутствует на аналогичных кривых для обоих компонентов по отдельности, поэтому можно предположить протекание тер-

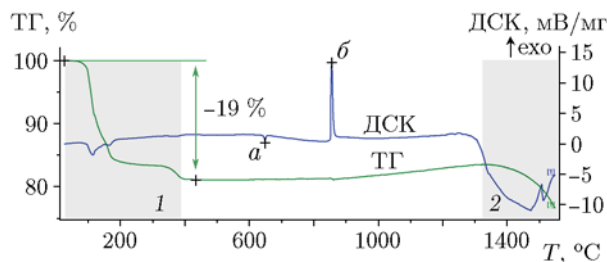


Рис. 9. ДСК- и ТГ-зависимости, полученные при нагревании смеси B_2O_3/Mg в инертной среде со скоростью 10 К/мин:

1 — область дегидратации, 2 — область испарения оксида бора, *a* — плавление магнезия (649 °С), *б* — термитная реакция Mg/B_2O_3 (856 °С)

митной реакции $Mg + B_2O_3$. После указанного экзотермического процесса на кривой ТГ наблюдается небольшой рост, по-видимому, связанный с окислением образовавшегося бора или оставшегося магнезия остаточным кислородом в системе. Потеря массы образца при температуре выше 1300 °С свидетельствует о присутствии оксида бора при данной температуре.

ВЫВОДЫ

Проведено термоаналитическое исследование взаимодействия оксида бора с ранее экспериментально обнаруженными в поверхностном слое примесями — Al_2O_3 , MgO , MgF_2 , Al и Mg . Показано, что в интервале температуры 650 ÷ 800 °С происходит взаимодействие расплавленного оксида бора с оксидами алюминия и магнезия. Образующиеся при этом бораты обладают более высокой термической стабильностью, чем чистый оксид бора. При этом в обоих случаях при температуре выше 1300 °С наблюдается потеря массы, характерная для испарения оксида бора. Обнаружено взаимодействие между фторидом магнезия и оксидом бора при температуре около 1000 °С с потерей массы, соответствующей содержанию фторида магнезия и образованию газофазного BF_3 , который, в свою очередь, может взаимодействовать с расплавом оксида бора, тем самым дополнительно облегчая «активацию» ядра бора. Исследование смесей оксида бора с порошками алюминия и магнезия выявило протекание термитной реакции при температурах соответственно 628 и 856 °С с образованием тугоплавких оксидов и активного бора.

Детальное исследование и визуальное наблюдение показало, что при температуре

300 °С начинается прогрессивное ожигание частиц B_2O_3 , сопровождаемое механическим движением и слиянием отдельных капель расплава. При 1300 °С наблюдается интенсивное испарение расплава оксида бора; экспериментально определена энтальпия испарения в интервале 1120 ÷ 1520 °С — 347 ± 3 кДж/моль. Установлено, что растворенный в оксиде бор практически не оказывает влияния на процесс испарения, в то время как добавление Al_2O_3 , MgO и MgF_2 приводит к существенному повышению термической стабильности расплава оксида бора. Однако добавка MgF_2 может способствовать снижению температуры и сокращению времени задержки воспламенения в окислительной среде за счет формирования газофазного фторида бора и снижения массы B_2O_3 .

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что наличие примесей Al_2O_3 , MgO в оксидной оболочке бора будет способствовать снижению активности бора в процессах его воспламенения и горения в составе твердотопливных композиций, в то время как присутствие добавки MgF_2 , по-видимому, приведет к противоположному эффекту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Devener B., Perez J. P. L., Jankovich J., Anderson S. L. Oxide-free, catalyst-coated, fuel-soluble, air-stable boron nanopowder as combined combustion catalyst and high energy density fuel // *Energy Fuels*. — 2009. — V. 23, N 12. — P. 6111–6120. — DOI:10.1021/ef900765h.
2. Арефьев К. Ю., Воронецкий А. В., Прохоров А. Н., Яновский Л. С. Экспериментальное исследование полноты сгорания двухфазных продуктов газификации борсодержащих энергоёмких конденсированных составов в высокоэнтальпийном воздушном потоке // *Физика горения и взрыва*. — 2017. — Т. 53, № 3. — С. 42–52.
3. Gany A., Netzer D. W. Combustion studies of metalized fuels for solid-fuel ramjets // *J. Propul. Power*. — 1986. — V. 2, N 5. — P. 423–427.
4. Maceic A., Semple J. M. Combustion of boron particles at atmospheric pressure // *Combust. Sci. Technol.* — 1969. — V. 1, N 3. — P. 181–191. — DOI:10.1080/00102206908952199.
5. Фролов Ю. В., Обезьяев Н. В., Емельянов В. Н., Борисов А. А. Горение частиц бора. — Черногловка, 1977. — (Препр. / ОИХФ АН СССР).
6. Григорьев А. И., Григорьева И. Д., Сигимов В. И. О кинетике окисления бора // *Физика горения и взрыва*. — 1976. — Т. 12, № 1. — С. 52–56.

7. **Gany A., Timnat Y. M.** Advantages and drawbacks of boron-fueled propulsion // *Acta Astronaut.* — 1993. — V. 29, N 3. — P. 181–187. — DOI:10.1016/0094-5765(93)90047-Z.
8. **Burke A. R., Brown C. R., Bowling W. C., Glaub J. E., Kapsch D., Love C. M., Whitaker R. B., Moddeman W. E.** Ignition mechanism of the titanium-boron pyrotechnic mixture // *Surf. Interface Anal.* — 1988. — V. 11, N 6–7. — P. 353–358. — DOI:10.1002/sia.740110614.
9. **Пивкина А. Н., Муравьев Н. В., Моногаров К. А., Мееров Д. Б., Фоменков И. В., Скрылева Е. А., Пресняков М. Ю., Васильев А. Л., Шишов Н. И., Милехин Ю. М.** Сравнительный анализ порошков бора, полученных различными методами. I. Микроструктура и параметры окисления при нагревании // *Физика горения и взрыва.* — 2018. — Т. 54, № 4. — С. 73–83. — DOI:10.15372/FGV20180409.
10. **Chintersingh K.-L., Schoenitz M., Dreizin E. L.** Oxidation kinetics and combustion of boron particles with modified surface // *Combust. Flame.* — 2016. — V. 173. — P. 288–295. — DOI:10.1016/j.combustflame.2016.08.027.
11. **Liu X., Gonzales J., Schoenitz M., Dreizin E. L.** Effect of purity and surface modification on stability and oxidation kinetics of boron powders // *Thermochim. Acta.* — 2017. — V. 652. — P. 17–23. — DOI:10.1016/j.tca.2017.03.007.
12. **Chintersingh K.-L., Schoenitz M., Dreizin E. L.** Boron doped with iron: Preparation and combustion in air // *Combust. Flame.* — 2019. — V. 200. — P. 286–295. — DOI:10.1016/j.combustflame.2018.11.031.
13. **Liang D., Liu J., Zhou Y., Zhou J.** Ignition and combustion characteristics of amorphous boron and coated boron particles in oxygen jet // *Combust. Flame.* — 2017. — V. 185. — P. 292–300. — DOI:10.1016/j.combustflame.2017.07.030.
14. **Вовчук Я. И., Золотко А. Н., Клячко Л. А., Полищук Д. И., Шевчук В. Г.** Газификация окиси бора // *Физика горения и взрыва.* — 1974. — Т. 10, № 4. — С. 615–618.
15. **Faeth G. M.** Status of boron combustion research // *Proc. 21st JANNAF Combust. Meet.* — 1984. — P. 15–29.
16. **Krier H., Burton R. L., Pirman S. R., Spalding M. J.** Shock initiation of crystalline boron in oxygen and fluorine compounds // *J. Propul. Power.* — 1996. — V. 12, N 4. — P. 672–679. — DOI:10.2514/3.24088.
17. **Young G., Roberts C. W., Stoltz C. A.** Ignition and combustion enhancement of boron with polytetrafluoroethylene // *J. Propul. Power.* — 2015. — V. 31, N 1. — P. 386–392. — DOI:10.2514/1.B35390.
18. **Whittaker M. L., Cutler R. A., Anderson P. E.** Boride-based materials for energetic applications // *Mater. Res. Soc. Symp.* — 2012. — V. 1. — P. 1405. — DOI:10.1557/opl.2012.64.
19. **Yeh C. L., Kuo K. K.** Ignition and combustion of boron particles // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1996. — V. 22, N 6. — P. 511–541. — DOI:10.1016/S0360-1285(96)00012-3.
20. **Karmakar S., Wang N., Acharya S., Dooley K. M.** Effects of rare-earth oxide catalysts on the ignition and combustion characteristics of boron nanoparticles // *Combust. Flame.* — 2013. — V. 160, N 12. — P. 3004–3014. — DOI:10.1016/j.combustflame.2013.06.030.
21. **Sandall E., Kalman J., Quigley J. N., Munro S., Hedman T. D.** A study of solid ramjet fuel containing boron-magnesium mixtures // *Propul. Power Res.* — 2017. — V. 6, N 4. — P. 243–252. — DOI:10.1016/j.jprr.2017.11.004.
22. **Liu J., Xi J., Yang W., Hu Y., Zhang Y., Wang Y., Zhou J.** Effect of magnesium on the burning characteristics of boron particles // *Acta Astronaut.* — 2014. — V. 96, N 1. — P. 89–96. — DOI:10.1016/j.actaastro.2013.11.039.
23. **Mohammad Sharifi E., Karimzadeh F., Enayati M. H.** A study on mechanochemical behavior of B₂O₃–Al system to produce alumina-based nanocomposite // *J. Alloys Compd.* — 2009. — V. 482, N 1. — P. 110–113. — DOI:10.1016/j.jallcom.2009.04.051.
24. **Muravyev N. V., Monogarov K. A., Zhigach A. N., Kuskov M. L., Fomenkov I. V., Pivkina A. N.** Exploring enhanced reactivity of nanosized titanium toward oxidation // *Combust. Flame.* — 2018. — V. 191. — P. 109–115. — DOI:10.1016/j.combustflame.2018.01.011.
25. **Whitman C. A., O’Flynn J. T., Rayner A. J., Corbin S. F.** Determining the oxidation behavior of metal powders during heating through thermogravimetric and evolved gas analysis using a coupled thermogravimetry-gas chromatography-mass spectrometry technique // *Thermochim. Acta.* — 2016. — V. 638. — P. 124–137. — DOI:10.1016/j.tca.2016.06.019.
26. **Aghili S., Panjepour M., Meratian M.** Kinetic analysis of formation of boron trioxide from thermal decomposition of boric acid under non-isothermal conditions // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2018. — V. 131, N 3. — P. 2443–2455. — DOI:10.1007/s10973-017-6740-3.
27. **Yeh C. L., Kuo K. K., Klimkiewicz M., Brown P. W.** Environmental scanning electron microscopy studies of diffusion mechanism of boron particle combustion // *SCANNING.* — 1997. — V. 19, N 2. — P. 114–118. — DOI:10.1002/sca.4950190210.
28. **Pittoni P. G., Chang Y.-Y., Lin S.-Y.** Interpretation of the peculiar temperature dependence of surface tension for boron trioxide // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* — 2012. — V. 43, N 6. — P. 852–859. — DOI:10.1016/j.jtice.2012.05.006.

29. **Rizzo H. F.** Oxidation of boron at temperatures between 400 and 1300 °C in air // *Boron Synthesis, Structure, and Properties: Proc. Conf. on Boron* / Kohn J. A., Nye W. F., Gaulé G. K. (Eds). — Boston, MA: Springer US, 1960. — P. 175–189. — DOI:10.1007/978-1-4899-6572-1_21.
30. **Tripp W. C., Graham H. C.** Thermogravimetric study of the oxidation of ZrB_2 in the temperature range of 800 °C to 1500 °C // *J. Electrochem. Soc.* — 1971. — V. 118, N 7. — P. 1195–1199. — DOI:10.1149/1.2408279.
31. **Lavrenko V. A., Pomytkin A. P., Kislyj P. S., Grabchuk B. L.** Kinetics of high-temperature oxidation of boron carbide in oxygen // *Oxid. Met.* — 1976. — V. 10, N 2. — P. 85–95. — DOI:10.1007/BF00614238.
32. **Speiser R., Naiditch S., Johnston H. L.** The vapor pressure of inorganic substances. II. B_2O_3 // *J. Am. Chem. Soc.* — 1950. — V. 72, N 6. — P. 2578–2580. — DOI:10.1021/ja01162a065.
33. **Greene F. T., Margrave J. L.** The vapor pressure of boron oxide over the range 1946–2419 K // *J. Phys. Chem.* — 1966. — V. 70, N 7. — P. 2112–2115. — DOI:10.1021/j100879a007.
34. **Hildenbrand D. L., Hall W. F., Potter N. D.** Thermodynamics of vaporization of lithium oxide, boric oxide, and lithium metaborate // *J. Chem. Phys.* — 1963. — V. 39, N 2. — P. 296–301. — DOI:10.1063/1.1734245.
35. **Büchler A., Berkowitz-Mattuck J. B.** Gaseous metaborates. I. Mass-spectrometric study of the vaporization of lithium and sodium metaborates // *J. Chem. Phys.* — 1963. — V. 39. — P. 286–291. — DOI:10.1063/1.1734243.
36. **Muravyev N. V., Pivkina A. N., Kiselev V. G.** Comment on «Studies on thermodynamic properties of FOX-7 and its five closed-loop derivatives» // *J. Chem. Eng. Data.* — 2017. — V. 62, N 1. — P. 575–576. — DOI:10.1021/acs.jced.6b00483.
37. **Термические константы веществ: справочник** / отв. ред. В. П. Глушко. — М.: ВИНТИ, 1965–1982.
38. **Ağaoğulları D., Balci Ö., Gökçe H., Duman İ., Öveçoğlu M. L.** Synthesis of magnesium borates by mechanically activated annealing // *Metall. Mater. Trans. A.* — 2012. — V. 43, N 7. — P. 2520–2533. — DOI:10.1007/s11661-012-1109-5.
39. **Peil K., Marcelin G., Galya L. G.** Acid and catalytic properties of nonstoichiometric aluminum borates // *J. Catal.* — 1989. — V. 115, N 2. — P. 441–451. — DOI:10.1016/0021-9517(89)90048-1.
40. **Bale C. W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S. A.** FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 // *Calphad.* — 2016. — V. 54. — P. 35–53. — DOI:org/10.1016/j.calphad.2016.05.002.
41. **Gielisse P. J. M., Foster W. R.** The system $Al_2O_3-B_2O_3$ // *Nature.* — 1962. — V. 195. — P. 69–70. — DOI:10.1038/195069a0.
42. **Hildenbrand D. L., Theard L. P., Saul A. M.** Transpiration and mass spectrometric studies of equilibria involving $BOF(g)$ and $(BOF)_3(g)$ // *J. Chem. Phys.* — 1963. — V. 39. — P. 1973–1978. — DOI:10.1063/1.1734569.
43. **Souza T. M., Luz A. P., Pandolfelli V. C.** Magnesium fluoride role on alumina-magnesia cement-bonded castables // *Ceram. Int.* — 2014. — V. 40, N 9. — P. 14947–14956. — DOI:10.1016/j.ceramint.2014.06.092.
44. **Li S., Jin R.** Improvement of combustion characteristics of solid propellant with coated boron // 35th Int. Propulsion Conf. Exhibit. — Los Angeles, CA, USA, AIAA, 1999. — P. 99–2633. — DOI:10.2514/6.1999-2633.
45. **Kubota N.** Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. — 2nd ed. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. — <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527610105>.
46. **Birol Y.** Aluminothermic reduction of boron oxide for the manufacture of Al–B alloys // *Mater. Chem. Phys.* — 2012. — V. 136. — P. 963–966. — DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.08.030.

Поступила в редакцию 22.03.2019.

После доработки 23.05.2019.

Принята к публикации 29.05.2019.