

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Сорокин Иван Викторович

**ЗАЖИГАНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЭНЕРГОЕМКИЕ ГОРЮЧИЕ**

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний
вещества

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Коротких Александр Геннадьевич

Томск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. БИМЕТАЛИЧЕСКИЕ ГОРЮЧИЕ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ	15
1.1 Компоненты СТТ	18
1.1.1 Окислители	18
1.1.2 Горючие-связующие вещества	21
1.1.3 Металлические горючие	22
1.2 Зажигание и горение высокоэнергетических материалов, содержащих порошки металлов	26
1.2.1 Термодинамический расчет параметров горения	27
1.2.2 Термический анализ	30
1.2.3 Зажигание и горение высокоэнергетических материалов	33
Выводы по первой главе	47
ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ ВЭМ	49
2.1 Методика расчета	49
2.2 Составы и характеристики компонентов ВЭМ	50
2.3 Результаты термодинамического расчета модельных составов ВЭМ	52
2.3.1 ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Ме	52
2.3.2 Влияние Fe, Ti, Cu и B на характеристики горения ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Alex	54
2.3.3 ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ/Ме	57
2.3.4 Влияние Al/Me и Me/B горючих на характеристики горения ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Ме	59
2.3.5 Влияние массового содержания бора на характеристики горения ВЭМ .	61
Выводы по второй главе	68
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО И РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ВЭМ	70
3.1 Характеристики порошков металлов	70
3.2 Металлизированные составы ВЭМ	78

3.3 Методика синхронного термического анализа	80
3.4 Окисление порошков металлов	82
3.5 Термическое разложение составов ВЭМ	93
3.5.1 ВЭМ на основе ПХА и инертного ГСВ	94
3.5.2 ВЭМ на основе ПХА, НА и активного ГСВ	96
Выводы по третьей главе.....	98
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАЖИГАНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ВЭМ	100
4.1 Составы ВЭМ	100
4.2 Методика исследования	101
4.3 Энергия активации	105
4.4 Результаты исследования	108
4.4.1 Влияние биметаллов и бора на зажигание ВЭМ	108
4.4.2 Влияние боридов алюминия на зажигание ВЭМ на основе двойного окислителя и активного горючего	141
4.4.3 Математическая модель зажигания ВЭМ при лучистом нагреве	151
Выводы по четвертой главе	161
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	165
ОБОЗНАЧЕНИЯ	168
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	171
ПРИЛОЖЕНИЕ А Результаты термодинамического расчета горения модельного состава ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Ме	188
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Результаты термодинамического расчета горения модельного состава ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ/Ме	190
ПРИЛОЖЕНИЕ В Влияние Al/Ме и Ме/В горючих на расчетные характеристики горения ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Ме	191
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Измеренные данные энергодисперсионной спектроскопии используемых порошков металлов	194

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Современные высокоэнергетические материалы (ВЭМ), используемые в ракетных двигателях, содержат кристаллы окислителей и нитраминов (перхлорат аммония (ПХА), нитрат аммония (НА), гексоген, октоген), горючие-связующие вещества (ГСВ) на основе бутадиеновых или тетраэольных каучуков, энергоемкое горючее в виде микроразмерных порошков (МП) алюминия, магния, бора и др., массовое содержание которых составляет от 5 до 20 масс. % [1–11]. Металлические компоненты добавляются в состав ракетных топлив для увеличения температуры и общей теплоты сгорания, что обеспечивает прирост удельного импульса двигателя по сравнению с безметалльными топливами.

Алюминий широко используется в качестве металлического горючего в твердых ракетных топливах. Металл имеет относительно низкую стоимость, достаточно высокую реакционную способность и удельную теплоту сгорания ~ 31 МДж/кг [12]. Как правило, частицы алюминия покрыты оксидным слоем, который снижает реакционную способность и может приводить к неполному сгоранию металла в быстропротекающих процессах. Различные покрытия (органические пленки, тонкие слои в виде различных металлов или их оксидов) позволяют снизить образование оксидного слоя Al_2O_3 на поверхности частиц алюминия [13, 14]. Недостатком данного подхода является негативное влияние покрытий на теплоту сгорания алюминия. Перспективным направлением является использование металлов с более высокой реакционной способностью и/или лучшими характеристиками воспламенения и горения (например, медь, никель, церий, бор и др.), которые служат не только промоторами воспламенения и более полного горения частиц алюминия, но и непосредственно горючими компонентами топлива [8, 15–17].

Бор часто используется в качестве энергоемкого горючего в специализированных топливных композициях. Удельная теплота сгорания бора составляет 58.1 МДж/кг [12], что значительно превышает значение теплоты сгорания алюми-

ния. Однако образующийся при нагреве расплавленный оксидный слой на поверхности частиц снижает скорость диффузии окислителя и химических реакций, что приводит к замедлению процесса воспламенения и неполному сгоранию бора. Кроме того, для полного окисления бора требуется в два раза больше кислорода в сравнении с алюминием, и при его горении возможно слипание частиц и образование крупных конгломератов [8, 12, 18–20].

В связи с этим практический интерес представляют энергоемкие горючие на основе алюминия (Al-Me, Al-B) в виде сплавов или механосмесей разной дисперсности (от микро- до наноразмерных частиц), которые могут быть использованы в различных компонентных составах ВЭМ. Анализ известных данных показал [8, 21, 22], что борсодержащие горючие, в частности бориды алюминия, обладают высокой плотностью и удельной теплотой сгорания (на уровне бора). Частицы боридов алюминия AlB_x и механосмесей Al и B легче воспламеняются и сгорают с большей полнотой по сравнению с частицами бора [21–24]. При этом теплота сгорания борсодержащих металлических горючих выше теплоты сгорания алюминия.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время в России и за рубежом проводятся исследования в области горения борсодержащих, биметаллических отдельных частиц и порошковых систем в различных газовых средах и условиях, а также решаются задачи их применения в составе топливных композиций на основе различных окислителей, нитраминол и ГСВ. Известно, что время задержки воспламенения бора выше, чем у большинства металлических горючих. Эффективным методом стимулирования процесса воспламенения бора является использование активных металлов и их оксидов, а также соединений с низкой температурой воспламенения, высокой плотностью энергии и высоким кислородным балансом. В случае горения частиц бора наиболее часто используемыми промоторами являются оксиды меди, железа, висмута, циркония. Предыдущие исследования показали, что оксидный слой на поверхности частиц бора разрушается при контакте с углекислым газом, аммиаком NH_3 или водяным паром, которые образуются при сжигании топливных композиций.

Ряд работ посвящен исследованию характеристик горения ВЭМ, в которых МП алюминия частично или полностью замещены ультрадисперсным порошком (УДП) алюминия и/или другого металла (например, железа, магния), что позволяет регулировать скорость горения топливной композиции, обеспечить его устойчивое зажигание и увеличить полноту сгорания металла. Кроме того, в последние годы большое внимание уделяется боридам металлов и механосмесьям на основе алюминия, титана, магния и бора. Несмотря на возможность получения перспективных результатов, в данной области имеется ограниченное число публикаций, в которых представлены экспериментальные данные по воспламенению и горению одиночных борсодержащих частиц, составам конденсированных продуктов горения.

Характеристики окисления и зажигания металлических горючих и ВЭМ, содержащих металлические горючие, являются определяющими факторами для осуществления устойчивого и полного сгорания топлива, анализа и обеспечения оптимальных режимов работы различных двигательных установок и газогенераторов. Зажигание служит начальной стадией работы газогенерирующего устройства, и в соответствии с техническим регламентом и назначением данного устройства возникают требования по обеспечению соответствующих характеристик зажигания. В частности, для ракетных систем устанавливают требования минимизации массы поджигающего состава, а для других применений важно обеспечить минимальную или, наоборот, увеличенную по времени задержку воспламенения заряда. Такого рода задачи решаются путем детального изучения механизма зажигания конкретным тепловым воздействием на варьируемый по компонентному составу ВЭМ.

В диссертационной работе представлены результаты систематического экспериментального исследования зажигания составов ВЭМ, выбранных по результатам термодинамических расчетов (путем сравнения величин удельного импульса двигателя, характеристик горения твердого топлива и состава конденсированных продуктов горения (КПГ)), при интенсивном подводе тепла от внешнего источника излучения. Обсуждение результатов проведено с использованием экспе-

риментальных данных по окислению порошков механосмесей бор/металл, боридов алюминия, а также данных по термическому разложению ВЭМ.

Объекты исследования: порошковые системы на основе металл/бор и алюминий/металл, смесевые композиции ВЭМ на основе перхлората и/или нитрата аммония, горючего-связующего вещества и металлического горючего.

Предмет исследования: процессы термического окисления металлизированных порошковых систем, разложения и зажигания смесевых композиций ВЭМ, содержащих металлические энергоемкие горючие.

Цель работы: установление общих закономерностей зажигания металлизированных высокоэнергетических материалов сложного состава, позволяющих сформулировать физические механизмы и рекомендации по вариации состава топлив, обеспечивающих выполнение специфических требований к процессам зажигания.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установление с применением термодинамических расчетов закономерностей влияния содержания и природы металлических компонентов на характеристики горения ВЭМ, удельный импульс двигателя и состав КПГ в камере сгорания и на выходе из сопла двигателя. Определение перспективных с точки зрения получения максимального удельного импульса двигателя компонентных составов ВЭМ на основе ПХА, НА, ГСВ и металлического горючего.

2. Изучение основных закономерностей термического окисления порошков металлического горючего и разложения компонентов ВЭМ при постоянной скорости нагрева. Определение характерных температур окисления, скорости тепловыделения при нагреве порошков металлических горючих. Установление влияния компонентного состава и содержания порошков металлов на скорость термического разложения ВЭМ.

3. Исследование количественных закономерностей зажигания ВЭМ, содержащих порошки металлического горючего варьируемого состава, при нагреве лучистым потоком тепла. Определение макрокинетических параметров экзотермической реакции в конденсированной фазе на основе данных по временам задерж-

ки зажигания при вариации компонентного состава и содержания металлического горючего.

4. Изучение с помощью видео и тепловизионных наблюдений качественной картины образования и эволюции локальных реакционных зон на поверхности металлизированных твердотопливных композиций и разработка уточненных представлений о физических механизмах зажигания ВЭМ с варьируемыми металлосодержащими компонентами.

Научная новизна работы:

1. Методом термоаналитического исследования определены значения температур начала интенсивного окисления, фазовых переходов, скорости тепловыделения экзо- и эндотермических реакций и скорости изменения массы металлических горючих на основе смесей УДП алюминия, железа, никеля, титана с бором при постоянной скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в воздухе.

2. Установлено, что введение 2 масс. % УДП железа в состав ВЭМ на основе ПХА, бутадиенового каучука и УДП алюминия интенсифицирует процесс термического разложения компонентов и снижает времена задержки зажигания топлива при лучистом нагреве.

3. Экспериментально определены характеристики зажигания составов ВЭМ, содержащих ПХА, НА, ГСВ и металлическое горючее на основе алюминия, магния, железа, никеля, титана, аморфного бора, а также боридов алюминия, при инициировании CO_2 -лазером в диапазоне плотности теплового потока $q = 60\text{--}200\text{ Вт}/\text{см}^2$.

4. Установлено, что применение порошков боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} в составе ВЭМ, содержащего ПХА, НА и тетраэольный каучук, существенно (~ 2 раза) снижает времена задержки зажигания таких составов по сравнению с ВЭМ, содержащим алюминий.

5. С использованием методов высокоскоростной визуализации и тепловизионной съемки определены особенности локального реагирования и развития пламенных процессов на поверхности металлизированных ВЭМ варьируемого состава.

ва в условиях лучистого нагрева, представляющие основу для построения детальных физических механизмов зажигания исследованных топливных композиций.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты экспериментального исследования процессов термического разложения и зажигания ВЭМ, а также окисления энергоемких металлических горючих могут быть использованы для развития теории горения гетерогенных конденсированных систем и для решения ряда практических задач, связанных с оценкой взрывобезопасности, расчетом переходных процессов в энергоустановках различного назначения (ракетно-космические технологии, средства вооружения, пиротехника, газогенераторы, двигатели на твердом и пастообразном топливах) и разработкой лазерных систем инициирования. Установленные закономерности и характеристики окисления металлических горючих, зажигания ВЭМ дают основу для расширения фундаментальных знаний о горении твердотопливных композиций, содержащих биметаллические порошки, и для решения математических задач, моделирующих нестационарные процессы зажигания и горения конденсированных систем. Установленные зависимости времени задержки зажигания от плотности теплового потока и характерные температуры окисления порошков металлов позволяют определить оптимальные характеристики зажигания.

Степень достоверности результатов, научных положений и выводов, полученных в работе, основывается на физическом обосновании проведенных экспериментов, использовании классических экспериментальных методов термического анализа и измерения времени задержки зажигания, удовлетворительной повторяемости экспериментальных данных, качественном и количественном соответствии с результатами, полученными другими авторами в пересекающихся областях исследований, и использовании классических методов статистического анализа экспериментальных данных. Обработка данных с помощью высокоэффективных вычислительных алгоритмов позволяет получать детальные и точные зависимости, достаточные для их сопоставления с экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач диссертационной

работы; сборе и анализе опубликованных результатов исследования по применению металлических горючих в ВЭМ и исследованию их характеристик зажигания и горения; проведении термоаналитического исследования порошков металлов и экспериментов по зажиганию металлизированных ВЭМ; обработке экспериментальных данных и определении зависимостей; проведении расчетов характеристик зажигания и горения ВЭМ; анализе и обобщении полученных в работе результатов; формулировке защищаемых положений и выводов. Подготовка публикаций по теме диссертации проводилась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе при термодинамическом моделировании горения модельных составов ВЭМ в условиях избыточного давления в камере сгорания двигателя применялась программа расчета предельно равновесных состояний произвольных сложных систем «Терра». В проведении экспериментальных исследований процессов окисления порошков металлов, разложения и зажигания ВЭМ были использованы стандартные приборные методы исследования и современное сертифицированное научно-аналитическое оборудование: дифференциальный термический анализ, микроскопия высокого разрешения, система энергодисперсионного микроанализа, метод лазерной дифракции. Определение времени задержки зажигания ВЭМ осуществлялось с использованием измерительного комплекса на основе непрерывного СО₂-лазера (патент РФ № 2569641 от 27.11.2015 г.). Визуализация процесса зажигания и развития пламенных процессов производилась с помощью высокоскоростной видеокамеры, для динамической регистрации температуры поверхности использовалась тепловизионная камера. Определение кинетических параметров глобальной экзотермической реакции в конденсированной фазе производилось на основе твердофазной модели зажигания.

Положения, выносимые на защиту:

1. Комплексный подход к исследованию процесса зажигания ВЭМ, включающий совокупность экспериментальных методов термоаналитического исследования, измерения времени задержки и температуры зажигания твердотоплив-

ных композиций, высокоскоростной визуализации и тепловизионной съемки, определения констант формальной кинетики зажигания конденсированных систем при лучистом нагреве и численного моделирования характеристик процесса.

2. Результаты термоаналитического исследования характеристик окисления порошковых систем металлического горючего на воздухе и разложения металлизированных твердотопливных композиций в аргоне в диапазоне температур 30–1300 °С, демонстрирующие повышенную реакционную способность смеси УДП Alex/B, микроразмерного порошка AlB_{12} и ВЭМ, содержащего ПХА, бутадиеновый каучук и смесь УДП 13.7%Alex/2%Fe.

3. Результаты экспериментального исследования процесса зажигания металлизированных ВЭМ сложного состава (биметаллические горючие) при нагреве CO_2 -лазером в диапазоне плотностей теплового потока 60–220 Вт/см², устанавливающие существенное снижение времени задержки зажигания топливной композиции (на 30–50 %) при замене микроразмерного порошка алюминия μAl на смесь УДП 10.7%Alex/5%B, 13.7%Alex/2%Fe или 10.8%Ti/4.9%B в составе ВЭМ, содержащего ПХА и бутадиеновый каучук, а также при замене порошка μAl на AlB_2 или AlB_{12} в составе ВЭМ, содержащего ПХА, НА и тетраэольный каучук.

4. Результаты тепловизионных измерений и высокоскоростной визуализации стадий реагирования и развития пламенных процессов на поверхности металлизированных ВЭМ и построенные на их основе экспериментально обоснованные представления о физических механизмах зажигания исследованных металлизированных составов при лучистом нагреве. Замена микроразмерного алюминия на ультрадисперсные порошки алюминия или биметаллического горючего (Me/B) приводит к повышению однородности реагирования на поверхности топлива, снижению времени образования вспышки и формирования зоны видимого пламени, увеличению скоростей окислительно-восстановительных реакций и распространения зоны пламени от поверхности образца.

Апробация результатов исследования. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях: X Всероссийская конференция с международным участием «Горе-

ние топлива: теория, эксперимент, приложения», г. Новосибирск, 9–12 ноября 2021 г.; VIII Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», г. Бийск, 08–10 сентября 2021 г.; VI Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика», г. Севастополь, 22–29 августа 2021 г.; XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, г. Москва, 29 ноября – 4 декабря 2020 г.; IX Всероссийская научная конференция с международным участием «Теплофизические основы энергетических технологий (ТОЭТ-2020)», г. Томск, НИ ТПУ, 28–30 октября 2020 г.; 9th International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena (NEP-CAP 2020), г. Сочи, 4–10 октября 2020 г.; 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020), Tomsk, Russia, September 14–25, 2020; V Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика», г. Ялта, 12–20 сентября 2020 г.; X Международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров», г. Томск, НИ ТПУ, 09–11 сентября 2020 г.; XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 21–24 апреля 2020 г.; Десятая Всероссийская конференция «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и ствольных системах (ICOS'2020)», г. Ижевск, 17–19 марта 2020 г.; XXIII Международная научно-практическая конференция, посвященная памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева «Решетневские чтения», г. Красноярск, 11–15 ноября 2019 г.; 14th International Forum on Strategic Technology (IFOST-2019), Tomsk, Russia, October 14–17, 2019; Международная молодежная научная конференция «Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования», г. Томск, НИ ТПУ, 23–25 апреля 2019 г.; 22nd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, April 10–12, 2019; XXIV Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-24),

г. Томск, 31 марта – 7 апреля 2018 г.; X Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения», г. Новосибирск, 6–9 ноября 2018 г.; Седьмая российская национальная конференция по теплообмену, г. Москва, МЭИ, 22–26 октября 2018 г.; 8th International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena (NEPCAP 2018), г. Сочи, 01–05 октября 2018 г.; VII Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», г. Бийск, 12–14 сентября 2018 г.; XIV Международная конференция «Высокоэнергетические и специальные материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение (HEMS-2018)», г. Томск, НИ ТГУ, 03–05 сентября 2018 г.; Международная молодежная научная конференция «Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования», г. Томск, НИ ТПУ, 24–26 апреля 2018 г.; IX International Symposium «Combustion and Plasmochemistry», Almaty, September 13–15, 2017; IX Всероссийская конференция «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и ствольных системах» (ICOC'2017), г. Москва, 10–12 октября 2017 г.; VI Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», г. Бийск, 15–16 сентября 2016 г.; IX всероссийская научная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (ФППСМ-2016), Томск, 21–25 сентября 2016 г.; International Youth Scientific Conference «Heat and Mass Transfer in the System of Thermal Modes of Energy – Technical and Technological Equipment», HMTTSC 2016, Tomsk, April 19–21, 2016; XIV Всероссийский семинар, приуроченный к 75-летию академика РАН Фомина В.М., «Динамика многофазных сред», Новосибирск, 02–05 ноября 2015 г.

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано более 50 работ, в том числе 12 статей в международных журналах (Combustion and Flame; Propellants, Explosives, Pyrotechnics; Science and Technology of Energetic Materials; Combustion, Explosion, and Shock Waves; Russian Journal of Physical

Chemistry В) и российских журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ для публикации основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, 1 глава в иностранной монографии; 7 материалов конференций в периодических изданиях, индексируемых базами Scopus и Web of Science, а также 30 публикаций в сборниках материалов международных, всероссийских конференций и семинаров.

Связь работы с научными программами и грантами. Результаты диссертационного исследования получены при выполнении научно-исследовательских работ по проектам РФФИ: № 16-03-00630 «Исследование влияния биметаллических порошков на характеристики зажигания, горения и агломерации высокоэнергетических материалов» (2016–2018 гг.); № 19-33-90015 «Влияние аморфного бора и добавок металлов на характеристики зажигания и горения высокоэнергетических материалов» (2019–2021 гг.); № 20-03-00588 «Исследование процессов окисления, зажигания и горения боридов алюминия и титана в газовых средах» (2020–2022 гг.), а также по проекту РФФИ № 16-19-10316 «Исследование процессов зажигания, горения и катализа с участием наноразмерных металлов в энергетических системах» (2016–2017 гг.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемой литературы. Материал работы изложен на 197 страницах, включая 52 иллюстрации, 23 таблиц, 4 приложения, библиография включает 139 наименования.

Соответствие специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества». Диссертационная работа соответствует п. 7. «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, детонации, взрывных и ударных волн; связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения; термодинамика, термохимия и макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения» паспорта специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

ГЛАВА 1. БИМЕТАЛИЧЕСКИЕ ГОРЮЧИЕ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

В современных ракетных двигателях используются два основных вида топлива: жидкие и твердые. Жидкое ракетное топливо (ЖРТ) представляет собой высокоэнергетическое вещество, разделенное на окислитель и горючее в жидком состоянии. В результате смешения и наличия экзотермических химических реакций в камере сгорания образуются высокотемпературные продукты сгорания, которые при истечении из сопла двигателя создают реактивную силу (тягу). Твердое ракетное топливо (ТРТ) содержит в своем составе однородную смесь горючего и окислителя в твердом состоянии, способные при нагреве и разложении вступать в химическую реакцию горения. В отличие от жидкостных ракетных двигателей в ракетных двигателях твердого топлива (РДТТ) топливо размещается непосредственно в камере сгорания двигателя [1–4].

Отличительной чертой РДТТ является простота конструкции двигателя. Принципиальная схема ракетного двигателя представлена на рисунке 1.1. Ракетные двигатели на твердом топливе имеют ряд преимуществ: длительное хранение зарядов топлива в состоянии боевой готовности, высокая надежность, малое время подготовки запуска, низкая стоимость эксплуатации. Кроме того, по сравнению с жидким топливом твердое обладает большей плотностью, что способствует снижению габаритов ракеты. Для производства твердого топлива применяют относительно дешевые и простые материалы (селитра, перхлорат аммония (ПХА), целлюлоза, каучуки и др.), что снижает стоимость производства топлива для РДТТ. Основными недостатками РДТТ являются: ограниченная продолжительность работы, меньшие значения удельного импульса по сравнению с жидкими топливами, трудности многократного включения и регулирования тяги, изменение основных параметров в зависимости от начальной температуры, сложность изготовления топливных зарядов большого диаметра и длины [2, 4].

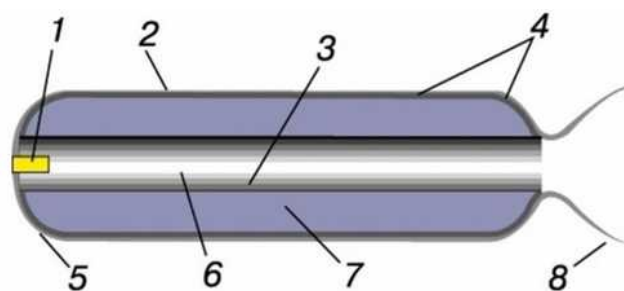


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема двигателя твердотопливного ракетного двигателя: 1 – устройство зажигания; 2 – корпус двигателя; 3 – поверхность горения; 4 – изоляция; 5 – переднее днище; 6 – центральный канал; 7 – топливный заряд; 8 – сопло

Твердые ракетные топлива подразделяются на два типа: баллиститные и смесевые. Баллиститные или двухосновные коллоидные твердые ракетные топлива представляют собой твердые растворы органических веществ таких, как нитрат целлюлозы в роле горючего и нитроглицерин, нитродидиэтиленгликоль, нитрогуанидин и др., которые условно выступают в качестве окислителя и пластификатора (желатинизатора). Применение желатинизаторов способствует размягчению нитроцеллюлозы, что позволяет легко формировать заряды под давлением. Горючие (углерод, водород) и окислительные (кислород, хлор) элементы в баллиститных топливах находятся внутри одной молекулы в химически связанном состоянии. Таким образом, коллоидные топлива являются однородными твердыми гомогенными системами [1–5].

Основным преимуществом баллиститных топлив является бездымность продуктов сгорания. Однако двухосновные топлива имеют существенный недостаток, связанный с относительно низкими значениями удельного импульса, а также ограниченным диапазоном скоростей горения топлива по сравнению со смесевыми топливами.

Существует два основных вида нитрата целлюлозы: пироксилин, содержащий в своем составе более 12 % азота, и коллоксилин, который содержит менее 12 % азота. Для производства баллиститного твердого топлива используют коллоксилин, скорости горения которого ниже, чем у пироксилина. Пироксилин, обладающий большими скоростями горения, широко используется в артиллерии. При длительном хранении нитроцеллюлозы происходит ее медленное разложе-

ние, возрастающее с повышением температуры. Нитроцеллюлоза способна к самовоспламенению и взрыву при температуре около 90 °С за счет низкой теплопроводности и недостаточной стабильности. Кроме того, нитроцеллюлоза способна гореть в инертной среде. Детонация нитроцеллюлозы может быть вызвана ударом. Для предотвращения взрыва ее пластифицируют, растворяя в соответствующих растворителях. В качестве пластификаторов выступают труднолетучие растворители такие, как нитроглицерин $C_3H_5(ONO_2)_3$, метилнитрат CH_3ONO_2 , нитрометан CH_3NO_2 , нитробензол $C_6H_5NO_2$ и др., которые исполняют роль окислителя в составе баллиститного твердого топлива. Как правило, данные окислители являются жидкими однокомпонентными топливами и взрывчатыми веществами [2, 5]. В баллиститные топлива вводят присадки в виде сажи или графита в количестве от 0.5 до 4.0 масс. %, т. к. пластифицированная нитроцеллюлоза прозрачна [3, 5].

Смесевые твердые топлива (СТТ) и высокоэнергетические материалы (ВЭМ) представляют собой механическую смесь горючих компонентов, окислителя и специальных добавок, обеспечивающих необходимые физико-механические свойства и повышение качества топлива. Основными компонентами ВЭМ являются кристаллический минеральный окислитель, полимерное горючее-связующее вещество (ГСВ), которое выполняет роль связующего и одновременно газифицирующего компонента при горении, а также порошок металлов, основным назначением которого является увеличение энергетических показателей СТТ. Смесевые твердотопливные композиции обладают повышенным значением удельного импульса (на 10–20 %) по сравнению с баллиститным топливом и перспективными возможностями повышения параметров горения и значений удельного импульса [1–6].

1.1 Компоненты СТТ

1.1.1 Окислители

Окислитель является основным компонентом твердых ракетных топлив, который при нагреве и разложении выделяет кислород, хлор, нитрогруппы и водяной пар, необходимые для полного сжигания горючих веществ. Важнейшими характеристиками для окислителей СТТ являются: высокое содержание кислорода, низкая гигроскопичность и теплота образования, высокая плотность, прочные механические свойства, высокая термическая стабильность, длительный срок хранения, совместимость с другими компонентами и безопасность в обращении.

В качестве окислителя в составе смесового твердого топлива применяют твердые неорганические соли хлорной и азотной кислот, богатые кислородом, которые представляют собой белые кристаллические вещества, образующие при нагреве газообразные продукты разложения. Наиболее распространенным окислителем СТТ является перхлорат аммония (ПХА) NH_4ClO_4 . Кроме того, широко применяются такие окислители, как перхлорат калия KClO_4 , монометилперхлорат аммония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$, нитрат натрия NaNO_3 и др. [1–7, 25–28].

Широкое распространение получили соли азотной кислоты: нитрат аммония (НА) NH_4NO_3 , нитраты калия KNO_3 и натрия NaNO_3 (селитры). Селитры являются очень гигроскопичными веществами, обладают низкой коррозионной активностью, а при горении топлив на основе селитр образуется дым с веществами в твердой фазе. Однако селитра дешевый материал и используется для производства СТТ для изделий массового применения (ракет ближнего боя и др.). Кроме того, нитраты металлов токсичны и огнеопасны, а при загрязнении органическими веществами взрывоопасны [1, 2, 5].

Нитрат аммония гигроскопичен, не ядовит, имеет низкую коррозионную активность и является дешевым окислителем. При разложении нитрата аммония может выделяться от 20 до 60 % свободного кислорода. Однако количество свободного кислорода сильно зависит от температуры и при неблагоприятном ходе реакции окислительная способность НА резко сокращается. Продукты сгорания

нитрата аммония – вода и оксид азота, которые не содержат хлор, бездымны и экологичны. При горении СТТ на основе НА газообразование выше (образование водяных паров и водорода в продуктах сгорания), чем у топлив с другими нитратами. Также при горении топлив на основе НА при определенных температурах в продуктах сгорания формируется конденсированная фаза [2, 4, 25–28].

Основными проблемами, связанными с практическим использованием НА в качестве окислителя в составе СТТ, являются гигроскопичность, фазовый переход при комнатной температуре, низкая скорость горения и энергетика. Гигроскопичность НА влияет на физические свойства СТТ и приводит к слеживанию кристаллов НА. Кроме того, из-за гигроскопичности НА появляются трудности воспламенения топлив, а при низких давлениях трудно поддерживать устойчивое горение топлива без использования катализаторов. Следует отметить, что топливные композиции на основе нитрата аммония способны терять механическую прочность при колебаниях температуры окружающей среды, что вызвано многократными фазовыми переходами НА [28–31]. По сравнению с топливом на основе ПХА скорость горения СТТ с НА значительно ниже. Для увеличения скорости горения смесевых топлив на основе НА применяются различные катализаторы: хлорид олова SnCl_2 , оксид железа Fe_2O_3 , оксид хрома (III) Cr_2O_3 , оксид марганца (IV) MnO_2 , дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др., а также добавки порошков металлов [30, 32–35]. Некоторые комбинированные катализаторы, например, $\text{MnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ показывает более высокую скорость горения СТТ по сравнению с катализаторами MnO_2 или Fe_2O_3 . Удельный импульс ракетного топлива на основе НА ниже, чем у используемых в настоящее время составов топлив на основе ПХА. При этом добавление небольшого количества ПХА в состав ракетного топлива на основе НА повышает удельный импульс [32]. Добавление нитраминов, таких как гексоген (RDX) и октоген (HMX), способствует увеличению удельного импульса СТТ на основе НА, однако добавление катализаторов Fe_2O_3 и MnO_2 в состав НА/RDX приводит к снижению удельного импульса [36].

Соли хлорной кислоты (перхлораты) обладают высоким окислительным потенциалом в отличие от нитратов и способны выделять большой процент свобод-

ного кислорода. Перхлораты представляют собой кристаллические вещества желтоватого цвета и слабым запахом хлора. Уменьшение размеров частиц окислителя, например, ПХА приводит к повышению скорости горения [37], но при этом увеличивается вязкость топлива и как следствие усложняется технология производства заряда топлива. В современных составах СТТ обычно используют полидисперсный окислитель, содержащий крупные и мелкие фракции. При этом соотношение крупных и мелких фракций подбирают так, чтобы обеспечить высокую скорость горения, но при этом сохранить требуемую вязкость топлива [1–5].

Потенциальными кандидатами в качестве окислителя СТТ или ВЭМ являются перхлорат калия (ПХК) и аммония, которые способны улучшить кислородный баланс и увеличить теплоту сгорания [38]. Одной из основных особенностей ПХК является экзотермическое разложение с выделением активного кислорода ~46 %. Такое высокое содержание позволяет ПХК быть одним из самых эффективных окислителей. Однако, большинство СТТ разработаны на основе перхлората аммония NH_4NO_3 , что объясняется невысокой температурой и большой теплотой разложения, высокими скоростями горения и удельным импульсом, доступностью и относительно низкой стоимостью. Кроме того, ПХА разлагается только на газообразные продукты с невысокой относительной молекулярной массой, негигроскопичен и нечувствителен к удару, но при этом содержит небольшую долю свободного кислорода ~34% [4]. Основным недостатком при сжигании смесевых топливных композиций на основе ПХА является образование хлорсодержащих соединений, что вызывает экологические проблемы, а также возможном прямом выбросе перхлоратов в окружающую среду за счет утечки, или неполного сгорания материала [32]. Были проведены исследования других перхлоратов неметаллов в качестве окислителя для достижения более высоких значений удельного импульса, плотности или скорости горения, которые могут превосходить ПХА, однако все эти перхлораты неметаллов имеют недостатки по сравнению с ПХА [4, 27].

Для повышения скорости разложения или температуры разложения окислителей используются катализаторы, такие как соединения хрома или оксиды боль-

шинства металлов (Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO и др.) [1, 25, 26]. В работах А. Н. Чёрного, Д. А. Марченкова, В. П. Синдицкого [39–41] о влиянии ферроценовых катализаторов на скорость горения топливных композиций на основе ПХА и углеводородного связующего установлено, что композиции с высоким коэффициентом избытка окислителя (89 масс. % ПХА, соответствует газофазной модели горения) катализатор не оказывает значительного влияния на скорость горения. Ферроценовый катализатор в композициях с низким коэффициентом избытка окислителя, для которых реакции в конденсированной фазе значительно влияют на скорость горения системы, показывает высокую эффективность, при этом возможно формирование сажистого каркаса в процессе горения.

Для получения наибольшего удельного импульса необходимо условие, когда количество окислителя к горючему находится в соотношении 88/12 [2]. Однако, для обеспечения необходимых физических свойств СТТ соотношение окислитель/горючее должно находиться в интервале 1.7–1.3. В современных топливных композициях соотношение окислитель/горючее способно обеспечивать 40–60 % необходимого количества кислорода, а также формуемость топлива и стабильность заданной формы заряда.

1.1.2 Горючие-связующие вещества

Твердые окислители представляют собой кристаллические порошки, которые необходимо сформировать в плотную массу, обладающую необходимыми пластичностью и эластичностью, что определяет выбор горючего-связующего компонента СТТ. Горючие-связующие вещества обладают хорошей связующей способностью и эластичностью в широком диапазоне температур, что позволяет избежать растрескивания заряда при полиморфных превращениях частиц окислителя и температурных напряжениях. Кроме того, ГСВ должно обеспечивать устойчивую скорость горения и высокую удельную теплоту сгорания, иметь высокое газообразование и низкую температуру воспламенения [2, 3, 5, 27].

Для СТТ применяют каучуки (бутадиеновый, полисульфидный, полиуретановый), смолы (феноло-формальдегидные, карбамидные, полиэфирные, эпоксид-

ные), пластмассы (полиамид, поливинилхлорид), нефтепродукты (асфальты, битумы) и другие горючие вещества [2, 3, 5, 27, 29].

Содержание горючего-связующего и окислителя в СТТ варьируется в широких пределах, однако для достижения максимальных значений удельного импульса и температуры горения содержание окислителя в СТТ не должно превышать 85 масс. %, иначе это приводит к снижению физико-механических свойств СТТ и повышению склонности к детонации топлива [3].

1.1.3 Металлические горючие

Металл в составе СТТ по существу является высокоэнергетической добавкой, повышающей теплопроизводительность, удельную плотность, температуру и скорость оттока продуктов горения топлива и, как следствие, удельного импульса двигателя, что обусловлено высоким тепловым эффектом окисления металла. Кроме того, в отличие от углеродного горючего вещества металлизированным системам требуется меньшее количество кислорода для полного сгорания: для 1 кг алюминия требуется 0.89 кг кислорода, а для полиуретанового каучука или эпоксидной смолы 1.81 или 2.34 кг/кг, соответственно [2, 4].

В качестве высокоэнергетических горючих широко используются порошки металлов и неметаллов (Al, Mg, B, Be, Fe и др.) в количестве от 5 до 20 масс. %. Оптимальное массовое содержание металлического горючего обычно устанавливается экспериментально и для каждой топливной композиции отдельно. Однако применение металлического горючего в СТТ способствует образованию конденсированной фазы в продуктах горения, приводящей к двухфазным потерям при истечении газообразных продуктов и снижению теплового эффекта за счет расходование тепла на плавление и испарение оксидов, что оказывает негативное воздействие на величину удельного импульса двигателя. Для снижения подобных неблагоприятных эффектов возможно применение в составе твердых топлив специальных добавок [1, 2, 4, 12, 42].

В настоящее время разработано в лабораторных и промышленных масштабах довольно много различных методов получения порошков металлов и их со-

единений. Достаточно подробное описание методов приведены в работах Ш. Л. Гусейнова, С. Г. Федорова, М. К. Бернера, В. Е. Зарко, М. И. Лернера, В. А. Архипова, А. Г. Коротких, А. А. Громова и др. [1, 8, 15, 43, 44]. Данные методы определяются исходным сырьем, стоимостью технологии, необходимыми требованиями порошков и другими факторами. Кроме того, от метода получения зависят форма, средний размер и удельная площадь поверхности частиц, их распределение по размерам, содержание активного металла и химическая активность. Методы получения порошков разделяют на механические, физические и химические.

Механические методы получения порошков основаны на применении мельниц различного типа, в которых мелющие тела и стены (вибрационные, шаровые, планетарно-центробежные мельницы, атриторы) или газовая струя под давлением (вихревые и газоструйные мельницы) действуют на исходный материал.

Порошки, полученные механическим методом, характеризуются гладкой поверхностью и неправильной формой частиц. Технологический процесс метода изготовления и тип исходного материала определяет размер частиц, который варьируется в широком диапазоне от нескольких единиц до сотен нано- или микрометров. Основными преимуществами механических методов являются простота и универсальность технологии, что позволяет получать порошковые системы из сплавов и соединений. Применение мелющих материалов не позволяет получать порошки высокой чистоты. Кроме того, широкий дисперсный состав порошков и различная форма частиц являются основными недостатками механических методов [8, 43].

Физический метод получения порошков основан на испарении (в вакууме или инертной газовой среде) и последующей конденсации металлов и их соединений (метод переконденсации). Процесс нагрева и испарения может осуществляться плазмой, лазерным излучением, разрядом электрической дуги, индукцией, токами высокой частоты, ионизацией, облучением электронами, а также методом распыления расплава в потоке инертного газа или жидкости [8, 43, 44].

Широкое применение нашел метод электрического взрыва проводников (ЭВП) [45]. Метод ЭВП основан на пропускании мощного высоковольтного наносекундного электрического импульса тока через проводник диаметром ~ 0.1 – 1.0 мм. Происходит нагрев и плавление проволоки, а затем разрушение при взрыве. При расширении продуктов взрыва в газовой среде происходит образование наноразмерных частиц. Технология ЭВП позволяет получать ультрадисперсные порошки различных металлов (алюминий, титан, никель, железо, цирконий, магний и др.) с удельной площадью поверхности 10 – 20 м²/г и средним диаметром частиц 40 – 200 нм. Производительность метода ЭВП составляет несколько сотен граммов в час. Достоинствами метода ЭВП являются возможность регулирования параметров процесса и характеристик получаемых порошков, а также простота и невысокая стоимость оборудования, малые массогабаритные показатели. Однако недостатком метода являются трудности изготовления проволоки из ряда материалов (бора, боридов алюминия и кремния и др.) [8, 15, 43–46].

Химические методы разделяют на две группы: методы, в которых дисперсная фаза образуется непосредственно в ходе химических реакций (синтез, разложение и т. п.), и электрохимические методы с различными режимами реализации. К химическим способам получения порошков относят методы осаждения, сублимационной сушки, испарительного термического разложения, восстановления и электрического осаждения. Химические методы обладают высокой производительностью и позволяют получать порошки в узком диапазоне распределения частиц по размерам с высокой степенью чистоты продукта. Недостатками подобных методов являются высокая стоимость продукта, большие энергозатраты и использование сложного оборудования [8, 43].

Ультрадисперсные порошки металлов обладают высокой активностью, а многие из них являются пирофорными, что вызывает трудности при хранении и использовании нанопорошков (НП) металлов. При контакте с воздухом возможно окисление частиц, а выделяющаяся в процессе окисления теплота способствует разогреву порошка, что приводит к спеканию частиц или самовоспламенению по-

рошков. Кроме того, УДП в смеси с воздухом могут создавать взрывчатые образования [8, 47].

Для защиты УДП от воздействия окислительной среды используется технология пассивации, которая заключается в создании на поверхности частиц порошка защитного покрытия, снижающего химическую активность материала от нежелательного воздействия окружающей среды. Пассивация порошков применяется для повышения срока хранения УДП, а также повышения совместимости нанопорошков с компонентами СТТ и однородности составов.

В обзорной работе [43] авторы разделяют методы защиты порошков на несколько групп:

- создание защитного слоя на поверхности частиц через контролируемые взаимодействия наноматериалов в реакционно-активной среде;
- нанесение защитного слоя органических соединений;
- создание защитного полимерного слоя;
- адсорбирование защитного слоя газа на поверхности частицы.

Метод контролируемого окисления поверхности порошков металлов позволяет создавать равномерный оксидный слой на частицах. В данном методе используется инертный газ с малой концентрацией окислителя ($O_2 = 10\text{--}1000 \text{ ppm}$). Окисление нанопорошков осуществляется в течение одного-двух дней при атмосферном давлении с температурой окружающей среды меньше $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Небольшое содержание окислителя в инертной среде позволяет контролировать степень окисления частиц металла и толщину оксидного слоя.

Для создания защитного слоя на поверхности частиц порошков возможно использование полимеров (фторполимеры, полистирол, силаны, полиуретан и др.), а также солей органических кислот и их эфиров. Однако применение таких покрытий приводит к агломерации частиц нанопорошков, или несовместимости покрытия с компонентами смесового топлива.

Углекислый газ обладает сильной адсорбцией к поверхности частиц нанопорошков и проявляет сильное пассивирующее воздействие. Адсорбирование защитного слоя газа на поверхности частиц реализуется обработкой НП смесью ар-

гона и углекислого газа, а также других газов. Данный метод пассивации сохраняет морфологию и гранулометрический состав частиц, однако химическое разложение молекул газового покрытия и десорбция снижают период действия защитного слоя данного метода.

В работе [47] показано, что при пассивации УДП алюминия или цинка увеличение концентрации кислорода в смеси Ar/O_2 и скорости потока газа повышает температуру во время пассивации, а также к снижению качества порошков (повышение степени агломерации частиц). Авторы отмечают, что высокая диффузионная способность молекул воды в смеси аргон/кислород приводит к интенсификации процесса окисления НП алюминия, увеличивая длительность и глубину окисления. Установлено, что скорость потока аргон/окислитель и концентрация окислителя (O_2 , H_2O) в аргоне определяют содержание активного металла в результате пассивации.

В работе М. И. Лернера и др. [48] представлены защитные покрытия частиц УДП Alex на основе низкомолекулярных органических реагентов, способных образовывать на поверхности частиц металлов гидрофобный защитный слой: стеариновая кислота, 8-оксихинолин, полиэтиленгликольадипинат, сополимер винилидендифторида и гексафторпропилена. Показано, что пассивация наночастиц алюминия органическими веществами различной природы позволяет повысить их устойчивость к окислению кислородом воздуха и парами воды. При этом капсулированные нанопорошки отличаются более высокой температурой начала окисления и более высокой скоростью окисления.

1.2 Зажигание и горение высокоэнергетических материалов, содержащих порошки металлов

Как было указано ранее, ВЭМ содержат несколько компонентов, таких как окислитель, ГСВ, пластификатор, отвердитель, стабилизатор, сшивающий агент и металлическое горючее. Конкретный химический состав зависит от требуемых характеристик горения топлив. Разнообразные химические компоненты и их про-

порции приводят к различным физико-механическим свойствам, характеристикам горения и производительности. К характеристикам горения топлив относятся: закон скорости горения от давления среды, температура и удельная теплота сгорания, концентрация и состав продуктов горения, и др. Горение смесевых ВЭМ включает в себя целый ряд сложных физико-химических процессов, происходящих в камере сгорания двигателя. Таким образом, важно изучить и охарактеризовать свойства горения конкретных компонентов, используемых в смесевых топливных композициях. Смесевые твердые топлива демонстрируют широкий диапазон скоростей горения. Для составов ВЭМ на основе ПХА скорость горения сильно зависит от размера частиц перхлората аммония, что объясняется диффузионной структурой пламени, возникающей на поверхности топлива. При фиксированном содержании ПХА в составе ВЭМ скорость горения увеличивается с уменьшением размера частиц. Адиабатическая температура пламени является важным параметром горения СТТ, поскольку она непосредственно влияет на скорость истечения газообразных продуктов горения и удельный импульс (тяги) двигателя. Температура пламени существенно зависит от исходного компонентного состава ВЭМ и давления в камере сгорания. Одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик ракетных двигателей является использование наноразмерных катализаторов, которые позволяют снизить температуру зажигания и горения, увеличить скорость образования газообразных продуктов в процессе зажигания и горения ТРТ [28].

1.2.1 Термодинамический расчет параметров горения

В термодинамическом моделировании горения ВЭМ и определении теплофизических свойств, термодинамических параметров, характеристик горения и фазового состава продуктов горения твердых топлив могут быть использованы программные комплексы. Исходными данными термодинамических расчетов служат элементарный химический состав и энтальпия компонентов исходного топлива, а также давление в камере сгорания и степень расширения сопла. Термодинамические расчеты проводятся в допущении полностью равновесных процес-

сов преобразования химической энергии топлива в теплоту и механическую работу расширения. Полученные при этом значения удельного импульса представляют верхние предельные значения. Для оценки ожидаемой величины удельного импульса в реальном двигателе должны быть учтены потери в камере сгорания и сопле с использованием поправочных коэффициентов, которые могут быть определены из расчетов или экспериментов [4]. Авторами [49] разработана лабораторная экспресс-методика определения единичного импульса составов ВЭМ, которая основана на измерении реактивной силы оттока продуктов газификации с поверхности лабораторного образца топлива. Полученные экспериментальные данные сравнивались с результатами термодинамического расчета удельного импульса (программа «Астра-4»). Анализ полученных данных показал, что расчетные значения удельного импульса превышают измеренные значения на 10–15 %. В расчетах принималось, что химические реакции полностью завершены, а горение образца ВЭМ происходит без тепловых потерь. Таким образом, данный метод [50] позволяет в лабораторных условиях определять единичный импульс составов ВЭМ с использованием малогабаритной аппаратуры и образцов малой массы (не более 5 г).

Термодинамические и термохимические методы моделирования получили широкое признание как эффективный инструмент для прогнозирования характеристик горения различных составов СТТ, способные минимизировать затраты в экспериментальных исследованиях. Кроме того, поиск новых перспективных ВЭМ и их компонентов на начальном этапе может осуществляться на основе термодинамических расчетов с применением программных комплексов «Астра-4», «Терра», «Real», а также программы химического равновесия (термодинамический код ICT, Институт химической технологии в Германии), основанной на модели химического равновесия и стационарного горения, или программы NASA-CEA (Chemical Equilibrium with Applications), которая вычисляет химическое равновесие составов и свойства сложных смесей продуктов горения [51].

Особое внимание уделено поиску путей повышения баллистических характеристик СТТ на основе различных окислителей и ГСВ [52, 53] и установлению

реальных пределов, которые обеспечивают физико-химические процессы высокоэнергетических компонентов. Выполнены исследования по определению влияния природы различных окислителей: ПХА, НА, октогена (НМХ), гексогена (RDX), а также высокоэнтальпийных окислителей с NF_2 - и NO_2 -группами на основные характеристики горения топлив [10, 36, 54–57].

В работе [58] изучены характеристики СТТ на основе органических высокоэнтальпийных полиазотистых соединений, в котором в качестве окислителя применяются фуразанотетразиндиоксид (ФТДО) или тетразино-тетразин-1,3,6,8-тетраоксид (ТТТО, $\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_4$), а в качестве ГСВ – стандартное активное (АС, $\text{C}_{18.96}\text{H}_{34.64}\text{N}_{19.16}\text{O}_{29.32}$) и углеводородное (УС, $\text{C}_{72.15}\text{H}_{119.21}\text{O}_{0.68}$) связующие. Полученные данные показали, что в составах топлив с ФТДО активное связующее несколько предпочтительнее углеводородного: температуры горения снижается с ростом доли углеродного связующего и возможно получить удельный импульс двигателя на уровне 267 с при допустимой температуре ниже 3700 К. В составах на базе ТТТО и АС снижение температуры до 3700 К достигается при повышении доли АС до 40 масс. %, а в составе ТТТО/УС при содержании УС ~13 масс. %, при этом удается обеспечить удельный импульс ~270 с. Достижение величины удельного импульса на уровне 270 с для ВЭМ, не содержащих металлическое горючее, является рекордным для синтезированных энергетических соединений. Хотя ФТДО показывает хорошие характеристики как окислителя топливной композиции, скорость горения которого варьируется от 20 до 100 мм/с в диапазоне давлений 1.0–10 МПа [59], но практическое использование ФТДО ограничено из-за его высокой чувствительности к механическим воздействиям и критическому давлению инициирования [60].

Часть работ посвящена расчетам и сравнительному анализу по определению возможного круга металлических и неметаллических систем в составе различных твердых топлив [17, 56, 61]. Данные работы направлены на получение повышенных значений удельного импульса двигателя с использованием современных компонентов окислителей и ГСВ твердого топлива. Однако при решении практических задач, связанных с созданием СТТ, существуют требования по ограниче-

нию температуры в камере сгорания, чтобы повысить «время жизни» некоторых элементов конструкции двигателя. При снижении температуры в камере сгорания топлив уменьшается скорость истечения газообразных продуктов горения и удельный импульс двигателя. В исследовании [62] авторами была поставлена задача по разработке элементного состава твердого топлива, содержащего в заданном диапазоне долей С, Н, N и О, и достичь максимальных значений удельного импульса при ограничении температуры горения в диапазоне 1300–2400 К, а также установить влияние элементного состава и энтальпии образования топлива на температуру горения и удельный импульс двигателя. Показано, что основным условием получения максимального значения удельного импульса при ограниченном значении температуры является повышение доли водорода в топливной композиции при соотношении О/С близком к единице.

Программные комплексы широко используются для проведения термодинамических расчетов горения модельных СТТ, а также и для других целей. Салганский Е.А. и др. [63] предложили методику расчета оптимального соотношения объемных долей твердого топлива и горючего, последовательно расположенных в газогенераторе высокоскоростного летательного аппарата. Для определения количества выделившегося тепла при сгорании твердого топлива использовалась программа расчета высокотемпературных термодинамических равновесий «Терра». Показано, что при использовании сшитого полистирола в количестве 6–7 % в сочетании с твердым топливом на основе АДНА, ГСВ, Al или ПХА, ГСВ, Al максимальное значение теплоты сгорания составляет 30–31 ГДж/м³.

1.2.2 Термический анализ

Термические методы анализа, такие как дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), термомеханический анализ (ТМА) позволяют определять термокинетические параметры исследуемых веществ и их смесей: температурные интервалы полиморфных и фазовых переходов, температуры плавления и разложения, испарения и соответствующие им тепловые эффекты, потерю мас-

сы в процессе нагревания (охлаждения), изменение линейных размеров в стационарных и нестационарных температурных условиях в различных газовых средах. С использованием современного оборудования термического анализа возможно проводить измерения с различными скоростями нагрева (охлаждения), различными массами исследуемых образцов, а также циклические испытания и выдержку образцов при определенной температуре [10, 27].

Методы термического анализа часто используют для исследования термического поведения как составов ВЭМ [13, 29, 64], так и отдельных компонентов топлив [31, 65–67], в широком диапазоне температур и в различных окислительных или инертных средах. Данные исследования позволяют проследить поведение исследуемого материала при постоянной температуре в течение определенного времени или при равномерном изменении температуры.

С использованием совмещенных ТГА-ДСК-анализаторов проводятся исследования процессов окисления металлических порошков для определения характерных температур окисления, прироста массы исследуемого образца, удельной теплоты реакции, а также определения характерных температур экзо- и эндотермических процессов. Для описания кинетики окисления металлического горючего проводят измерения при различных скоростях нагрева, после чего экспериментальные данные обрабатывают с использованием разных методов [68–70] для получения констант формальной кинетики.

Согласно данным термического анализа в [71] установлены существенные различия в значениях температур начала разложения, форме экзотермических пиков, энергии активации и скорости разложения между ультрадисперсным ПХА (35–100 нм) и микро-ПХА (~10 мкм). Отмечается, что значения скорости горения композиций твердого топлива, содержащих ультрадисперсный ПХА с алюминием μAl и микро-ПХА с μAl , отличаются незначительно. Замена микронного порошка алюминия на композит $\text{нано-Al/C} = 90/10$ позволяет увеличить скорость горения в 5.0 и 10.6 раз для топлив на основе ультрадисперсного ПХА и микро-ПХА, соответственно, а показатель степени в законе скорости горения значительно снижается при использовании ультрадисперсного ПХА с 0.7 до 0.37.

В работах [72, 73] авторы провели исследование термического поведения оксида бора и влияние различных примесей в составе B_2O_3 . При нагреве оксида B_2O_3 от 20 до 1550 °С в инертной среде на графических зависимостях ТГ и ДСК от температуры отмечаются три основных процесса: потеря массы, вызванная дегидратацией борной кислоты, плавление оксидного слоя и потеря массы за счет испарения слоя B_2O_3 . Процесс дегидратации оксида бора происходит до температуры ~300 °С, а процесс формирования оксида бора осуществляется по реакциям (1.1) и (1.2):



Процесс плавления оксида бора B_2O_3 осуществляется без изменения массы, а при температуре выше 310 °С происходит оплавление и ожижение оксида с последующим образованием крупных сферических капель, чему способствует повышение коэффициента поверхностного натяжения и увеличение плотности оксида бора (увеличение на 33 % по сравнению с твердым оксидом) с повышением температуры нагрева выше 600 °С. Выше 1300 °С происходит испарение оксида бора, а растворенный в B_2O_3 бор практически не оказывает влияния на процесс испарения. Установлено, что существенное повышение термической стабильности расплава B_2O_3 способствуют добавки Al_2O_3 , MgO и MgF_2 . Кроме того, применение MgF_2 за счет формирования газофазного фторида бора в окислительной среде снижает температуру и время задержки воспламенения частиц бора, а также уменьшения массовой доли оксида бора. Авторы предполагают, что процессы зажигания и горения композиций твердого топлива с бором протекают с пониженной интенсивностью при наличии примесей Al_2O_3 , MgO в составе оксидного слоя частиц бора.

В работе [74] рассматривается термическое поведение механической смеси Al/B (17.3 масс. % Al и 82.7 масс. % B) и бориды алюминия (AlB_{12}) при окислении в воздухе с использованием ТГ/ДСК анализатора. Отмечается, что присутствие алюминия значительно улучшает окисление бора, а его степень конверсии (окисленности) увеличивается с 0.67 до 0.82, энергия активации окисления бора снижа-

ется с 174 до 150 кДж/моль. Добавление алюминия к бору удаляет оксидный слой B_2O_3 , образуя сложные соединения $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ и обнажая поверхность, тем самым интенсифицируя процесс окисления бора и снижая энергию активации. Для смеси $Al/B = 17.3/82.7$ увеличение времени помола с 2 ч до 6 ч приводит к устойчивому увеличению степени конверсии при одинаковых условиях нагрева. Додекаборид алюминия AlB_{12} имеет максимальную степень конверсии 0.94, что значительно выше по сравнению с чистым бором, а средняя энергия активации окисления бора составляет 174 кДж/моль, а для AlB_{12} – 96 кДж/моль.

1.2.3 Зажигание и горение высокоэнергетических материалов

1.2.3.1 Алюминий

Основная масса работ посвящена исследованию характеристик горения и использованию металлических горючих (в основном алюминия разной дисперсности) в качестве компонента ВЭМ, взрывчатых веществ и пиротехнических композиций [9, 75–80]. Главными преимуществами алюминия являются высокая температура горения, его коммерческая доступность, относительно низкая стоимость и безвредные для окружающей среды продукты сгорания. Кроме того, применение порошков алюминия разной дисперсности в ВЭМ позволяет повысить скорость горения топлив и выхода газообразных продуктов горения, расширить диапазон надежного запуска двигателей, а также увеличить стабильность горения ракетного топлива. Однако микрочастицы алюминия, покрытые оксидным слоем, трудно воспламеняемы и относительно медленно реагируют с газообразным окислителем при температурах ниже 1200 °С, что приводит к снижению полноты сгорания и агломерации конденсированных продуктов. Ультрадисперсный порошок алюминия с высокой удельной площадью поверхности частиц защищен аморфным оксидным слоем и является привлекательным за счет различия химических и физических свойств. Наноалюминий широко используется для повышения производительности, увеличивая линейную скорость и эффективность горения энергетических систем, что приводит к более коротким временам задержки зажигания и горения в сравнении с энергетическими системами, содержащими

μAl . Отмечается [75–79], что горение нанопорошка алюминия осуществляется в самораспространяющемся режиме и скорость горения его выше, чем микроразмерного Al. Кроме того, температура воспламенения нано-Al в 2 раза меньше, чем для микроразмерного порошка алюминия (2300 К). Однако поведение УДП алюминия в волне горения значительно отличается от поведения микронного порошка Al, а механизм влияния УДП Al на процессы горения недостаточно изучен за счет противоречивых экспериментальных данных, опубликованных разными авторами [8, 10, 75, 81, 82].

Прямому контакту ядра частицы активного алюминия с окислителем препятствует поверхностный инертный оксидный слой Al_2O_3 , толщина которого может достигать 4.0 нм, что ведет к снижению содержания активного алюминия в частице, при этом массовая доля оксидного слоя увеличивается с уменьшением размера частиц, а энергетическая плотность частицы значительно уменьшается. Для описания воспламенения и горения частиц алюминия предложены различные механизмы, в основе которых лежат температуры фазовых переходов при плавлении и испарении алюминия и его оксида. Значения температур плавления алюминия и оксида алюминия составляют ~ 660 и 2050 °С, соответственно [12]. При нагревании частиц алюминия скорость диффузии окислителя через оксидный слой увеличивается, в результате чего выделяется тепло за счет экзотермической реакции окисления, которое идет на дополнительный прогрев ядра и его плавление. При плавлении и увеличении температуры на поверхности частицы расплавленный металл расширяется в объеме. Это вызывает внутреннее давление на поверхность оксидного слоя и его разрушение, в результате чего расплавленный алюминий вступает в прямой контакт с окислителем. Скорость горения частицы алюминия контролируется следующими основными факторами: скоростью диффузии в газовой фазе, диффузией через слой оксидной пленки частицы и химической реакцией [8, 75, 83]. Также возможен и второй сценарий, связанный с гетерогенным механизмом и плавлением оксидного слоя, который определяется условием высоких температур при воспламенении частицы. Горение алюминия происходит на поверхности частицы. Молекулы окислителя диффундируют к поверхно-

сти частицы и реагируют с атомами алюминия. Выделяющаяся энергия расходуется на нагрев частицы и передается в окружающий газ за счет конвективного и лучистого теплообмена [8, 75, 83].

В исследовании влияния дисперсности порошка алюминия на горение состава ВЭМ, содержащего ПХА/НМХ, бутадиеновый каучук и 15 масс. % Al, при субатмосферных давлениях (0.01–0.1 МПа) [54] показано, что дисперсность порошка алюминия не оказывает влияния на нижний предел горения топлива по давлению, а повышение коэффициента избытка окислителя α топлива расширяет диапазон низких давлений устойчивого горения. Коэффициент избытка окислителя и дисперсность порошка алюминия существенно влияют на скорость горения ВЭМ: для составов с микроразмерным порошком алюминия увеличение α с 0.3 до 0.5 приводит к росту скорости горения в 1.3–1.5 раза, а для наноалюминия скорость горения возрастает в 2.0–2.5 раза с ростом α от 0.3 до 0.55. Замена микронного алюминия на УДП Al в составе ВЭМ на основе ПХА/НМХ приводит к увеличению скорости горения в 0.8–3.0 раза в диапазоне низких давлений 0.05–0.1 МПа, а для топлива на основе ПХА с $\alpha = 0.7$ замена μAl на nAl ведет к повышению скорости горения в 1.9–2.6 раза при давлении $p = 0.03\text{--}0.1$ МПа.

В работах [84, 85] экспериментально определены закономерности зажигания двух составов ВЭМ на основе тетраэзоляного каучука, окислителя НА/октоген и бутадиенового каучука, окислителя НА/ПХА/октоген, при разном содержании порошка алюминия. Зажигание ВЭМ осуществлялось CO_2 -лазером, диаметр луча которого был равен диаметру образца топлива. В результате проведенных измерений установлено влияние типа ГСВ (активное и инертное) на снижение времени задержки зажигания ВЭМ с микропорошком алюминия, которое более существенно при низких значениях плотности теплового излучения ($q < 150$ Вт/см²). В случае полной замены μAl на УДП алюминия в ВЭМ на основе НА/ПХА/НМХ/АГСВ снижение времени задержки зажигания более существенно при $q < 150$ Вт/см² (снижение в 4–6 раз).

Для повышения эффективности применения порошков алюминия в составе смесового твердого топлива, а также снижения отрицательного влияния оксидно-

го слоя на процессы горения, применяют небольшие добавки (до 2 масс. %) УДП порошков металлов и неметаллов, их оксиды (например, Cu, Fe, Ni, Mo, Zr, Ti, B, Si, CuO, Fe₂O₃, MoO₃ и др.) [8, 15, 16] или органические покрытия частиц алюминия [13, 14]. Использование добавок способствует увеличению скорости горения, снижению температуры и времени задержки зажигания топлива, уменьшению агломерации металлического горючего, а также оказывает каталитическое действие на разложение окислителя.

В работе [52] установлено, что металлизированный ВЭМ на основе НА и метилполивинилтетразола МПВТ-АСП при атмосферном давлении не горит, а на поверхности топлива при нагреве формируется жидкий кипящий слой НА. Для преодоления проблем зажигания составов ВЭМ на основе нитрата аммония применялись модификаторы сажи, хлорид олова (SnCl₂) и сажа/SnCl₂ в количестве 2 масс. %. Добавка сажи обеспечивает горение топлива на основе нитратов при атмосферном давлении, снижает образование жидкого слоя нитрата аммония на поверхности топлива в процессе горения. Добавка хлорида олова SnCl₂ в состав алюминизированного топлива повышает устойчивость его зажигания, а также увеличивает выход оксида алюминия в продуктах горения и снижает образование нитрида алюминия. Совместное применение SnCl₂ и сажи в составе ВЭМ увеличивает скорость горения топлива, а использование сажи приводит к устойчивому горению топлив, содержащих алюминий. Авторы отмечают, что снижение содержания активного ГСВ (увеличение содержания окислителя) в составе ВЭМ ведет к снижению реакционной способности топлива.

В работе [17] по исследованию агломерации и характеристик горения металлизированных ВЭМ в проточной камере сгорания с отбором конденсированных продуктов установлено, что частичная замена УДП алюминия на 2 масс. % УДП железа в составе ВЭМ, содержащего ПХА и бутадиеновый каучук, приводит к увеличению скорости горения топлива в 1.3–1.4 раза в диапазоне давлений азота 2.2–7.5 МПа, а 2 масс. % добавка бора к УДП Al не приводит к значительным изменениям в скорости горения. Однако агломерация значительно усиливается: увеличивается количество крупных частиц-агломератов, средний диаметр агло-

мератов и доля активного металла в составе агломератов, а средний диаметр и содержание мелких оксидных частиц в составе конденсированной фазы уменьшаются.

В работе [86] исследовалось горение ВЭМ на основе ПХА двух фракций (20–25 мкм и 7–11 мкм), полиуретанового каучука и порошков циркония (~4 мкм) и алюминия АСД-6 (~4 мкм). Установлено, что при замене алюминия (20 масс. %) на цирконий (20–50 масс. %) в составе топлива скорость горения увеличивается на 9–20 % в зависимости от дисперсности окислителя в диапазоне давлений 1–10 МПа, а закон скорости горения характеризуется низкими показателями степени (0.3–0.4).

В работе [11] изучено влияние добавок нанопорошков металлов на горение СТТ на основе НМХ, гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20), ПХА, АГСВ и порошка μAl . Нанопорошки металлов (Al, B, Zn, Ni, Cu, Mo) вводились путем частичного замещения микронного порошка алюминия в соотношении $\mu\text{Al}/\text{Me} = 70/30$. Наибольшей эффективностью обладают нанопорошки Cu и Zn: скорость горения топлива возросла в ~4.9 и 2.3–3.6 раза при давлениях 4, 10 МПа, соответственно. Отмечается, что медь катализирует гомогенные реакции, в то время как цинк катализирует реакции в газовой фазе в волне горения. В то же время нанопорошок меди начинает реагировать с компонентами топлива в процессе производства СТТ при комнатной температуре, что указывает на его несовместимость с указанными компонентами, и использование нанопорошка меди нежелательно в составах ВЭМ на основе активного связующего. Низкая эффективность добавки бора при сжигании ВЭМ вызвана неполным окислением и образованием жидкого оксидного слоя на поверхности частиц, который препятствует диффузии окислителя к частицам бора.

В работе [87] исследовали окисление полученных методом ЭВП биметаллических нанопорошков Ni-Al с целью их возможного применения в энергетических композициях. Отмечается, что нанопорошки с высокой концентрацией никеля содержат прореагировавшие интерметаллические фазы, которые препятствуют их окислению. Биметаллические порошки окисляются медленнее, чем нанопорошок

алюминия, таким образом биметаллы обладают большей стабильностью при обработке и хранении. Установлено, что биметаллический порошок менее чувствителен к воспламенению от электростатического разряда, чем алюминий. Однако температура горения для обоих порошков имеет близкие значения (~ 3500 К). Авторы отмечают, что биметаллический порошок на основе Al, содержащий 5 масс. % никеля, является привлекательной заменой алюминия. Полученное биметаллическое соединение обладает низкой чувствительностью к электростатическому разряду и большими стабильностью и энергетическими характеристиками.

1.2.3.2 Бор

Наиболее перспективным энергоемким компонентом твердого топлива является порошок бора. Удельная теплота, выделяющаяся при окислении бора, имеет наибольшее значение в пересчете на единицу массы (58113 кДж/кг) и максимальное из возможных при пересчете на единицу объема (135987 кДж/дм³) [12, 18]. По сравнению с алюминием для окисления бора необходимо большее количество кислорода, однако при некоторых условиях бор дает меньше конденсированных продуктов. Работы по окислению бора преимущественно связаны с исследованием процессов окисления одиночных частиц [88, 89] и порошковых систем бора [90–93], а также борсодержащих СТТ [94–96].

При хранении и использовании порошка бора на поверхности частиц формируется инертный оксидный слой, который препятствует диффузии окислителя к чистому бору [19, 20]. Кроме того, в водородсодержащих средах образующаяся кислота HBO_2 снижает удельную теплоту сгорания бора [8]. Оксид бора имеет низкую температуру плавления 450°C и высокую температуру кипения – 2067°C [12], а температуры плавления и кипения чистого бора составляет 2075 и 3658°C [12], соответственно. В связи с низкой температурой плавления оксида бора B_2O_3 процесс горения частиц бора значительно отличается от процесса горения алюминия. В процессе нагрева частиц бора оксидный слой B_2O_3 плавится раньше твердого ядра бора, а через расплавленный слой происходит процесс диффузионно-контролируемой миграции бора или окислителя. Наличие расплавленного оксидного слоя на поверхности частиц отрицательно влияет на процесс зажигания

бора, увеличивая температуру и время зажигания [8, 19, 20]. В работах [19, 97] отмечено, что значения энергии активации бора не зависят от наличия и толщины оксидного слоя, а повышение размера частиц ведет к увеличению толщины оксидной оболочки и температурных градиентов, что снижает параметры горения частиц.

При горении частиц бора выделяют два режима: низкотемпературное гетерогенное и высокотемпературное гомогенное газофазное горение [98]. Низкотемпературный режим горения включает в себя испарение оксида бора (скорость реакции окисления определяется скоростью диффузии окислителя к частице) и гетерогенное окисление частиц бора (скорость окисления определяется скоростью химической реакции [99, 100]). Высокотемпературный режим горения осуществляется в газовой фазе после испарения неполных оксидов бора, но на практике такие режимы редки.

Практическое применение порошка бора осложняется большими временами зажигания и неполнотой горения. Для повышения характеристик горения бора применяются различные добавки металлов и их оксиды (Mg, Al, Fe, Cu, Bi, Ce) [89, 101, 102], что дает возможность снизить время задержки воспламенения бора до двух раз [89], а температуру зажигания – на 10 % [101]. Кроме того, введение такого рода добавок позволяет увеличить полноту конверсии [89, 91, 101], что делает использование биметаллических порошков в высокоэнергетических материалах одним из наиболее перспективных направлений исследования.

Для удаления или минимизации толщины естественного оксидного слоя B_2O_3 или борной кислоты $B(OH)_3$, образующейся на поверхности частиц бора из оксида B_2O_3 во влажной среде, в работе [103] авторы применяли различные растворители. Аморфный бор с содержанием 95 масс. % чистого бора проходил несколько стадий промывки в ацетонитриле (CH_3CN), толуоле и гексане. Отмечается, что после промывки бора в растворителе размеры агломератов увеличиваются по сравнению с исходным порошком бора. Горение порошков бора осуществлялось в воздушно-ацетиленовом пламени. Порошок бора, промытый в ацетонитриле, толуоле и гексане, демонстрирует существенно более короткие времена за-

держки воспламенения по сравнению с исходным порошком бора, что свидетельствует о частичном удалении оксидного слоя. Однако время горения частиц бора и температура пламени имеют практически одинаковые значения для исходного и модифицированного порошка.

В [104] частицы бора покрывали различными окислителями (NH_4ClO_4 , KNO_3 , LiClO_4 и НМХ) и использовали их в составе СТТ, содержащего перхлорат аммония и полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (НТРВ). Термическое окисление образцов ВЭМ разделено на две стадии: стадию потери массы и стадию увеличения массы. Стадия снижения массы вызвана реакцией разложения и взаимодействия окислителя и ГСВ, а увеличения – процесс окисления порошка бора. Защитный слой KNO_3 на поверхности частиц бора снижает температуру начала окисления, при этом покрытия на основе KNO_3 или LiClO_4 приводят к снижению реакционной способности бора. Авторами установлено, что энергия активации порошка бора с покрытием из LiClO_4 имеет наименьшее значение по сравнению с другими образцами; покрытие из NH_4ClO_4 или НМХ приводит к повышению удельного тепловыделения в процессе окисления. Отмечается, что смесевое топливо на основе бора, частицы которого покрыты тонким слоем НМХ, имеет наибольшие значения средней температуры и времени самоподдерживающегося горения, а топливо на основе частиц бора с поверхностным слоем из KNO_3 – наименьшие.

Авторы работы [56] провели исследование процесса горения составов ВЭМ, содержащих ПХА, микроразмерные порошки алюминия (4 мкм), бора и карбида бора C_4B (1–4 мкм), в бомбе постоянного давления в диапазоне давлений от 0.1 до 15 МПа в инертной среде. Отмечается, что температура горения топлива на основе ПХА повышается при добавлении порошка алюминия в количестве от 10 до 30 масс. %, на что указывает изменение яркости свечения при горении топлива. Однако в диапазоне изменения давления от 0.1 до 15 МПа отмечаются пульсация и колебания пламени, связанные с неустойчивостью процесса горения. Смесь Al/ПХА устойчиво горит при давлении 0.6 МПа, при этом чистый ПХА горит только при давлении 1 МПа. Повышение содержания алюминия в составе окисли-

теля увеличивает давление нижнего предела горения: устойчивое горение топлива с 40 масс. % Al возможно при давлении 6.0 МПа. Скорость горения и показатель степени в законе скорости горения имеют близкие значения для композиций, содержащих ПХА и 10–30 масс. % алюминия, при давлениях до 5.0 МПа, но значения скорости горения ниже, чем для чистого ПХА (~2 раза). Устойчивое горение составов ВЭМ с бором наблюдалось во всем диапазоне давлений, а с увеличением содержания бора в топливе снижается давление нижнего предела горения. Зависимости скорости горения имеют переходный характер: показатель в законе скорости горения имеет повышенные значения при низких давлениях, а при высоких давлениях – близок к значениям, полученным для чистого ПХА, более того скорости горения для всех составов с бором выше, чем у чистого ПХА. Закономерность горения ВЭМ на основе ПХА и карбида бора имеет одинаковый характер с ВЭМ, содержащим бор, однако, добавка 5 масс. % B_4C снижает скорость горения ПХА во всем исследуемом интервале давлений. Добавление 13–30 масс. % B_4C увеличивала скорость горения топлива подобно добавкам бора, но их эффективность ниже. Кроме того, в степенной зависимости скорости горения от давления имеется излом при давлении 5–6 МПа.

В работе [105], посвященной влиянию частиц железа на эффективность горения ВЭМ на основе бора и НТРВ, авторы отмечают, что небольшое количество частиц железа (~1 масс. % от общей массы образца) значительно увеличивало скорость горения состава ВЭМ на основе В-НТРВ. Кроме того, добавление частиц железа повышало скорость выгорания исходного топлива примерно на 12 %. Проведенная оценка теплотворной способности образцов показала, что ВЭМ на основе чистого НТРВ достигает максимальной эффективности (98 %), а для составов ВЭМ на основе В-НТРВ и В-НТРВ-Fe эффективность составляет 95 и 94 %, соответственно. В работе отмечается, что основной причиной снижения эффективности, является наличие значительного количества B_2O_3 в частицах бора. В исследовании [106] сжигания порошков бора и бора-железа в воздушно-ацетиленовом, воздушно-водородном пламени и в воздухе показано, что время горения частиц композита В-Fe снижается в воздушно-водородном потоке и при иницировании

CO₂-лазером в воздухе по сравнению с чистым бором (содержание чистого бора – 95 масс. %), при этом с уменьшением диаметра частиц увеличивается скорость горения.

В работе [107] исследовалось термическое поведение композитных микросферы В/ПВДФ/Al с различным соотношением компонентов, полученных методом электрораспыления. Данные ТГ/ДСК-анализа показали, что наличие поливинилиденфторида (ПВДФ) способствует интенсификации процесса окисления на поверхности наночастиц Al и В в аргоне при температуре ~700–800 °С за счет дополнительного выделения тепла и снижения толщины оксидного слоя Al₂O₃ и В₂O₃. Кроме того, высвобождаемые ионы фтора при разложении ПВДФ вступают в реакцию окисления с частицами алюминия и бора. Время задержки зажигания и время горения В/ПВДФ/Al снижается при увеличении содержания алюминия в композитном составе, указывая на то, что наноалюминий способен снижать энергию воспламенения В/ПВДФ/Al и повышать эффективность высвобождения тепловой энергии бора и алюминия. При этом состав В/ПВДФ/Al способен воспламеняться в воздухе при содержании нанопорошка Al свыше 45 масс. %. В работе отмечается, что оксидный слой на поверхности частиц Al и В катализирует разложение ПВДФ при более низких температурах с образованием ионов фтора.

Для повышения полноты сгорания частиц бора в твердом топливе на основе НТРВ и ПХА в [108] предложено использование композита, содержащего микронные частицы бора, наночастицы Fe и нитроцеллюлозу (НЦ). Добавка железа снижает температуру окисления бора и увеличивает степень окисления бора в составе композита В/НЦ/Fe. Кроме того, добавка железа снижает энергию зажигания композита В/НЦ/Fe в 3.25 раза в сравнении с композитом В/НЦ при инициировании импульсом CO₂-лазера длительностью 0.05 с, что может быть вызвано низкой температурой зажигания порошка железа. Добавка композита В/НЦ/Fe в твердое топливо на основе НТРВ/ПХА повышает его скорость горения в 2.2 раза при давлении ~3 МПа, заметное увеличение скорости горения состава может объясняться каталитическим действием оксида железа на разложение окислителя. В работе [109] предложен механизм реакции горения бора с железом, согласно ко-

тому железо реагирует с окружающим газообразным кислородом, а затем легко восстанавливается бором. Реакция между Fe и B подавляет образование BN и смещает фазовый состав продуктов сгорания в сторону стехиометрического состава оксида B_2O_3 , что сопровождается значительным выделением тепла.

1.2.3.3 Бориды металлов

Основная проблема использования бора в ВЭМ заключается в образовании на поверхности частиц бора жидкой оксидной пленки, которая препятствует диффузии кислорода к бору и снижает скорость реакций окисления в период горения. С целью устранения этого недостатка предложено использование боридов алюминия, что позволит устранить на стадии воспламенения ингибирующее действие оксида бора. При сжигании бориды алюминия основным продуктом реакции является соединение $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ($Al_4B_2O_9$), которое образует твердую иглообразную структуру на поверхности окисляющейся частицы. Образующийся борат связывает жидкий B_2O_3 , открывая неокисленный материал, и тем самым увеличивает скорость диффузии окислителя к поверхности частицы, повышает интенсивность выделения тепла и полноту сгорания. Перспективными металлическими горючими являются бориды алюминия, магния, титана и циркония, которые могут найти широкое применение в высокоэнергетических материалах. Теплота сгорания боридов значительно выше теплоты сгорания соответствующих им металлов. Несмотря на возможность получения перспективных результатов, в данной области имеется ограниченное число публикаций, в которых приведены экспериментальные значения времени воспламенения и горения одиночных борсодержащих частиц, состава конденсированных продуктов горения, а также характеристики горения смесевых конденсированных систем на основе диборида алюминия [8, 110].

Бориды металлов получают различными методами: синтез из металлов и бора, карботермическое, борокарботермическое или металлотермическое восстановление, осаждение из газовой фазы, электролиз расплавленных сред, плазменная переконденсация порошков металлов и бора [12, 111–114]. Наиболее распространенным методом получения боридов является сплавление или обжиг методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) смесей исход-

ных металлов и бора при температурах выше 1000 °С в инертной среде. С использованием СВС-метода можно получать неорганические соединения различных классов в виде индивидуальных соединений или более сложных по составу: бориды, карбиды, нитриды, оксиды, гидриды, силициды и интерметаллиды.

Технология СВС основана на экзотермическом взаимодействии компонентов исходной шихты, которое протекает в режиме направленного горения. Продукты синтеза за счет высоких температур реакции получают в виде спека с формой исходной шихты. Путем изменения температуры горения, увеличения скорости охлаждения продуктов горения или выбором состава исходной шихты для синтеза позволяют изменять в широком диапазоне размеры кристаллов синтезируемых соединений [115–117].

В работе [110] проведено исследование распространения пламени в аэрозвеси наноразмерного порошка полиборида алюминия при атмосферном давлении. Навеска порошка полиборида алюминия массой 9–12 г помещалась в питатель, а затем вытеснялась поршнем в зону распыливания с одновременной подачей воздуха. Воспламенение образца осуществлялось с помощью навески микронного алюминия при достижении аэрозвеси нижнего торца камеры. Авторы отметили куполообразную форму поверхности распространения пламени с характерным зеленым свечением за счет выделения газообразного оксида BO_2 , а отношение высоты зоны пламени к основанию меньше, чем у порошка алюминия. В отобранных образцах конденсированных продуктов сгорания присутствуют нано- и микрочастицы сложных структур в виде переплетённых нанотрубок размером от 100 нм до 1 мкм, а также игольчатые структуры диаметром 250–1000 нм и длиной несколько микрон, образующиеся в процессе кластеризации оксидных наночастиц бора B_2O_3 и алюминия Al_2O_3 . Отмечается, что возможна химическая реакция взаимодействия бориды алюминия не только с кислородом, но и с азотом воздуха.

В работе [21] исследовано горение пиротехнических составы на основе перхлората калия, политетрафторэтилене и порошков диборида алюминия разной дисперсности (9.0 мкм и 270 нм). Опыты проводились на установке, состоящей из

газогенератора и камеры дожигания с рабочим диапазоном давлений в каждом участке 0.4–1.2 и 0.25–0.5 МПа, соответственно. Полнота сгорания составов с порошками AlB_2 оценивалась коэффициентом расходного комплекса. Результаты исследования показали, что для состава, содержащего наноразмерный порошок диборида алюминия, полнота сгорания на 5–20 % выше, чем для состава с микро-размерным порошком диборида алюминия. Увеличение длины камеры дожигания привело к росту коэффициента расходного комплекса на 5 % для микропорошка AlB_2 , а для состава с нанопорошком – на 15–20 %, что можно объяснить большей полнотой сгорания наночастиц диборида алюминия в камере дожигания при прочих равных условиях.

В работе [118] изучено влияние магния на характеристики воспламенения и горения бора для трех материалов, содержащих 23 масс. % магния. Показано, что способ включения магния в состав бора влияет как на характеристики воспламенения, так и на характеристики горения получаемых бинарных материалов В-Mg. Показано, что спеченный композит s-B/MgB₂ требует более низкого теплового потока для его воспламенения и имеет меньшую температуру воспламенения, чем измельченные образцы m-B/MgB₂ и m-B/Mg или бор, однако, по данным ТГ/ДСК-анализа температура начала окисления s-B/MgB₂ имеет более высокие значения. В H₂/O₂ пламени бор горит быстрее, чем Mg-содержащие порошки, скорость горения которых в H₂/O₂ подобна друг другу, хотя самые длинные времена горения наблюдаются для s-B/MgB₂. В продуктах воздушноацетиленового пламени m-B/Mg горит быстрее, чем другие материалы, что связано с легким окислением элементарного Mg в CO₂. В воздухе все Mg-содержащие композиты имеют одинаковую скорость горения, и все они реагируют быстрее, чем бор.

Авторы исследования процесса воспламенения лазерной системой зажигания и гетерогенного горения порошков борида алюминия и смеси бор/алюминий [23] отмечают более короткие времена воспламенения для смеси бор/алюминий по сравнению с AlB_2 , но при этом время самоподдерживающегося горения и интенсивность горения смеси В/Al ниже. Конденсированные продукты горения исследуемых образцов содержат частицы бора, алюминия, их оксиды (B₂O₃, Al₂O₃), а

также AlN и $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$. Кроме того, в КППГ диборида алюминия обнаружены несгоревшие частицы AlB_2 , а в КППГ бор-алюминиевой смеси – борат алюминия $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, образующийся в результате совместного плавления оксидов алюминия и бора.

В исследовании [24] воспламенения аэровзвесей боридов металлов и соответствующих им фазам смесей установлено, что температура воспламенения аэровзвеси титан/бор, соответствующая фазе TiB_2 , выше на 100–150 °С, чем у порошка титана, но ниже на 400–500 °С по сравнению с температурой воспламенения диборида алюминия. Отмечается, что температура зажигания аэровзвеси частиц TiB_2 практически совпадает с температурой воспламенения частиц бора. Откуда следует, что лимитирующим фактором воспламенения частиц TiB_2 , как и частиц бора, является скорость образования оксида бора B_2O_3 и скорость его испарения, а частицы титана в TiB_2 не оказывают значительного влияния на зажигание бора.

Для аэровзвесей частиц бора и алюминия значения температуры воспламенения ниже на 50–150 °С в сравнении с температурой воспламенения частиц AlB_2 . Авторы предполагают, что наличие на частицах диборида алюминия жидкого оксидного слоя B_2O_3 способствует «залечиванию» трещин/дефектов, сохраняя защитные функции оксида Al_2O_3 вплоть до температуры плавления Al_2O_3 , что возможно связано со временем задержки воспламенения диборида алюминия (его температура зажигания превышает таковые для B и Al). Температура воспламенения полиборида магния MgB_{12} на 300–400 °С и 50–100 °С ниже температуры воспламенения аэровзвесей частиц бора и двухкомпонентной смеси бор/магний, соответственно. Из чего следует, что обогащение поверхности частиц MgB_{12} магнием приводит к инициированию частиц полиборида магния. Время задержки воспламенения аэровзвеси MgB_2 меньше (в 5–10 раз) по сравнению с аэровзвесью бора, что объясняется тепловым влиянием взаимодействия магния с кислородом, увеличивая прогрев частиц MgB_{12} .

Выводы по первой главе

1. В ходе выполненного обзора информации и анализа существующих результатов исследования установлено, что современные составы ВЭМ, представляющие механическую смесь горючих компонентов, твердого окислителя и специальных добавок, должны соответствовать необходимым физико-механическим свойствам и требованиям пожаро- и взрывобезопасности материалов. Для повышения удельного импульса двигательной установки широко используются металлические энергоемкие горючие на основе порошков алюминия, магния и бора, а также катализаторы горения (различные порошки металлов и их оксиды) разной дисперсности.

2. Анализ существующих методов получения УДП металлов и неметаллов показал, что широкое применение получили методы электрического взрыва проводников и электроплазменной переконденсации. Данные методы позволяют получать порошковые системы с заданными характеристиками (размер частиц, удельная площадь поверхности, содержание активного металла) и различными защитными покрытиями частиц, которые обеспечивают высокую реакционную способность металлических горючих при использовании в составах гибридных и твердых топлив.

3. Научные работы и исследования, связанные с применением металлических горючих в составе ВЭМ, направлены на снижение агломерации, отрицательного влияния оксидной пленки на поверхности частиц и повышение полноты сгорания активного металла (в основном алюминия) в составе твердого топлива при добавке катализаторов горения или нанесении защитного слоя на частицы металла. Практическое применение порошка бора осложняется высокими временами и неполнотой сгорания. Для улучшения характеристик горения бора применяют различные добавки металлов и их оксиды (Mg, Al, Fe, Cu, Bi, Ce), что приводит к уменьшению времени (до двух раз) и температуры (до 10 %) воспламенения частиц бора.

4. Перспективными металлическими горючими ВЭМ являются металлические соединения, такие как сплавы металл-неметалл, металл-металл и другие, а

также механические смеси порошков металлов. Анализ результатов исследований показал, что бориды металлов могут найти широкое применение в высокоэнергетических материалах в качестве замены порошка бора. Отмечается, что механосмеси алюминия с бором и бориды алюминия характеризуются высокой теплотой сгорания (43–53.5 кДж/г). Использование подобных соединений снижает накопление жидкого оксидного слоя B_2O_3 на поверхности частиц и стимулирует их горение.

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ ВЭМ

2.1 Методика расчета

Для теоретической оценки влияния состава и содержания металлического горючего на энергетические характеристики ВЭМ и фазовый состав конденсированных и газообразных продуктов горения в камере ракетного двигателя могут быть использованы программы термодинамического расчета «Real», «Астра-4» или «Терра» [119, 120].

Программа «Терра» предназначена для термодинамического расчета предельно равновесных состояний произвольных сложных систем с химическими и фазовыми превращениями. В качестве базовых исходных данных задаются:

- эквивалентная формула компонентов (веществ) системы или всей системы целиком;
- процентное содержание компонентов системы;
- параметры равновесия (давление, температура, удельный объем, энтропия, полная энтальпия, полная внутренняя энергия).

Расчет параметров горения топлива и истечения газообразных продуктов сгорания в камере сгорания двигателя осуществляется при заданных значениях рабочего давления в камере сгорания, давления на срезе сопла и полной энтальпии топлива.

С помощью программ термодинамического расчета возможно выполнить теоретическое исследование влияния компонентного состава ВЭМ на характеристики горения смесевых твердотопливных композиций и двигателя, определить основные параметры горения разрабатываемых составов ВЭМ в камере сгорания ракетного двигателя: полная энтальпия I , адиабатическая температура горения T_{ad} , показатель адиабаты процесса расширения k , молярная масса газообразных продуктов сгорания μ , коэффициент избытка окислительных элементов α , удельный импульс на срезе сопла двигателя J , скорость истечения газообразных продуктов

сгорания из сопла w , а также состав конденсированных и газообразных продуктов горения (КПГ и ГПГ): массовая доля m и фазовый состав при заданных значениях давления в камере сгорания p_c и на срезе сопла p_a .

Как правило, модификации металлического горючего в ВЭМ снижают теоретическое значение удельного импульса двигателя по сравнению с ВЭМ, содержащим порошок алюминия (типа АСД, микронного размера). Вместе с этим могут иметь место и полезные эффекты, связанные со снижением доли конденсированных продуктов горения. В анализе расчетных данных и определении эффективности использования металлических горючих в составе ВЭМ основное внимание уделяется значениям удельного импульса и массовой доли конденсированных продуктов сгорания, образующихся при горении металлического горючего. Образование КПГ в камере сгорания увеличивает двухфазные потери при истечении газообразных продуктов сгорания и снижает максимальные значения удельного импульса двигательной установки.

2.2 Составы и характеристики компонентов ВЭМ

С использованием лицензионной программы термодинамического расчета «Терра» выполнено теоретическое исследование горения модельных составов ВЭМ в камере сгорания при давлении $p = 4.0$ МПа, на основе которого были спроектированы и отобраны для экспериментального исследования процессов термического разложения и зажигания два базовых состава ВЭМ на основе перхлората аммония, инертного горючего-связующего вещества (ИГСВ) – бутадиенового каучука СКДМ-80 и ПХА, нитрата аммония, активного горючего-связующего вещества (АГСВ) – метилполивинилтетразола марки МПВТ-АСП, порошка металлов и неметаллов: алюминия, железа, меди, бора, магния, титана, никеля, а также их смеси. Компонентное содержание двух базовых составов ВЭМ, содержащих порошок алюминия Alex и АСД-4 разной дисперсности с заданной массовой долей активного металла представлены в таблице 2.1. В расчете предполагалось, что добавка металла (неметалла) вводится в модельный состав ВЭМ пу-

тем частичной или полной замены алюминия. В проведенных расчетах учитывалась начальная массовая доля оксида в составе рассматриваемых порошков алюминия. В соответствии с результатами многочисленных измерений массовой доли активного (металлического) алюминия в порошковых системах разных партий и сроков хранения, выполненных методами химического анализа, в расчете были приняты усреднённые значения содержания активного алюминия и оксида металла в нано- и микроразмерных порошковых системах. В расчете учитывалось, что наноразмерный порошок алюминия Alex содержит частицы, которые состоят из активного Al и оксида Al_2O_3 в массовом соотношении 85:15. В случае микроразмерного порошка Al (например, марки АСД-4) массовое соотношение активного алюминия к его оксиду составляло 98.5:1.5. Начальная массовая доля оксидов других используемых в расчете металлических горючих (Ti, Fe, Zr, B, Cu, Ni, Mg, а также AlB_2 , AlB_{12} , TiB_2 и Al-Mg) принята равной нулю.

Таблица 2.1 – Базовые составы ВЭМ, содержащие Al

№ п/п	Содержание компонентов, масс. %					
	ПХА	НА	СКДМ-80	МПВТ-АСП	Алюминий, марка	
1	64.6	–	19.7	–	15.7	АСД-4 (98.5% Al)
2	15.0	35.0	–	20.0	30.0	АСД-4 (98.5% Al)

В термодинамическом расчете характеристик горения ВЭМ использовались эквивалентные химические формулы и энтальпии образования исходных компонентов, значения которых приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики компонентов ВЭМ

№ п/п	Компонент	Химическая формула	Эквивалентная химическая формула	Энтальпия образования ΔH , кДж/кг
1	ПХА	NH_4ClO_4	$N_{8.511}H_{34.046}O_{34.046}Cl_{8.511}$	–2514.27
2	НА	NH_4NO_3	$H_{49.733}O_{37.300}N_{24.866}$	–4556.20
3	СКДМ-80	–	$C_{72.044}H_{129.169}S_{0.142}$	–1086.8
4	МПВТ-АСП	–	$C_{18.382}H_{31.098}O_{31.899}N_{16.954}$	–1051.68
5	Оксид алюминия	Al_2O_3	$Al_{19.616}O_{29.423}$	–16434.9

Продолжение таблицы 2.2

6	Диборид алюминия	AlB_2	$Al_{20.576}B_{41.152}$	-151.0
7	Додекаборид алюминия	AlB_{12}	$Al_{6.386}B_{76.628}$	-1095.7
8	Диборид титана	TiB_2	$Ti_{14.388}B_{28.770}$	-151.32
9	Бор	B	$B_{92.593}$	0
10	Магний	Mg	$Mg_{41.152}$	0
11	Алюминий	Al	$Al_{37.037}$	0
12	Титан	Ti	$Ti_{20.877}$	0
13	Железо	Fe	$Fe_{17.905}$	0
14	Никель	Ni	$Ni_{17.036}$	0
15	Медь	Cu	$Cu_{15.736}$	0

2.3 Результаты термодинамического расчета модельных составов ВЭМ

2.3.1 ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Ме

Результаты термодинамического расчета параметров горения, при заданных давлениях $p_c = 4.0$ МПа и $p_a = 0.1$ МПа, для модельного состава ВЭМ, содержащего 64.6 масс. % перхлората аммония, 19.7 масс. % бутадиенового каучука СКДМ-80 и 15.7 масс. % металлического горючего, представлены в таблицах А.1 и А.2 Приложения А. В качестве биметаллических горючих выбраны следующие композиции: Al/Fe, Al/Cu, Al/B, Al/Mg, Al/Ti, Al/Zr. Массовое отношение компонентов в сплавах AlB_2 и Al-Mg принималось равным $Al/B = 0.55/0.45$ и $Al/Mg = 0.50/0.50$.

Анализ результатов термодинамического расчета показал, что замена 15.7 масс. % УДП алюминия Alex на смеси Alex/2% B, Alex/2% Cu, Alex/2% Fe, Alex/2% Ti и Alex/2% Zr в составе ВЭМ приводит к снижению температуры горения T_{ad} на 195 К (7.6 %), 98 К, 84 К, 31 К и 21 К (0.8 %), соответственно, при этом значения удельного импульса J снижаются на 2 м/с (0.08%), 63 м/с, 64 м/с (2.54 %), 23 м/с и 30 м/с, соответственно. Для составов ВЭМ с АСД-4/2% Fe и

Alex/2% Fe наблюдается снижение массовой доли конденсированной фазы на 0.019 (7.2 %) и 0.026 (9.9 %) в камере сгорания m_c и на срезе сопла m_a на 0.019 (7.0 %) и 0.035 (12.7 %), соответственно, в сравнении с составом ВЭМ, содержащим УДП Alex (см. таблицу А.2 Приложение А). В составе конденсированных продуктов горения ВЭМ в камере сгорания и на срезе сопла содержится чистый оксид алюминия Al_2O_3 (100 %). Замена 15.7 масс. % УДП Alex на Alex/2% В в составе ВЭМ приводит к значительному снижению массовой доли конденсированной фазы в камере сгорания m_c на 0.063 (24.0 %) в сравнении с составом ВЭМ, содержащим УДП Alex. Состав конденсированных продуктов сгорания ВЭМ в камере двигателя также имеет 100 %-содержание оксида Al_2O_3 . На срезе сопла двигателя массовая доля конденсированной фазы m_a увеличивается на 0.017 (5.8 %) и содержание оксида алюминия в составе КППГ уменьшается на 18 % за счет образования новых фаз оксида и нитрида бора.

Применение Al/V с фазовым составом диборида алюминия AlB_2 в модельном ВЭМ приводит к снижению температуры горения на 208 К (8.1 %), а использование Al/Mg в составе ВЭМ незначительно увеличивает температуру горения T_{ad} на 6 К (0.23 %) в сравнении с ВЭМ, содержащим УДП Alex. Удельный импульс составов ПХА/ИГСВ/ AlB_2 и ПХА/ИГСВ/Al/Mg возрастает на 39 м/с (1.5 %) и 35 м/с (1.39 %) в сравнении с составом ПХА/ИГСВ/Alex (см. таблицу А.1 Приложение А). Замена УДП Alex на AlB_2 в составе ВЭМ снижает массовую долю m_c конденсированной фазы в камере сгорания на 36 %, но увеличивает массовую долю m_a к-фазы на срезе сопла на 21.3 %. В случае использования Al/Mg в составе ВЭМ снижается массовая доля к-фазы как в камере сгорания (на 20.6 %), так и на срезе сопла (на 2.7 %).

Таким образом, смеси УДП Alex/2% В и Alex/2% Fe в составе ВЭМ на основе ПХА и СКДМ-80 снижают значения температуры горения в камере сгорания и удельного импульса двигателя по сравнению с базовым составом ВЭМ, содержащим алюминий марки АСД-4 или Alex. При этом рассматриваемые металлические горючие снижают долю конденсированной фазы в продуктах горения ВЭМ, как в камере сгорания двигателя, так и на срезе сопла. Наиболее предпочтитель-

ными для практического применения являются модельные составы ВЭМ, содержащие металлические горючие на основе Alex, Al/B, Alex/Fe и Al/Mg, которые теоретически могут иметь значения удельного импульса сопоставимые с значением для ВЭМ, содержащего алюминий (например, АСД-4), и снижать массовую долю КППГ на выходе из сопла.

2.3.2 Влияние Fe, Ti, Cu и B на характеристики горения ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Alex

С целью определения влияния добавки (массовой доли) железа, титана, меди и бора в составе металлического горючего на характеристики горения модельного состава ВЭМ, содержащего 64.6 масс. % ПХА, 19.7 масс. % СКДМ-80 и 15.7 масс. % УДП алюминия Alex, проведена серия расчетов. В данных расчетах массовое содержание добавок металлов Fe, Ti, Cu и бора увеличивалось от 1 до 99 масс. % за счет снижения массового содержания алюминия в составе металлического горючего ВЭМ. Результаты выполненных термодинамических расчетов представлены на рисунках 2.1–2.3 в виде зависимостей T_{ad} , J и η_d от массового содержания добавки C_{Me} (Fe, Ti, Cu или B) в смеси Alex/Me-горючего состава ВЭМ.

Увеличение содержания добавки Fe, Cu, Ti в Alex/Me-горючем составе ВЭМ способствует монотонному снижению температуры горения (Рисунок 2.1) от максимального значения $T_{ad} = 2791$ К (для базового ВЭМ, содержащего УДП Alex) до значений $T_{ad} = 1678$ К, 1695 К и 2290 К (для ВЭМ с Fe, Cu, Ti-горючим), соответственно. При увеличении содержания бора в составе Alex/B-горючего ВЭМ снижение температуры горения проходит не монотонно (в две стадии). На первой стадии – резкое снижение T_{ad} при содержании бора до $C_B = 20$ масс. % в Alex/B-горючем ВЭМ. На второй стадии (при $C_B > 20$ масс. %) присутствует незначительное изменение T_{ad} до значения 2215 К.

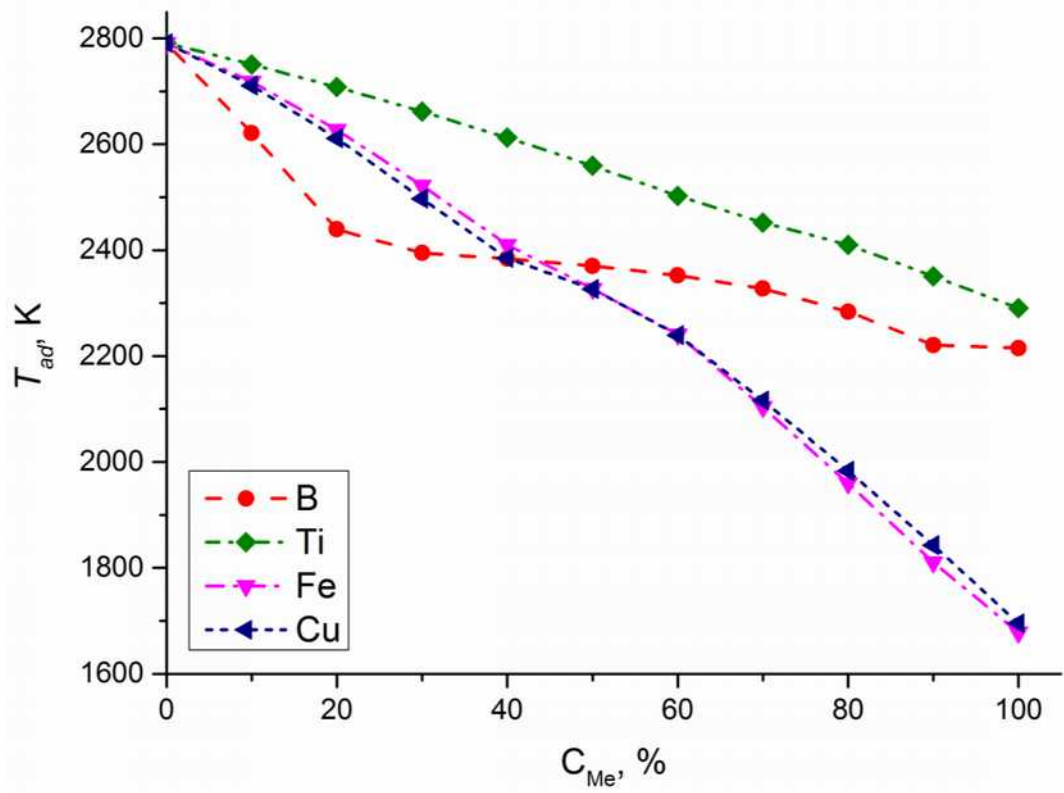


Рисунок 2.1 – Зависимость температуры горения от содержания металла в составе Alex/Me(B)-горючего ВЭМ

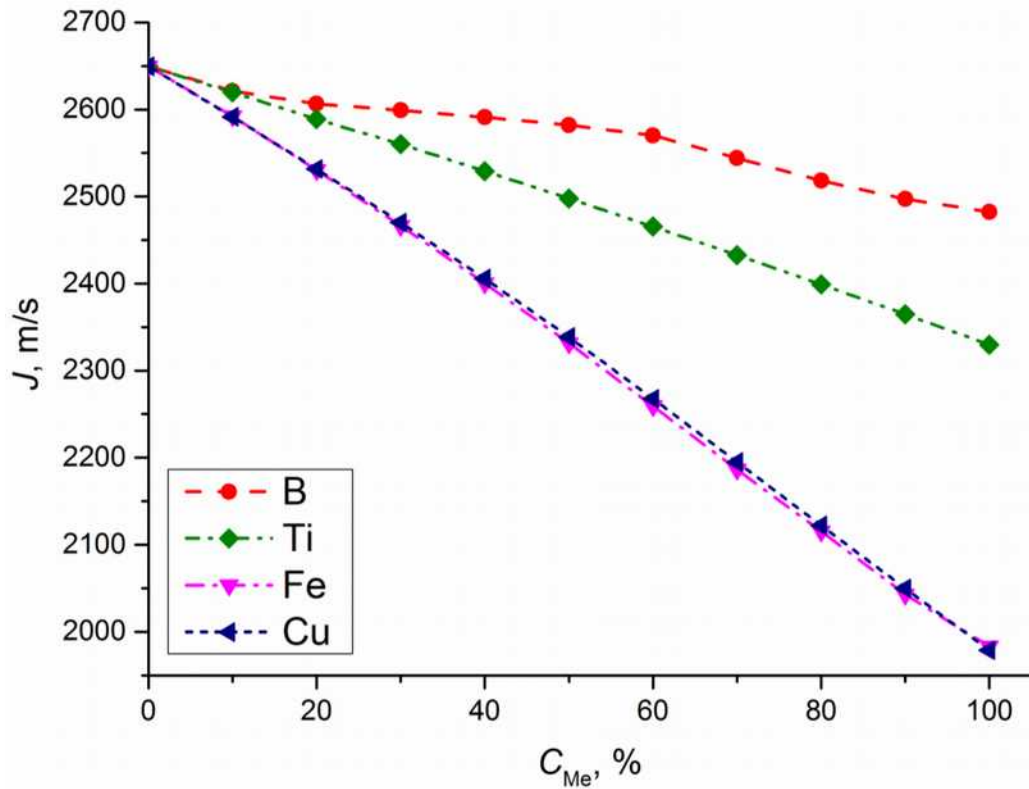


Рисунок 2.2 – Зависимость удельного импульса от содержания металла в составе Alex/Me(B)-горючего ВЭМ

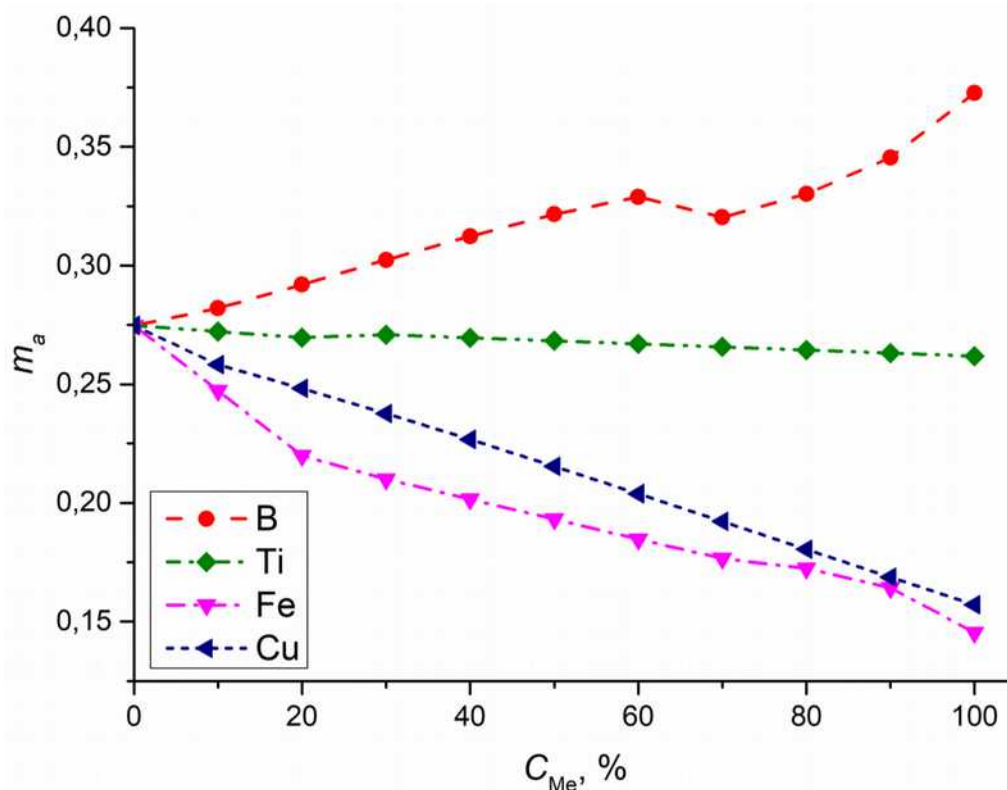


Рисунок 2.3 – Зависимость массовой доли КПГ на срезе сопла от содержания металла в составе Alex/Me(B)-горючего ВЭМ

Увеличение массовой доли Fe, Ti, Cu или B в составе горючего Alex/Me ВЭМ ведет к снижению удельного импульса J на 170–670 м/с (на 6.5–25.3 %) при полной замене алюминия (Рисунок 2.2). Максимальное значение удельного импульса $J = 2650$ м/с зафиксировано для базового состава ВЭМ, содержащего порошок алюминия.

Добавки железа Fe или меди Cu в модельный состав ВЭМ приводят к снижению массовой доли КПГ на выходе из сопла m_a на 0.12 (47 %) по сравнению с базовым составом ВЭМ с Al. Добавка Ti не приводит к значительному изменению массовой доли конденсированной фазы (снижение $m_a \sim 5$ %, Рисунок 2.3). Замена алюминия бором увеличивает массовую долю КПГ m_a (до 36 %) за счет образования значительного количества оксида бора B_2O_3 и нитрида бора BN.

Таким образом, увеличение массовой доли железа, меди, титана или бора в составе биметаллического горючего твердого топлива, содержащего УДП алюминия Alex, приводит к снижению температуры горения в камере сгорания и удельного импульса. При этом небольшое содержание железа Fe или меди Cu в Al-

горючем ВЭМ способно снизить долю к-фазы на срезе сопла при горении топлива, в то время как добавка бора, наоборот, повышает массовую долю КПГ.

2.3.3 ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ/Ме

Выполнены термодинамические расчеты для модельного состава ВЭМ, содержащего перхлорат и нитрат аммония, метилполивинилтетразол МПВТ-АСП и различные металлические горючие (в виде сплавов Al-B, Ti-B, Mg-B). Компонентный состав ВЭМ представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Компонентный состав ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ/Ме

№ п/п	Содержание компонентов, масс. %				
	ПХА	НА	МПВТ-АСП	Металл	
1	15.0	35.0	20.0	30.0	АСД-4 (98.5% Al)
2	15.0	35.0	20.0	30.0	Alex (85% Al)
3	18.0	42.0	25.0	15.0	B (100% B)
4	15.6	36.4	23.0	25.0	AlB ₂ (55.5% Al, 44.5% B)
5	17.7	40.3	25.0	17.0	AlB ₁₂ (17.2% Al, 82.8% B)
6	15.9	37.1	23.0	24.0	TiB ₂ (68.9% Ti, 31.1% B)
7	15.6	36.4	23.0	14	Alex (85% Al)
				11	B (100% B)
8	15.6	36.4	23.0	14	Mg (100% Mg)
				11	B (100% B)

Для состава ВЭМ, содержащего 30 масс. % МП алюминия марки АСД-4, получены максимальные значения температуры горения $T_{ad} = 3914$ К и удельного импульса двигателя $J = 2682$ м/с (Таблица Б.1 Приложение Б). При замене АСД-4 на Alex, B, Alex/B, Mg/B или сплавы AlB₂, AlB₁₂, TiB₂ в составе ВЭМ температура горения T_{ad} в камере двигателя значительно снижается на 108 К (2.76 %), 960 К (24.5 %), 696 К, 877 К, 677 К, 948 К, 628 К, соответственно. Замена алюминия АСД-4 на другое металлическое горючее (см. таблицу 2.3) приводит к снижению удельного импульса J для всех составов ВЭМ на 60–153 м/с (2.24–5.70 %).

Наименьшее снижение удельного импульса получено для состава ВЭМ, содержащего AlB_2 .

В таблице Б.2 Приложение Б.2 представлены расчетные значения параметров конденсированных продуктов горения состава ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ/Ме: массовые доли КППГ в камере сгорания m_c и на срезе сопла m_a и соответствующий фазовый состав. Максимальные значения массовой доли КППГ в камере сгорания и на срезе сопла двигателя получены для состава ВЭМ, содержащего 30 масс. % Al ($m_c = 0.509$, $m_a = 0.559$). При полной замене алюминия на бор или AlB_{12} в составе ВЭМ массовая доля КППГ на срезе сопла значительно снижается с 0.559 до 0.120 и 0.147 (на ~74–78 %), соответственно. При увеличении массовой концентрации Al в бориде алюминия (состав ВЭМ с AlB_2) массовая доля КППГ смесового ВЭМ увеличивается как в камере сгорания (с 0.044 до 0.199), так и на срезе сопла (с 0.147 до 0.249). В КППГ состава ВЭМ, содержащего чистый бор, на выходе из сопла образуются оксидные частицы B_2O_3 , а для составов ВЭМ с AlB_2 , AlB_{12} и Alex/B формируются конденсированные продукты, состоящие из оксида алюминия Al_2O_3 . Использование в составе ВЭМ TiB_2 и Mg/B сплавов снижает массовую долю конденсированной фазы m_a на 53.1 и 67.3 %, в сравнении с ВЭМ, содержащем Al, а в фазовом составе КППГ содержатся оксиды Ti_4O_7 и MgO, соответственно.

Таким образом, данные термодинамического расчета показали, что замена алюминия АСД-4 на металлические горючие Alex, Alex/B, Mg/B, AlB_2 , AlB_{12} и TiB_2 в составе ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ приводит к снижению температуры горения T_{ad} и удельного импульса J . Кроме того, порошки Alex/B, Mg/B, AlB_2 , AlB_{12} и TiB_2 позволяют значительно снизить (более 50 %) массовую долю конденсированных продуктов горения в камере сгорания и на срезе сопла относительно базового состава ВЭМ с МП Al.

2.3.4 Влияние Al/Me и Me/B горючих на характеристики горения ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Me

Проведены термодинамические расчеты для определения круга возможных горючих высокоэнергетических компонентов (смесей металлов с алюминием и бором) для установления эффективности их использования в составе ВЭМ на основе окислителя и ИГСВ. В расчете задавался компонентный состав модельного ВЭМ на основе перхлората аммония, бутадиенового каучука СКДМ-80 (см. таблицу 2.1, компонентный состав 2 ВЭМ), содержащий смеси различных металлов с алюминием и бором: Al/Fe, Al/Ni, Al/Cu, Al/B, Ti/B, Fe/B, Ni/B и Mg/B. В работе определялись теоретические параметры горения и равновесного состава конденсированных продуктов горения модельного рассматриваемого состава ВЭМ. В таблицах В.1 и В.2 Приложения В представлены основные расчетные значения параметров горения и состава КПП модельного состава ВЭМ.

Для сравнения расчетных данных, полученные значения температуры горения, удельного импульса и массовой доли КПП рассматриваемых составов ВЭМ, представлены в виде гистограмм на рисунках 2.4 и 2.5. Согласно данным термодинамического расчета состава ВЭМ на основе ПХА и ИГСВ наивысшей температурой горения $T_{ad} = 2562$ К обладает состав А0 ВЭМ, содержащий Al (см. таблицу В.1 Приложение В). Замена алюминия на смесь металлов приводит к снижению температуры горения топливной композиции. Наименьшая T_{ad} получена для состава А14 ($T_{ad} = 1729$ К), содержащего смесь никель/бор.

Значение удельного импульса для состава А1 ВЭМ с Alex/B ($J = 2537$ м/с) принимает значение выше, чем у базового состава А0 ($J = 2520$ м/с), при этом температура горения T_{ad} состава А1 на 9 % ниже, а содержание конденсированных продуктов горения – выше на 19 %, чем для состава А0. Составы А2, А11, А17, А18 ВЭМ имеют достаточно высокие значения удельного импульса ($J = 2500$ – 2515 м/с), но массовые доли КПП на срезе сопла (А2, А11, А18) выше на 21–24 % по сравнению с базовым составом ВЭМ, содержащим Alex. Составы с наименьшими значениями массовой доли КПП (А4, А6, А8, А12, А14, А15) $\eta < 0.185$ имеют также наименьшие значения удельного импульса и температуры горения.

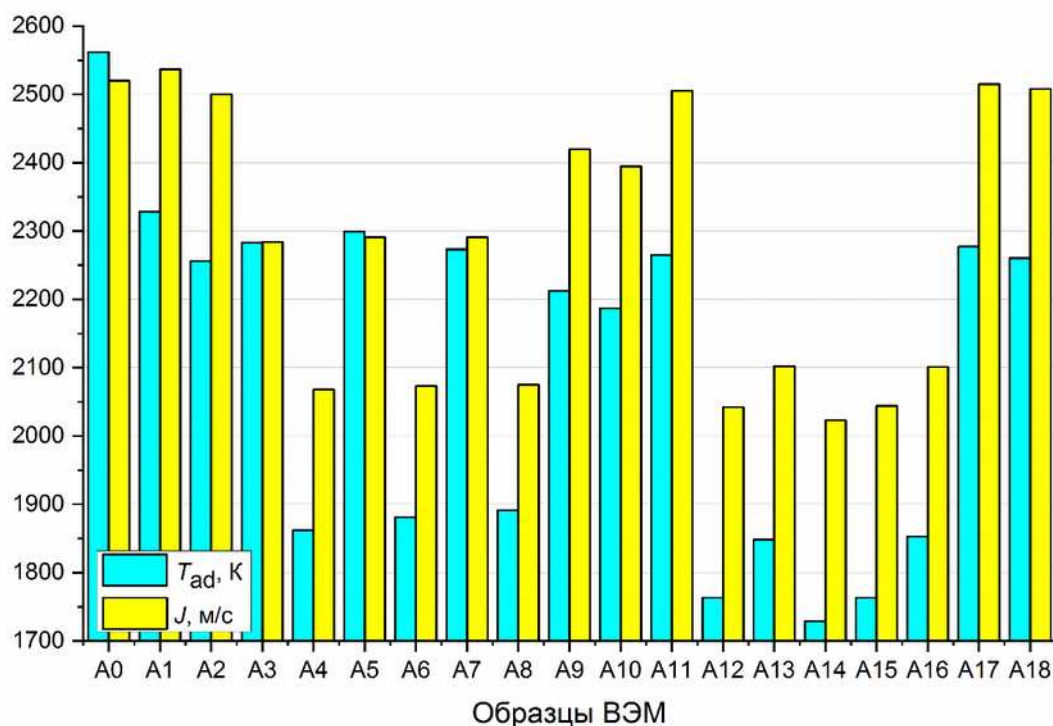


Рисунок 2.4 – Температура горения T_{ad} и удельный импульс J состава ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Ме

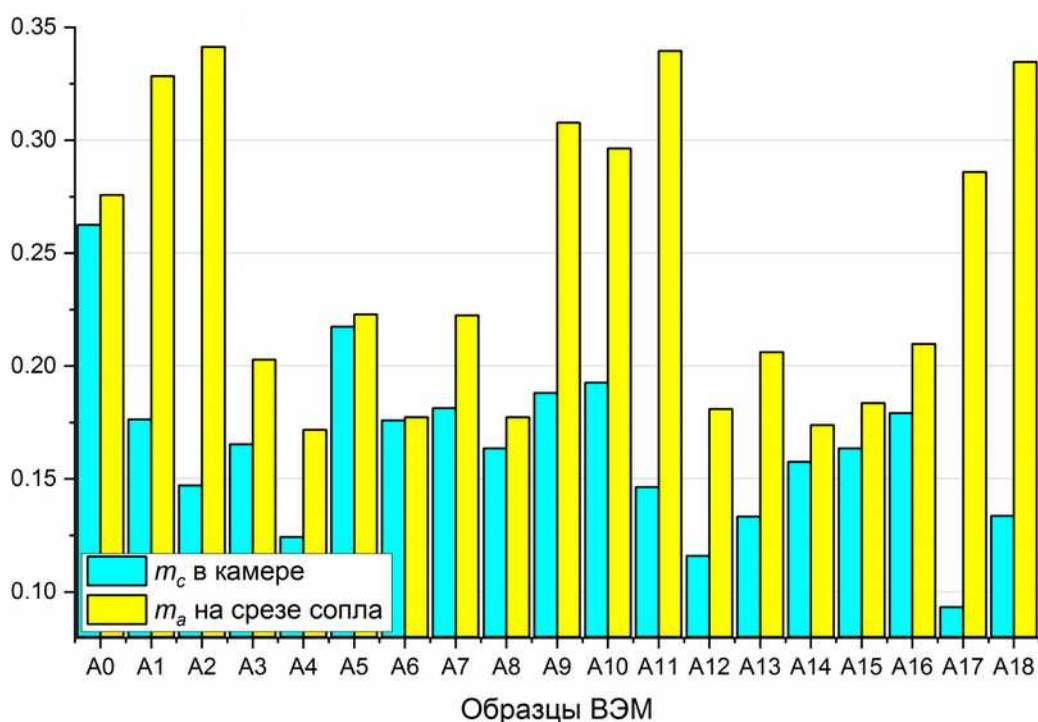


Рисунок 2.5 – Массовая доля КПГ состава ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Ме в камере сгорания m_c и на срезе сопла m_a

Таким образом, в ходе проведенного термодинамического расчета установлено, что наиболее эффективным металлическим горючим с точки зрения повышения удельного импульса двигателя и снижения массовой доли КПГ на выходе

из сопла является алюминий/бор (составы А1, А2, А11), магний/бор (составы А17, А18). Для данных составов ВЭМ получены наивысшие значения температуры горения T_{ad} и удельного импульса J . Наиболее предпочтительными для экспериментального исследования горения и практического применения являются модельные составы ВЭМ, содержащие Fe/B, Ni/B и Ti/B горючие: состав А13 (Fe/B=83.75/16.25, фазовое соединение FeB), состав А16 (Ni/B=84.45/15.55, фазовое соединение NiB) и состав А9 (Ti/B=68.9/31.1, фазовое соединение TiB₂), которые теоретически могут повышать значения удельного импульса.

2.3.5 Влияние массового содержания бора на характеристики горения ВЭМ

2.3.5.1 ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ

С целью определения влияния массового содержания бора в составе металлического горючего на характеристики горения ВЭМ выполнены термодинамические расчеты параметров горения и равновесного состава КПП для модельного состава, содержащего 64.6 масс. % ПХА, 19.7 масс. % бутадиенового каучука СКДМ-80 и 15.7 масс. % Me/B-горючего. На основе предыдущих выполненных расчетов, в данном теоретическом исследовании были выбраны следующие металл/бор-содержащие горючие: алюминий (Al_{ex})/бор, титан/бор, магний/бор, железо/бор, никель/бор. В данных металлических горючих варьировалось массовое содержание бора от 1 до 99 масс. %, при этом массовая доля Me/B-горючего в составе ВЭМ оставалась постоянной (15.7 масс. %).

На основе полученных расчетных данных построены зависимости температуры горения T_{ad} , удельного импульса J и массовой доли КПП на срезе сопла m_a от массового содержания бора C_B в составе Me/B-горючего (Рисунки 2.6–2.8), которые позволяют определить оптимальное соотношение энергоемких компонентов Me/B.

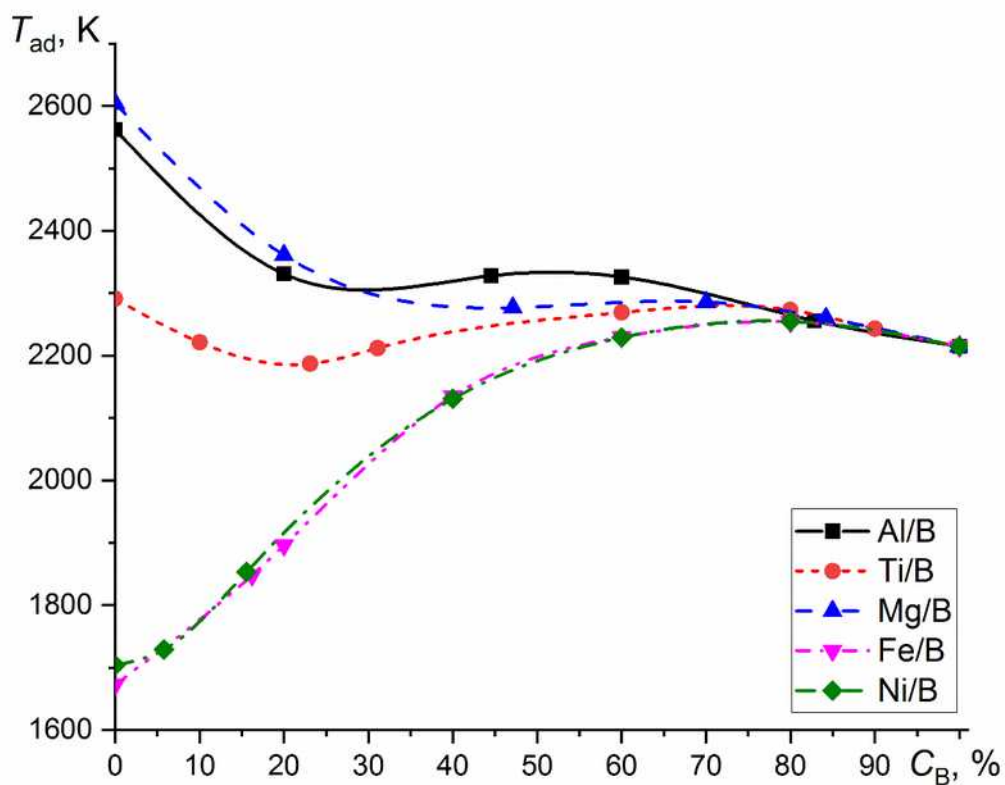


Рисунок 2.6 – Зависимость температуры горения от содержания бора в Me/B-горючем ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ

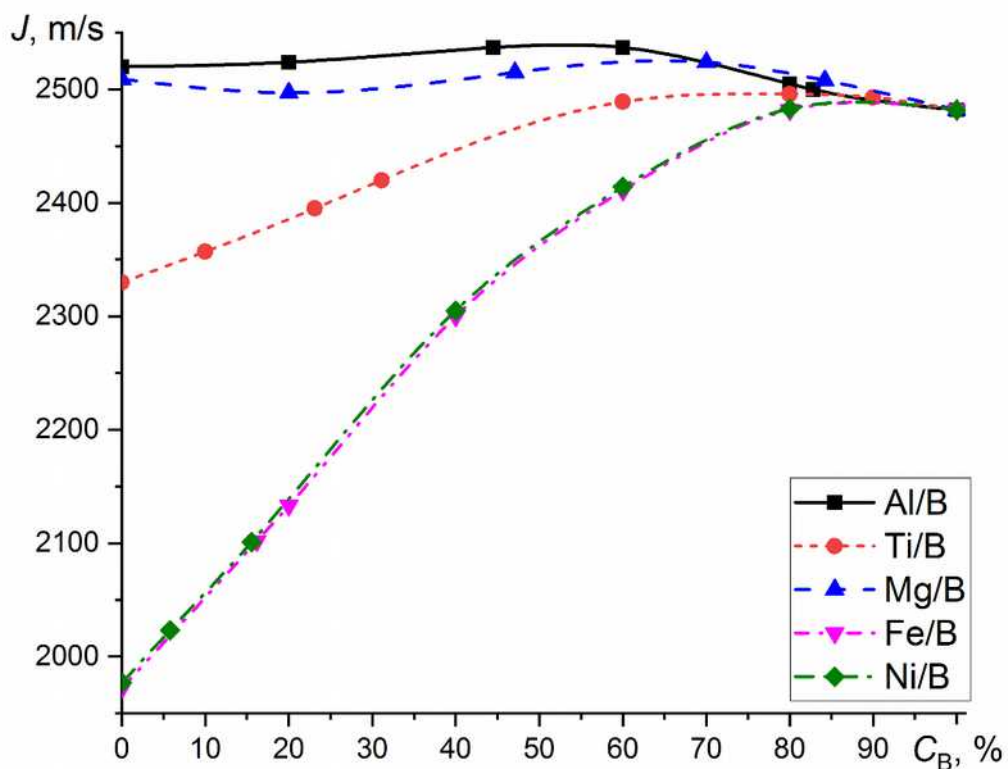


Рисунок 2.7 – Зависимость удельного импульса от содержания бора в Me/B-горючем ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ

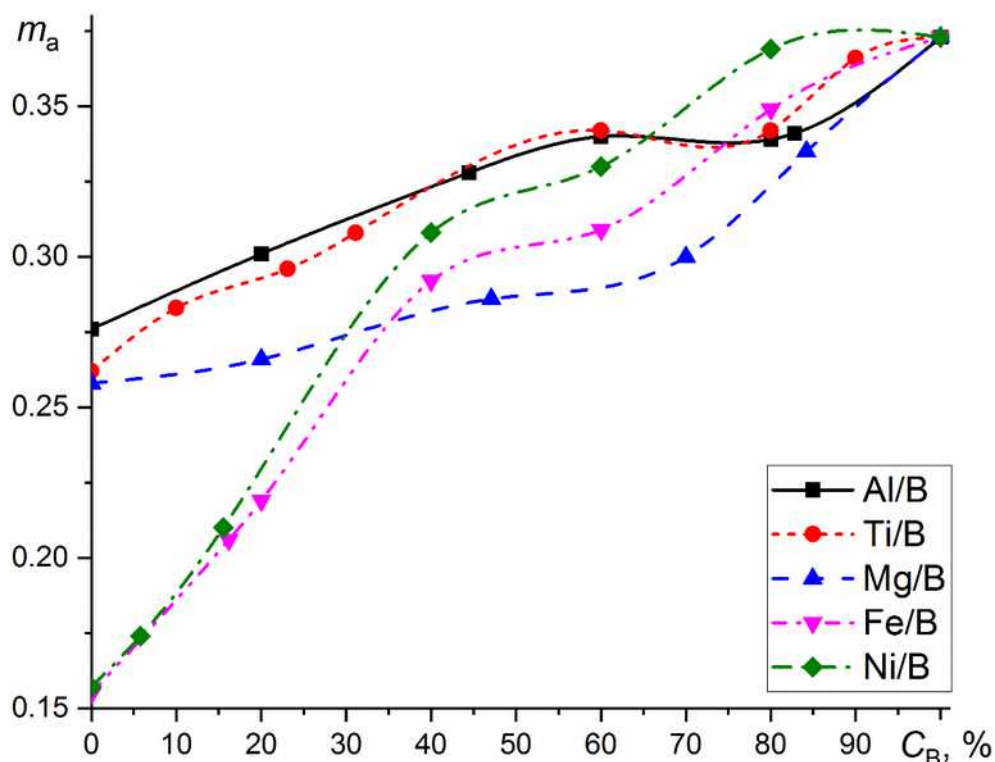


Рисунок 2.8 – Зависимость массовой доли КПС на срезе сопла от содержания бора в Me/B-горючем ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ

Максимальное значение температуры горения получено для состава ВЭМ, содержащего магний, которое составляет $T_{ad} = 2604$ К (см. рисунок 2.6). При увеличении содержания бора в Al и Mg горючем до 20 масс. % температура горения в камере сгорания снижается на ~ 9 %; при последующем увеличении содержания бора в Me/B-горючем ВЭМ до $C_B = 40\text{--}60$ % (для смеси Al/B) и $C_B = 45\text{--}70$ % (для смеси Mg/B) наблюдается незначительное увеличение T_{ad} . При более высоком содержании бора в металлическом горючем ВЭМ температура горения монотонно снижается до значения $T_{ad} = 2215$ К. Для состава ВЭМ, содержащего титан, температура горения составляет 2291 К. При увеличении содержания бора до 23 масс. % температура горения топлива снижается на ~ 5 %. При увеличении содержания бора от 25 до полного замещения в составе металлического горючего температура горения ВЭМ увеличивается до 2273 К ($C_B = 80\%$), а после снижается до значения 2215 К при $C_B = 100\%$. Частичная замена железа или никеля на бор до 80 % повышает T_{ad} до значения 2255 К. Увеличение содержания бора в метал-

лическом горючем Fe и Ni ВЭМ свыше 80 % снижает температуру горения в камере двигателя ($T_{ad} = 2215 \text{ K}$).

Значение удельного импульса J для состава ВЭМ с Al/B или Mg/B увеличивается до 2537 м/с при $C_B = 60$ масс. % и 2524 м/с $C_B = 70$ масс. %, соответственно (см. рисунок 2.7). Повышение содержания бора выше 60–70 масс. % для данных составов приводит к снижению удельного импульса на 42–55 м/с (2482 м/с при полной замене Al или Mg на бор, рисунок 2.7). Увеличение содержания бора от 1 до 80 % позволяет увеличить удельный импульс J на 166 м/с (7.1 %) для состава ВЭМ, содержащего Ti/B-горючее; при содержании бора свыше 80 масс. % значение удельного импульса снижается на 0.6 % от максимального значения ($J = 2496$ м/с) (см. рисунок 2.7). Увеличение содержания бора от 1 до 99 масс. % в металлическом горючем Ni/B и Fe/B ВЭМ приводит к повышению удельного импульса на 26 % по сравнению с составом ВЭМ, содержащим никель или железо (см. рисунок 2.7).

Согласно данным расчета увеличение массового содержания бора от 1 до 99 масс. % в составе металлического горючего ВЭМ приводит к росту массовой доли КПГ до 35 % – для состава ВЭМ с Al/B, до 42 % – для состава ВЭМ с Ti/B, до 45 % – для ВЭМ с Mg/B (см. рисунок 2.8). Порошок бора в составах ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Ni/B и ПХА/ИГСВ/Fe/B значительно увеличивает долю к-фазы m_a (в 2.4 раза) по сравнению с базовым составом ВЭМ, содержащим чистый Fe или Ni.

Максимальный удельный импульс $J = 2537$ м/с получен для состава ВЭМ с алюминием и бором при $C_B = 45$ –60 масс. %. Массовая доля КПГ на срезе сопла для ВЭМ с металлическим горючим Al/B = 55/45 ниже, чем для ВЭМ с Al/B = 40/60 (см. рисунки 2.7–2.8). Таким образом, состав ВЭМ, содержащий металлическое горючее на основе алюминия и бора с соотношением Al/B = 55/45, является более предпочтительным для получения максимального значения удельного импульса двигателя.

При содержании бора 75–99 % в металлических горючих на основе Ti, Fe и Ni состава ВЭМ получены относительно высокие значения удельного импульса

(~2485–2500 м/с) по сравнению с составами ВЭМ, содержащими металлы Ti, Fe и Ni ($J < 2450$ м/с при $C_B < 70$ масс. %). Однако, при высоком содержании бора $C_B > 75$ масс. % в металлическом горючем для данных составов ВЭМ образуется большое количество конденсированных продуктов горения ($m_a = 0.33–0.37$, рисунок 2.8) в виде соединений на основе бора (BN , B_2O_3 , B_4C , TiB_2), а также металлы и соединения на их основе.

2.3.5.2 ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ

Проведены термодинамические расчеты для определения влияния содержания бора в составе металлического горючего на параметры горения и равновесный состав КПГ для модельного состава ВЭМ, содержащего 18 масс. % ПХА, 42 масс. % НА, 25 масс. % МПВТ-АСП и 15 масс. % металлического горючего. В качестве возможных металлических горючих рассматривались составы на основе Al, Ti, Mg, Al-Mg. Полученные зависимости температуры горения T_{ad} , удельного импульса J и массовой доли КПГ на срезе сопла η от содержания бора C_B в Me/B-горючем ВЭМ представлены на рисунках 2.9–2.11.

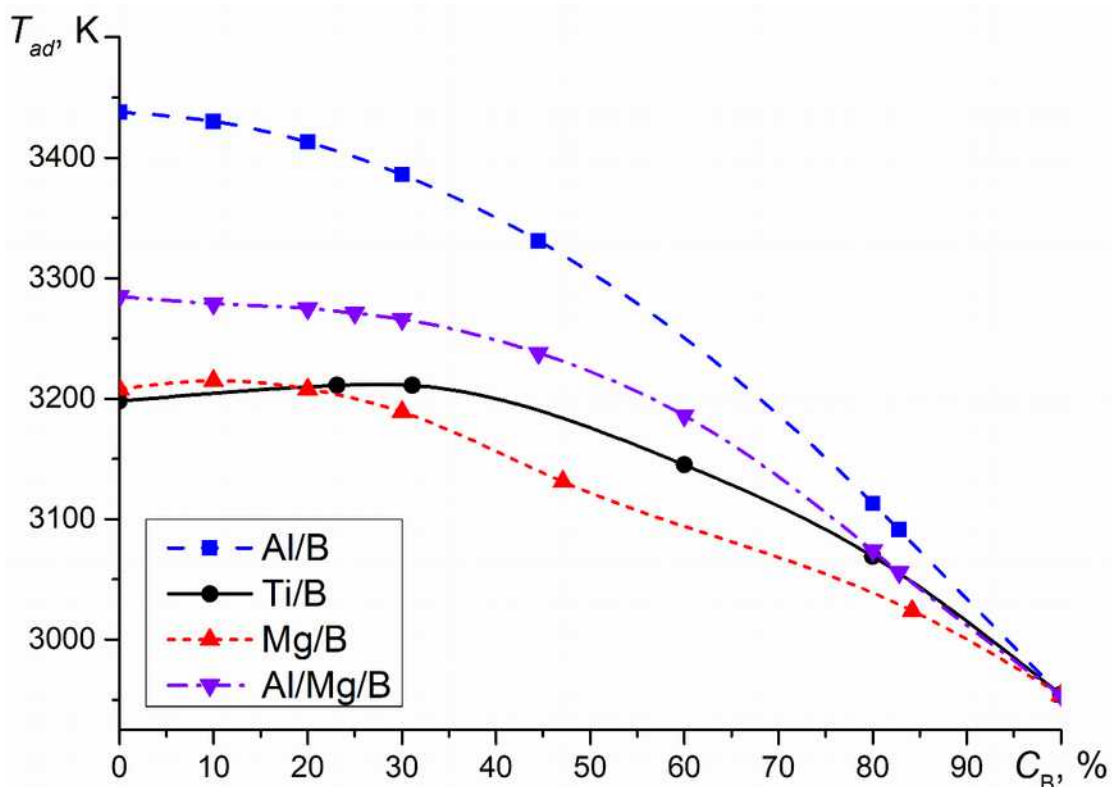


Рисунок 2.9 – Зависимость температуры горения от содержания бора в Me/B-горючем ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ

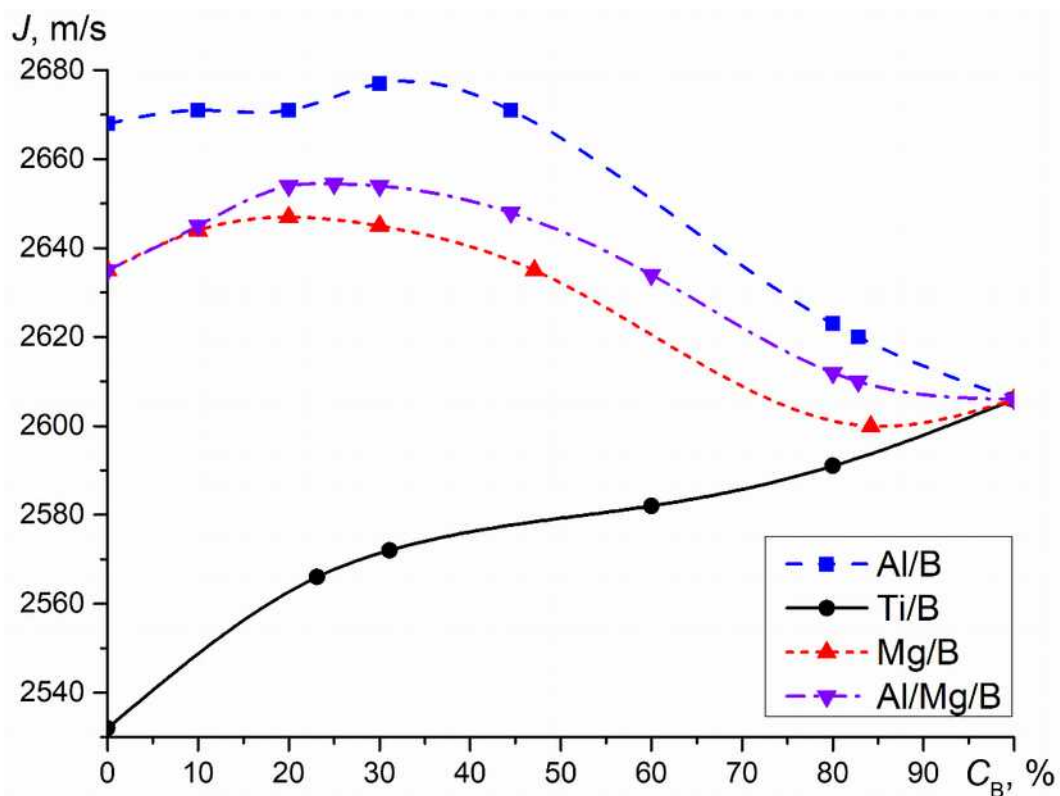


Рисунок 2.10 – Зависимость удельного импульса от содержания бора в Ме/В-горючем ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ

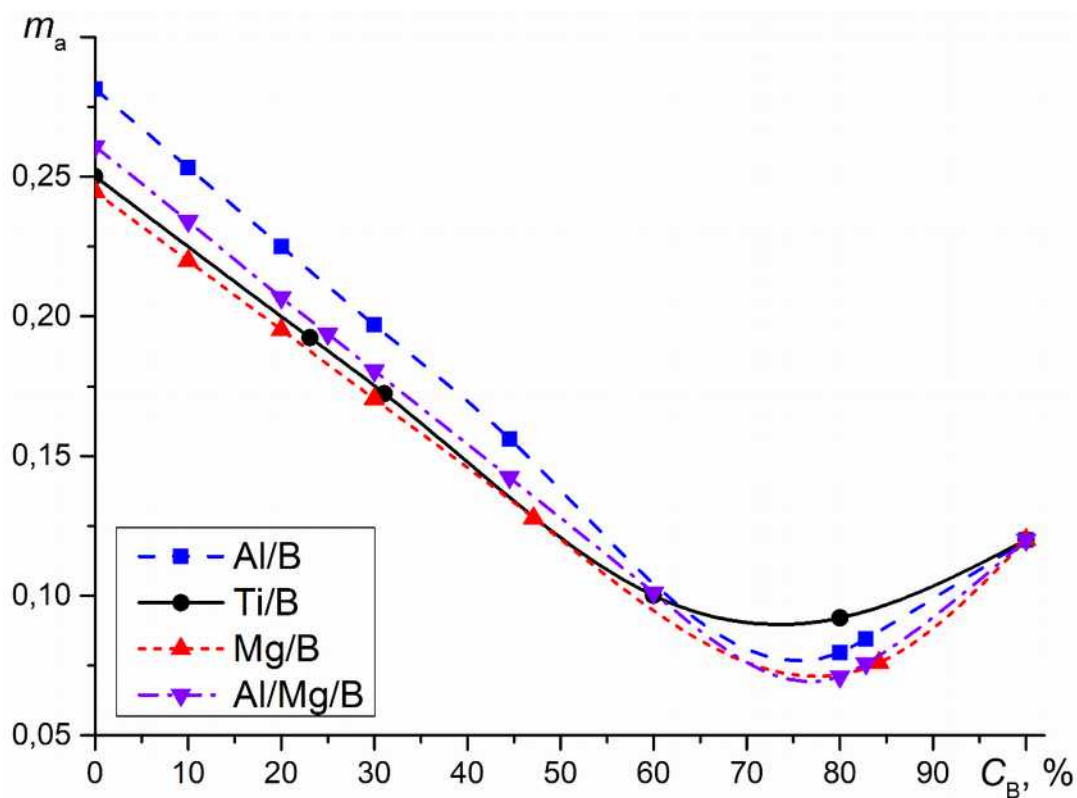


Рисунок 2.11 – Зависимость массовой доли КПГ на срезе сопла от содержания бора в Ме/В-горючем ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ

Температура горения T_{ad} ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ, содержащего металлическое горючее Al и Al-Mg, с добавлением порошка бора монотонно снижается от наибольшего значения $T_{ad} = 3438$ К и $T_{ad} = 3285$ К, соответственно, до значения $T_{ad} = 2954$ К при полном замещении металла на бор (см. рисунок 2.9). Для состава ВЭМ с Ti/B и Mg/B-горючим наблюдается повышение температуры горения до максимального значения при содержании бора $C_B = 26$ масс. % ($T_{ad} = 3212$ К) и при $C_B = 10$ масс. % ($T_{ad} = 3215$ К), соответственно, для составов ВЭМ с Ti/B и Mg/B-горючим. Дальнейшее повышение содержания бора в металлическом горючем (свыше 35 масс. %) приводит к снижению температуры горения до значения $T_{ad} = 2954$ К.

На рисунке 2.10 для состава ВЭМ с Al/B, Mg/B и Al/Mg/B горючими отметим точки с наибольшими значениями удельного импульса: для состава ВЭМ с Al/B $J = 2679$ м/с при $C_B = 33\%$, для состава ВЭМ с Mg/B $J = 2647$ м/с при $C_B = 20\%$ и для состава ВЭМ с Al/Mg/B $J = 2655$ м/с при $C_B = 25\%$. Последующее увеличение содержания бора от 30 до 100 масс. % в металлическом горючем ВЭМ снижает удельный импульс до наименьших значений: $J = 2606$ м/с для Al/B и Al/Mg/B ($C_B = 100\%$), $J = 2599$ м/с для Mg/B ($C_B = 87\%$). Для состава ВЭМ с Ti/B увеличение содержания бора в топливе твердого топлива вызывает монотонное повышение удельного импульса до максимального значения $J = 2606$ м/с при $C_B = 100\%$.

Для всех рассматриваемых составов ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ увеличение содержания бора способствует снижению массовой доли КПГ на срезе сопла (см. рисунок 2.11) в диапазоне изменения содержания бора от 70 до 85 %. Наименьшее значение массовой доли к-фазы $m_k = 0.071$ получено для состава ВЭМ с Al/Mg/B при содержании бора в ВЭМ $C_B = 80\%$, для состава ВЭМ с Al/B – $m_k = 0.0846$ при $C_B = 80\%$, для состава ВЭМ с Mg/B – $m_k = 0.076$ при $C_B = 84.2\%$, а для состава ВЭМ с Ti/B – $m_k = 0.0831$ при $C_B = 70\%$. Максимальное снижение массовой доли КПГ составляет 51–57 % для составов ВЭМ, содержащих Al/B, Ti/B, Mg/B и Al/Mg/B, в сравнении с базовыми составами ВЭМ с чистыми металлами.

Таким образом, для состава ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ увеличение содержания бора в составе металлического горючего приводит к снижению температуры горения ВЭМ, но для составов ВЭМ с Ti/B и Mg/B наблюдается повышение T_{ad} при содержании бора 20–32 % и 5–15 %, соответственно. Для составов ВЭМ, содержащих металлические горючие в соотношении Al/B=55.5/44.5, Mg/B=52.9/47.1 и Al/Mg/B=37.5/37.5/25.0, получены максимальные значения удельного импульса (см. рисунок 2.10). Однако в данных металлизированных составах ВЭМ образуется достаточно большое количество КПГ на срезе сопла. Отметим, что составы ВЭМ, содержащие металлические горючие Al/B=20/80, Mg/B=15.8/84.2 и Al/Mg/B=10.0/10.0/80.0, имеют наименьшие значения массовой доли КПГ (в 3.53, 3.22 и 3.67 раза ниже по сравнению с базовыми составами ВЭМ с Al/B=100/0, Mg/B=100/0, Al/Mg/B=50/50/0, соответственно). Однако, удельный импульс данных составов ВЭМ имеет меньшие значения, чем для составов ВЭМ с Al/B=55.5/44.5, Mg/B=52.9/47.1 и Al/Mg/B=37.5/37.5/25.0. Для модельного состава ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ применение титана и бора в составе металлического горючего является наименее эффективным. Наиболее предпочтительными металлическими горючими рассматриваемого состава ВЭМ являются Al/B, Mg/B и Al/Mg/B-горючие.

Выводы по второй главе

1. С использованием лицензионной термодинамической программы «Терра» рассчитаны основные теоретические параметры горения топлив в камере сгорания и на срезе сопла двигателя, массовые доли и равновесные фазовые составы конденсированных продуктов горения для двух модельных составов ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ и ПХА/НА/АГСВ, содержащих различные металлические горючие. Анализ результатов расчета позволил определить влияние двухкомпонентных металлических горючих на характеристики горения и отобрать компонентные составы ВЭМ, представляющие практический интерес в определении их характеристик зажигания при иницировании лучистым потоком тепла.

2. Для модельного состава ВЭМ на основе 64.6 масс. % ПХА, 19.7 масс. % бутадиенового каучука и 15.7 масс. % биметаллического горючего показано, что при увеличении содержания бора до 45 масс. % в Al/B-горючем снижается температура горения на 234 К (9 %), при этом значение удельного импульса достигает 2537 м/с при давлении в камере сгорания $p_c = 4.0$ МПа, что на 17 м/с выше значения удельного импульса состава ВЭМ с УДП алюминия. Указанное соотношение элементов Al/B = 55.5/44.5 соответствует фазовому составу диборида алюминия AlB_2 .

3. Для модельного состава ВЭМ на основе 18 масс. % ПХА, 42 масс. % НА, 25 масс. % тетраэольного каучука, содержащего 15.0 масс. % биметаллического горючего в массовом соотношении Al/B=67/33, значение теоретического удельного импульса двигателя составляет 2679 м/с, что на 11 и 73 м/с больше значений удельного импульса составов ВЭМ, содержащих алюминий или бор, соответственно. При массовом соотношении Al/B=20/80 (что соответствует фазовому составу декаборида алюминия AlB_{10}) в составе металлического горючего Al/B ВЭМ массовая доля КПГ на выходе из сопла равна минимальному значению ~0.08.

4. Для модельного состава ВЭМ на основе 64.6 масс. % ПХА, 19.7 масс. % бутадиенового каучука, содержащего 15.7 масс. % Al/Fe или Al/Cu горючего, установлено, что с увеличением содержания железа или меди (до 99 масс. %) массовая доля КПГ на выходе из сопла m_a снижается до 47 % по сравнению с базовым составом ВЭМ с алюминием. Однако значения удельного импульса двигателя значительно снижаются (до 25 %) при полной замене Al на Me по сравнению с базовым составом.

5. На основе анализа полученных расчетных данных для экспериментального исследования зажигания ВЭМ отобраны компонентные составы на основе 64.6 масс. % ПХА и 19.7 масс. % бутадиенового каучука, 15.6 масс. % ПХА, 36.4 масс. % НА, 23 масс. % тетраэольного каучука, содержащие смеси УДП Alex/B, Alex/2 % Me, Me/B и МП боридов алюминия (AlB_2 , AlB_{12}).

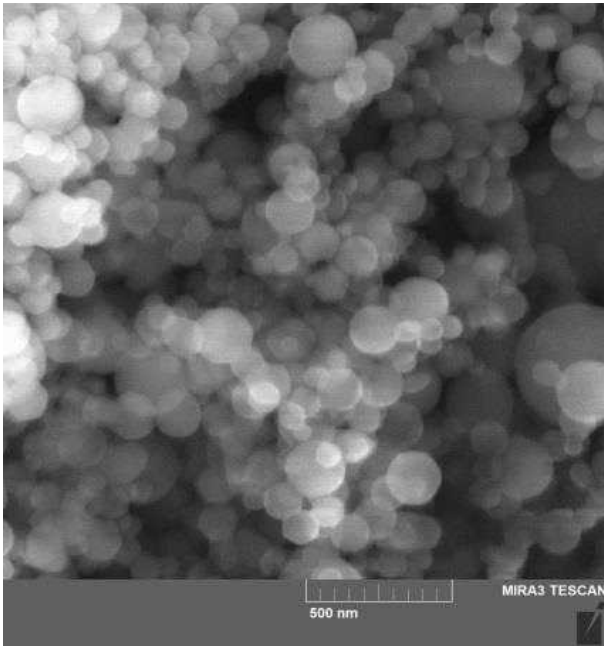
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО И РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ВЭМ

Характеристики окисления металлических горючих и термического разложения ВЭМ, содержащих металлические горючие, являются определяющими факторами для обеспечения зажигания и полного сгорания топливных композиций, анализа режимов и достижения оптимальной работы различных двигательных установок и газогенераторов. В определении данных характеристик широко используется метод дифференциального термического анализа (ДТА).

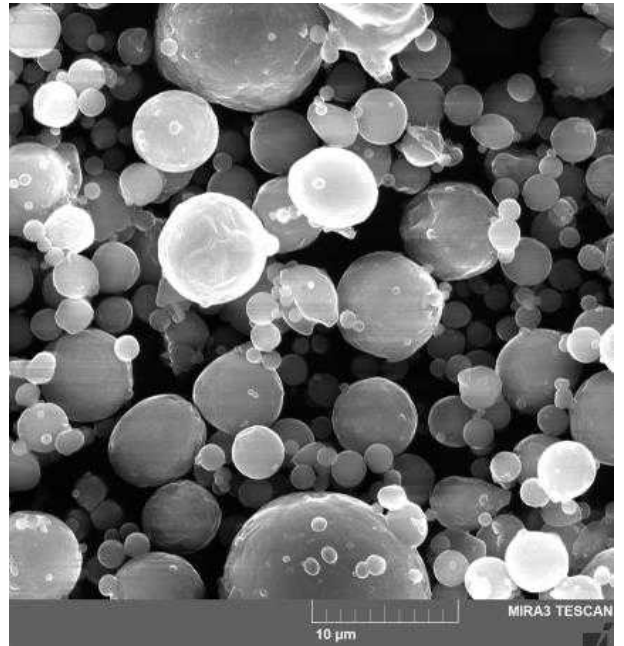
3.1 Характеристики порошков металлов

В измерении характеристик термического окисления использовались нано- и микроразмерные порошки металлов (Al, Fe, Ni, Ti) и аморфного бора. В работе рассматривались порошковые системы, состоящие из двух компонентов металлов (биметаллы) или бора (бориды металлов), которые получали методом механического перемешивания исходных порошковых систем и высокотемпературного синтеза (СВС). Для изучения морфологии частиц и элементного состава порошков металлов и аморфного бора применялись сканирующие электронные микроскопы с высоким разрешением Quanta 200 3D (США), Tescan MIRA 3 LMU (Чехия) и Jeol JSM-7500F (Япония) со встроенными системами энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа. В ходе выполнения измерений и анализов были изучены форма и структура поверхности частиц исследуемых порошков металлов, определены элементный состав и равномерность распределения компонентов в биметаллических системах.

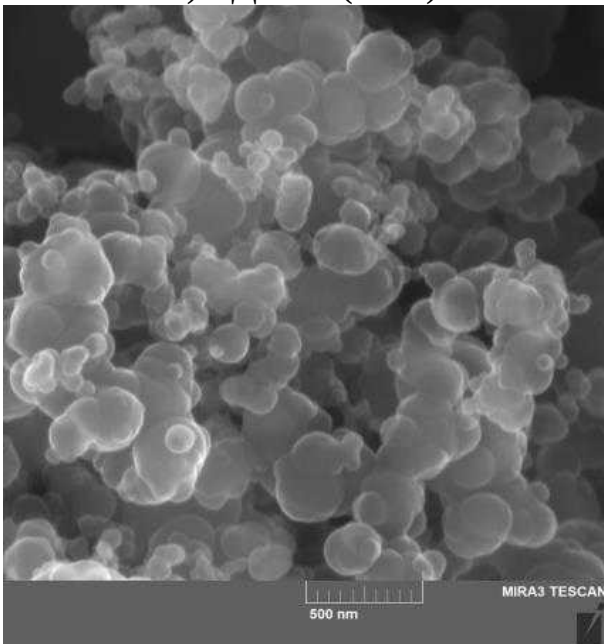
На рисунке 3.1 представлены микрофотографии исследуемых УДП металлов (Al, Fe, Ni, Ti), полученных методом электрического взрыва проводников (ЭВП) в аргоне (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск), аморфного бора и микроразмерных порошков алюминия и боридов металлов (AlB_2 , AlB_{12} , TiB_2).



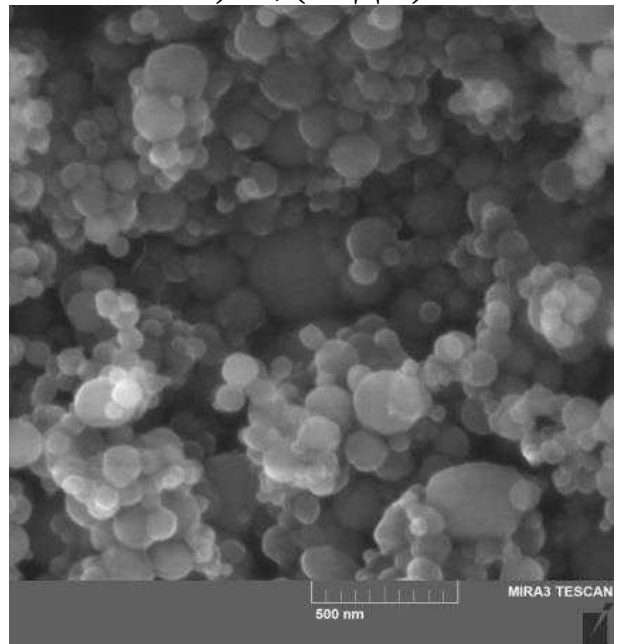
а) УДП Al (Alex)



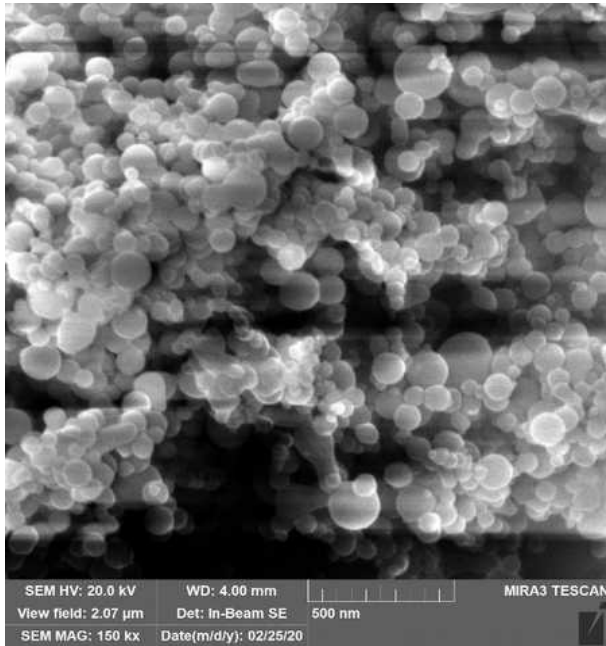
б) Al, (АСД-4)



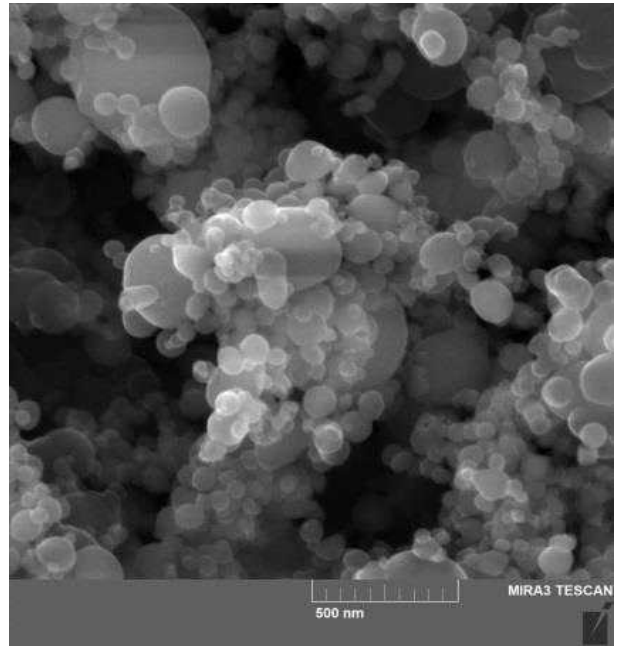
в) В



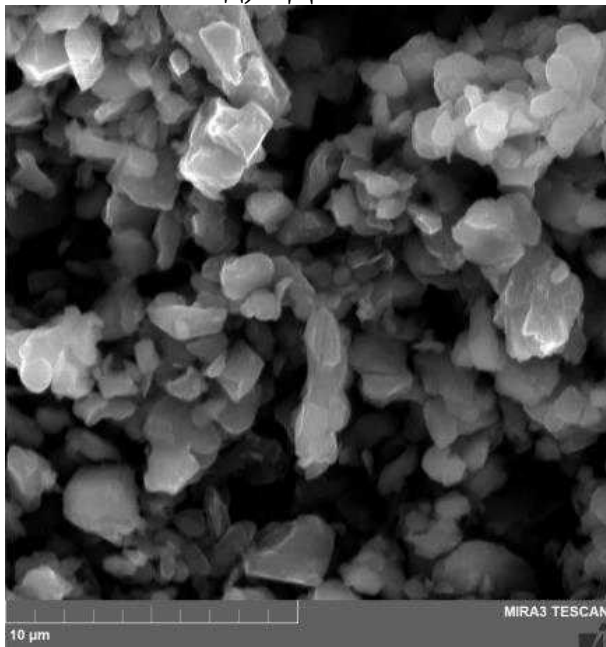
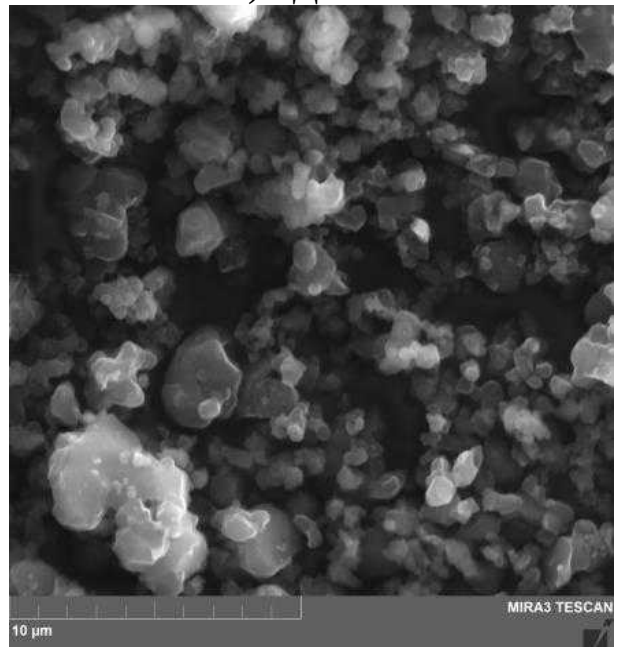
г) УДП Fe



д) УДП Ni



е) УДП Ti

ж) AlB_2 и) AlB_{12}

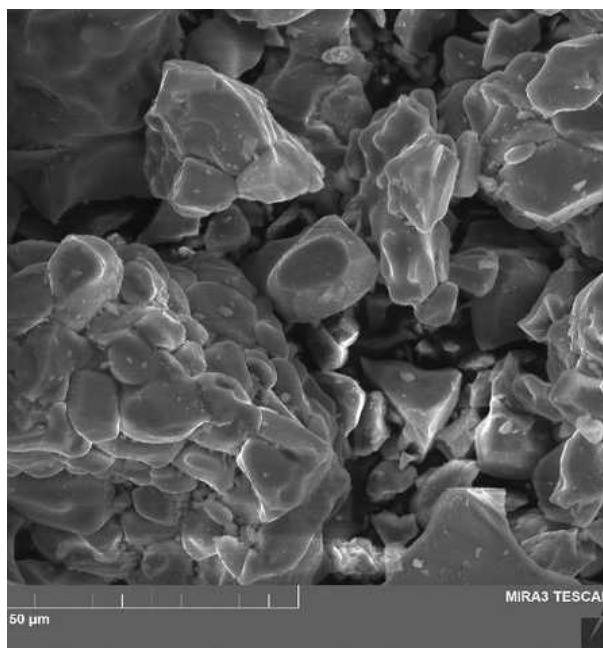
к) TiB_2

Рисунок 3.1 – Микрофотографии порошков металлов

Согласно данным производителя УДП Alex, Fe, Ni и Ti, полученные методом ЭВП, имеют наноразмерные частицы и высокую удельную площадь поверхности частиц (от 6 до 15 м²/г), что значительно увеличивает их химическую активность при контакте с кислородом воздуха или другими окислителями в поле невысоких температур. Соответственно, использование наноразмерных порошковых металлизированных систем в качестве высокоэнергетических горючих и катализаторов горения для различных ВЭМ является перспективным направлением при разработке новых топливных композиций для энергосиловых установок и высокоскоростных летательных аппаратов [8, 9, 15, 54, 61, 75, 76, 81, 82, 87, 95, 110, 112] с целью увеличения реакционной способности и полноты сгорания металлического горючего.

Используемые в данной работе УДП металлов содержат наноразмерные частицы сферической формы, среднесчетный диаметр которых составляет около 70–110 нм (Таблица 3.1, данные производителя), покрытые оксидным слоем. В зависимости от природы металла, структуры и фазового состава оксидного слоя содержание активного металла в рассматриваемых УДП составляет от 87 до 99 масс. % (данные производителя). Морфологический анализ, выполненный на сканирующих электронных микроскопах, показал, что в исходном порошке нано-

размерные частицы могут находиться в виде больших скоплений частиц – конгломератов, размер которых превышает размеры отдельных частиц УДП в $\sim 10^2 - 10^3$ раз (см. рисунок 3.2).

На измерителе размера частиц Analysette 22 Fritsch (Германия) методом лазерной дифракции измерены функции распределения частиц и определены средние диаметры МП металлов (см. таблицу 3.1). Измерение проводилось в дистиллированной воде с применением ультразвукового перемешивания частиц порошковых систем.

Таблица 3.1 – Средний диаметр, удельная площадь поверхности и содержание активного металла порошков

Порошок Me	d , нм	S_{sp} , м ² /г	C_{ac} , %
Alex	90–110	15.5	90.0
Ni	70–80	6.0	99.8
Fe	90–110	7.7	92.0
Ti	80–110	13.8	93.8
B	210–240	8.6	99.5
Al/Mg	$14 \cdot 10^3$	–	–
АСД-4	$10.6 \cdot 10^3$	–	98.5
μ Al	$29 \cdot 10^3$	–	99.1
AlB ₂	$6.2 \cdot 10^3$	–	–
AlB ₁₂	$2.3 \cdot 10^3$	–	–
TiB ₂	$36.1 \cdot 10^3$	–	–

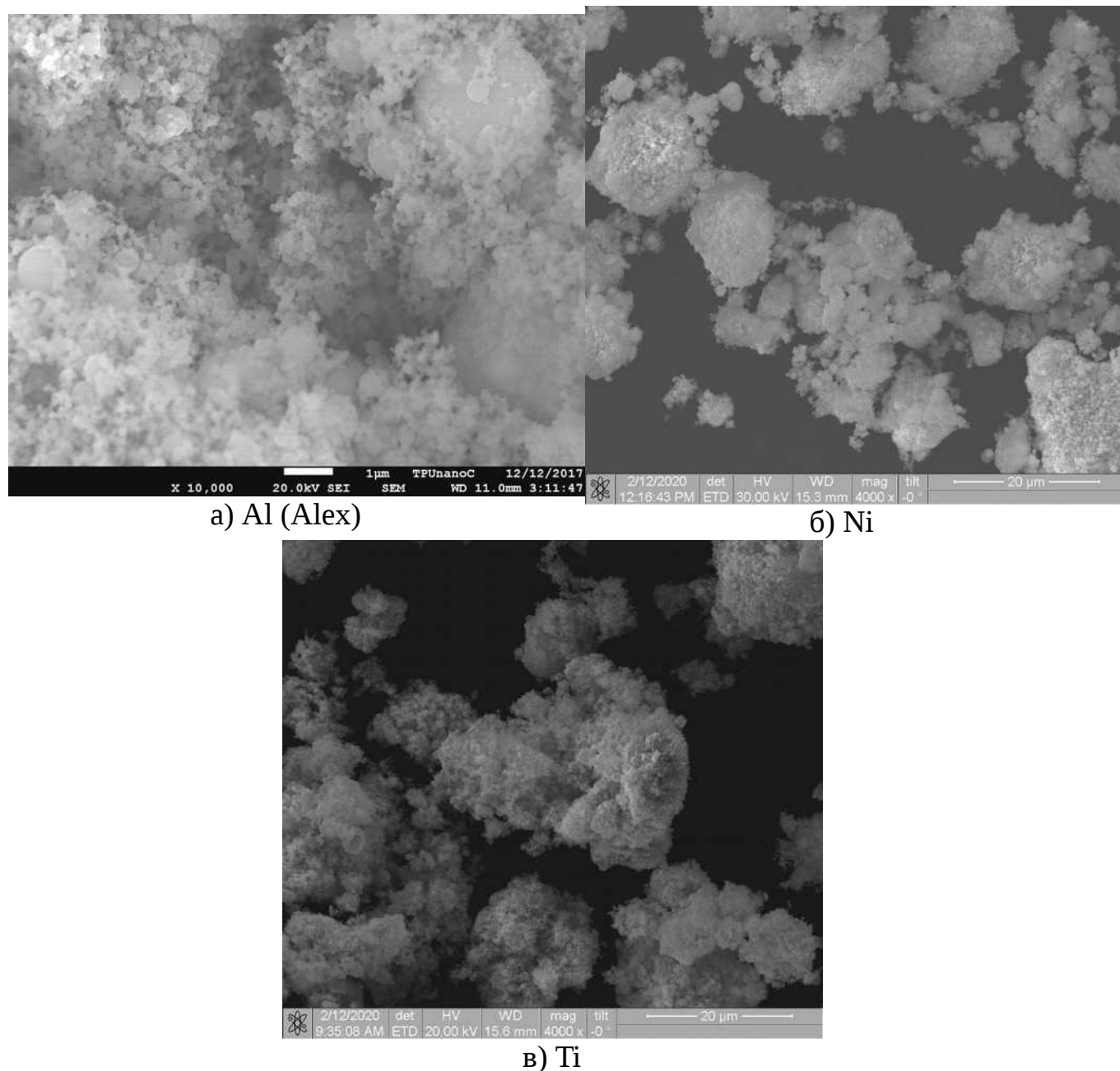


Рисунок 3.2 – Микрофотографии конгломератов УДП металлов

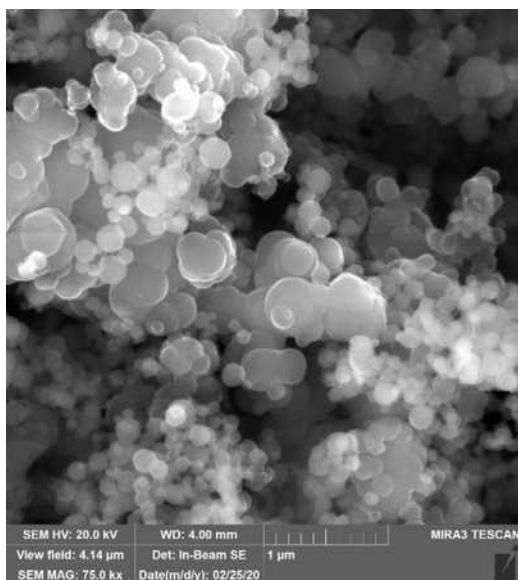
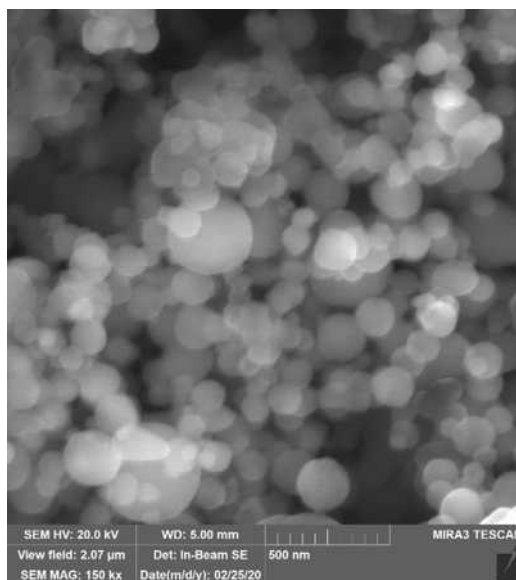
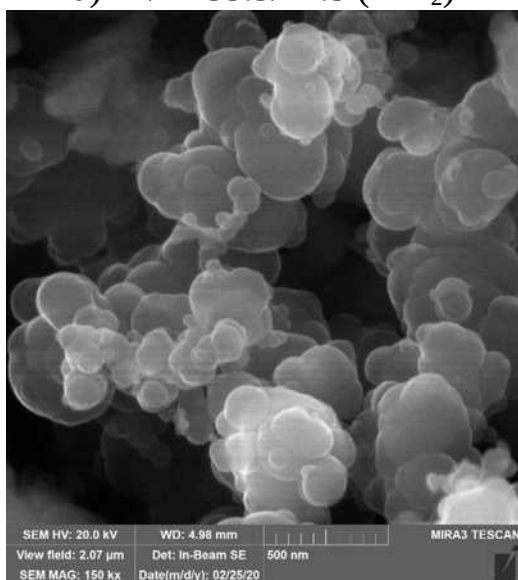
Для сравнения характеристик окисления УДП металлов, бора в работе рассматривался микроразмерный порошок (МП) алюминия марки АСД-4, характеристики которого широко известны [46]. Порошок алюминия марки АСД-4 состоит из сферических частиц с диаметром частиц от 0.5 до 40 мкм (см. рисунок 3.1б), покрытых Al_2O_3 слоем.

Для получения порошков боридов металла на основе алюминия, титана и бора Al/B и Ti/B может быть реализован метод СВС. В лаборатории высокоэнергетических систем и новых технологий ТГУ (г. Томск) отработана технология получения различных боридов металлов. В частности, отработана технология высо-

котемпературного синтеза боридов алюминия и титана, в котором используются шихты, состоящие из металла и бора: $Al + 2B \rightarrow AlB_2$, $Al + 12B \rightarrow AlB_{12}$, $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$. Исходным сырьем для получения данных боридов металлов является порошок алюминия, титана и аморфного бора.

Технология получения боридов металлов следующая. Из исходных порошков металла и бора приготавливаются механосмеси на основе Al/B и Ti/B в соответствующих массовых соотношениях элементов. Синтез AlB_2 , AlB_{12} , TiB_2 осуществляется в режиме послойного горения в лабораторном СВС-реакторе в аргоне. Полученные цилиндрической формы спеченные образцы Al/B и Ti/B размельчаются в шаровой мельнице до образования микроразмерных частиц. Микрофотографии порошков синтезированных боридов алюминия и титана после размола показаны на рисунке 3.1ж–3.1к. Отметим, что МП боридов алюминия и титана имеют частицы в форме многогранников размером 2–36 мкм. Проведенный ЭДС-анализ показал, что частицы синтезированных боридов алюминия и титана имеют однородное распределение элементов Al и B, Ti и B. В дибориде алюминия содержание бора в частицах составляет от 42 до 50 масс. %, что соответствует фазовому составу AlB_2 ($C_B = 44.5$ масс. %). В додекабориде алюминия содержание бора в частицах составляет в пределах 82–87 масс. %, что соответствует фазовому составу AlB_{12} ($C_B = 82.8$ масс. %). В дибориде титана содержание бора в частицах составляет 28–37 масс. %, что соответствует фазовому составу TiB_2 ($C_B = 31.1$ масс. %). Дополнительно проведенный рентгенофазовый анализ на дифрактометре XRD 6000 Shimadzu показал, что содержание целевых фаз синтезированных боридов металлов составляет ~ 93 % – AlB_2 , 88 % – AlB_{12} и 98 % – TiB_2 .

Для изготовления смесевых композиций, состоящих из порошков металла и аморфного бора (Me/B), в лабораторных условиях исходные порошки перемешивались в массовом соотношении из расчета на 1.0 г смеси. Для обеспечения равномерного распределения частиц в системе металл/бор порошки перемешивались в ступке в течение ~10 мин. Микрофотографии полученных механических смесей порошков металлов представлены на рисунке 3.3.

а) Al/B=55.5/44.5 (AlB_2)б) Al/B=17.2/82.8 (AlB_{12})

в) Al/Mg/B=37.5/37.5/25

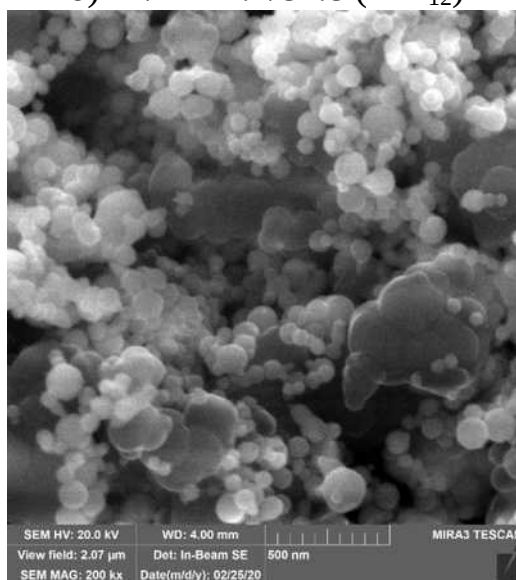
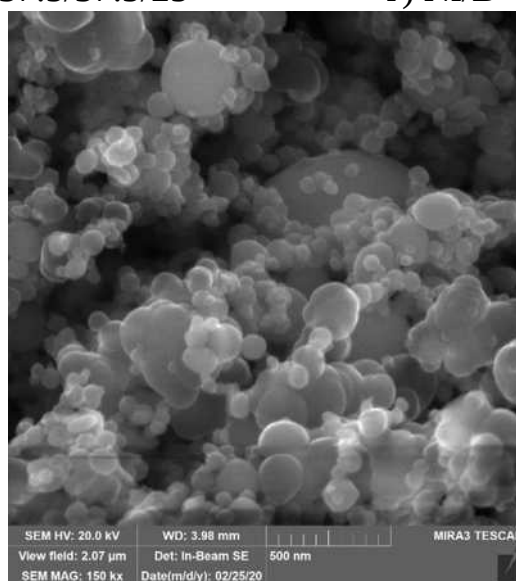
г) Ni/B=84.5/15.5 (NiB)д) Ti/B=68.9/31.1 (TiB_2)

Рисунок 3.3 – Микрофотографии смесей УДП металлов

Для определения равномерности распределения частиц металлов и бора в объеме механической смеси проводился ЭДС анализ. Данные энергодисперсионной спектроскопии представлены в Приложении Г в виде электронных многослойных изображений элементов, показывающие наличие металла и бора в образце.

Данные ЭДС анализа полученных смесей металл/бор показали, что мелкие и крупные частицы-агломераты УДП Al, Ti, Ni, бора на уровне крупных частиц достаточно равномерно распределены в объеме приготавливаемой смеси порошков. Наноразмерные частицы металлов, образующие крупные конгломераты, не перемешиваются в данных условиях.

3.2 Металлизированные составы ВЭМ

В исследовании термического разложения и зажигания ВЭМ использовались отвержденные образцы топлив на основе окислителя, ГСВ и металлического горючего. В термическом анализе и для получения характерных температур фазового перехода при нагреве топливных композиций использовались два базовых состава отличающихся видом ГСВ, окислителя и их содержания.

Состав 1 ВЭМ – бидисперсный ПХА (ситовые фракции мельче 50 мкм и 165–315 мкм в массовом соотношении 40/60) и бутадиеновый каучук марки СКДМ-80 (ИГСВ), пластифицированный трансформаторным маслом. Состав 2 ВЭМ – ПХА (фракции 165–315 мкм), НА (фракции меньше 100 мкм), метилполивинилтетразольный каучук марки МПВТ-АСП (АГСВ).

Для сравнительной оценки влияния добавок металла и/или бора в биметаллическом горючем на характеристики термического разложения топлив в базовых составах ВЭМ порошок алюминия полностью замещался на механические смеси УДП Al/Me (Fe, Ti, B) и порошки боридов алюминия и титана.

В таблице 3.2 представлено компонентное содержание для двух базовых составов ВЭМ, содержащих Al, с соответствующим коэффициентом избытка окислителя α .

Таблица 3.2 – Компонентное содержание базовых составов ВЭМ

ВЭМ	Содержание компонентов, масс. %				α
	ПХА, (размер, мкм)	НА, (размер, мкм)	ГСВ	Металлическое горючее	
Состав 1	64.6, (165–315, <50)	–	19.7, ИГСВ	15.7, Al	0.407
Состав 2	15.0, (165–315)	35.0, (<100)	20.0, АГСВ	30.0, Al	0.657

Методика изготовления смесевых композиций ВЭМ состояла из нескольких этапов. На аналитических весах (точность до 0.002 г) компоненты топлива взвешивались из расчета на 100 г массы всей смеси и процентного содержания каждого компонента. Навеска окислителя делилась на три части, ко второй части добавляли металлическое горючее, к третьей – отверждающую систему, окислитель с другими веществами тщательно перемешивали методом пересыпания на листе кальки. Навеску горючего помещали в вакуумный смеситель типа «Бэкен» с самоочищающимися лопастями и перемешивали в течение 30 минут. Перед добавлением каждой части окислителя смесь проверялась на отсутствие комков, а после поочередно добавлялась новая часть окислителя и перемешивалась в течение 30 мин. Полученную топливную массу перемешивали 30 мин при давлении 75–80 кПа, а после помещали в стакан для прессования. Стакан соединяли со сборкой из фторопласта, латуни или алюминия и методом проходного прессования заполняли сборку. В зависимости от условий эксперимента получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 30 мм. Заполненную сборку закрепляли в зажим и помещали в сушильный шкаф с температурой 70 °С на трое суток. Полимеризованные образцы топлива выпрессовывали и охлаждали до комнатной температуры. Готовые отвержденные образцы ВЭМ маркировали и упаковывали в полиэтиленовый мешочек. Хранение образцов осуществляли в эксикаторе при комнатной температуре и относительной влажности воздуха не более 70 %.

При изготовлении ВЭМ контролировалась плотность отвержденных образцов ВЭМ, которая в зависимости от компонентного состава составляла 1.53–1.78 г/см³. При нарезании ВЭМ на таблетки перед опытом осуществлялся кон-

троль на отсутствие трещин и пор на поверхности топлива. На рисунке 3.4 представлены фотографии внешнего вида образцов и торцевой поверхности ВЭМ.



Рисунок 3.4 – Внешний вид (а) и торцевая поверхность (б) образца ВЭМ, содержащего Al

3.3 Методика синхронного термического анализа

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет определять характеристики процессов: температуры и теплоты плавления и кристаллизации, фазовые переходы в твердом состоянии, полиморфизм, стеклование, реакции сшивания полимеров, окислительную устойчивость, наличие или отсутствие примесей в образце. Термогравиметрия (ТГ) позволяет определять изменение массы образца, температурную стабильность образца, режимы окисления/восстановления, разложение образца, стадии коррозии образца, состав образца, термокинетику [121].

Синхронный термический анализ позволяет одновременно проводить термогравиметрические и калориметрические измерения на одном образце в одинаковых условиях нагрева. Преимущества такого подхода очевидны: условия исследования идентичны и для калориметрических, и для термогравиметрических измерений (скорость нагрева, газовая среда, скорость потока газов, тепловой контакт тигля с образцом и сенсором, действие излучения и т.д.).

Термический анализ порошков металлов/неметаллов и отвержденных образцов ВЭМ проводился на установке синхронного ТГА-ДСК термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter [121]. Анализатор представляет собой совмещенный прибор, в котором одновременно регистрировались параметры изменения массы образца, температур и тепловые потоки физико-химических процессов, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (Рисунок 3.5).

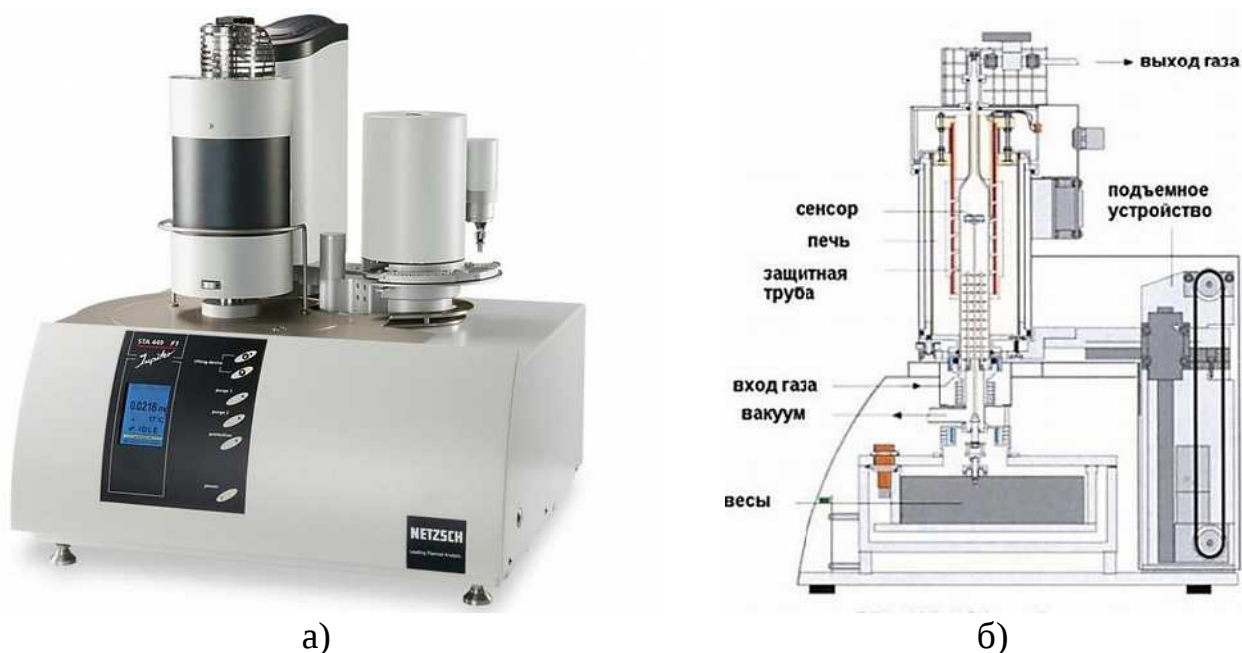


Рисунок 3.5 – Внешний вид (а) и схема (б) синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter [121]

Технические характеристики анализатора:

- температурный диапазон нагрева: 50–1500 °С;
- скорость нагрева: 1–50 °С/мин;
- скорость охлаждения печи: от 0 до 50°С/мин;
- масса образца: до 200 мг (35 г вместе с держателем образца);
- разрешение прибора по массе во всем диапазоне: 1 мкг;
- чувствительность по ДСК сигналу: 1мкВт;
- диапазон значений потока продувочных газов: 5–250 мл/мин;
- используемые газы: аргон, азот, воздух;
- термопары: платинородий-платина (Pt/Pt-Rh, тип R);
- тигли: платиновые; керамические (Al_2O_3).

Процесс зажигания твердого топлива представляет собой многостадийный процесс, включающий инертный прогрев топлива, разложение и взаимодействие окислителя и связующего вещества, содержащего частицы металла, сопровождающиеся интенсивным выделением теплоты и появлением пламени. Метод термического анализа (ТГА, ДСК) широко используется в определении характерных температур, степени конверсии, фазовых переходов, тепловых потоков для исследования процессов окисления металлизированных систем и пиролиза энергетических композиций. С использованием ТГ-ДСК анализатора проведена серия измерений для используемых биметаллических порошков, содержащих алюминий, аморфный бор и другие металлы, и металлизированных составов ВЭМ. В анализе применялись керамические тигли, в которые помещались образцы массой 7–10 мг. Нагрев порошков металлов и составов ВЭМ осуществлялся в печи от 30 до 1200 (1300) °С с постоянной скоростью нагрева 10 °С/мин в воздухе (для металлических порошков) или аргоне (для твердотопливных композиций). Расход газа в печи составлял 150 мл/мин и был постоянным во всех измерениях.

3.4 Окисление порошков металлов

Проведена серия экспериментального исследования процесса термического окисления используемых порошков металла и бора. Для сравнительной оценки влияния дисперсности частиц на параметры окисления в работе применялись порошки алюминия разных фракций – микроразмерный μAl ($d = 30$ мкм), АСД-4 ($d = 10.6$ мкм) и УДП Alex ($d = 0.11$ мкм), аморфного бора ($d = 0.24$ мкм), порошки боридов алюминия и титана, а также УДП никеля, железа, титана, и различные механосмеси (УДП Alex/B, Al/Mg/B, Ni/B, Fe/B и Ti/B).

Полученные экспериментальные данные ТГ-ДСК анализа исследованных порошков металла и бора в воздухе при постоянной скорости нагрева были обработаны и представлены в виде зависимостей изменения массы и скорости тепловыделения от температуры (Рисунки 3.6–3.8).

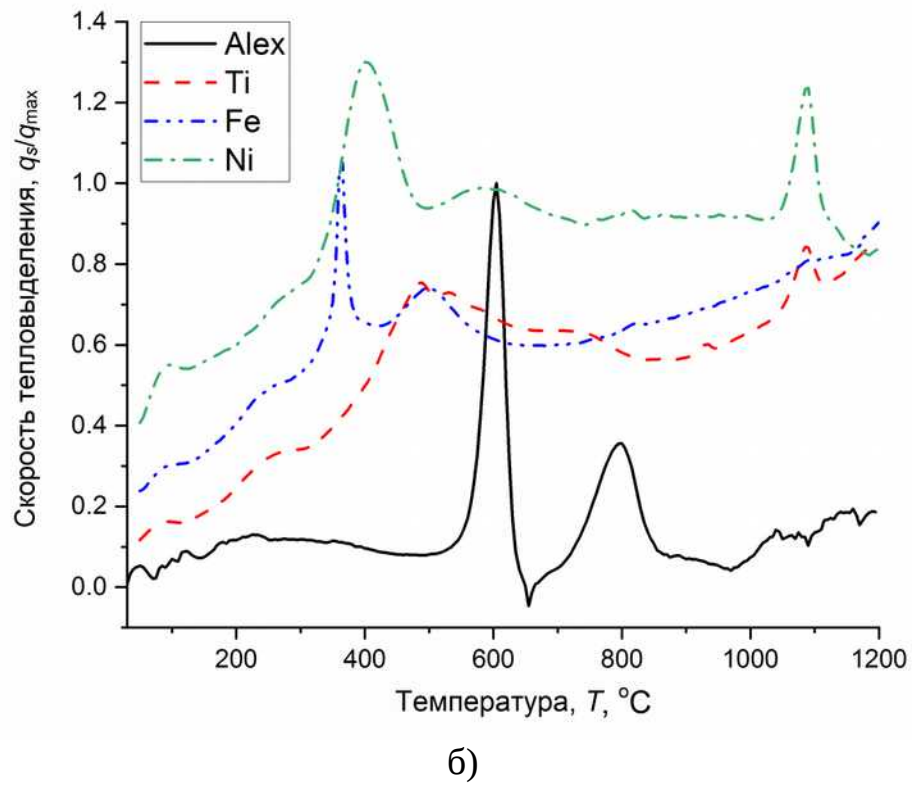
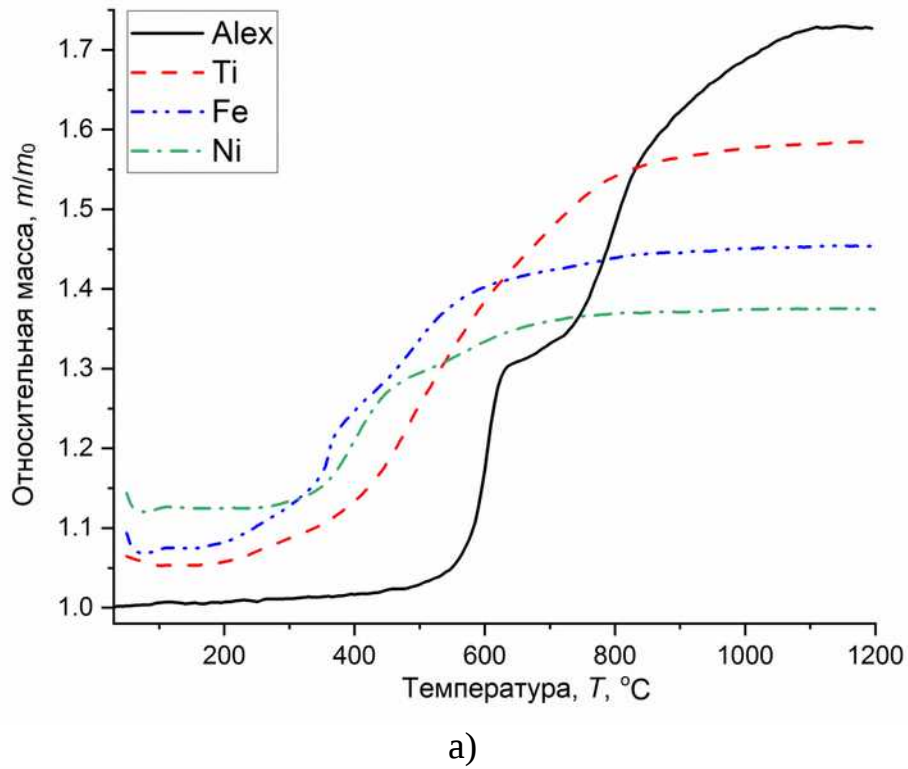
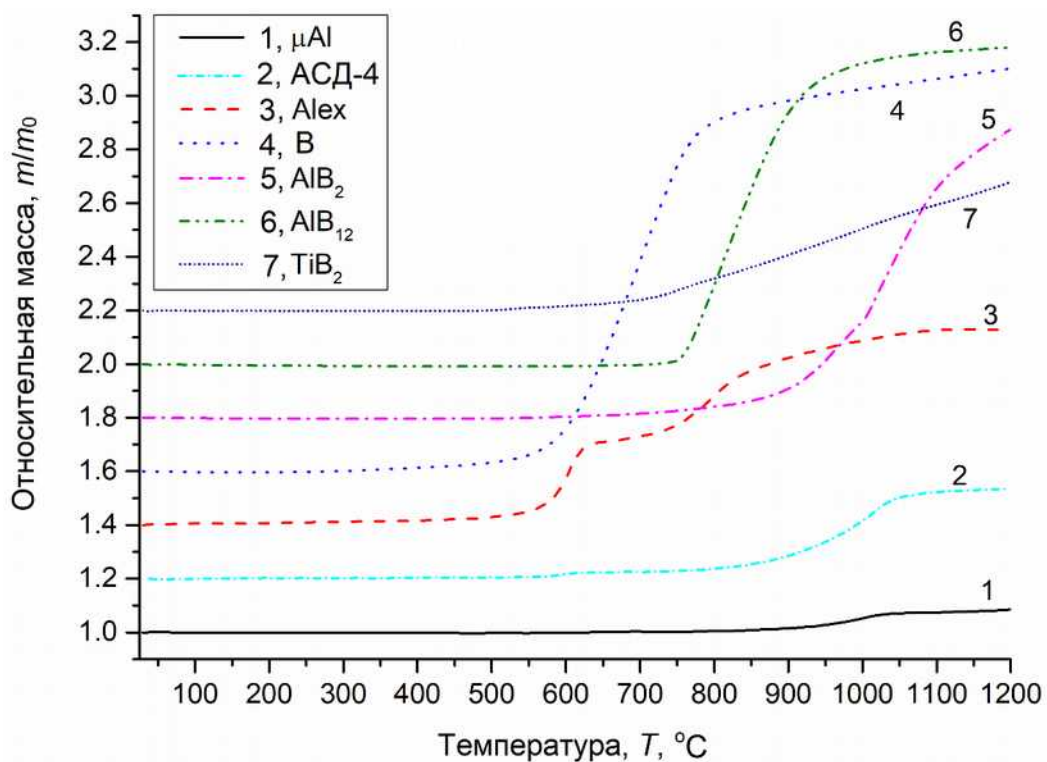
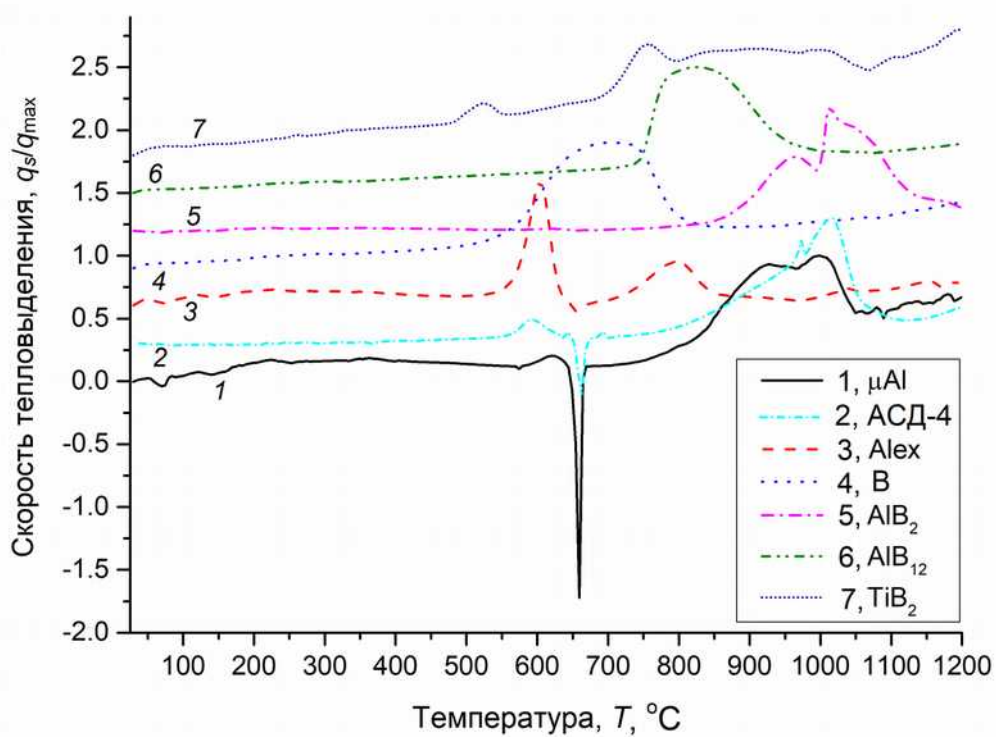


Рисунок 3.6 – Данные ТГ (а) и ДСК (б) анализов УДП Alex, Ni, Fe, Ti при нагреве в воздухе

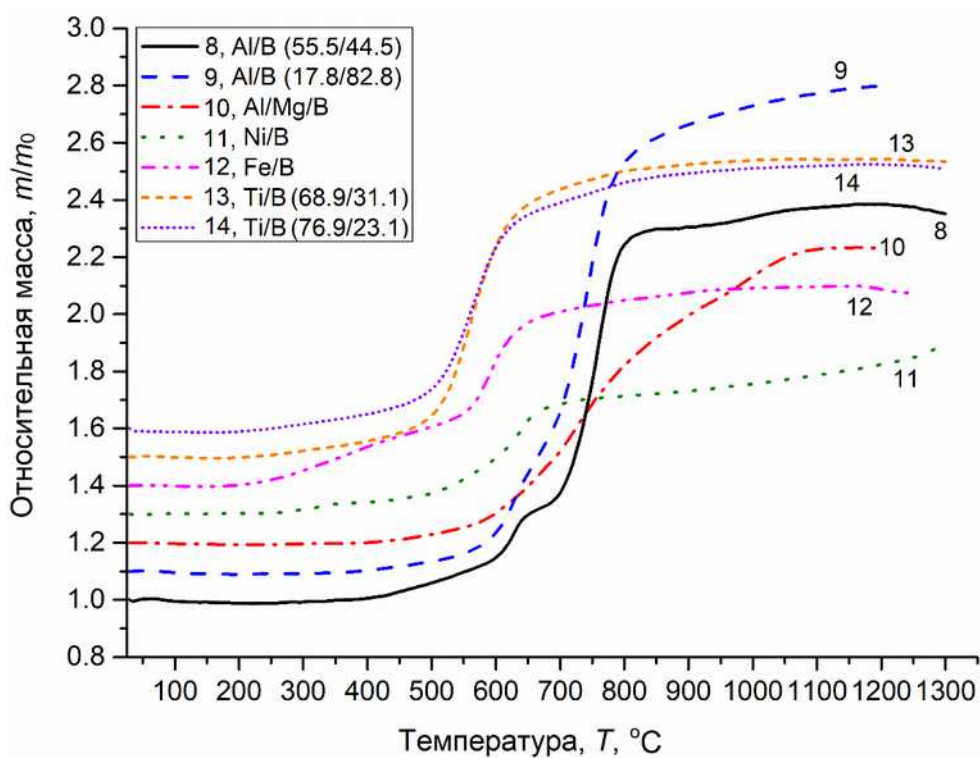


а)

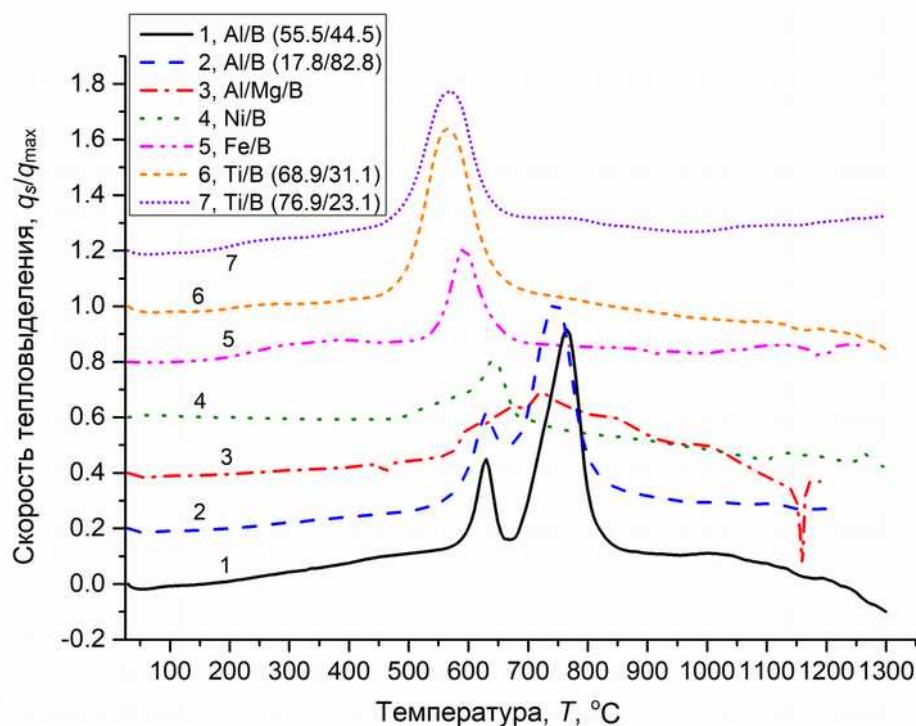


б)

Рисунок 3.7 – Данные ТГ (а) и ДСК (б) анализов порошков μAl , АСД-4, Alex, В, AlB_2 , AlB_{12} и TiB_2 при нагреве в воздухе



а)



б)

Рисунок 3.8 – Данные ТГ (а) и ДСК (б) анализа механосмесей Al/B, Al/Mg/B, Ni/B, Fe/B и Ti/B при нагреве в воздухе

По данным ТГ-ДСК анализа определены характерные значения температур (начала $T_{\text{он}}$, окончания $T_{\text{енд}}$ и интенсивного $T_{\text{инт}}$ окисления) порошков металлов и бора, а также значения удельной теплоты Q_p , выделившейся в результате реакции

окисления, изменения массы Δm и максимальной скорости увеличения массы $v_{\text{ок}}$ образца. Основные параметры окисления порошков металлов и бора представлены в таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 – Температуры окисления и удельная теплота окисления порошков металлов

Порошок Me		$T_{\text{он}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{int}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	$Q_p, \text{кДж/г}$
1	μAl (99.1% Al)	830	960	1055	1.39
2	АСД-4 (98.5% Al)	800	1015	1061	3.70
3	Alex (90% Al)	570	604	628	3.02
		724	799	842	1.05
4	B (99% B)	559	708	798	21.5
5	AlB_2 (55.5/44.5)	876	965	1113	5.23
6	AlB_{12} (17.2/82.8)	747	826	951	20.3
7	TiB_2 (68.9/31.1)	482	757	1076	1.55
8	Alex/B (55.5/44.5, AlB_2)	600	765	807	18.8
9	Alex/B (17.2/82.8, AlB_{12})	587	746	799	19.5
10	Al/Mg/B (75/25)	575	722	1152	23.3
11	Ni/B (84.5/15.5)	486	643	744	4.61
12	Fe/B (83.8/16.2)	179	593	643	11.6
13	Ti/B (68.9/31.1 TiB_2)	498	564	635	12.7
14	Ti/B (76.9/23.1 Ti_3B_4)	168	568	825	20.7
15	Alex/B (20/80, AlB_{10})	589	741	797	20.7

Примечание: относительная погрешность $\Delta T < 1\%$; $\Delta Q_p < 8\%$

Таблица 3.4 – Общее изменение массы и максимальная скорость увеличения массы порошков металлов

Порошок Me	Увеличение массы, Δm , %			Максимальная скорость, $v_{\text{ок}}$, масс. %/с (в диапазоне температур, $^\circ\text{C}$)	
	400–660 $^\circ\text{C}$	660–1200 $^\circ\text{C}$	400–1200 $^\circ\text{C}$		
1	μAl (99.1% Al)	0.4	8.3	8.7	0.012 (990–1010)
2	АСД-4 (98.5% Al)	2.2	31.3	33.5	0.038 (1008–1023)
3	Alex (90% Al)	29.5	41.5	71.0	0.100 (590–610)
4	B (99% B)	53.4	106.5	159.9	0.126 (655–735)

Продолжение таблицы 3.4

5	AlB ₂ (55.5/44.5)	1.3	106.6	107.9	0.097 (1010–1060)
6	AlB ₁₂ (17.22/82.78)	0.6	118.3	118.9	0.121 (774–860)
7	TiB ₂ (68.9/31.1)	3.0	45.1	48.1	0.018 (750–760; 970–1010)
8	Alex/B (55.5/44.5, AlB ₂)	30.5	104.0	134.5	0.223 (745–770)
9	Alex/B (17.2/82.8, AlB ₁₂)	37.9	132.1	170.0	0.206 (724–754)
10	Al/Mg/B (75/25)	22.0	81.2	103.2	0.060 (705–750)
11	Ni/B (84.5/15.5)	30.8	23.3	54.1	0.055 (625–645)
12	Fe/B (83.8/16.2)	44.5	11.4	55.9	0.084 (575–600)
13	Ti/B (68.9/31.1, TiB ₂)	84.3	13.6	97.9	0.131 (539–579)
14	Ti/B (76.9/23.1, Ti ₃ B ₄)	70.8	14.9	85.7	0.107 (539–584)
15	Alex/B (20/80, AlB ₁₀)	40.8	122.9	163.7	0.193 (721–751)

Примечание: относительная погрешность $\Delta(\Delta m) < 1\%$; $\Delta v_{\text{ок}} < 10\%$

В ходе обработки данных термического анализа установлено, что процесс окисления алюминия осуществляется в две стадии, отличающиеся температурными диапазонами и удельными выделениями теплоты для УДП Alex и микроразмерных порошков μAl и АСД-4. УДП Alex начинает окисляться в воздухе при температуре ~ 570 °С за счет диффузии окислителя через пористый оксидный слой. Максимальная скорость тепловыделения на данной стадии составляет $Q_{\text{max}} = 14.6$ Вт/г при температуре 600 °С (см. рисунок 3.7, таблицу 3.3). При температуре ~ 660 °С происходит эндотермическое плавление алюминия с резким увеличением массы образца Alex (на ~ 30 %). При плавлении ядра частиц алюминия на поверхности оксидного слоя возникают термические напряжения за счет возникновения избыточного давления при уменьшении плотности расплава, в результате чего образуются трещины на поверхности оксидного слоя и выход металла, который вступает в реакцию с кислородом воздуха. При температуре ~ 720 °С скорость реакции окисления Alex замедляется за счет накопления оксида слоя на поверхности частиц и фазового перехода Al_2O_3 , наступает вторая стадия окисления, характери-

зующаяся менее интенсивным увеличением массы образца со скоростью тепло-выделения $Q_{\max} = 5.2$ Вт/г при температуре ~ 800 °С. При последующем нагреве образца Alex до температуры 1200 °С окисление алюминия замедляется, при этом масса образца увеличивается на $\sim 13\%$.

Для МП Al первая стадия окисления начинается при температуре 540–620 °С (см. рисунок 3.7 линии 1 и 2) с незначительным увеличением массы образца (до $\sim 1.5\%$, таблица 3.5), за счет диффузии окислителя через аморфный оксидный слой и его взаимодействием с активным металлом. При прогреве и плавлении алюминия, образовании трещин на поверхности оксидного слоя крупных частиц скорость реакции увеличивается при контакте активного металла с окислителем. Вторая стадия окисления осуществляется при более высоких температурах ~ 800 –1060 °С. Отметим, что для микронного алюминия μAl со средним диаметром $d = 30$ мкм увеличение массы составляет менее 9 % в диапазоне температур 400–1200 °С, дальнейшее увеличение массы образца (см. рисунок 3.7) при температуре 1100 °С и выше свидетельствует о незаконченном процессе окисления порошка алюминия. В диапазоне температур 800–1070 °С (что соответствует второй стадии окисления) для порошка алюминия АСД-4 отмечается интенсивное увеличение массы образца до $\sim 33\%$ (см. рисунок 3.7), которое сопровождается интенсивным выделением тепла ($Q_{\max} = 11.9$ Вт/г) при температуре 1015 °С.

Для порошков алюминия определена степень окисленности (превращения) алюминия в кислороде воздуха (Таблица 3.5). В расчете исходное содержание алюминия Al в порошке принимали за единицу массы 1 кг, а после полного окисления металла расчетная масса оксида Al_2O_3 составляет 1.89 кг [15]. Степень окисленности α_n рассчитывалась по формуле [15]:

$$\alpha_n (\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{+\Delta m}{C_{\text{Me}} \cdot k_{\text{Me}}} \cdot 100, \% \quad (3.1)$$

где $+\Delta m$ – увеличение массы, %; C_{Me} – содержание активного металла, масс. %; k_{Me} , – количество кислорода, необходимое для полного окисления горючего, кг/кг, для алюминия $k_{\text{Al}} = 0.89$.

Таблица 3.5 – Степень окисленности порошков алюминия разной дисперсности при нагреве в воздухе

Порошок алюминия	Степень окисленности α , %		
	400–660°C	660–1200°C	400–1200°C
μ Al (99.1% Al)	0.5	9.4	9.9
АСД-4 (98.5% Al)	2.5	35.7	38.2
Alex (90% Al)	36.8	51.8	88.6

На ДСК-линии для аморфного бора (см. рисунок 3.7б) при температурах до 400 °С отмечаются небольшие эндотермические пики, что может указывать на процесс дегидратации борной кислоты, образующейся при поглощении водяных паров оксидом бора B_2O_3 на поверхности частиц порошка бора [73, 122]. Процесс окисления аморфного бора в воздухе протекает одностадийно и начинается при температуре ~ 560 °С. Максимальная скорость тепловыделения составляет $Q_{\max} = 27.7$ Вт/г при температуре 710 °С (см. рисунок 3.7). В диапазоне температур 560–800 °С масса образца увеличивается в 2.3 раза относительно начальной массы навески. При нагреве бора свыше 800 °С процесс окисления и рост массы замедляется ($\Delta m \sim 20$ %, рисунок 3.7). Снижение скорости окисления связано с замедлением скорости диффузии из-за существенного возрастания толщины оксидного покрытия B_2O_3 на поверхности частиц, а также образованием жидкого оксидного слоя и началом его испарения [72]. Как отмечают авторы в [72] скорость уменьшения толщины оксидной пленки B_2O_3 за счет испарения оксида бора зависит от температуры сильнее, чем скорость ее нарастания, и при определенных условиях весь образующийся оксид испаряется, а рост массы образца становится линейным, что отражается на ТГ-линии в виде линейного прироста массы, а на ДСК-линии эндотермическими пиками при температуре выше 900 °С.

Для смесей УДП Alex/B процесс окисления начинается при температуре 590–600 °С, что на 20–40 °С выше значения температуры начала окисления алюминия (УДП Alex) или аморфного бора (см. таблицу 3.3). При высоком содержании бора (82.8 масс. %) в смеси УДП Alex/B двухстадийный процесс окисления

переходит в одностадийный (рисунок 3.8б), а суммарное количество выделившейся теплоты Q_p сопоставимо бору (см. таблицу 3.3).

Полученные результаты сравним с данными термического анализа МП боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} . Окисление порошков боридов алюминия проходит в одну стадию при более высоких температурах 750–1100 °С, в сравнении со смешанной композицией Al/B (580–800 °С, рисунок 3.7 и 3.8). Отметим, что значения максимальной скорости изменения массы смеси $Al/B=55.5/44.5$ ($v_{ок} = 0.223$ масс. %/с) и диборида алюминия AlB_2 ($v_{ок} = 0.097$ масс. %/с) отличаются на 56 %, а смеси $Al/B=17.2/82.8$ ($v_{ок} = 0.206$ масс. %/с) и додекаборида алюминия AlB_{12} ($v_{ок} = 0.121$ масс. %/с) – на 41 % (см. таблицу 3.4). Кроме того, для смеси Al/B наблюдается две стадии с максимальным тепловыделением (рисунок 3.8б), разделенные эндотермическим пиком, который соответствует плавлению алюминия при температуре ~660 °С. Первый экзотермический пик связан с окислением алюминия, а второй – интенсивным окислением бора. С увеличением содержания бора в смеси Al/B суммарный тепловой эффект возрастает. Для смеси УДП $Al/B=20/80$ и $Al/B=17.2/82.8$ значения параметров активности порошков отличаются незначительно, а ТГ и ДСК линии практически совпадают. Следует отметить, что наличие двух пиков на ДСК-кривой (см. рисунок 3.7б) для порошка AlB_2 при температурах 960 и 1010 °С может свидетельствовать о его нестабильности и разложении при температуре выше 900 °С с образованием алюминия и AlB_{12} , или образованием других фаз боридов и сплавов бора с алюминием, что отмечается авторами в [112, 113].

Процесс окисления нанопорошка титана начинается при относительно низкой температуре ~100 °С (см. рисунок 3.6) и при введении в смешанную композицию бора температура начала окисления смеси УДП $Ti/B=76.9/23.1$ возрастает до 168 °С, а $Ti/B=68.9/31.1$ – до 498 °С (см. таблицу 3.3). Отметим, что для смеси УДП $Ti/B=68.9/31.1$ и диборида титана TiB_2 температура начала окисления отличается незначительно, за исключением температуры интенсивного окисления для TiB_2 (757 °С), которая значительно выше (~200 °С), что возможно связано с более крупными частицами и низкой удельной площадью поверхности порошка TiB_2

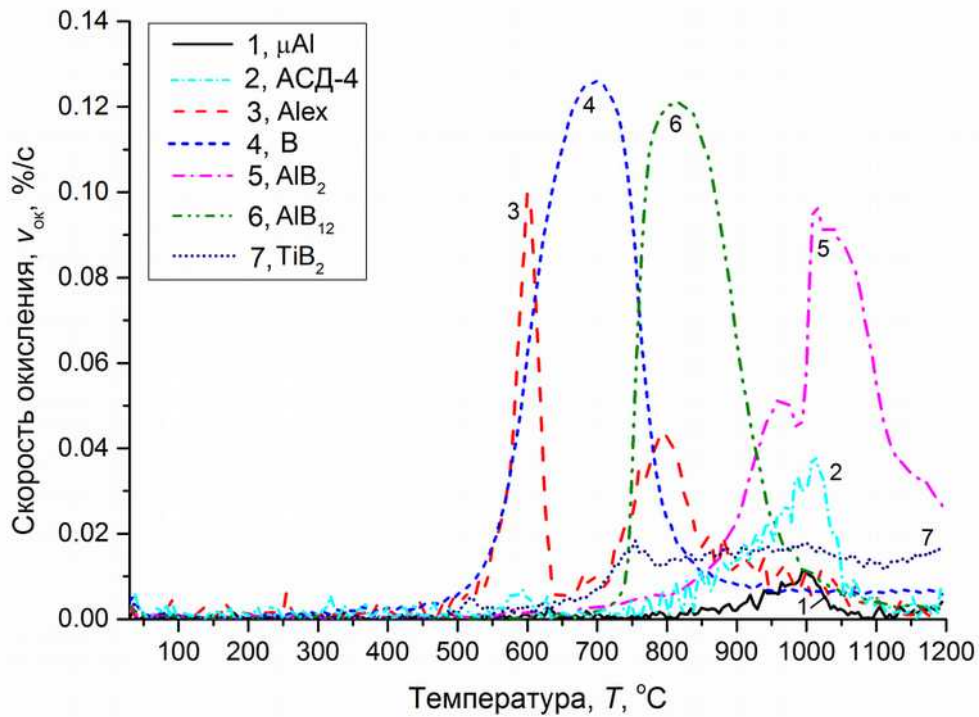
Окисление смесей Ti/V в большей степени соответствуют одностадийному процессу окисления, как и для бора (см. рисунок 3.7б и 3.8б), что подтверждается единственным экзотермическим пиком тепловыделения, в результате которого происходит резкое увеличение массы образца за счет накопления оксида титана и бора на поверхности порошка. Таким образом, наличие титана в процессе окисления смеси УДП Ti/V способствует снижению температуры интенсивного окисления на ~ 140 °С по сравнению с чистым бором. Максимальная скорость окисления смеси Ti/V при повышении содержания бора увеличивается на ~ 20 % с 0.107 до 0.131 масс. %/с (см. таблицу 3.4). Максимальная скорость изменения массы диборида титана TiB_2 не превышает 0.018 масс. %/с, что может быть связано с наличием крупных частиц и низкой химической активностью МП.

Процесс окисления смеси МП Al/Mg/V осуществляется в диапазоне температур 500–1150 °С с плавным увеличением массы образца на ~ 100 % относительно массы исходного образца. Следует отметить, что для смеси Al/Mg/V значение удельной теплоты окисления (23.3 кДж/г) на ~ 7.5 % превышает значение удельной теплоты окисления бора (21.5 кДж/г, таблица 3.3). Ступенчатое изменение линии ДСК в диапазоне температур 600–700 °С (см. рисунок 3.8) связано с эндотермическим плавлением магния (при $t_{пл} = 650$ °С) и алюминия (при $t_{пл} = 660$ °С) [12]. Следует отметить, что на линии ДСК (см. рисунок 3.8б) наблюдается эндотермический пик при температуре 450–470 °С, подобный эндотермический пик наблюдается на линии ДСК для сплава Al/Mg.

Для смесей УДП Fe/V и Ni/V процесс окисления, сопровождающийся увеличением массы образца, начинается при относительно низких температурах 180 и 250 °С (см. рисунок 3.8, таблица 3.3), соответственно, в сравнении с порошком бора. В диапазоне температур 400–700 °С происходит резкое увеличение массы образцов (~ 30 –45 %) с интенсивным тепловыделением при температуре 600–640 °С. Окисление механосмесей Ni/V и Fe/V в диапазоне температур 700–1300 °С происходит с плавным увеличением массы на 20 и 10 %, соответственно.

На основе данных термического анализа построены зависимости скорости изменения относительной массы $v_{ок}$ исследуемых порошков металлов от темпера-

туры (Рисунок 3.9). Полученные максимальные значения скорости $v_{ок}$ представлены в таблице 3.4. За диапазон температур с максимальным значением $v_{ок}$ порошков приняты температуры, при которых отклонение от максимального значения скорости окисления не превышает 10 %. Наибольшие значения скорости изменения массы получены для порошков аморфного бора ($v_{ок} = 0.126$ масс. %/с), додекаборида алюминия ($v_{ок} = 0.121$ масс. %/с); для механосмесей наибольшие значения скорости $v_{ок} = 0.19–0.22$ масс. %/с определены для смеси УДП Alex/B=20/80, Alex/B=17.2/82.8 и Alex/B=55.5/44.5, которые соответствуют фазовому составу AlB_{10} , AlB_{12} и AlB_2 . Наименьшее значение скорости $v_{ок}$ наблюдается у микроразмерного алюминия μAl ($v_{ок} = 0.011$ масс. %/с) в связи с наличием оксидного слоя и крупных частиц.



а)

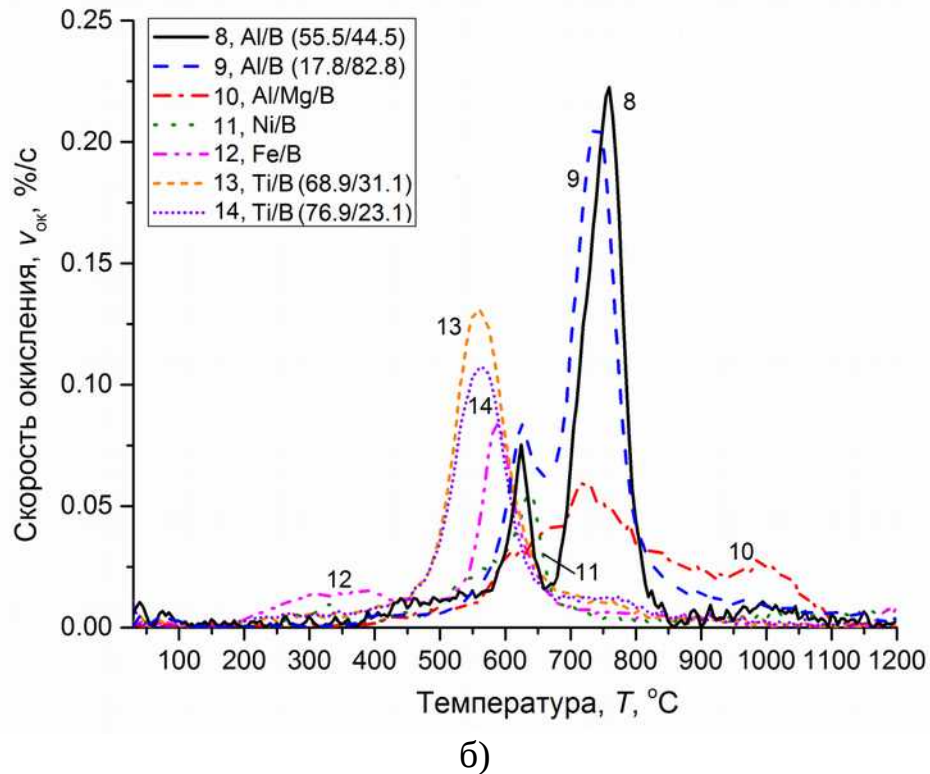


Рисунок 3.9 – Скорость изменения относительной массы при окислении порошков μAl , АСД-4, Alex, B, AlB_2 , AlB_{12} , TiB_2 (а) и механосмесей Al/B, Al/Mg/B, Ni/B, Fe/B и Ti/B (б) от температуры при нагреве в воздухе

3.5 Термическое разложение составов ВЭМ

В исследовании процесса разложения составов ВЭМ, содержащих металлические горючие, определялись следующие параметры: температура начала $T_{\text{он}}$ процесса разложения ВЭМ, которая соответствует 10% изменению массы образца от начальной массы; температура интенсивного разложения $T_{\text{ин}}$, соответствующая температуре при изменении массы образца на 50 % от максимального значения Δm и максимальная скорость уменьшения массы v_{max} образца при разложении ВЭМ. Данные параметры разложения дополняют характеристики зажигания ВЭМ при интенсивном нагреве лазерным лучом и могут быть использованы в обсуждении результатов по установлению влияния содержания металлического горючего на времена инертного прогрева, пиролиза и зажигания топлив.

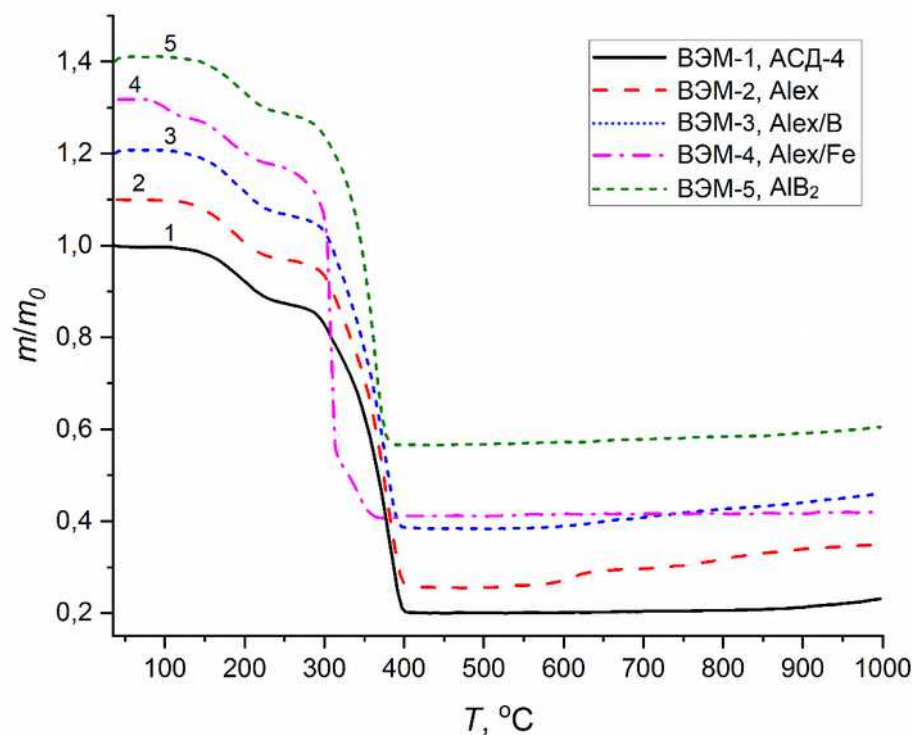
3.5.1 ВЭМ на основе ПХА и инертного ГСВ

Результаты термического анализа при нагреве и разложении составов ВЭМ на основе ПХА и бутадиенового каучука, содержащих порошки АСД-4, Alex, Alex/B, Alex/Fe и AlB_2 , представлены на рисунке 3.10. Значения характерных температур начала, интенсивного и конца разложения, максимальной скорости изменения относительной массы образцов ВЭМ представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Температуры разложения, общее изменение массы и максимальная скорость уменьшения массы ВЭМ на основе ПХА, ИГСВ

ВЭМ с Me	$T_{on}, ^\circ C$	$T_{int}, ^\circ C$	$T_{end}, ^\circ C$	$\Delta m, \%$	$v_{max}, \text{масс. \%}/c$ (в диапазоне $T, ^\circ C$)
ВЭМ-1, АСД-4	214	355	403	79.5	0.187 (374–392)
ВЭМ-2, Alex	202	355	405	84.4	0.190 (361–394)
ВЭМ-3, Alex/2%B	205	347	406	82.4	0.180 (360–389)
ВЭМ-4, Alex/2%Fe	191	307	377	90.9	0.808 (303–314)
ВЭМ-5, AlB_2	215	348	386	84.4	0.291(356–371)

Примечание: относительная погрешность: $\Delta T < 1\%$; $\Delta(\Delta m) < 1\%$; $\Delta v_{max} < 10\%$



(a)

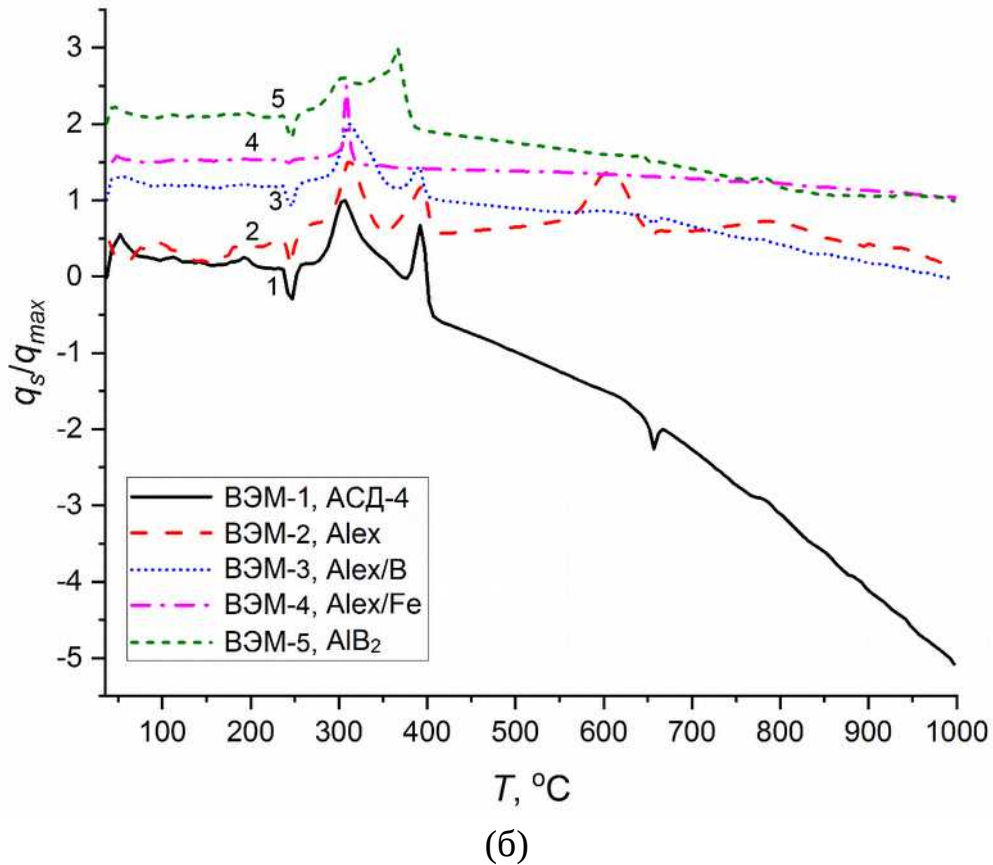


Рисунок 3.10 – Данные ТГ (а) и ДСК (б) анализа состава 1 ВЭМ на основе ПХА, ИГСВ, содержащих порошки металлов, при нагреве в аргоне

Данные термогравиметрического анализа при нагреве ВЭМ (см. рисунок 3.10а) показывают, что процесс разложения с незначительным изменением массы образца (до $\sim 2\%$) начинается при температуре $\sim 100\text{--}150\text{ }^\circ C$ за счет начала разложения ИГСВ. В диапазоне температур $150\text{--}215\text{ }^\circ C$ наблюдается снижение массы ВЭМ на $\sim 10\%$ от начальной массы, что соответствует температуре начала разложения перхлората аммония. Скорость разложения перхлората аммония замедляется при нагреве до $255\text{ }^\circ C$, т.к. при температуре $240\text{ }^\circ C$ происходит полиморфное превращение кристаллической решетки ПХА (из ромбической в кубическую) [1]. Этот переход сопровождается поглощением тепла и отображается эндотермическим пиком на термограммах при температуре $\sim 245\text{ }^\circ C$ (см. рисунок 3.10б). Разложение основной массы ПХА и ИГСВ состава ВЭМ протекает в диапазоне температур $280\text{--}400\text{ }^\circ C$ с уменьшением массы образцов на $66\text{--}88$ масс. %. При этом последующее окисление порошков металлов происходит при температуре выше $600\text{ }^\circ C$, что отмечается увеличением массы образца на ТГ-кривых (см. рисунок

3.10а). В работе [8] отмечается, что окисление УДП алюминия возможно уже при температуре 250 °С, что способствует ускорению разложения ПХА.

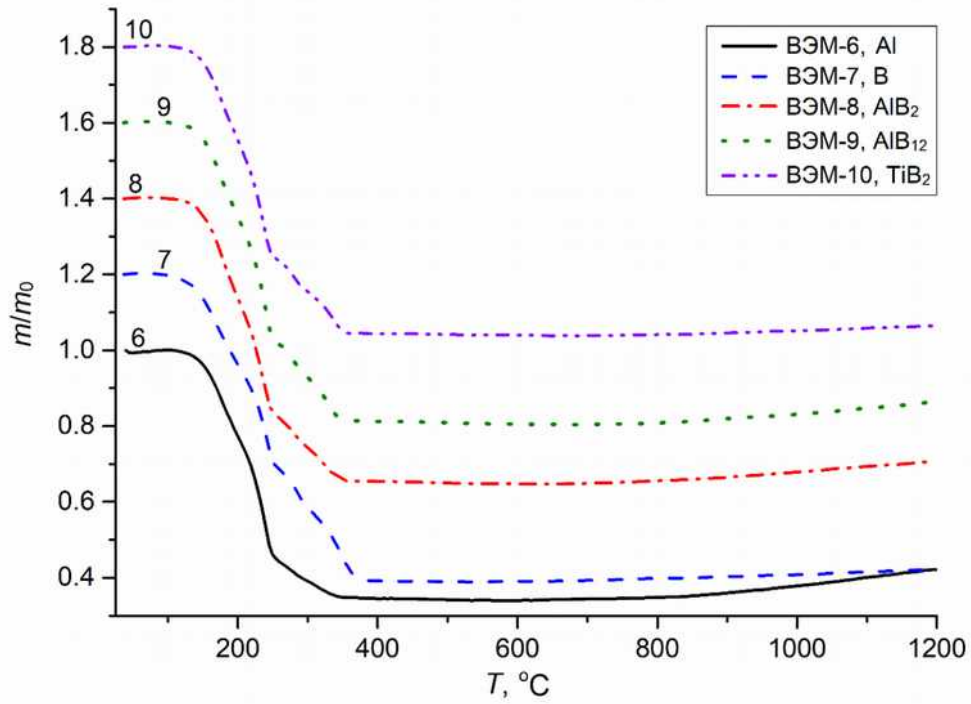
Отметим крутой угол наклона линий ТГ и снижение интенсивной температуры разложения на ~50 °С (см. таблицу 3.6) для состава ВЭМ-4, содержащего смесь УДП Al₂O₃/Fe, по сравнению с ВЭМ-1 и ВЭМ-2. При введении частиц железа в состав ВЭМ с Al процесс разложения топлива интенсифицируется при нагреве за счет образования Fe₂O₃ на поверхности частиц и их контакта с кристаллами ПХА. Данный каталитический эффект значительно проявляется для металлических порошковых систем, имеющих высокую удельную площадь поверхности и химическую активность [43].

Для ВЭМ-3 и ВЭМ-5, содержащих смесь УДП Al₂O₃/V и МП AlB₂, температура интенсивного разложения ниже на 8 °С по сравнению с ВЭМ-1 или ВЭМ-2, при этом скорость v_{\max} при разложении топлива увеличивается на 20 и 57 %, соответственно.

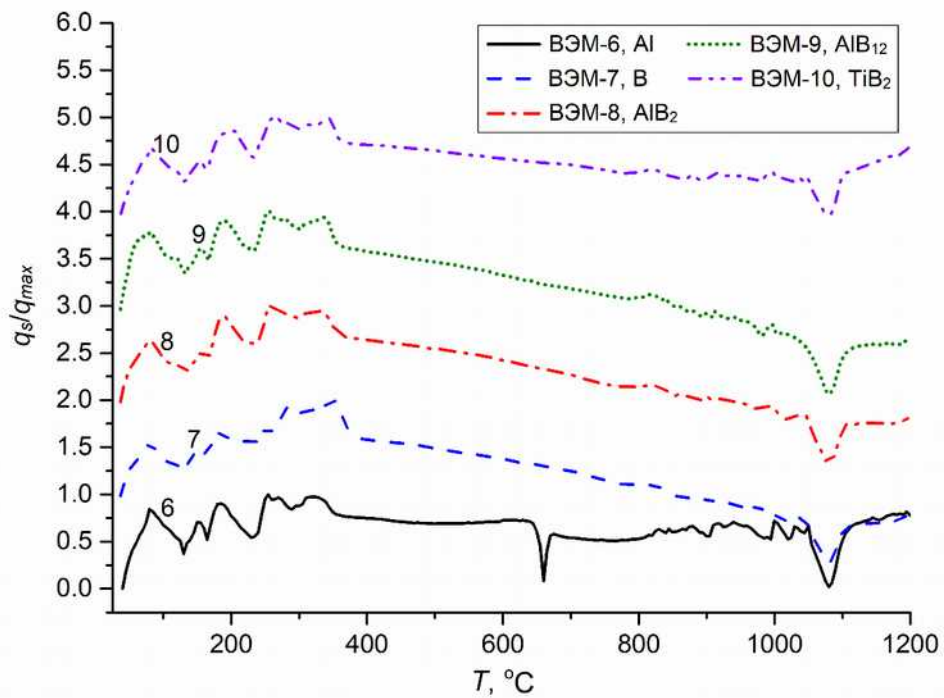
Для состава ВЭМ на основе ПХА, ИГСВ и Me определены значения максимальной скорости изменения массы образца, которые представлены в таблице 3.6. Наибольшее значение скорости v_{\max} получено для ВЭМ-4 (см. таблицу 3.6), что связано с каталитическим эффектом разложения окислителя. Составы ВЭМ-1 и ВЭМ-2 имеют близкие значения скорости разложения $v_{\max} = 0.187\text{--}0.190$ масс. %/с. При полной замене порошка алюминия АСД-4 на МП диборида алюминия в составе 1 скорость разложения ВЭМ увеличивается до 0.291 масс. %/с (на 56 %, таблица 3.6).

3.5.2 ВЭМ на основе ПХА, НА и активного ГСВ

В работе определены параметры разложения состава 2 ВЭМ на основе ПХА, НА, тетраэльного каучука при нагреве в аргоне. Полученные результаты ТГ-ДСК анализа для составов ВЭМ, содержащих порошки АСД-4, В, AlB₂, AlB₁₂ и TiB₂, представлены на рисунке 3.11.



а)



б)

Рисунок 3.11 – Данные ТГ (а) и ДСК (б) анализа ВЭМ на основе ПХА, НА, АГСВ, содержащих МП металлов, при нагреве в аргоне

Полученные значения параметров разложения: характерные температуры и максимальная скорость v_{\max} ВЭМ на основе двойного окислителя и АГСВ представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Температура разложения, общее изменение массы и максимальная скорость уменьшения массы образца ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ

ВЭМ с Me	$T_{on}, ^\circ\text{C}$	$T_{int}, ^\circ\text{C}$	$T_{end}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$v_{max}, \text{масс. \%}/\text{с}$ (в диапазоне $T, ^\circ\text{C}$)
ВЭМ-6, Al	170	225	353	66	0.163 (228–245)
ВЭМ-7, B	162	238	380	81	0.130 (230–250)
ВЭМ-8, AlB ₂	167	223	358	75	0.139 (225–246)
ВЭМ-9, AlB ₁₂	167	228	356	79	0.173 (230–247)
ВЭМ-10, TiB ₂	167	226	358	76	0.148 (225–246)

Примечание: относительная погрешность: $\Delta T < 1\%$; $\Delta(\Delta m) < 1\%$

На рисунке 3.11б отметим пики экзо- и эндотермических реакций на линиях ДСК, которые связаны с разложением окислителей ПХА и НА, АГСВ, полиморфным превращением ПХА (при $\sim 240^\circ\text{C}$), плавлением НА (при $\sim 165^\circ\text{C}$) [2, 28–31]. Все экзо- и эндотермические реакции при разложении компонентов ВЭМ проходят при температурах от 80 до 400°C . Данные термического анализа ВЭМ показывают, что температуры начала и интенсивного разложения имеют одинаковые значения и находятся в диапазоне температур от 162 до 238°C . Максимальная скорость уменьшения массы образца при разложении ВЭМ находится в температурном диапазоне 225 – 250°C и составляет $v_{max} = 0.130$ – 0.173 масс. %/с в зависимости от вида металлического горючего ВЭМ. Для состава ВЭМ-7 максимальная скорость уменьшения массы минимальна ($v_{max} = 0.130$ масс. %/с), и при замене бора на борид алюминия AlB₁₂ (ВЭМ-9) v_{max} возрастает на 33% .

Выводы по третьей главе

1. Методами ТГ и ДСК термического анализа определены значения температур начала и интенсивного окисления, фазовых переходов, скорости изменения массы и тепловыделения для металлических горючих на основе механосмесей УДП алюминия, бора, железа, никеля, титана и синтезированных боридов алюминия и титана при постоянной скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в воздухе.

2. Установлено, что процесс окисления механических смесей УДП алюминия/бора проходит в две стадии и при увеличении массового содержания бора (до

82.8 масс. %) в смеси Al_x/B двухстадийный процесс окисления переходит в одностадийный. Температура начала интенсивного окисления смеси УДП Al_x/B на 20–40 °С выше, чем у УДП алюминия Al_x или бора, и на 250–300 °С ниже по сравнению с МП боридов алюминия. Суммарное удельное количество выделившейся теплоты смеси УДП Al_x/B на 4–13 % ниже, чем у аморфного бора.

3. Наибольшие значения скорости изменения массы при окислении металлов получены для порошков аморфного бора ($v_{\text{ок}} = 0.126$ масс. %/с, $T=655\text{--}735$ °С), додекаборида алюминия AlB₁₂ ($v_{\text{ок}} = 0.121$ масс. %/с, $T=774\text{--}860$ °С), и механосмесей Al_x/B=55.5/44.5 ($v_{\text{ок}} = 0.223$ масс. %/с, $T=745\text{--}770$ °С), Al_x/B=20/80 ($v_{\text{ок}} = 0.193$ масс. %/с, $T=721\text{--}751$ °С) и Al_x/B=17.2/82.8 ($v_{\text{ок}} = 0.206$ масс. %/с, $T=724\text{--}754$ °С), которые соответствуют фазовым составам боридов алюминия AlB₂, AlB₁₀ и AlB₁₂, соответственно.

4. Установлено, что при использовании биметаллического горючего на основе механосмеси УДП алюминия Al_x и железа с массовым соотношением Al/Fe=87/13 в составе ВЭМ на основе ПХА и бутадиенового каучука температура интенсивного разложения $T_{\text{инт}}$ составляет 307 °С, что на 48 °С ниже температуры ВЭМ с МП АСД-4 или УДП Al_x. Максимальная скорость уменьшения массы при разложении компонентов ВЭМ, содержащего УДП Al_x/2% Fe, составляет 0.808 масс. %/с (в 4.3 раза выше по сравнению с ВЭМ с АСД-4) в диапазоне температуры 300–314 °С. Увеличение скорости снижения массы ВЭМ и снижения температурного диапазона связано с каталитическим разложением ПХА при взаимодействии его с образующимся оксидом железа.

5. Применение МП боридов металла AlB₂, AlB₁₂ или TiB₂ в составе ВЭМ на основе ПХА, НА и тетраэольного каучука увеличивает максимальную скорость снижения массы при разложении топливной композиции (на 13–30 %) и уменьшает температуру интенсивного разложения (на 10–15 °С) относительно значений для состава ВЭМ, содержащего порошок аморфного бора. Максимальная скорость снижения массы ВЭМ, содержащего МП AlB₁₂, составляет 0.173 масс. %/с в диапазоне температуры 230–247 °С.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАЖИГАНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ВЭМ

Зажигание металлизированных ВЭМ представляет собой многостадийный процесс, включающий инертный прогрев слоя топлива, разложение и взаимодействие окислителя и связующего вещества, содержащего частицы металла, сопровождающиеся интенсивным выделением тепла и появлением пламени. В определении характеристик зажигания топливных композиций используются экспериментальные методы, которые позволяют получить необходимые данные в решении различных задач и математических моделей зажигания и горения топлив, а также установить основные закономерности процессов.

4.1 Составы ВЭМ

На основе проведенных термодинамических расчетов и сравнительного анализа характеристик горения ВЭМ (см. гл. 2) для экспериментального исследования зажигания топлив отобраны три базовые композиции ВЭМ на основе окислителя, ГСВ и различного металлического горючего:

1) состав 1 ВЭМ: бидисперсный ПХА (ситовые фракции мельче 50 мкм и 165–315 мкм в массовом соотношении 40/60) и бутадиеновый каучук марки СКДМ-80, пластифицированный трансформаторным маслом (ИГСВ);

2) состав 3 ВЭМ: ПХА (фракции 165–315 мкм), НА (фракции меньше 100 мкм), метилполивинилтетразол марки МПВТ-АСП (АГСВ).

Измерение характеристик зажигания ВЭМ проводилось на отвержденных цилиндрических образцах топлива. В таблице 4.1 представлено компонентное содержание и расчетное значение коэффициента избытка окислительных элементов α для двух базовых составов ВЭМ.

Таблица 4.1 – Компонентное содержание базовых составов ВЭМ

ВЭМ	Содержание компонентов, масс. %				α
	ПХА, (размер, мкм)	НА, (размер, мкм)	ГСВ	Металлическое горючее	
Состав 1	64.6, (165–315, <50)	–	19.7, СКДМ-80	15.7, Al	0.41
Состав 2	15.0, (165–315)	35.0, (<100)	20.0, МПВТ-АСП	30.0, Al	0.66

Лабораторные цилиндрические образцы ВЭМ диаметром 10 мм и высотой ~30 мм изготавливали методом перемешивания исходных компонентов с последующим прессованием и отверждением в сушильном шкафу при постоянной температуре 70 °С. Перед опытом отвержденные составы ВЭМ нарезались на таблетки высотой ~5 мм. В качестве биметаллического горючего использовались смеси порошков алюминия разной дисперсности марок АСД-4 и Alex с бором, железом, титаном, никелем, магнием, которые предварительно тщательно перемешивались в течение 10 мин, а также МП боридов алюминия и титана (см. п. 3.1), массовое содержание которых варьировалось в диапазоне от 15 до 30 масс. %.

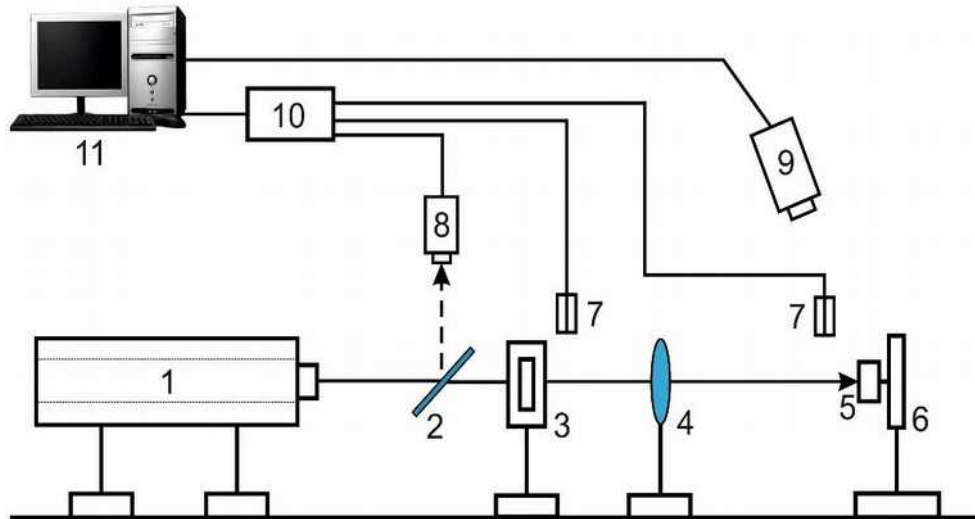
4.2 Методика исследования

Определение характеристик и изучение механизма зажигания ВЭМ осуществлялось на экспериментальном стенде на основе СО-лазера непрерывного действия РЛС-200 [123], состоящего из следующих основных элементов: лазерной головки, высокочастотного (ВЧ) генератора, источника постоянного тока напряжением 48 В. Лазерная головка включает вакуумную камеру, внутри которой установлены разрядные электроды и оптический резонатор, а также внешнюю формирующую оптическую систему. Для управления режимом работы СО₂-лазера и регулирования выходной мощности используется выносной пульт, соединенный с ВЧ-генератором. Экспериментальный стенд кроме источника излучения также включает системы водяного и воздушного охлаждения, систему измерения мощности излучения и параметров зажигания исследуемых образцов.

Общий вид и схема экспериментальной установки на основе СО₂-лазера представлены на рисунке 4.1.



а)



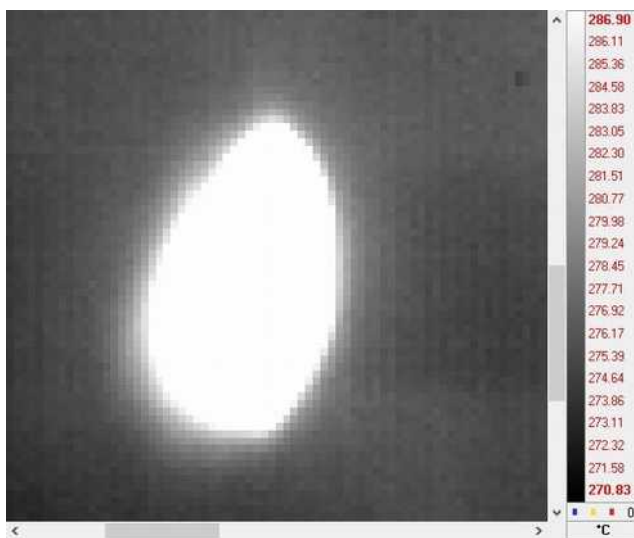
б)

Рисунок 4.1 – Общий вид (а) и схема (б) экспериментальной установки на основе непрерывного СО₂-лазера: 1 – СО₂-лазер; 2 – полупрозрачное зеркало; 3 – электромагнитный затвор; 4 – линза; 5 – образец ВЭМ; 6 – держатель образца; 7 – фотодиоды; 8 – измеритель мощности излучения; 9 – тепловизионная камера; 10 – АЦП; 11 – ПК

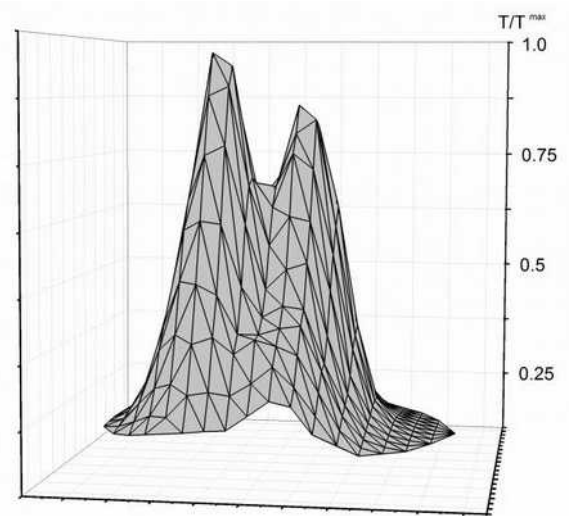
Основные технические характеристики генерируемого СО₂-лазером излучения: длина волны 10.6 мкм, максимальная выходная средняя мощность излучения

200 Вт, диапазон регулирования средней мощности излучения 10–200 Вт, стабильность выходной мощности $\pm 5\%$, расходимость излучения < 2.5 мрад. Размер лазерного луча выходящего из полупрозрачного зеркала CO₂-лазера и падающего на поверхность образца равен 6x9 мм, что примерно равно диаметру цилиндрического образца ВЭМ. Тепловой поток излучения на поверхности образца (Рисунок 4.2а) имеет неравномерное распределение с максимальным значением вблизи оси симметрии лазерного луча и минимальным – на внешней границе пятна.

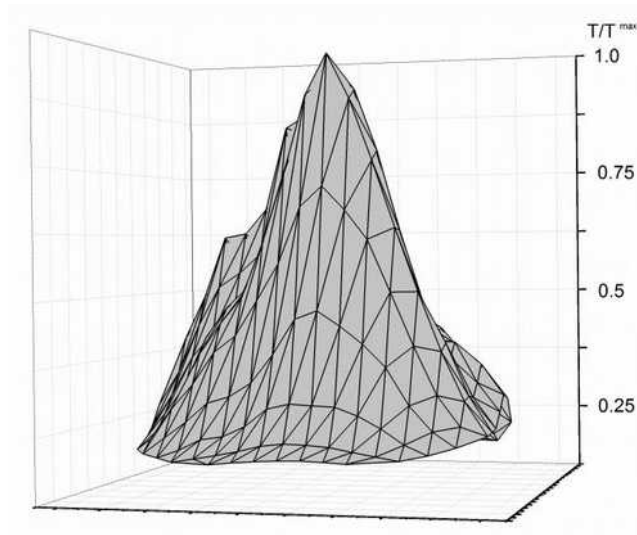
С применением тепловизионной камеры Jade J530 SB, работающей в узкополосном оптическом интервале длины волны 2.5–2.7 мкм, выполнено измерение полей температур на поверхности инертного материала (огнеупорного кирпича), которое соответствует распределению теплового потока по площади сечения лазерного луча (см. рисунок 4.2б, в). Обработка данных измерения температур осуществлялась в программных приложениях Altair и Origin. Распределение безразмерной температуры $= T/T^{\max}$ и, следовательно, теплового потока неравномерное и характеризуется наличием двух основных пиков с максимумом при $= 1.0$ и 0.83 . Неравномерность распределения теплового потока излучения приводит к появлению «горячих» очагов на облучаемой поверхности исследуемого образца ВЭМ, и начальная стадия зажигания образца топлива первоначально развивается в наиболее прогретых очагах.



а)



б)



в)

Рисунок 4.2 – Форма лазерного пятна (а) и распределение температуры на поверхности образца с торцевой (б) и боковой (в) сторон

Термоэлектрическим датчиком Ophir FL400A (8) [124] определены средние и максимальные значения теплового потока излучения, падающего на поверхность исследуемого образца. Максимальное значение теплового потока излучения, которое являлось действующим значением при измерении времени задержки зажигания образца, определялось через диафрагму диаметром 2 мм. Отношение максимального значения теплового потока к осредненному по площади лазерного луча значению теплового потока составляло ~ 1.7 .

Перед опытом торцевая поверхность исследуемого ВЭМ диаметром 10 мм визуально контролировалась на отсутствие пор, углублений и трещин. Образец (5) ВЭМ крепился к держателю (6) (см. рисунок 4.1). При открытии электромагнитного затвора (3), время экспозиции которого составляло ~ 3 мс, излучение направлялось на торцевую поверхность исследуемого образца (5) перпендикулярно к его поверхности. Сигналы от фотодиодов (7) передавались через аналого-цифровой преобразователь (АЦП) сигналов L-card E-14-440 (10) и записывались на персональном компьютере (11), а затем обрабатывались с помощью программного приложения LGraph2. Время задержки зажигания t_{ign} ВЭМ определялось по разности моментов времени изменения сигналов от фотодиодов (7), один из которых регистрировал появление пламени (свечения) на торцевой поверхности образца топлива, второй – открытие электромагнитного затвора (3). Относительная

погрешность измерения времени задержки зажигания t_{ign} составляла 5–12 % при величине доверительной вероятности 0.95. Запись регистрируемых данных с тепловизионной камеры и фотодиодов синхронизировалась по электрическому сигналу открытия электромагнитного затвора и начальному моменту времени иницирования ВЭМ CO_2 -лазером.

Измерение тепловых потоков и температурных полей в газовой фазе, на поверхности реакционного слоя образца ВЭМ в период его инертного прогрева, термического разложения и зажигания (с последующим переходом к процессу горения) осуществлялось тепловизионной камерой со скоростью 50 кадров/с, что позволяло с высокой точностью определять значения максимальных и осредненных температур в момент появления пламени на поверхности топлива. В данном измерении использовался узкополосный фильтр с полосой пропускания длины волны 2.5–2.7 мкм. Выбранный оптический фильтр тепловизионной камеры являлся прозрачным к лазерному лучу и позволял регистрировать значения температур в широком диапазоне от 370 до 1800 °С с относительной погрешностью измерения не более 5 %, исключая внешнее тепловое воздействие от лазерного луча. Точность измерения значений температур на поверхности образца зависела от максимального значения частоты кадров камеры и коэффициента излучения поверхности образца ВЭМ при его нагреве. Степень черноты поверхности образца (коэффициент излучения) для всех ВЭМ принимался постоянным и составлял $\varepsilon = 0.9$.

4.3 Энергия активации

Расчет формальных кинетических параметров зажигания смесевых топливных композиций (энергии активации, произведения теплового эффекта реакции на частотный фактор) осуществлялся на основе полученных экспериментальных значений времени задержки зажигания t_{ign} ВЭМ в зависимости от плотности теплового потока излучения (измеренных датчиком Ophir FL400A максимальных значений). Методика определения кинетических параметров зажигания топлива

основана на применении твердофазной модели зажигания ВЭМ и тепловой теории, предполагающей развитие экзотермических реакций в реакционном слое конденсированной фазы твердого топлива. При лучистом нагреве поверхности топлива окружающая среда является относительно холодной и реакции в газовой фазе заторможены. Соответственно, можно предположить, что основные стадии экзотермических реакций протекают в реакционном слое прогретого образца.

При иницировании ВЭМ постоянным во времени лучистым потоком тепла поверхностный слой топлива прогревается до температуры T_{ign0} как инертный материал (Рисунок 4.3). При последующем увеличении температуры до T_{ign} на поверхности топлива формируется реакционный слой, в котором осуществляется выделение тепла за счет экзотермических химических реакций разложения компонентов топлива, приводящее к резкому увеличению температуры на поверхности образца и появлению пламени [125]. Момент зажигания ВЭМ определяется условием, когда скорость подвода тепла в результате химических реакций в твердой фазе Q_1 превышает значение скорости отвода тепла в глубину образца Q_2 :

$$Q_1 \geq Q_2. \quad (4.1)$$

К моменту времени появления пламени t_{ign} в прогретом слое образца (вблизи поверхности) топлива устанавливается распределение температуры от T_{ign0} до температуры окружающей среды T_0 (см. рисунок 4.3). Преимущественное выделение тепла за счет химических реакций в конденсированной фазе происходит при значениях температур, близких к значению T_{ign} , т. е. в узком реакционном слое толщиной x_1 . При реагировании ВЭМ осуществляется превращение вещества с выделением тепла, которое описывается уравнением Аррениуса:

$$Q_1 = Q \cdot \rho \cdot x_1 \cdot z \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_{ign}}\right), \quad (4.2)$$

где Q – удельный тепловой эффект реакции, Дж/кг; ρ – плотность топлива, кг/м³; $x_1 = 2 \lambda R T_{ign}^2 / E q$ – толщина зоны химических реакций, м; z – предэкспонент, 1/с; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная,

Дж/(моль·К); λ – коэффициент теплопроводности топлива, Вт/(м·К); q – плотность лучистого теплового потока, Вт/м².

Кондуктивный отвод тепла из зоны химических реакций осуществляется вглубь образца ВЭМ (без учета конвективных тепловых потерь в окружающую среду), интенсивность которого приближенно определяется значением плотности теплового потока лазерного излучения:

$$Q_2 = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = q. \quad (4.3)$$

В данном случае условие зажигания образца ВЭМ имеет следующий вид:

$$Q \cdot \frac{2 \lambda \rho R T_{ign}^2}{E q} \cdot z \cdot \exp\left(-\frac{E}{R T_{ign}}\right) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = q. \quad (4.4)$$

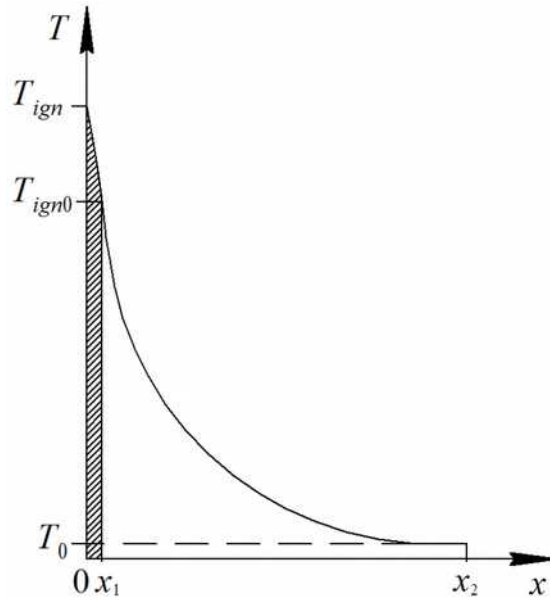


Рисунок 4.3 – Распределение температуры в прогретом слое ВЭМ

Для прогретого слоя ВЭМ уравнение теплопроводности в одномерной постановке [126] имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{c} z \exp\left(-\frac{E}{R T_{ign}}\right), \quad (4.5)$$

где a – коэффициент температуропроводности ВЭМ, м²/с; x – координата, м; c – удельная теплоемкость ВЭМ, Дж/(кг·К).

Начальное и граничные условия для уравнения (4.5) следующие:

$$\begin{aligned}
 T(x, 0) &= T_0 = \text{const}, \quad 0 \leq x < \infty, \\
 -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} &= q = \text{const} > 0, \quad x = 0, \quad t > 0, \\
 \frac{\partial T}{\partial x} &\rightarrow 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad t > 0.
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

Аналитическое решение краевой задачи (4.5, 4.6) относительно времени задержки зажигания t_{ign} топлива, полученное В. Н. Вилуновым [126], имеет вид:

$$t_{ign} = 0.35 \left(1 - \frac{T_0}{T_{ign}} \right)^2 \frac{Ec}{RQz} \exp \left(\frac{E}{RT_{ign}} \right),
 \tag{4.7}$$

или

$$\ln \left(\frac{t_{ign}}{\left(1 - T_0 / T_{ign} \right)^2} \right) = \ln \left(\frac{0.35 \cdot Ec}{RQz} \right) + \frac{E}{RT_{ign}}.
 \tag{4.8}$$

Температура зажигания на поверхности реакционного слоя ВЭМ определяется по измеренным значениям времени задержки зажигания при соответствующих плотностях теплового потока и может быть определена по следующей формуле [126]:

$$T_{ign} = T_0 + 1.13q \sqrt{\frac{t_{ign}}{\lambda c \cdot \rho}}.
 \tag{4.9}$$

Значения энергии активации зажигания E и произведения теплового эффекта на предэкспонент ($Q \cdot z$) определяются тангенсом угла наклона $\text{tg} \alpha$ зависимости $\ln \left(t_{ign} / \left(1 - T_0 / T_{ign} \right)^2 \right)$ от $1 / T_{ign}$ и ее пересечения с осью ординат при значении температуры T_{ign0} .

4.4 Результаты исследования

4.4.1 Влияние биметаллов и бора на зажигание ВЭМ

4.4.1.1 Зажигание ВЭМ на основе ПХА и инертного ГСВ

Проведена серия опытов по определению характеристик зажигания базового состава 1 ВЭМ на основе ПХА и ИГСВ при комнатной температуре в воздухе

при лучистом подводе тепла CO₂-лазером. В базовом составе ВЭМ (состав 1 и 2 ВЭМ, таблица 4.2) порошки алюминия частично (2–13 масс. %) или полностью (15.7 масс. %) замещались на металлическое горючее. В опытах использовались композиции ВЭМ, содержащие механические смеси на основе Al/Me, Me/B, Al/B с разной массовой концентрацией бора, а также синтезированные бориды алюминия AlB₂, AlB₁₂ и титана TiB₂. Компонентные составы исследуемых ВЭМ представлены в таблице 4.2. Экспериментальные значения t_{ign} ВЭМ, содержащих 15.7 масс. % биметаллического горючего, при разных плотностях теплового потока излучения представлены в виде точек на рисунках 4.4–4.8.

Полученные экспериментальные значения времени задержки зажигания топлив аппроксимировались степенной зависимостью, которая использовалась в сравнительном анализе характеристик и расчете кинетических констант зажигания ВЭМ, следующего вида:

$$t_{ign} = A q^{-B}, \quad (4.10)$$

где t_{ign} – время задержки зажигания ВЭМ, мс; q – плотность теплового потока излучения, Вт/м²; A, B – константы аппроксимации.

Таблица 4.2 – Составы ВЭМ на основе ПХА, ИГСВ, Me и коэффициент избытка окислительных элементов α

№ п/п	Компонентное содержание ВЭМ, масс. %				α
	ПХА	ИГСВ	Металл, марка		
1	64.6	19.7, СКДМ-80	15.7, АСД-4		0.41
2	64.6	19.7, СКДМ-80	15.7, Alex		0.42
3	64.6	19.7, СКДМ-80	15.7, B		0.33
4	64.6	19.7, СКДМ-80	13.7, АСД-4	2.0, B	0.38
5	64.6	19.7, СКДМ-80	13.7, Alex	2.0, B	0.41
6	64.6	19.7, СКДМ-80	10.7, Alex	5.0, B	0.39
7	64.6	19.7, СКДМ-80	13.7, Alex	2.0, Fe	0.42
8	64.6	19.7, СКДМ-80	13.7, Alex	2.0, Ti	0.42
9	64.6	19.7, СКДМ-80	13.7, Alex	2.0, Ni	0.43
10	64.6	19.7, СКДМ-80	15.7, Al/Mg		0.37

Продолжение таблицы 4.2

11	64.6	19.7, СКДМ-80	15.7, AlB ₂		0.37
12	64.6	19.7, СКДМ-80	15.7, AlB ₁₂		0.35
13	64.6	19.7, СКДМ-80	15.7, TiB ₂		0.39
14	64.6	19.7, СКДМ-80	8.7, Alex	7, B	0.38
15	64.6	19.7, СКДМ-80	2.7, Alex	13, B	0.35
16	64.6	19.7, СКДМ-80	10.8, Ti	4.9, B	0.39
17	64.6	19.7, СКДМ-80	11.8, Al/Mg	3.9, B	0.39
18	64.6	19.7, СКДМ-80	13.3, Ni	2.4, B	0.43
19	64.6	19.7, СКДМ-80	13.2, Fe	2.5, B	0.42

Анализ полученных результатов показал, что полная замена МП алюминия марки АСД-4 на УДП алюминия Alex в составе ВЭМ приводит к снижению времени задержки зажигания t_{ign} в 1.2–1.7 раза во всем рассматриваемом диапазоне плотности теплового потока $q = 60–220 \text{ Вт/см}^2$ (Рисунок 4.4), что подтверждает полученные ранее результаты о влиянии размера и удельной площади поверхности частиц алюминия на период времени формирования реакционного слоя и зоны пламени ВЭМ при лучистом подводе теплоты [44, 76, 84, 127]. При полной замене МП алюминия АСД-4 на УДП аморфного бора в составе ВЭМ (см. рисунок 4.4) времена задержки зажигания снижаются в 1.3–1.4 раза. Частичная замена 2 масс. % алюминия МП АСД-4 и УДП Alex на аморфный бор в составах 4 и 5 ВЭМ снижает t_{ign} в 1.2 и 1.3–1.6 раза, соответственно (см. рисунок 4.4).

Для оценки эффективности использования биметаллического горючего в составе ВЭМ в работе использовался коэффициент K_{ign} (Таблица 4.3), равный отношению времени задержки зажигания состава ВЭМ, содержащего МП алюминия, к времени задержки зажигания ВЭМ, содержащего порошок биметалла или бора. Расчет значений K_{ign} проводился с применением определенных аппроксимационных зависимостей (4.10).

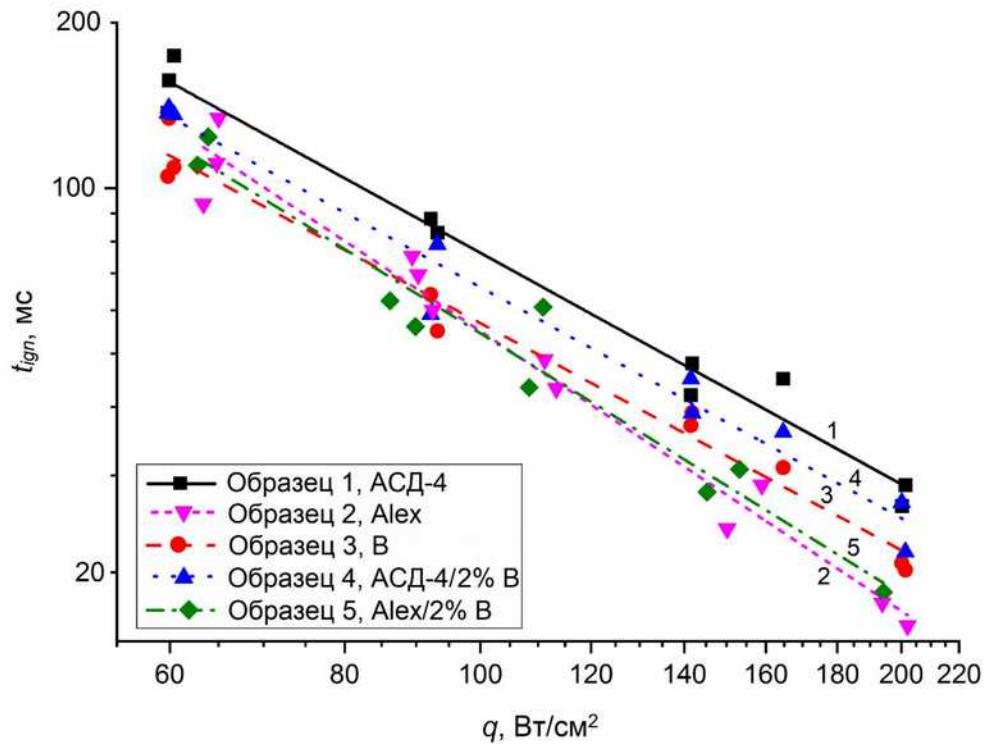


Рисунок 4.4 – Время задержки зажигания от плотности теплового потока излучения ВЭМ, содержащих МП АСД-4, УДП Alex алюминия и бора

Таблица 4.3 – Значения коэффициента K_{ign} ВЭМ в зависимости от плотности теплового потока

K_{ign}	Значения K_{ign} ВЭМ при q , Вт/см ²				
	90	110	150	180	210
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{Alex}$	1.4	1.4	1.6	1.7	1.7
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^B$	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{ACД-4/5\% B}$	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{Alex/2\% B}$	1.4	1.4	1.5	1.6	1.6
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{Alex/5\% B}$	1.7	1.7	1.9	2.0	2.1
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{Alex/2\% Fe}$	1.6	1.7	1.8	1.9	1.9
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{Alex/2\% Ti}$	1.3	1.3	1.4	1.5	1.5
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{Alex/2\% Ni}$	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{Al/Mg}$	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{AlB_2}$	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{AlB_{12}}$	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
$t_{ign}^{ACД-4} / t_{ign}^{TiB_2}$	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7

Продолжение таблицы 4.3

$t_{\text{ign}}^{\text{АСД-4}} / t_{\text{ign}}^{8.7\% \text{Alex}/7\% \text{B}}$	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
$t_{\text{ign}}^{\text{АСД-4}} / t_{\text{ign}}^{2.7\% \text{Alex}/13\% \text{B}}$	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3
$t_{\text{ign}}^{\text{АСД-4}} / t_{\text{ign}}^{10.8\% \text{Ti}/4.9\% \text{B}}$	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
$t_{\text{ign}}^{\text{АСД-4}} / t_{\text{ign}}^{11.8\% \text{Al-Mg}/3.9\% \text{B}}$	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3
$t_{\text{ign}}^{\text{АСД-4}} / t_{\text{ign}}^{13.3\% \text{Ni}/2.4\% \text{B}}$	1.0	1.1	1.1	1.2	1.3
$t_{\text{ign}}^{\text{АСД-4}} / t_{\text{ign}}^{13.2\% \text{Fe}/2.5\% \text{B}}$	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4

На рисунке 4.5 представлены данные о влиянии массового содержания бора в составе металлического горючего – УДП алюминия Alex на времена задержки зажигания ВЭМ. Отметим, что при 5 масс. % содержания бора в смеси с Alex времена задержки зажигания ВЭМ снижаются на 16–20 % по сравнению с составом 2 ВЭМ, содержащим чистый алюминий Alex, а коэффициент K_{ign} имеет наибольшие значения (см. таблицу 4.3). При 2 масс. % содержания бора в Alex в составе 5 ВЭМ времена задержки меняются незначительно и находятся в пределах погрешности измерения. Частичное замещение УДП алюминия Alex на 7 и 13 масс. % бора приводит к снижению t_{ign} в 1.36–1.37 и 1.20–1.27 раза в диапазоне $q = 60\text{--}220 \text{ Вт/см}^2$ по сравнению с базовым составом 1 ВЭМ, содержащем АСД-4 (см. таблицу 4.3). Повышенное содержание бора в смеси УДП Alex/B (более 5 масс. %) в составе ВЭМ увеличивает время задержки зажигания топлива по сравнению с ВЭМ с УДП Alex за счет снижения реакционной способности комбинированного горючего (Al/B) и снижения выделения теплоты в реакционном слое топлива.

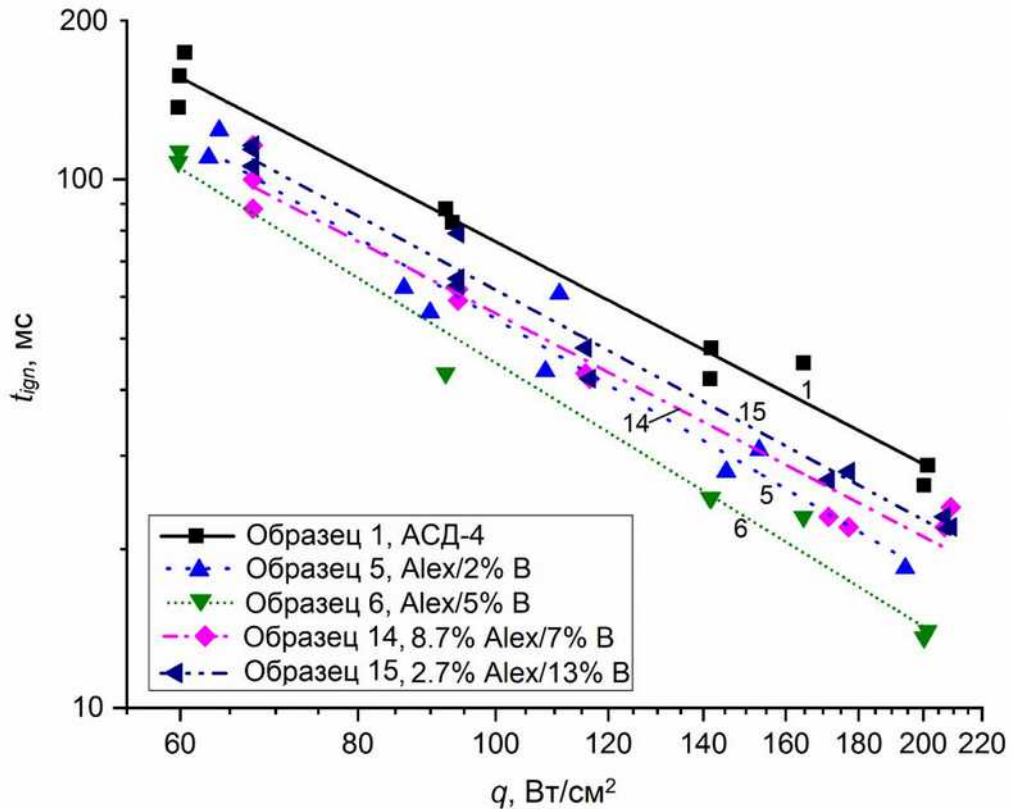


Рисунок 4.5 – Время задержки зажигания от плотности теплового потока излучения ВЭМ, содержащих смесь УДП Alex и бора

Частичная замена 2 масс. % Alex на УДП железа, титана или никеля в составе ВЭМ (Рисунок 4.6) приводит к снижению времени задержки зажигания топлив в 1.4–1.9, 1.2–1.5 и 1.1–1.7 раза, соответственно, относительно базового состава 1 ВЭМ, содержащего МП Al. Кроме того, при использовании смеси УДП Alex/2 масс. % Fe в составе 7 ВЭМ времена задержки зажигания топлива снижаются на 10–16 % по сравнению с составом 2 ВЭМ, содержащим УДП Alex, во всем диапазоне $q = 60\text{--}220$ Вт/см². Стоит отметить, что при добавке 2 масс. % УДП Fe в МП алюминия АСД-4 в составе ВЭМ времена задержки зажигания снижаются в 1.1–1.5 раза относительно базового состава 1 ВЭМ с АСД-4. Как отмечалось выше, наличие оксидного слоя и развитой удельной площади поверхности частиц УДП железа, как и частиц УДП алюминия, приводит к увеличению скорости разложения окислителя ПХА в период прогрева и формирования реакционного слоя (см. таблицу 3.6), что способствует увеличению скорости газофазных химических реакций с продуктами разложения ИГСВ, а также росту линейной скорости горения ВЭМ [17, 43, 128, 129]. При использовании УДП Alex/2

масс. % Ni или Alex/2 масс. % Ti в составах 8 и 9 ВЭМ значения t_{ign} незначительно увеличиваются на 0.4–8.5 % по сравнению с составом 2 ВЭМ с Alex.

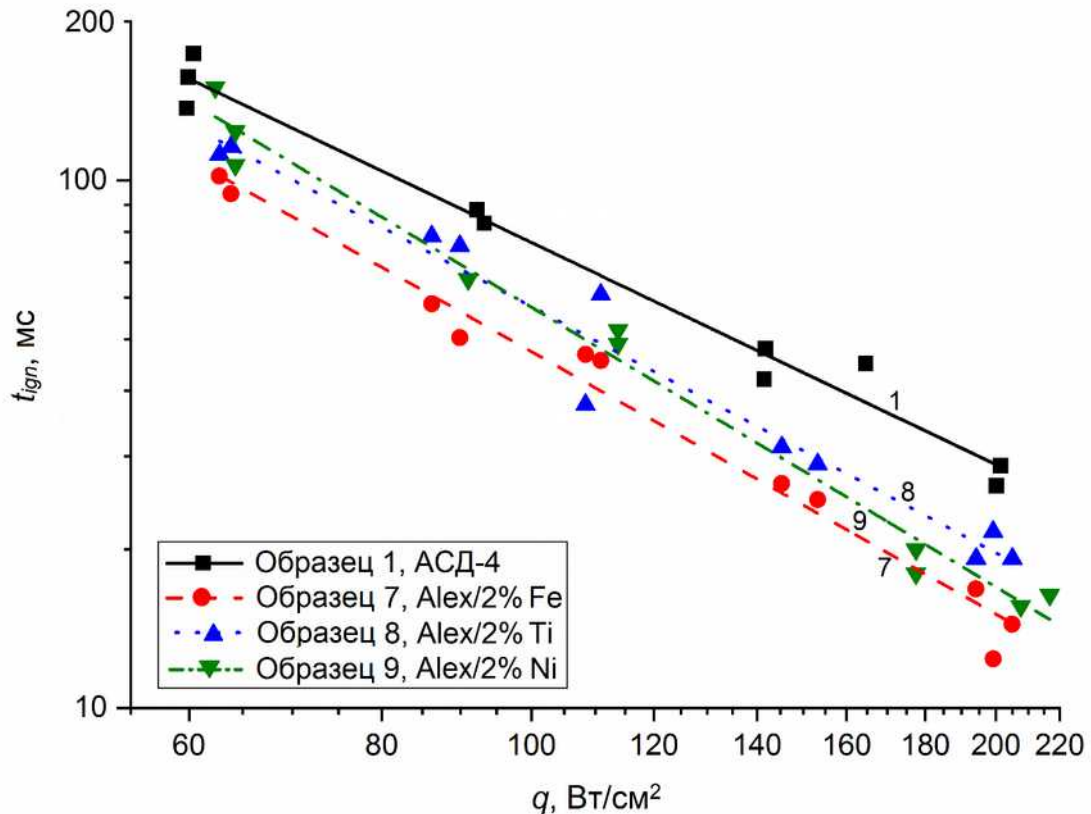


Рисунок 4.6 – Время задержки зажигания от плотности теплового потока излучения ВЭМ, содержащих смеси УДП Alex с железом, никелем и титаном

Таким образом, из полученных результатов исследования следует, что применение смеси УДП Alex/2 масс. % Fe в составе ВЭМ на основе ПХА и ИГСВ способствует интенсификации процесса разложения компонентов топлива и увеличению скорости химических реакций при иницировании CO_2 -лазером, снижению времени задержки зажигания топлива и количества подводимой тепловой энергии от лазерного источника к ВЭМ за счет высокой удельной площади поверхности частиц и возможного окисления частиц железа в поверхностном реакционном слое образца топлива, оксиды которых являются широко известными катализаторами процесса горения смесевых топлив на основе ПХА.

При использовании МП боридов алюминия AlB_2 , AlB_{12} и Al/Mg сплава в составе ВЭМ на основе ПХА и ИГСВ (Рисунок 4.7) времена задержки зажигания топлив снижаются незначительно (на 14–15, 5.0–8.5 и 6–13 %, соответственно), относительно базового состава 1 ВЭМ и оказывают меньший эффект на снижение

t_{ign} по сравнению с составом 3 ВЭМ (см. рисунок 4.7). Отметим, что использование смеси УДП Alех/В = 0.55/0.45 в составе 14 ВЭМ (что соответствует фазовому составу AlB₂) позволяет получить времена задержки близкие к t_{ign} состава 3 ВЭМ, содержащего аморфный бор. Аналогично для состава 15 ВЭМ, содержащего смесь УДП Alех/В в соотношении 17.2/82.8 (соответствует фазовому составу AlB₁₂), у которого значения t_{ign} меньше, чем у состава 12 ВЭМ. Таким образом, малый размер частиц и их высокая реакционная способность приводит к интенсификации процесса зажигания топлива при его нагреве и формировании реакционного слоя. Использование МП диборида титана TiB₂ в составе 13 ВЭМ существенно увеличивает времена задержки зажигания (на 20–58 %) в сравнении с составом 1 ВЭМ с АСД-4 при одинаковых условиях зажигания.

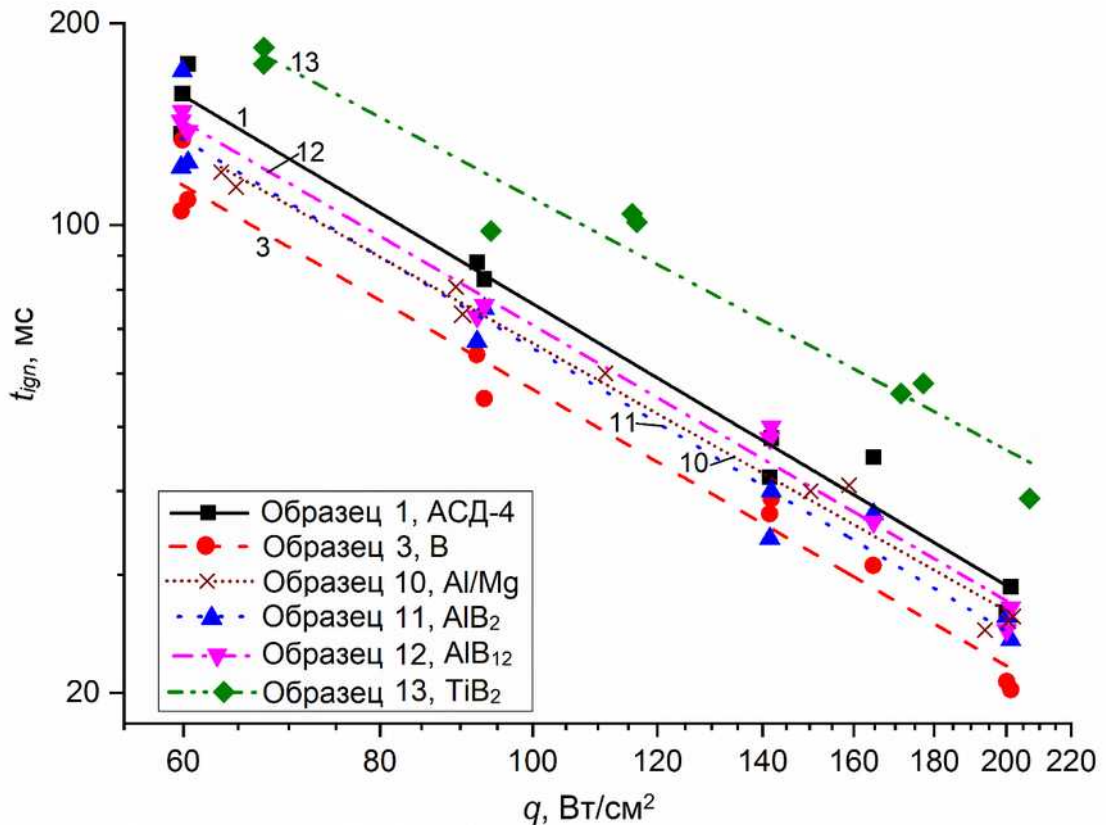


Рисунок 4.7 – Время задержки зажигания от плотности теплового потока излучения составов ВЭМ, содержащих МП алюминия, бора, Al-Mg сплава, боридов алюминия и титана

В случае применения смеси УДП никеля, железа и Al/Mg-сплава с бором (составы 18, 19 и 17 ВЭМ, Рисунок 4.8) времена задержки зажигания топлива снижаются на 6–23, 16–32 и 24–26 %, соответственно, по сравнению с базовым

составом 1, содержащим МП АСД-4. При значениях плотности теплового потока $q < 100 \text{ Вт/см}^2$ для состава 18 ВЭМ, содержащего смесь Ni/B, коэффициент K_{ign} близок к единице (см. таблицу 4.3). Для состава 16 ВЭМ, содержащего смесь 10.8 масс. % Ti и 4.9 масс. % B, времена зажигания снижаются в 1.85–1.87 раза по сравнению с базовым составом 1 ВЭМ. Значительное снижение времени зажигания t_{ign} для состава 16 ВЭМ связано с высокой реакционной способностью УДП титана, окисление которого возможно уже при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рисунок 3.6).

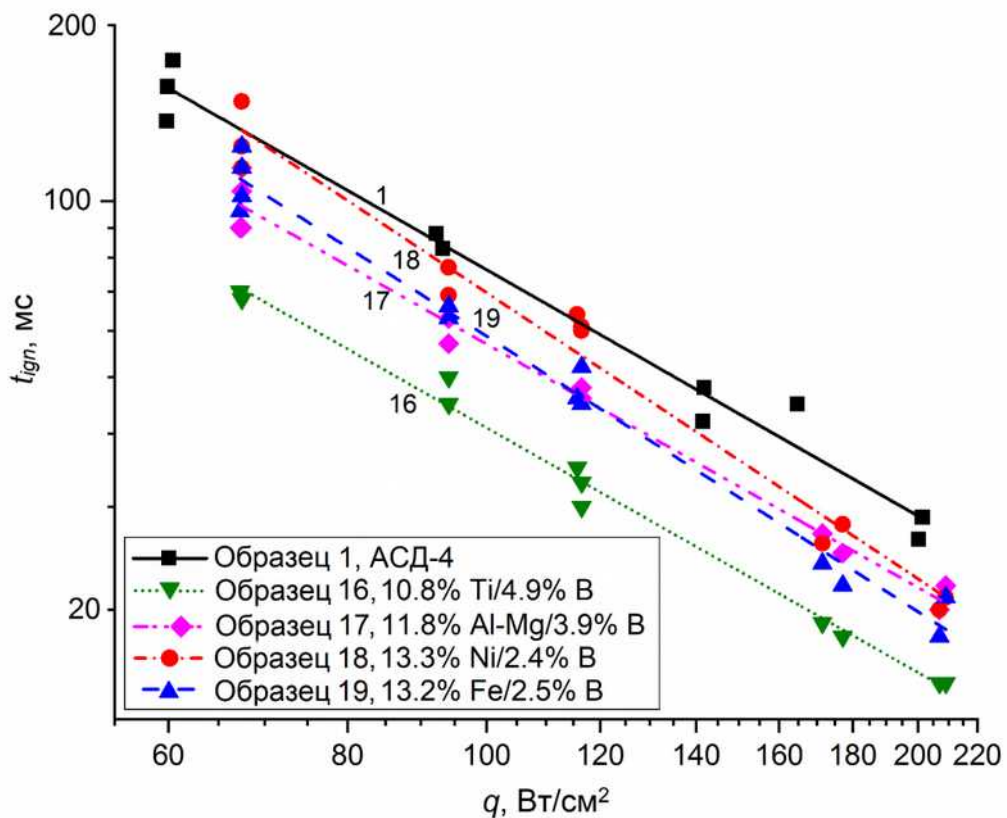


Рисунок 4.8 – Время задержки зажигания от плотности теплового потока излучения составов ВЭМ, содержащих смесь УДП железа, никеля, титана и Al/Mg сплава с бором

На основе экспериментальных значений t_{ign} определены значения констант степенной аппроксимационной зависимости, коэффициента детерминации R^2 (Таблица 4.4), которые использовались в расчете кинетических констант зажигания ВЭМ.

Таблица 4.4 – Расчетные значения констант аппроксимации уравнения $t_{\text{ign}}(q)$ и коэффициента детерминации R^2

Состав ВЭМ с Me		$A, \cdot 10^5$	B	R^2
1	АСД-4	0.478±0.236	1.40±0.12	0.97
2	Alex	1.320±1.080	1.69±0.19	0.92
3	B	0.316±0.170	1.37±0.13	0.96
4	АСД-4/2% B	0.410±0.146	1.40±0.08	0.98
5	Alex/2% B	0.773±0.573	1.58±0.17	0.94
6	Alex/5% B	0.928±0.423	1.66±0.11	0.99
7	Alex/2% Fe	0.953±0.326	1.65±0.08	0.98
8	Alex/2% Ti	0.731±0.368	1.55±0.12	0.96
9	Alex/2% Ni	1.920±1.390	1.76±0.17	0.96
10	Al/Mg	0.303±0.061	1.33±0.05	0.99
11	AlB ₂	0.423±0.334	1.41±0.18	0.92
12	AlB ₁₂	0.387±0.082	1.37±0.05	0.99
13	TiB ₂	0.264±0.150	1.21±0.13	0.91
14	8.7% Alex/7%B	0.358±0.213	1.40±0.14	0.95
15	2.7% Alex/13%B	0.482±0.189	1.45±0.09	0.98
16	10.8%Ti/4.9%B	0.246±0.065	1.39±0.06	0.99
17	11.8%Al/Mg/3.9%B	0.332±0.166	1.38±0.11	0.96
18	13.3%Ni/2.4%B	1.239±0.729	1.62±0.13	0.95
19	13.2%Fe/2.5%B	0.793±0.391	1.57±0.11	0.97

Также по полученным данным t_{ign} при соответствующих значениях $q = 60\text{--}220 \text{ Вт/см}^2$ рассчитаны значения плотности энергии ($E_{\text{ign}} = t_{\text{ign}} \cdot q$) внешнего источника (Таблица 4.5), характеризующие энергетические затраты на инициирование процесса зажигания ВЭМ, что имеет большое значение в компоновке ракетного двигателя на твердом топливе. Наименьшие значения E_{ign} (6.29–2.68, 6.61–2.83 и 4.99–3.01 Дж/см²) получены для составов 6, 7 и 16 ВЭМ, содержащих смесь УДП Alex/5% B, Alex/2% Fe и Ti/4.9% B. При увеличении плотности теплового потока значения энергии зажигания E_{ign} топлив снижаются. Для составов 2–10 и 14–19 ВЭМ энергия зажигания E_{ign} не превышает 5.0 Дж/см²

при плотности теплового потока излучения $q > 200 \text{ Вт/см}^2$. Для составов 1, 11–13 ВЭМ, содержащих АСД-4, бориды алюминия и титана, значения плотности энергии зажигания принимают наибольшие значения во всем диапазоне изменения q (см. таблицу 4.5).

Таблица 4.5 – Плотность энергии зажигания ВЭМ, содержащих Me

Состав ВЭМ с Me		$E_{\text{ign}}, \text{ Дж/см}^2, \text{ при } q, \text{ Вт/см}^2$					
		90	110	150	180	210	220
1	АСД-4	8.0	7.4	6.5	6.0	5.7	5.6
2	Alex	5.9	5.2	4.2	3.7	3.3	3.2
3	B	5.9	5.5	4.9	4.6	4.3	4.2
4	АСД-4/2% B	6.9	6.4	5.6	5.2	4.9	4.8
5	Alex/2% B	5.8	5.2	4.3	3.9	3.6	3.5
6	Alex/5% B	4.8	4.2	3.5	3.1	2.8	2.7
7	Alex/2% Fe	5.1	4.5	3.6	3.2	2.9	2.8
8	Alex/2% Ti	6.1	5.5	4.6	4.2	3.8	3.7
9	Alex/2% Ni	6.2	5.4	4.2	3.7	3.3	3.2
10	Al/Mg	6.8	6.3	5.6	5.2	4.9	4.8
11	AlB ₂	7.4	6.9	6.1	5.7	5.4	5.3
12	AlB ₁₂	10.3	9.9	9.2	8.9	8.6	8.5
13	TiB ₂	7.1	6.6	6.0	5.6	5.3	5.3
14	Alex/7%B	5.8	5.4	4.7	4.4	4.1	4.1
15	Alex/13%B	6.5	5.9	5.2	4.8	4.4	4.4
16	Ti/4.9%B	4.3	3.9	3.5	3.3	3.1	3.0
17	Al/Mg/3.9%B	5.9	5.5	4.9	4.6	4.3	4.2
18	Ni/2.4%B	7.5	6.6	5.4	4.8	4.4	4.3
19	Fe/2.5%B	6.2	5.6	4.7	4.2	3.9	3.8

Таким образом, применение биметаллического горючего, содержащего аморфный бор (составы 2–12, 14–19, таблица 4.2), в составе ВЭМ на основе ПХА и ИГСВ позволяет снизить время задержки зажигания до 51 % относительно базового состава 1 ВЭМ, содержащего МП алюминия. Применение в качестве биме-

таллического горючего смесей Alex/5% В, Alex/2% Fe и Ti/4.9% В существенно уменьшает значения времени задержки зажигания ВЭМ при лазерном инициировании. Использование механосмеси алюминия с бором в составе ВЭМ способствует увеличению скорости прогрева и дополнительному выделению тепла при окислении частиц алюминия и бора в реакционном слое топлива в период разложения и зажигания ВЭМ. Значительное снижение времени зажигания t_{ign} для состава ВЭМ с Ti/В связано с высокой реакционной способностью УДП титана.

4.4.1.2 Энергия активации

С использованием полученных экспериментальных зависимостей времени задержки зажигания ВЭМ от плотности теплового потока рассчитаны кинетические параметры зажигания топлив – энергия активации, произведение теплового эффекта реакции и предэкспоненты, а также значения температур зажигания по методике, представленной в п. 4.3. В расчете констант формальной кинетики использовались следующие теплофизические параметры топлива [85]: плотность $\rho = 1.87 \text{ г/см}^3$, удельная теплоемкость $c = 1.24 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$, теплопроводность $\lambda = 0.66 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. В таблице 4.6 представлены расчетные значения кинетических параметров и температур зажигания исследуемых составов ВЭМ.

Таблица 4.6 – Расчетные значения кинетических констант и температуры зажигания составов ВЭМ

№	Состав ВЭМ с Me	E , кДж/моль	$Q \cdot z$, Вт/г	T_{ign} , К при $q = 60\text{--}200 \text{ Вт/см}^2$
1	АСД-4	54.1	$8.69 \cdot 10^8$	527–631
2	Alex	119	$1.82 \cdot 10^{16}$	503–546
3	В	53.1	$1.90 \cdot 10^9$	491–582
4	АСД-4/2% В	55.3	$2.05 \cdot 10^9$	507–601
5	Alex/2% В	84.0	$4.42 \cdot 10^{12}$	496–555
6	Alex/5% В	108	$4.24 \cdot 10^{15}$	482–525
7	Alex/2% Fe	106	$1.86 \cdot 10^{15}$	486–531
8	Alex/2% Ti	79.0	$9.41 \cdot 10^{11}$	501–565
9	Alex/2% Ni	155	$6.65 \cdot 10^{19}$	513–547
10	Al/Mg	49.7	$5.11 \cdot 10^8$	506–609

Продолжение таблицы 4.6

11	AlB ₂	56.3	$2.70 \cdot 10^9$	506–598
12	AlB ₁₂	52.4	$8.46 \cdot 10^8$	512–613
13	TiB ₂	39.1	$1.47 \cdot 10^7$	545–698
14	8.7% Alex/7%B	56.8	$5.17 \cdot 10^9$	490–575
15	2.7% Alex/13%B	61.4	$1.12 \cdot 10^{10}$	502–585
16	10.8%Ti/4.9%B	57.0	$1.51 \cdot 10^{10}$	461–536
17	11.8%Al/Mg/3.9%B	54.5	$2.74 \cdot 10^9$	491–580
18	13.3%Ni/2.4%B	94.7	$1.63 \cdot 10^{13}$	526–585
19	13.2%Fe/2.5%B	81.2	$1.58 \cdot 10^{12}$	503–566

Для ВЭМ на основе ПХА и ИГСВ наибольшие значения энергии активации получены для составов 2 и 9, содержащих УДП Alex (119 кДж/моль) и Alex/2% Ni (155 кДж/моль). Наименьшее значение энергии активации получено для состава 13 ВЭМ, содержащего МП диборида титана (39.1 кДж/моль), а также для составов 1, 3, 4, 10–12 и 14–17 ВЭМ, значения E которых лежат в диапазоне 50–61 кДж/моль. Для составов 2–12, 14–17 и 19 ВЭМ отметим незначительное снижение расчетной температуры зажигания на 14–66 К при значении $q = 60$ Вт/см² и более существенное снижение температуры на 18–106 К при $q = 200$ Вт/см².

Относительно низкие значения энергии активации для указанных составов ВЭМ получены за счет использования принятой методики расчета и способа обработки результатов. Отметим, что найденные данным методом значения констант формальной кинетики и температуры зажигания могут не соответствовать истинным значениям реакционной кинетики и являются коэффициентами согласования в производимых расчетах характеристик зажигания заданной твердофазной модели.

4.4.1.3 Температура зажигания

С применением тепловизионной камеры Jade J530 SB измерены поля и максимальные значения температур на поверхности ВЭМ при нагреве CO₂-лазером. Измеренное термоэлектрическим датчиком Ophir FL400A максимальное значение плотности теплового потока q составляло 68 Вт/см² (в области «горячих» точек).

Полученные экспериментальные данные по температурам обрабатывались в программном комплексе Altair для построения зависимости максимальной температуры поверхности ВЭМ от времени нагрева (термограммы). В таблице 4.7 представлены значения температур на поверхности образца ВЭМ, соответствующие моменту времени появления видимого пламени.

Таблица 4.7 – Измеренные значения температур зажигания ВЭМ

Состав ВЭМ с Me	$T_{ign}, ^\circ\text{C}$
1, μAl	580 ± 10
2, Alex	540 ± 50
3, B	550 ± 50
11, AlB_2	670 ± 60
12, AlB_{12}	700 ± 60
13, TiB_2	540 ± 50
14, Alex/7%B	560 ± 30
15, Alex/13%B	590 ± 30
16, Ti/4.9%B	650 ± 40
17, Al/Mg/3.9%B	520 ± 20
18, Ni/2.4%B	680 ± 60
19, Fe/2.5%B	650 ± 50

Кадры высокоскоростной видеосъемки показали, что появление вспышки вблизи торцевой поверхности образца ВЭМ происходит в области «горячих» точек лазерного луча (максимальных значений теплового потока), после чего наблюдается увеличение зоны пламени в осевом и радиальном направлениях с охватом всей площади торцевой поверхности топлива. Анализ полученных данных и термограмм составов ВЭМ, содержащих металлическое горючее, показал, что в момент появления пламени наблюдается интенсивное увеличение температуры на торцевой поверхности топлива. Увеличение температуры на поверхности топлива связано с интенсификацией подвода теплоты из газофазной зоны химических реакций и переносом теплоты за счет конвекции и излучения, а также дополнительного энерговыделения при воспламенении частиц металлического го-

рючего. Для состава 1 ВЭМ, содержащего МП Al, период времени нагрева и формирования прогретого поверхностного слоя является более длительным (Рисунок 4.9) по сравнению с составом 2 ВЭМ, содержащим УДП Alex, что связано с более долгим прогревом и плавлением крупных частиц алюминия и снижением реакционной способности микроразмерных частиц алюминия в прогретом слое из-за наличия огнеупорного оксидного слоя на их поверхности. Температура зажигания состава 3 ВЭМ, содержащего аморфный бор, ниже на 5 % по сравнению с температурой зажигания ВЭМ с АСД-4.

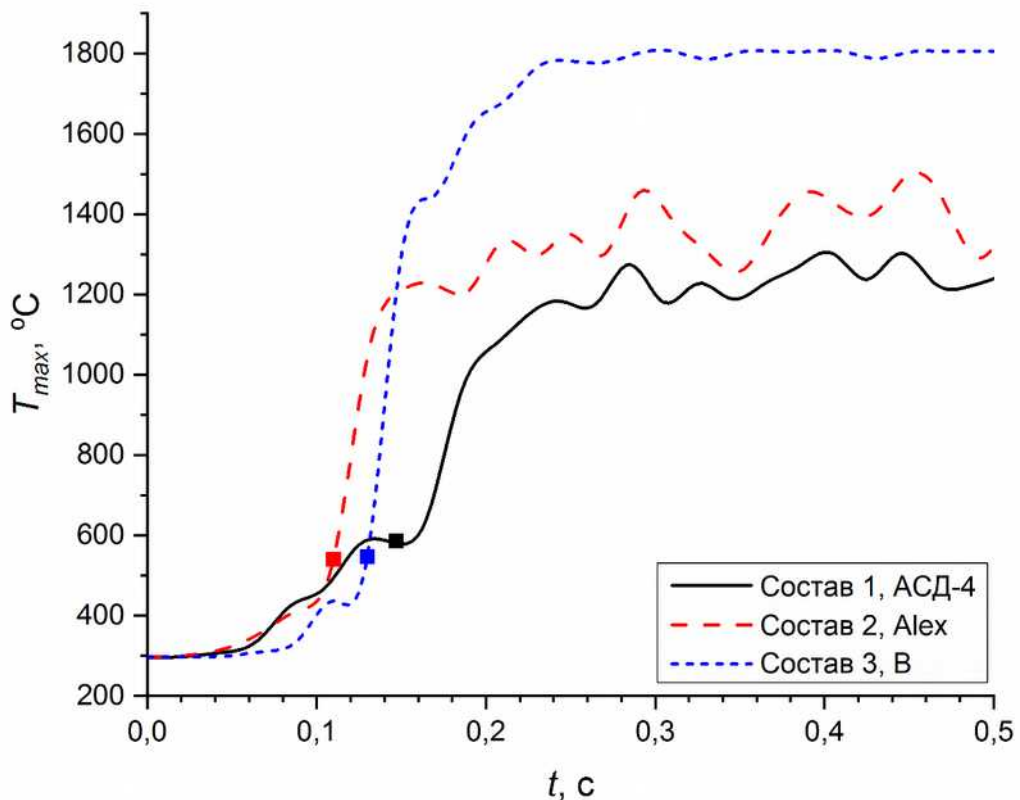


Рисунок 4.9 – Температура поверхности ВЭМ, содержащего Al и В, в зависимости от времени нагрева (точки соответствуют значениям времени зажигания)

На рисунке 4.10 представлены термограммы для составов ВЭМ, содержащих бориды алюминия и титана, смесей Alex с бором и Ti с бором. Для составов ВЭМ, содержащих МП AlB_2 , AlB_{12} , TiB_2 , период прогрева поверхностного слоя и появления пламени выше, чем для составов ВЭМ, содержащих смеси УДП Alex/В и Ti/В. Как отмечалось выше, крупные частицы металлов дольше прогреваются и воспламеняются за счет высокой объемной теплоемкости и наличия оксидного слоя, препятствующего началу окисления металла при его прогреве и плавлении.

Данные ТГ и ДСК анализов МП боридов металлов и алюминия, представленные в таблице 3.3, подтверждают измеренные тепловизионные данные. Кроме того, окисление наноразмерных частиц алюминия/бора и титана/бора (см. таблицу 3.3) начинается при более низких температурах, и воспламенение частиц происходит при температуре плавления оксидного слоя, которая зависит от размера частиц алюминия. Максимальные значения температуры поверхности реакционного слоя в момент появления пламени составов ВЭМ, содержащих МП AlB и AlB_2 , составляют 670 и 700 °С (см. рисунок 4.10, таблица 4.7), соответственно, что значительно выше, чем для базового состава 1 ВЭМ, содержащего μAl .

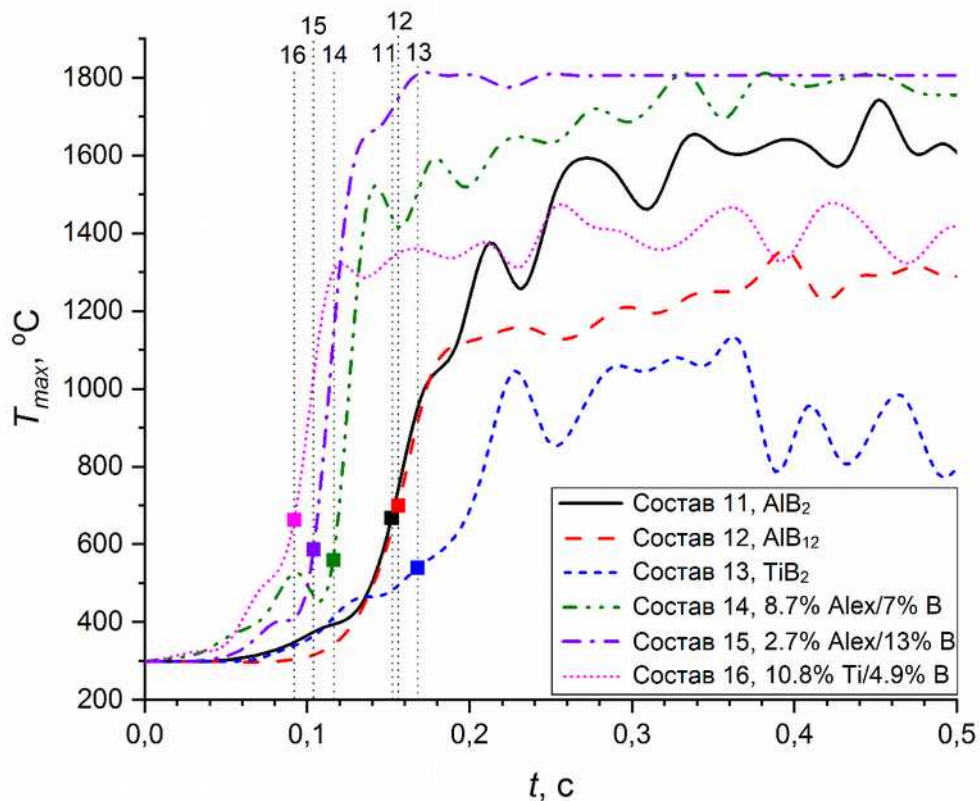


Рисунок 4.10 – Температура поверхности ВЭМ, содержащих смесь УДП Alex/B, Ti/B, боридов металла, в зависимости от времени нагрева (точки соответствуют значениям времени зажигания)

Для составов ВЭМ, содержащих смесь УДП Ti/4.9%B, Ni/2.4%B и Fe/2.5%B, период прогрева и зажигания топлив составляет ~100 мс (см. рисунки 4.10–4.11), что объясняется высокой реакционной способностью УДП металлов (см. рисунок 3.6). При этом для составов 18 и 19 ВЭМ, содержащих смесь УДП

Ni/B и Fe/B, температуры зажигания выше, чем для состава 3, содержащего порошок бора (см. таблицу 4.7).

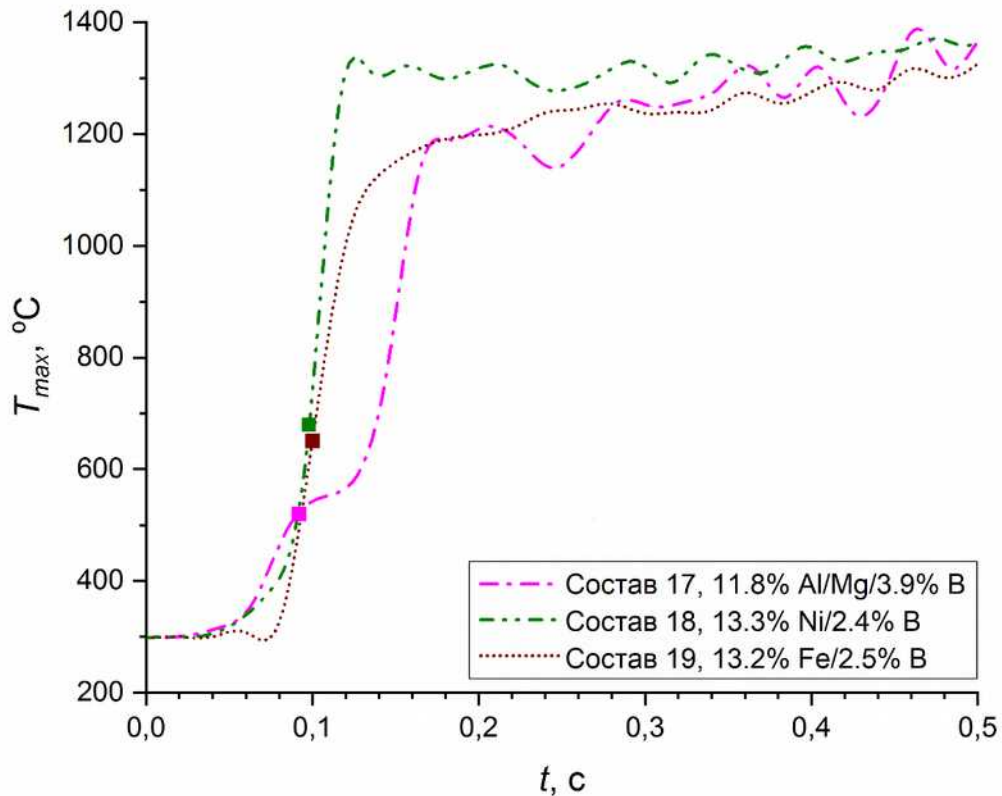


Рисунок 4.11 – Температура поверхности ВЭМ, содержащих Me и B, в зависимости от времени нагрева (точки соответствуют значениям времени зажигания)

4.4.1.4 Данные визуализации процесса зажигания ВЭМ

Данные высокоскоростной визуализации (при скорости съемки 1920 кадров/с) позволяют детализировать физические механизмы и основные стадии зажигания исследуемых составов ВЭМ, содержащих металлическое горючее. Лазерное излучение, попадая на торцевую поверхность образца ВЭМ, поглощается и в результате переноса теплоты за счет теплопроводности отводится вглубь образца, формируя прогретый слой, состоящий из кристаллов окислителя и металлизированной матрицы ГСВ. В период «инертного» прогрева образца ВЭМ в поверхностном слое отсутствуют заметные физико-химические процессы, связанные с диффузией и экзо- и эндотермическим разложением компонентов ВЭМ. При достижении температуры разложения топливной композиции на поверхности образца формируется зона окислительно-восстановительных реакций, вызванных разложением полимерного ГСВ и кристаллов окислителя. Последующий резкий

рост температуры и скорости реакций в «горячих» точках поверхностного слоя образца топлива способствует образованию зоны свечения и пламени в газовой фазе. Образование «горячих» точек в зонах максимального теплового потока на поверхности топливной композиции возможно за счет вариации концентрации компонентов топлива (окислителя, связующего и металлического горючего), а также за счет шероховатости поверхности исследуемого образца. Скорость формирования и распространения зоны пламени от поверхности образца топлива зависит от природы и размера частиц металлического горючего. Представленные ниже результаты наблюдений относятся к начальной стадии процесса зажигания и частично затрагивают переходные процессы горения при постоянном действии лазерного излучения $q = 68 \text{ Вт/см}^2$. Основное внимание в данном параграфе уделено начальной стадии зажигания металлизированных ВЭМ.

В качестве базовой топливной композиции в данном исследовании принят состав, содержащий ПХА (64.6 масс. %), ИГСВ (19.7 масс. %) и микроразмерный алюминия АСД-4 (15.7 масс. %). Ниже анализируются составы ВЭМ, в которых МП Al последовательно замещался на аморфный бор, смеси УДП Me/V и бориды алюминия. Кадры скоростной видеосъемки процесса зажигания состава 1 ВЭМ, содержащего МП алюминия АСД-4, представлены на рисунке 4.12а. В процессе нагрева образца до температуры $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ над его поверхностью образуется видимое облако газообразных продуктов (диаметром $\sim 10 \text{ мм}$), после чего на поверхности топлива появляется светящееся пятно диаметром $\sim 2 \text{ мм}$ ($\tau = 122 \text{ мс}$). Прогрев торцевой поверхности топлива до температуры $T \approx 340 \text{ }^\circ\text{C}$ осуществляется в течение $\sim 80 \text{ мс}$. Процесс газификации компонентов топлива происходит быстро и в локальном очаге температура поверхности резко увеличивается до $430\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рисунок 4.9). При разложении кристаллов окислителя и ГСВ и увеличении потока газообразных продуктов наблюдается отток одиночных светящихся частиц алюминия ($\tau = 123\text{--}127 \text{ мс}$), скорость которых составляет $\sim 3 \text{ м/с}$. При достижении температуры поверхности образца $\sim 580 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\tau = 144\text{--}147 \text{ мс}$) вблизи поверхности образца 1 ВЭМ появляется вспышка в виде яркого пламени. Длина зоны пламени вдоль оси симметрии лазерного луча увеличивается за период времени 2.5 мс и

при достижении размера ~ 10 мм (температура поверхности составляет $T_{\max} \approx 580$ °С) начинается интенсивный отток газообразных продуктов разложения компонентов топлива со всей площади нагреваемой поверхности. В момент времени $\tau = 146$ мс наблюдается вылет одиночной светящейся крупной частицы Al. В процессе быстрого разложения ГСВ между кристаллами окислителя образуются цепочки из освободившихся микроразмерных частиц алюминия, и при достижении температуры их плавления формируется агломерат, размер которого может достигать нескольких десятков микрометров. Скорость распространения зоны пламени вдоль оси лазерного луча в начальный период составляет ~ 4 м/с. Распространение зоны пламени от поверхности образца замедляется при достижении длины ~ 35 мм ($\tau = 153\text{--}167$ мс) и сопровождается формированием газового облака в виде «шляпки гриба» на передней части пламени (длина зоны $l \sim 40$ мм) при взаимодействии продуктов с окружающим холодным газом. Рост температуры поверхности замедляется, и она становится равной $\sim 580\text{--}590$ °С. При достижении длины зоны пламени $\sim 60\text{--}65$ мм наблюдается массовый отток газообразных продуктов со светящимися частицами алюминия, которые выходят за пределы зоны пламени ($\tau = 168\text{--}245$ мс). В этот период температура над поверхностью образца (в газовой фазе) резко увеличивается (см. рисунок 4.9). Светящиеся частицы агломератов алюминия, движущиеся в потоке газообразных продуктов горения, фрагментируют (микровзрыв с $\tau_{\text{фрагм}} \approx 1$ мс), образуя более мелкие частицы [18, 83, 130, 131], что, возможно, вызвано интенсивным разогревом металла в зоне пламени. В работе [132] отмечалось, что одиночные микроразмерные частицы алюминия, которые движутся в потоке нагретого газа, имеют относительно длительное время задержки воспламенения. Время горения таких частиц значительно сокращается за счет их фрагментации и увеличения площади реакционной поверхности. При установившемся процессе горения ($\tau = 420$ мс) длина зоны пламени состава 1 ВЭМ составляет $l \approx 160$ мм.

Прогрев и реагирование состава 2 ВЭМ, содержащего УДП Alex (см. рисунок 4.12б), осуществляется более интенсивно, по сравнению с составом 1 ВЭМ с μAl , благодаря высокой реакционной способности наноразмерных частиц Al и

низкой температуре их воспламенения. Период прогрева образца до температуры ~ 340 °С и формирования реакционного слоя с оттоком газообразных продуктов разложения компонентов ВЭМ составляет ~ 60 мс. При достижении температуры поверхности образца ~ 400 – 420 °С в «горячей» точке образуется светящееся пятно диаметром ~ 3 мм (см. рисунок 4.12б, $\tau \approx 106$ мс). Отток газообразных реагентов окислителя и мелких светящихся частиц от поверхности образца ВЭМ начинается через ~ 3 мс ($\tau \approx 109$ мс), их скорость составляет ~ 14 м/с. При этом регистрируются появление вспышки вблизи поверхности образца ($\tau = 109$ – 112 мс) и последующий рост зоны видимого пламени ($\tau = 114$ мс). Максимальная скорость распространения зоны видимого пламени составляет ~ 8 м/с, которая затем начинает замедляться. При достижении длины зоны пламени ~ 25 мм на передней ее части формируется облако в виде «шляпки гриба» ($\tau = 134$ мс). Далее через 15–20 мс длина зоны пламени увеличивается до ~ 40 мм ($\tau = 154$ мс) и начинается интенсивный отток газообразных продуктов и светящихся частиц алюминия с поверхности образца. Отметим, что содержащиеся в составе ВЭМ наноразмерные частицы алюминия способствуют более интенсивному реагированию компонентов на поверхности топлива, увеличению скорости окислительно-восстановительных реакций в зоне пламени, а также снижению времени выхода на стационарный режим горения топливной композиции. Диффузионное горение мелких частиц алюминия вблизи поверхности ВЭМ в зоне газофазных химических реакций способствует дополнительному подводу тепла к реакционному слою топлива и увеличению температуры в зоне пламени (см. рисунок 4.9). Отметим также, что при устойчивом горении состава 2 ВЭМ также наблюдается фрагментация светящихся частиц алюминия ($\tau = 191$ мс). При выходе на стационарный режим горения образца ВЭМ ($\tau = 400$ мс) максимальная длина зоны пламени составляет $l \approx 220$ мм.



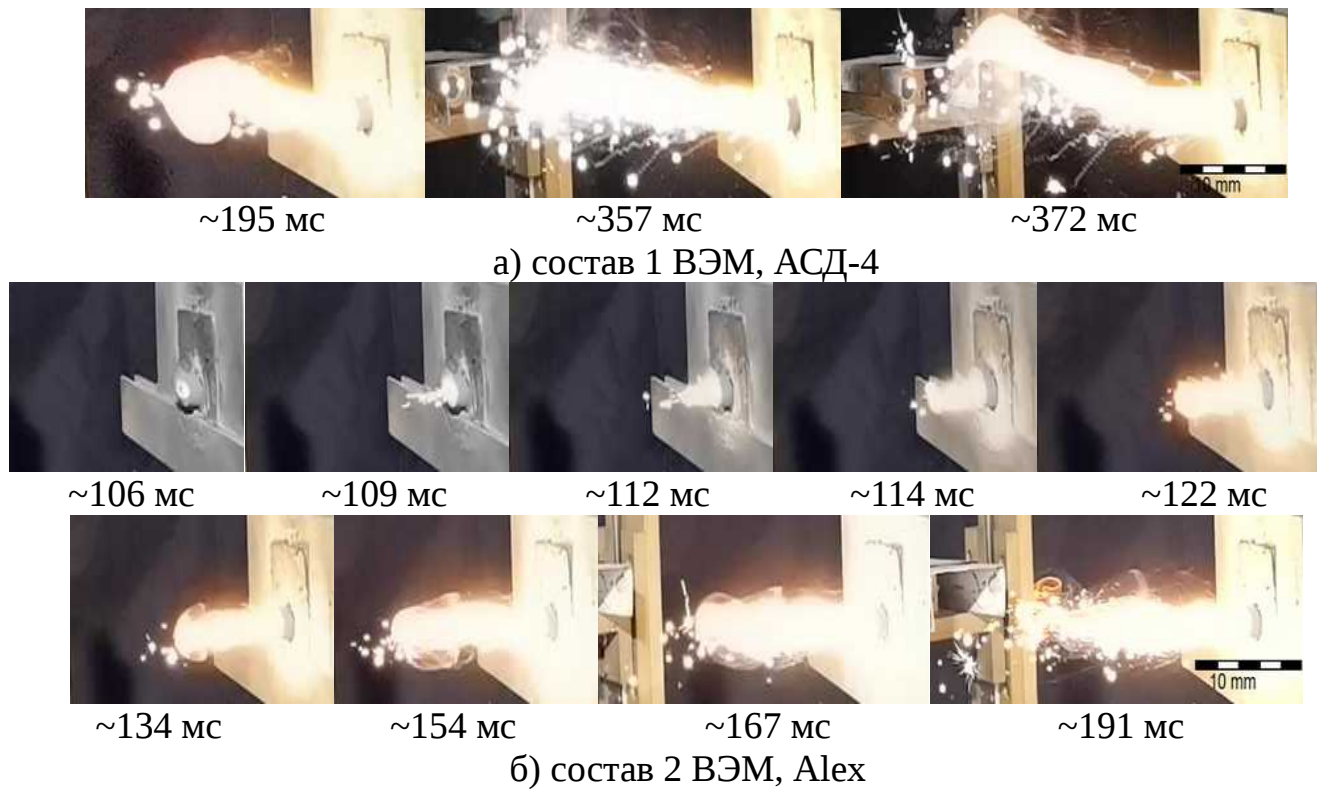


Рисунок 4.12 – Кадры скоростной видеосъемки зажигания составов 1 и 2 ВЭМ, содержащих (а) МП Al и (б) УДП Alex, при $q = 68 \text{ Вт/см}^2$

Прогрев поверхностного слоя состава 3 ВЭМ, содержащего аморфный бор, до температуры поверхности $\sim 340 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рисунок 4.9) осуществляется за период времени $\tau \approx 80 \text{ мс}$. При достижении температуры $380\text{--}420 \text{ }^\circ\text{C}$ вблизи очага на поверхности образца образуется видимое облако газообразных продуктов разложения диаметром $\sim 10 \text{ мм}$, затем на поверхности появляется светящееся пятно диаметром $\sim 3 \text{ мм}$ (Рисунок 4.13, $\tau = 109 \text{ мс}$). Интенсивный отток газообразных продуктов от поверхности образца ВЭМ начинается через $\sim 5 \text{ мс}$ ($\tau \approx 114 \text{ мс}$), а через $\sim 7 \text{ мс}$ регистрируются светящиеся частицы-конгломераты бора, скорость которых составляет $\sim 5 \text{ м/с}$. В момент времени $\tau = 130 \text{ мс}$ наблюдается появление вспышки вблизи поверхности состава 3 ВЭМ, при этом температура на поверхности образца равна $\sim 440^\circ\text{C}$ (см. рисунок 4.9). Скорость распространения зоны пламени от поверхности образца составляет $\sim 8.5 \text{ м/с}$, которая затем замедляется при формировании «шляпки гриба» при достижении длины зоны пламени $l \approx 45\text{--}50 \text{ мм}$ ($\tau = 134\text{--}135 \text{ мс}$). Горение мелких частиц бора, летящих в потоке газообразных продуктов, происходит в зоне пламени, и при $\sim 140 \text{ мс}$ наблюдается незначительный выход частиц бора из зоны пламени. Процесс горения состава 3 ВЭМ стабиль-

лизируется через $\sim 40\text{--}50$ мс, а максимальная длина зоны пламени составляет $l \approx 165$ мм ($\tau = 500$ мс).

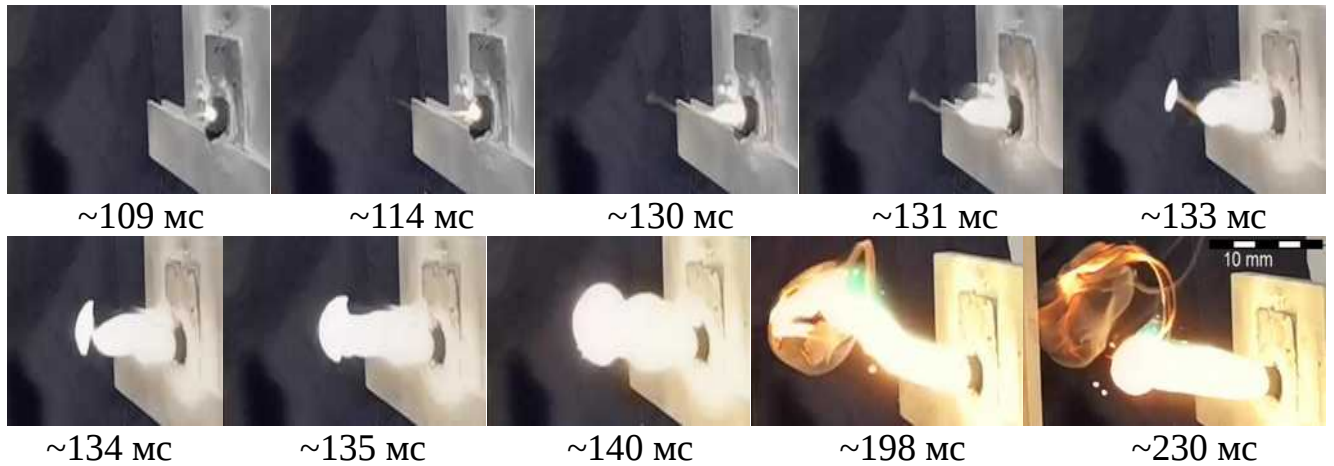


Рисунок 4.13 – Кадры скоростной видеосъемки зажигания состава 3 ВЭМ, содержащего аморфный бор, при $q = 68$ Вт/см²

Качественный характер зажигания состава 11 ВЭМ (Рисунок 4.14а), содержащего микроразмерный диборид алюминия AlB_2 , подобен зажиганию состава 2 ВЭМ с УДП Alex. При достижении температуры поверхности образца $\sim 300\text{--}310$ °С (см. рисунок 4.10) и разложении компонентов топлива формируется газообразное облако, и через ~ 10 мс в локальном очаге образуется светящееся пятно (см. рисунок 4.14а, $d_{\text{пятна}} \approx 3$ мм, $\tau = 142$ мс). Прогрев поверхностного слоя образца до температуры ~ 340 °С осуществляется в течение ~ 90 мс. При увеличении температуры до $T = 390\text{--}440$ °С наблюдается интенсивный отток газообразных продуктов и светящихся мелких частиц AlB_2 ($\tau = 150$ мс, скорость частиц ~ 7 м/с). Появление вспышки вблизи поверхности образца регистрируется при $\tau = 159$ мс при увеличении температуры на поверхности образца до $\sim 550\text{--}670$ °С. Скорость распространения зоны пламени составляет ~ 6 м/с, и она замедляется при достижении ее длины ~ 35 мм в процессе формирования облака в виде «шляпки гриба» ($\tau = 170\text{--}190$ мс). Установившийся процесс горения топливной композиции сопровождается выходом светящихся частиц из зоны пламени без их фрагментации ($\tau = 269$ мс). Максимальная длина зоны пламени составляет ~ 180 мм. Стоит отметить, что размер светящихся частиц, летящих в потоке газа, меньше размера светящихся частиц микроразмерного порошка алюминия (см. состав 1 ВЭМ).

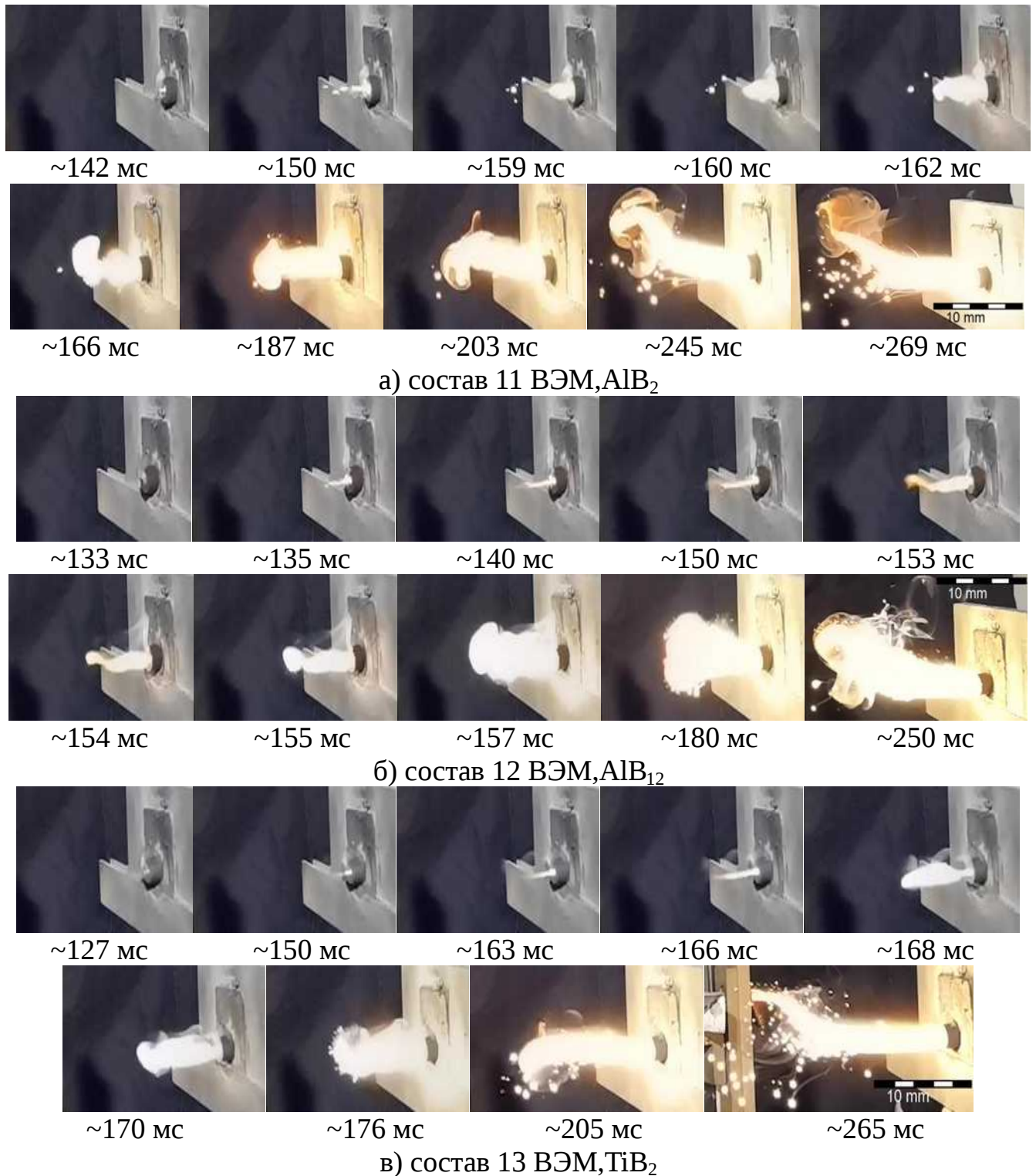


Рисунок 4.14 – Кадры скоростной видеосъемки зажигания составов 11–13 ВЭМ, содержащих (а) AlB_2 , (б) AlB_{12} и (в) TiB_2 , при $q = 68 \text{ Вт/см}^2$

Прогрев поверхности до $T = 340 \text{ }^\circ\text{C}$ состава 12 ВЭМ (см. рисунок 4.14б), содержащего МП додекаборида алюминия AlB_{12} , характеризуется длительным периодом ($\sim 90 \text{ мс}$), как и в случае состава 11 ВЭМ с МП AlB_2 (см. рисунок 4.10). При разложении ГСВ и ПХА формируются газообразное облако и пятно свечения

на поверхности образца ($\tau = 133$ мс, $T = 340\text{--}360$ °С) с оттоком светящихся продуктов разложения компонентов ВЭМ. При достижении длины зоны свечения $l \approx 20$ мм наблюдается массовый отток газообразных продуктов с мелкими светящимися частицами ($\tau = 135\text{--}152$ мс, рисунок 4.14б), который образует вдоль оси лазерного луча светящуюся зону диаметром 2 мм и длиной $l \approx 25$ мм. Скорость оттока частиц составляет ~ 8 м/с. Образование зоны пламени вблизи поверхности образца начинается при $\tau = 152\text{--}157$ мс и сопровождается резким увеличением температуры поверхности с 560 до 700 °С. В период формирования зоны видимого пламени скорость его распространения замедляется, образуя облако в виде вихря. Установившийся процесс горения состава 12 ВЭМ сопровождается интенсивным оттоком мелких светящихся частиц ($\tau = 250$ мс). Максимальная длина зоны пламени при горении образца ВЭМ составляет ~ 210 мм ($\tau = 640$ мс).

Процесс зажигания состава 13 ВЭМ (см. рисунок 4.14в), содержащего МП диборида титана TiB_2 , подобен процессу зажигания для состава 12 ВЭМ с МП AlB_{12} . Период прогрева поверхности образца до температуры $T = 340$ °С составляет $\tau \approx 100$ мс, в конце которого образуется газообразное облако продуктов разложения ПХА и ГСВ. Пятно свечения на поверхности образца ($d \approx 2$ мм) формируется в момент времени $\tau = 124$ мс при температуре $T = 330$ °С. Отметим, что процесс разложения ПХА и химического взаимодействия компонентов для данного состава длительный и время свечения пятна на поверхности образца составляет ~ 36 мс ($\tau \approx 163$ мс). При интенсивном разложении компонентов топлива газообразные продукты образуют светящуюся струю диаметром ~ 3 мм вдоль оси лазерного луча длиной до $l \approx 25$ мм ($\tau \approx 146\text{--}166$ мс, $T_{\text{max}} = 370\text{--}470$ °С, рисунки 4.10 и 4.14в). Появление вспышки регистрируется на значительном удалении от поверхности образца ($\tau \approx 167\text{--}168$ мс) с последующим приближением зоны пламени к торцевой поверхности образца. При этом увеличивается температура поверхности образца ($T_{\text{max}} \approx 540$ °С) и формируется удлиненная зона пламени ($\tau = 168\text{--}176$ мс, рисунок 4.14в). Установившийся процесс горения ВЭМ сопровождается интенсивным оттоком светящихся частиц ($\tau = 265$ мс), при этом максимальная длина зоны пламени составляет ~ 200 мм ($\tau = 520$ мс).

Механизм реагирования составов 14 и 15 ВЭМ, содержащих смесь УДП Alex/B в разном соотношении (Рисунок 4.15а, б), имеет существенные отличия по сравнению с базовым составом 1 ВЭМ. Прогрев поверхностного слоя для названных составов ВЭМ осуществляется в течение 50–60 мс до температуры $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Появление пятна свечения на поверхности состава 14 ВЭМ, содержащего УДП Alex/7%B, и увеличение его размера до диаметра образца осуществляется в течение 5 мс ($\tau = 101\text{ мс}$). После чего наблюдается отток крупной светящейся частицы с поверхности образца со скоростью $\sim 3\text{ м/с}$ ($\tau = 103\text{ мс}$). Появление вспышки и формирование зоны видимого пламени осуществляется через 14 мс ($\tau = 117\text{ мс}$). Распространение зоны пламени от поверхности образца осуществляется со скоростью $\sim 8\text{ м/с}$ с последующим замедлением при $\tau = 120\text{ мс}$ (см. рисунок 4.15а). В случае зажигания состава 15 ВЭМ, содержащего УДП Alex/13%B, можно отметить увеличенную реакционную способность в начальный период формирования зоны пламени (по сравнению с базовым составом 1 ВЭМ). При появлении газообразного облака продуктов разложения ПХА и ГСВ формируется светящееся пятно ($\tau = 91\text{ мс}$), и одновременно наблюдается отток газообразных продуктов разложения с крупными светящимися частицами от поверхности образца ($\tau = 92\text{ мс}$), который сопровождается повышением температуры поверхности до $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рисунок 4.10). Через $\sim 10\text{ мс}$ регистрируется вспышка и формируется зона пламени. Скорость распространения зоны пламени составляет 7.5 м/с . Для состава 15 ВЭМ замедление распространения зоны пламени осуществляется при $\tau = 108\text{ мс}$ (см. рисунок 4.15б), и последующее распространение зоны пламени сопровождается интенсивным оттоком крупных и мелких светящихся частиц с переходом в установившееся горение. Максимальная длина зоны пламени состава 14 ВЭМ с УДП 8.7% Alex/ 7% B составляет $l \approx 245\text{ мм}$ (при $\tau = 470\text{ мс}$), а для состава 15 ВЭМ с УДП 2.7% Alex/ 13% B – $l \approx 190\text{ мм}$ (при $\tau = 460\text{ мс}$).



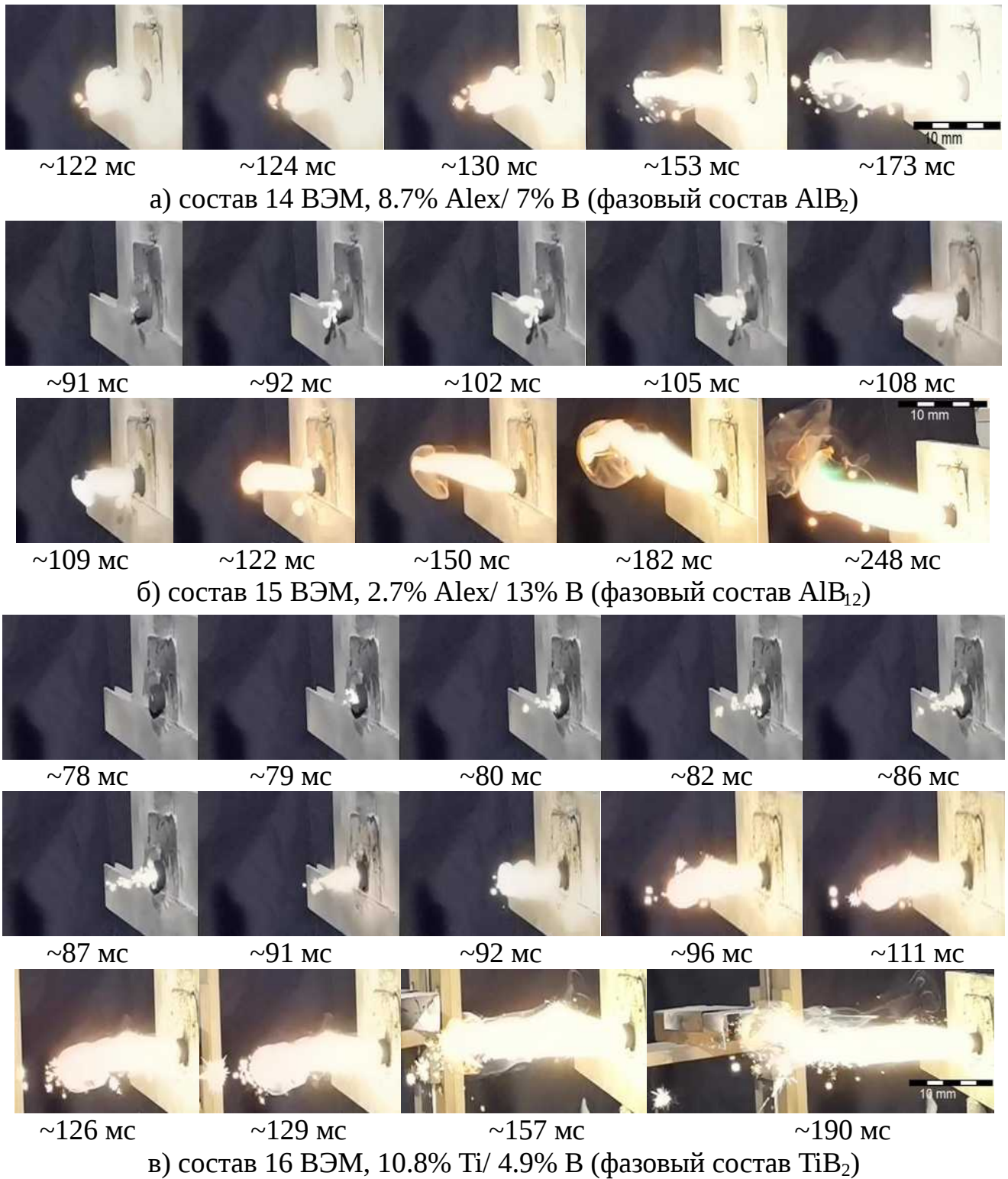


Рисунок 4.15 – Кадры скоростной видеосъемки зажигания составов 14–16 ВЭМ, содержащих смеси УДП Alex/В и Ti/В, при $q = 68 \text{ Вт/см}^2$

Прогрев поверхностного слоя состава 16 ВЭМ, содержащего УДП Ti/4.9% В, до температуры $\sim 340 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рисунок 4.10) осуществляется за период времени $\tau \approx 50 \text{ мс}$. При достижении температуры $320\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности образца формируется светящееся пятно диаметром $\sim 2 \text{ мм}$ (см. рисунок 4.15в, $\tau = 78 \text{ мс}$) с од-

новременным оттоком светящихся частиц титана, которые сразу фрагментируют вблизи поверхности (около 6 мм) топлива ($\tau = 79\text{--}80$ мс) [133, 134], при этом температура поверхности в очаге составляет $T = 320\text{--}350$ °С. Пятно свечения быстро распространяется по всей площади поверхности образца за 1 мс, одновременно наблюдается интенсивный отток продуктов разложения компонентов топлива, фрагментирующих светящихся частиц с поверхности образца со скоростью $\sim 19\text{--}29$ м/с ($\tau = 80\text{--}82$ мс). При нагреве поверхности до температуры $T = 490$ °С ($\tau = 87$ мс) появляется вспышка ($\tau = 91$ мс), и вблизи поверхности образца формируется зона видимого пламени ($\tau = 92$ мс). Скорость распространения и формирования зоны пламени составляет ~ 7 м/с. При достижении длины зоны пламени $l \approx 35$ мм ($\tau = 96$ мс) скорость его распространения замедляется, при этом выход и фрагментация скоплений крупных частиц продолжается за пределами зоны пламени. После чего распространение зоны пламени происходит со скоростью ~ 2 м/с ($\tau = 111$ мс), сопровождаемое увеличением температуры поверхности топливной композиции (см. рисунок 4.10). Интенсивное выделение тепла при реагировании фрагментирующих частиц титана и бора и горении продуктов разложения способствует ускоренному развитию пламенных процессов и быстрому переходу нестационарного процесса зажигания в устойчивое горение ВЭМ (при $\tau = 157\text{--}190$ мс). Процесс установившегося горения ВЭМ сопровождается фрагментированием светящихся частиц, при этом максимальная длина зоны пламени составляет ~ 270 мм.

Прогрев поверхностного слоя состава 17 ВЭМ, содержащего смесь Al/Mg-сплава и бора (Рисунок 4.16а), до температуры поверхности ~ 340 °С (см. рисунок 4.10) осуществляется за период времени $\tau \approx 60$ мс. При достижении температуры $340\text{--}350$ °С вблизи поверхности формируется газообразное облако и пятно свечения диаметром ~ 2 мм ($\tau = 76$ мс). Увеличение зоны свечения на поверхности образца и интенсивное образование газообразных продуктов разложения компонентов топлива сопровождаются оттоком одиночных светящихся частиц ($\tau = 84\text{--}88$ мс), что способствует ускоренному формированию зоны пламени вблизи поверхности образца ($\tau = 90$ мс). Распространение зоны пламени от поверхности образца осуществляется со скоростью ~ 3 м/с в течение 5 мс, затем ее рост замедля-

ется. Через ~ 8 мс ($\tau = 104$ мс) распространение зоны пламени продолжается с более интенсивным оттоком светящихся частиц. Процесс формирования зоны пламени и перехода к устойчивому горению состава 17 ВЭМ имеет длительный период и сопровождается повышением температуры поверхности образца (см. рисунок 4.11). В процессе горения ВЭМ наблюдается интенсивный отток продуктов разложения компонентов со светящимися частицами Al/Mg/B ($\tau = 188$ – 207 мс), что способствует дополнительному выделению тепла и увеличению температуры в газофазной зоне химических реакций (см. рисунок 4.11). Максимальная длина зоны пламени составляет ~ 230 мм ($\tau = 530$ мс).



~76 мс

~81 мс

~84 мс

~88 мс

~90 мс



~94 мс

~104 мс

~127 мс

~188 мс

~207 мс

а) состав 17 ВЭМ, 11.8% Al/Mg/ 3.9% B



~70 мс

~85 мс

~87 мс

~88 мс

~90 мс



~116 мс

~136 мс

~158 мс

~170 мс

б) состав 18 ВЭМ, 13.3% Ni/ 2.4% B (NiB)



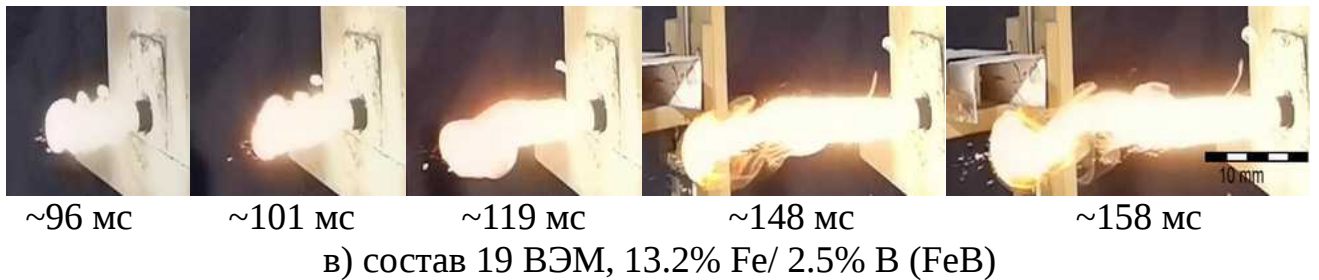
~75 мс

~85 мс

~90 мс

~92 мс

~93 мс



в) состав 19 ВЭМ, 13.2% Fe/ 2.5% В (FeВ)

Рисунок 4.16 – Кадры скоростной видеосъемки зажигания составов 17–19 ВЭМ, содержащих Al/Mg/V, УДП Ni/V и Fe/V, при $q = 68 \text{ Вт/см}^2$

Прогрев поверхностного слоя состава 18 ВЭМ, содержащего смесь УДП Ni/2.4% В (см. рисунок 4.16б), до температуры $\sim 340 \text{ }^\circ\text{C}$ осуществляется в пределах $\sim 60 \text{ мс}$. При разложении компонентов топлива образуется газообразное облако и пятно свечения диаметром $\sim 2 \text{ мм}$ ($\tau = 70 \text{ мс}$) на поверхности образца. В потоке оттекающих реагентов формируется светящаяся струя газов диаметром $\sim 3 \text{ мм}$ и длиной 20 мм в течение 1 мс ($\tau = 85 \text{ мс}$), которая затем значительно увеличивается в длину до $l \approx 50 \text{ мм}$ ($\tau = 87\text{--}88 \text{ мс}$). Температура поверхности образца в период времени $\tau = 85\text{--}90 \text{ мс}$ увеличивается с 430 до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рисунок 4.11). При этом длина зоны видимого пламени увеличивается до $l = 90 \text{ мм}$ ($\tau = 116 \text{ мс}$). Максимальная длина зоны пламени составляет $l_{\text{max}} = 270 \text{ мм}$ ($\tau = 420 \text{ мс}$).

Период прогрева состава 19 ВЭМ, содержащего смесь УДП Fe/2.5 % В (см. рисунок 4.16в), до $T = 340 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $\sim 50 \text{ мс}$. При этом на поверхности образца формируется светящееся пятно диаметром $\sim 2 \text{ мм}$ (см. рисунок 4.16в, $\tau = 75 \text{ мс}$) и слабосветящаяся струя продуктов разложения ($\tau = 85 \text{ мс}$). При нагреве поверхности до температуры $T = 430^\circ\text{C}$ ($\tau = 85\text{--}90 \text{ мс}$) появляется вспышка ($\tau = 90\text{--}92 \text{ мс}$) и вблизи поверхности образца формируется зона видимого пламени ($\tau = 92\text{--}101 \text{ мс}$), повышая температуру поверхности до $T_{\text{max}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рисунок 4.11). Скорость распространения зоны пламени составляет $\sim 9 \text{ м/с}$. При достижении длины зоны пламени значения $\sim 35\text{--}40 \text{ мм}$ ее распространение незначительно замедляется. Последующее развитие процесса роста длины зоны пламени сопровождается интенсивным оттоком светящихся частиц и их горением ($\tau = 158 \text{ мс}$). В режиме установившегося горения состава 19 ВЭМ длина зоны пламени достигает наибольшего значения ($l_{\text{max}} = 300 \text{ мм}$) по сравнению с другими составами ВЭМ.

Для сравнительного анализа экспериментальных характеристик, полученных при визуализации зажигания ВЭМ, в таблице 4.8 представлены следующие значения: времена прогрева образцов $\tau_{\text{пр}}$ до температуры $T = 340$ °С, времена появления зоны видимого пламени $\tau_{\text{плам}}$, скорость распространения зоны пламени $v_{\text{плам}}$, скорость движения частиц $v_{\text{частиц}}$ и скорость тепловыделения, рассчитанная по формуле $W = Q \cdot z \cdot \exp(-E/RT)$.

Таблица 4.8 – Основные характеристики зажигания составов ВЭМ

Состав ВЭМ с Me	$\tau_{\text{пр}}$, мс, до $T = 340$ °С	$\tau_{\text{плам}}$, мс	$v_{\text{плам}}$, м/с	$v_{\text{частиц}}$, м/с	W (613 К), кВт/г
1, μAl	80±10	150±2	4	3	21.3
2, Alex	60±10	110±2	8	14	1316.9
3, В	80±10	130±2	8.5	5	56.7
11, AlB_2	90±10	160±2	6	7	43.0
12, AlB_{12}	90±10	150±2	–	8	29.0
13, TiB_2	100±10	170±2	–	–	6.8
14, Alex/7%B	50±5	120±2	8	3	74.7
15, Alex/13%B	60±5	100±2	7.5	–	65.6
16, Ti/4.9%B	50±5	90±2	7	20	209.8
17, Al/Mg/3.9%B	60±5	90±2	–	–	62.2
18, Ni/2.4%B	60±5	100±2	–	–	138.8
19, Fe/2.5%B	50±5	90±2	9	–	190.2

4.4.1.5 Особенности зажигания металлизированных ВЭМ с инертным горючим-связующим

Для выявления качественных особенностей зажигания ВЭМ с варьируемым металлическим горючим представим краткий анализ качественных особенностей процесса зажигания модельных смесевых топлив при постоянных длине волны 10.6 мкм и плотности потока $q = 68$ Вт/см² излучения. Типичная картина зажигания включает образование газовых струй при нагреве поверхности образцов до $T_s \sim 300$ °С и появление на ней светящегося пятна диаметром 2–3 мм. При увеличении температуры на поверхности до уровня свыше 450 °С происходит ускорение газовой выделения, и регистрируется вспышка в газовой фазе, при этом струя га-

зообразных продуктов разложения при взаимодействии с холодным окружающим воздухом принимает форму «шляпки гриба».

Базовый состав 1 ВЭМ содержал частицы алюминия со среднемассовым диаметром ~ 10 мкм. Как правило, при замене микронного алюминия μAl на ультрадисперсные порошки (см. таблицу 4.8) регистрировалось сокращение времени задержки зажигания. Факт ускорения процесса зажигания при замене микронного Al на УДП Alex (0.1 мкм) ранее отмечался в литературе и объяснялся увеличением тепловыделения в конденсированной фазе за счет реагирования при относительно низких температурах УДП Alex. Эффекты положительного влияния на время зажигания добавок субмикронных металлсодержащих частиц различной природы и его количественная мера впервые исследованы в данной работе.

Отметим, что введение микронных частиц боридов алюминия и титана (составы 11–13 ВЭМ, таблица 4.8) не показало положительного эффекта с точки зрения сокращения времени зажигания. При этом расчетная величина скорости тепловыделения W при характеристической температуре поверхности $T_s = 613$ К (см. таблицу 4.8) для составов с AlB_2 и AlB_{12} оказывается более высокой, чем для базового состава 1 ВЭМ. Тем не менее, время зажигания этих составов практически равны, что свидетельствует о примерно одинаковой реакционной способности микронных порошков алюминия и боридов алюминия. В случае использования диборида титана (состав 13 ВЭМ) эта тенденция проявляется наиболее четко: величина W для состава 13 с TiB_2 в 3.1 раза меньше, чем у состава 1 ВЭМ с μAl , а время зажигания на 13 % больше. В то же время следует отметить, что расчетные значения скорости тепловыделения W лишь приближенно характеризуют реакционную способность топливных композиций.

Временные характеристики прогрева и зажигания различных составов, представленные в таблице 4.8, дополнительно демонстрируют описанные выше тенденции. Время прогрева до 340 °С (613 К) определяется в основном теплофизическими свойствами топлива. Дальнейший прогрев (свыше $T_s = 340$ °С) характеризуется преимущественным влиянием экзотермических реакций в реакционной зоне. Как видно из таблицы 4.8, максимальное ускорение процесса зажигания

зарегистрировано для составов 16 и 19 ВЭМ (смеси Ti с бором или Fe с бором), которые имеют максимальные значения расчетной скорости тепловыделения при 613 К. Составы 17 и 18 ВЭМ (Al/Mg/3.9%B и Ni/2.4%B) также демонстрируют укороченные времена зажигания, причем состав 17 ВЭМ характеризуется сравнительно низкой величиной расчетной скорости тепловыделения. Можно предположить, что короткое время зажигания этого состава обусловлено наличием Mg в составе металлического горючего, способного экзотермически реагировать при относительно низкой температуре. Видеосъемка показывает, что в момент времени предшествующий зажиганию с поверхности состава 17 ВЭМ вылетают светящиеся (реагирующие) частицы.

Кроме того, короткие времена задержки зажигания демонстрируют составы 14 и 15 ВЭМ, содержащие смеси Alex и B в различных пропорциях (Alex/7%B и Alex/13%B). Их расчетные скорости тепловыделения не так велики (менее 100 кВт/г при $T_s = 613$ К), но сравнительно высокая реакционная способность составов определяется, очевидно, наличием УДП Alex.

Следует специально отметить особое поведение состава 3 ВЭМ, содержащего УДП аморфного бора. Имея расчетную скорость тепловыделения при $T_s = 613$ К в 2.8 раза более высокую, чем у состава 1 ВЭМ μAl , состав 3 ВЭМ зажигается лишь на 15 % быстрее, чем базовый. Этот результат может быть обусловлен тем, что в условиях классической технологии смешения невозможно обеспечить равномерное распределение частиц бора в объеме топливного образца, и их реальные агрегаты достигают размеров единицы микрометров и более. Этот факт известен из практики приготовления составов с бором. Можно ожидать, что в условиях быстрого нагрева при зажигании агрегированные частицы аморфного бора не успевают полноценно прореагировать в поверхностном слое топлива.

Образование на реагирующей поверхности исследованных составов горящих частиц приводит к появлению протяженных зон пламени. Отметим, что максимальная длина зоны пламени зарегистрирована при зажигании составов 19, 18 и 16 ВЭМ, содержащих УДП Fe, Ni и Ti. Минимальная длина зоны пламени зареги-

стрирована для состава 3 ВЭМ, содержащего аморфный бор. Эти данные носят дополнительный информационный характер и могут иметь значение для будущих исследований переходных явлений при установлении стационарного горения.

Таким образом, на основе имеющейся информации можно сформулировать следующие отличительные особенности механизма зажигания топливных составов на основе инертного ГСВ с варьируемым металлическим горючим:

1. Время прогрева топлива до температуры 340 °С определяется в основном теплофизическими свойствами топлива. Далее скорость нагрева главным образом зависит от реакционной способности (природы) используемого энергоемкого горючего в составе ВЭМ.

2. Замена микронного алюминия на субмикронные (ультрадисперсные) порошки приводит к выравниванию реагирования на поверхности топлива и сокращению времен задержки зажигания и перехода к стационарному горению.

3. По степени влияния энергоемкого горючего на скорость (время) зажигания можно построить следующий ряд: $t_{\text{ign}}(19, \text{Fe}/2.5\%B) = t_{\text{ign}}(16, \text{Ti}/4.9\%B) = t_{\text{ign}}(17, \text{Al}/\text{Mg}/3.9\%B) < t_{\text{ign}}(18, \text{Ni}/2.4\%B) = t_{\text{ign}}(14, \text{Alex}/7\%B) < t_{\text{ign}}(15, \text{Alex}/13\%B) < t_{\text{ign}}(2, \text{Alex}) < t_{\text{ign}}(3, B) < t_{\text{ign}}(12, \text{AlB}_{12}) = t_{\text{ign}}(11, \text{AlB}_2) < t_{\text{ign}}(1, \mu\text{Al}) < t_{\text{ign}}(13 \text{TiB}_2)$. При этом диапазон времен зажигания варьируется от 90 мс до 170 мс при постоянном $q = 68 \text{ Вт/см}^2$, что обусловлено различием реакционных свойств металлического горючего.

4. С точки зрения эффективности действия энергоемкого горючего на сокращение времени задержки зажигания максимальное действие оказывают смеси УДП бора с Fe или Ti (16 ВЭМ и 19 ВЭМ), имеющие максимальные значения расчетной скорости тепловыделения в конденсированной фазе. Указанные смеси оказываются более эффективными по сравнению с УДП Alex и аморфного бора. В то же время аналогичную высокую эффективность продемонстрировала механосмесь Al/Mg/3.9%B (17 ВЭМ) с относительно невысокой расчетной скоростью тепловыделения в конденсированной фазе, и для детального объяснения этого эффекта требуется привлекать дополнительные экспериментальные данные.

5. Аналогично ряду по скорости зажигания можно построить ряд по удельным энергетическим затратам $E_{\text{ign}} = q \cdot t_{\text{ign}}$. Этот ряд при постоянном значении q полностью совпадает с рядом по t_{ign} , и он свидетельствует, что с точки зрения экономии энергозатрат наиболее эффективными являются составы 16, 17 и 19 ВЭМ.

4.4.2 Влияние боридов алюминия на зажигание ВЭМ на основе двойного окислителя и активного горючего

4.4.2.1 Зажигание ВЭМ на основе двойного окислителя и активного горючего-связующего

Исследованы характеристики зажигания базового состава ВЭМ на основе ПХА, НА и АГСВ, содержащего микроразмерный порошок Al, аморфного бора, синтезированных боридов металлов AlB_2 , AlB_{12} и TiB_2 . Компонентный состав ВЭМ представлен в таблице 4.9. С использованием экспериментальной установки на основе CO_2 -лазера измерены значения времени задержки и температуры зажигания составов 20–24 ВЭМ в зависимости от плотности теплового потока излучения. Полученные значения времени задержки зажигания ВЭМ от плотности теплового потока представлены на рисунке 4.17.

Таблица 4.9 – Компонентный состав ВЭМ на основе ПХА, НА и АГСВ

№ ВЭМ	Содержание компонентов, масс. %			
	ПХА (160–315 мкм)	НА (<100 мкм)	Связующее МПВТ-АСП	Металл
20	15.0	35.0	20.0	30.0, μAl
21	18.0	42.0	25.0	15.0, В
22	15.6	36.4	23.0	25.0, AlB_2
23	17.7	40.3	25.0	17.0, AlB_{12}
24	15.9	37.1	23.0	24.0, TiB_2

Полученные экспериментальные значения времени задержки зажигания ВЭМ были аппроксимированы степенной функцией (4.10). Значения констант аппроксимации и коэффициента детерминации экспериментальных данных

приведены в таблице 4.10. По полученным данным t_{ign} при соответствующих значениях q определены значения плотности энергии E_{ign} , необходимой для зажигания исследуемых составов ВЭМ (Таблица 4.10).

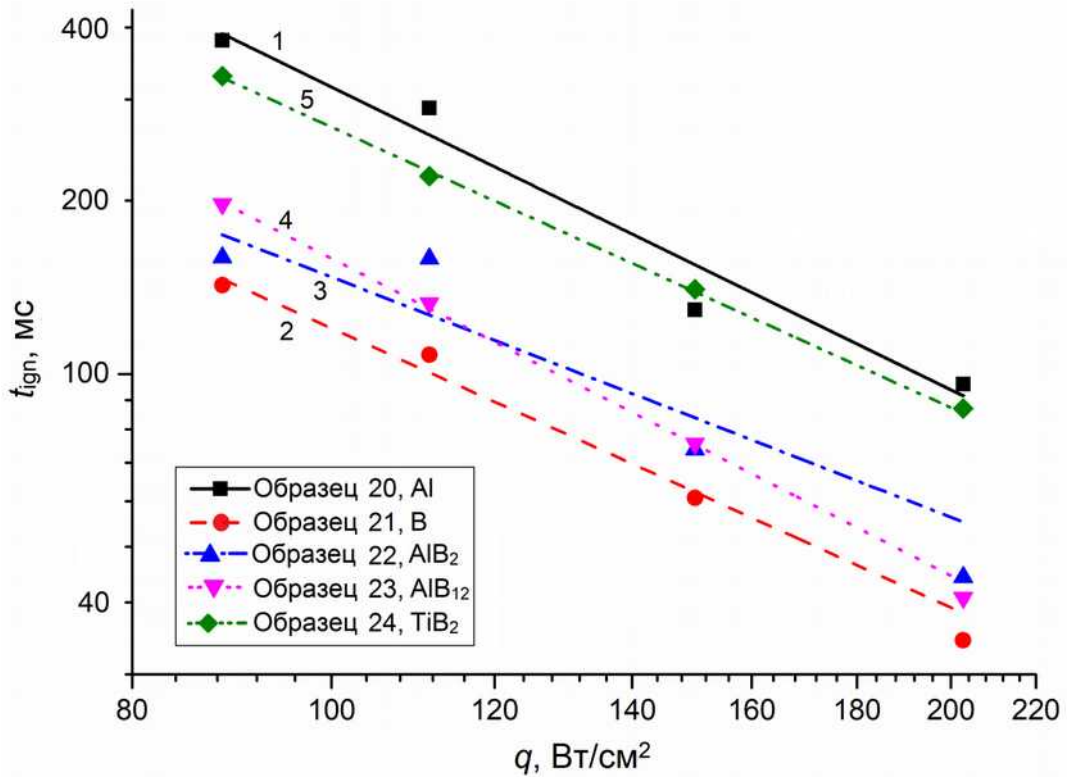


Рисунок 4.17 – Время задержки зажигания от плотности теплового потока излучения составов ВЭМ, содержащих МП алюминия, бора, AlB₂, AlB₁₂ и TiB₂

Таблица 4.10 – Значения констант $t_{ign}(q)$, коэффициент детерминации и плотность энергии зажигания

Состав ВЭМ с Me	$A, \cdot 10^5$	B	R^2	$E_{ign}, \text{Дж/см}^2, \text{ при } q = 90 \text{ и } 200 \text{ Вт/см}^2$	
				90	200
20, μAl	9.90 ± 1.20	1.75 ± 0.27	0.96	33.9	18.6
21, B	2.02 ± 1.40	1.61 ± 0.15	0.98	13.0	8.0
22, AlB ₂	1.78 ± 0.93	1.53 ± 0.40	0.87	16.8	10.7
23, AlB ₁₂	7.39 ± 1.90	1.83 ± 0.06	0.99	16.2	9.1
24, TiB ₂	4.71 ± 0.84	1.62 ± 0.04	0.99	28.9	17.6

Полная замена МП алюминия на аморфный бор в составе 21 ВЭМ приводит к существенному снижению времени задержки зажигания в 2.2–2.8 раза в диапазоне плотности теплового потока $q = 90\text{--}200 \text{ Вт/см}^2$ (см. рисунок 4.17). Применение синтезированных МП AlB₂ и AlB₁₂ в составе ВЭМ позволяет снизить

времена задержки зажигания в 1.75–2.10 и 1.96–2.11 раза, соответственно, по сравнению с составом ВЭМ, содержащим алюминий, при одинаковых условиях зажигания. Замена МП алюминия на TiB_2 приводит к незначительному снижению времени задержки зажигания (на 5–15 %) в исследуемом диапазоне плотности теплового потока.

Как было отмечено выше, времена задержки зажигания топлив зависят от дисперсности, реакционной способности, температуры воспламенения используемых порошков металлов, а также температуры и скорости разложения АГСВ, ПХА и НА. Микрочастицы алюминия, покрытые оксидным слоем, имеют низкую реакционную способность (см. пункт 3.4) и относительно высокую температуру окисления (см. таблицу 3.3), по сравнению с боридами AlB_2 и AlB_{12} . За счет отсутствия сплошного оксидного слоя Al_2O_3 на частицах боридов алюминия химические реакции кислорода с бором и алюминием проходят интенсивнее и при более низких температурах (см. таблицу 3.3), в сравнении с алюминием, что приводит к увеличению скорости тепловыделения в реакционном слое топлива, уменьшению времени формирования реакционного слоя и зажигания образца ВЭМ.

Полученные с применением тепловизионной камеры (Jade J530 SB) зависимости максимальной температуры на поверхности ВЭМ от времени нагрева (термограммы) представлены на рисунке 4.18. Температура на поверхности составов ВЭМ с аморфным бором и боридами алюминия составляет 1260 и 1240 °С, соответственно, что выше аналогичной температуры для ВЭМ с микроалюминием. Осредненные по всей площади поверхности цилиндрического образца топлива значения температур в момент появления пламени для всех составов топлив примерно одинаковы и составляют ~700 °С. Анализ полученных термограмм и кадров видеосъемки для исследуемых составов ВЭМ показал (см. рисунок 4.18), что в момент появления пламени наблюдается резкий рост температуры на поверхности топлива, что обусловлено дополнительным интенсивным подводом тепла от газофазной зоны химических реакций.

С использованием измеренных значений времени задержки зажигания топлив и полученных аппроксимационных зависимостей $t_{\text{ign}}(q)$, рассчитаны значения констант формальной кинетики: энергии активации, произведения теплового эффекта реакции и предэкспонент, а также температуры зажигания T_{ign} ВЭМ (Таблица 4.11).

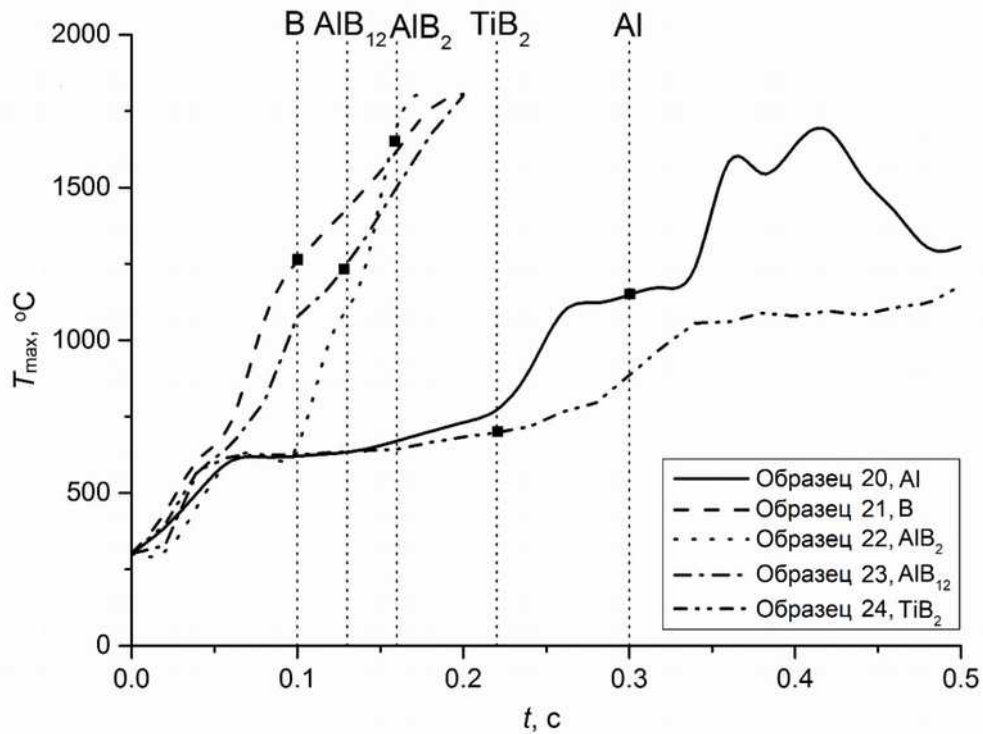


Рисунок 4.18 – Температура поверхности ВЭМ в зависимости от времени нагрева (точки соответствуют значениям времени зажигания)

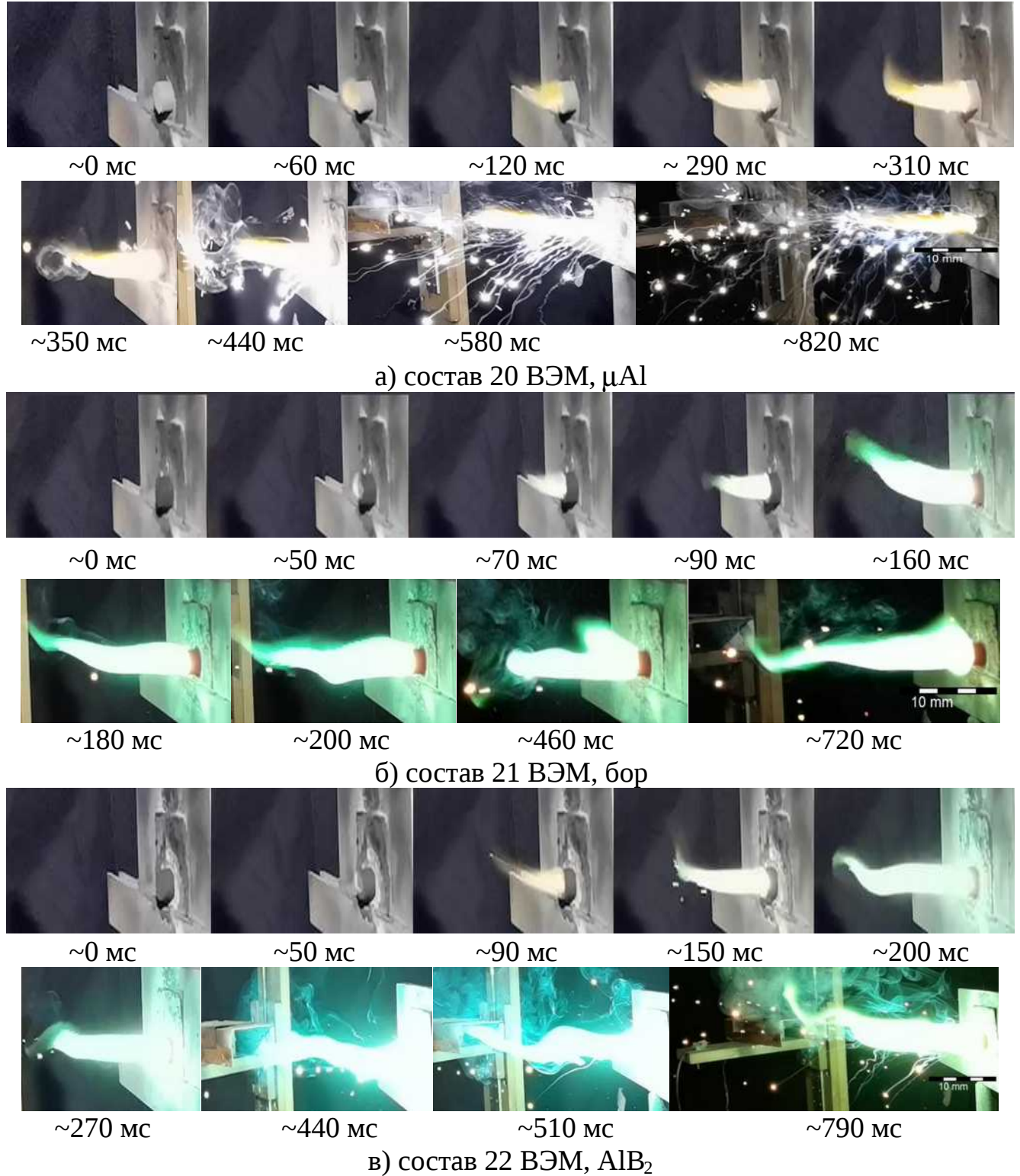
Таблица 4.11 – Расчетные значения кинетических констант и температуры зажигания ВЭМ на основе ПХА, НА и АГСВ

Состав ВЭМ с Me	E , кДж/моль	$Q \cdot z$, Вт/г	T_{ign} , К при $q = 90\text{--}200$ Вт/см ²
20, μAl	159	$9.92 \cdot 10^{13}$	829–885
21, B	90	$3.31 \cdot 10^{11}$	625–681
22, AlB_2	74	$4.24 \cdot 10^9$	665–742
23, AlB_{12}	223	$6.88 \cdot 10^{21}$	680–707
24, TiB_2	98	$2.21 \cdot 10^{10}$	788–869

Отметим, что расчетные значения температуры зажигания ВЭМ зависят от массовой концентрации бора в составе металлического горючего ВЭМ и минимальные значения имеют составы 21 и 23 ВЭМ, содержащие B и AlB_{12} .

4.4.2.2 Данные визуализации процесса зажигания ВЭМ

Кадры скоростной видеосъемки процесса зажигания составов ВЭМ на основе ПХА, НА и АГСВ при инициировании лучистым потоком тепла $q = 68 \text{ Вт/см}^2$ представлены на рисунке 4.19.



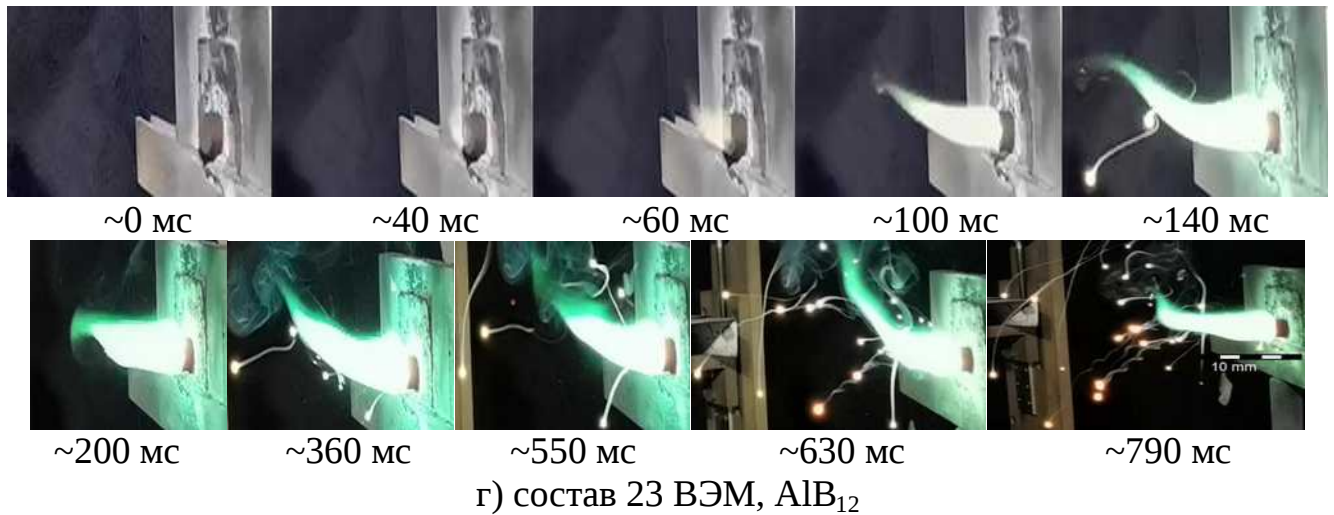
г) состав 23 ВЭМ, AlB_{12}

Рисунок 4.19 – Кадры скоростной видеосъемки зажигания ВЭМ на основе ПХА, НА, АГСВ, содержащих а) μAl ; б) В; в) AlB_2 ; г) AlB_{12} , при $q = 68 \text{ Вт/см}^2$

Механизм зажигания ВЭМ, содержащего двойной окислитель (ПХА и НА), активное ГСВ и металлическое горючее (см. рисунок 4.19), существенно отличается от механизма реагирования ВЭМ, содержащего ПХА, инертное ГСВ и Me. При прогреве поверхностного слоя образца и достижении температуры $\sim 300\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности ВЭМ формируется зона реакций, вызванных разложением полимерного ГСВ и кристаллов окислителя. Последующий рост температуры и скорости реакций в «горячих» точках поверхностного слоя образца приводит к образованию зоны свечения и пламени. Скорость разложения компонентов ВЭМ и распространения зоны пламени от поверхности образца зависит от природы и компонентного состава металлического горючего, плотности теплового потока внешнего источника (см. рисунок 4.18).

Прогрев поверхностного слоя до характерической температуры (наиболее достоверно определяемой по тепловизионным измерениям) $T = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ образца 20 ВЭМ, содержащего микроразмерный алюминий, осуществляется в течение $\sim 80 \text{ мс}$. При разложении компонентов топлива формируется облако газообразных продуктов диаметром $\sim 10 \text{ мм}$ (см. рисунок 4.19а, $\tau = 60 \text{ мс}$) и образуется зона слабосветящегося пламени ($\tau = 120 \text{ мс}$, $l \approx 35 \text{ мм}$). С повышением температуры поверхности образца регистрируется вылет частиц с его поверхности со скоростью $\sim 5 \text{ м/с}$ ($\tau = 290 \text{ мс}$). Увеличение температуры поверхности до $T = 390\text{--}490 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию в зоне пламени яркой струи продуктов разложения ком-

понентов топлива ($\tau = 130\text{--}310$ мс). Массовый отток реагентов и светящихся частиц от поверхности образца осуществляется при $\tau = 340\text{--}360$ мс. Процесс горения топливной композиции сопровождается фрагментацией и горением светящихся частиц ($\tau = 580$ мс). Максимальная длина зоны пламени состава 20 ВЭМ составляет ~ 120 мм. Следует отметить, что в период формирования реакционного слоя на поверхности образца за счет разложения кристаллов НА и АГСВ образуется жидкий слой (Рисунок 4.20). На рисунке 4.20 представлены фотографии поверхности облученных (не доводя до воспламенения) образцов ВЭМ, содержащих различные металлические горючие, иллюстрирующие формирование жидкого слоя в наиболее нагретой области («горячего» пятна).

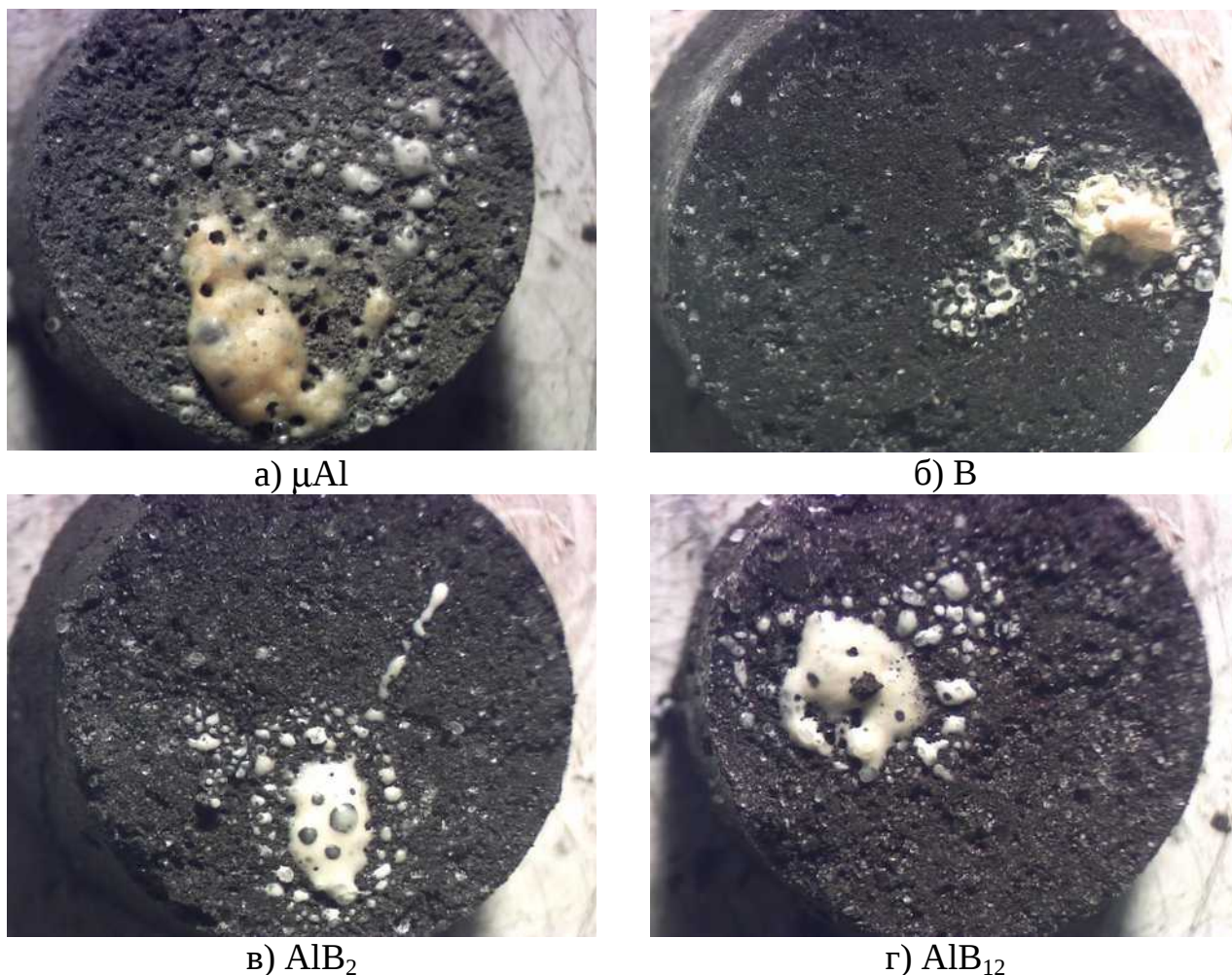


Рисунок 4.20 – Облученная поверхность ВЭМ на основе ПХА, НА, АГСВ, содержащего μAl , В, AlB_2 и AlB_{12}

Формирующийся жидкий слой на поверхности образца (см. рисунки 4.20) частично препятствует оттоку газообразных продуктов разложения ВЭМ. С уве-

личением плотности теплового потока и градиента температуры на поверхности реакционного слоя образца увеличиваются скорости оттока продуктов разложения и испарения образующегося жидкого слоя, уменьшая времена появления пламени.

Прогрев поверхностного слоя состава 21 ВЭМ, содержащего аморфный бор, до температуры поверхности ~ 370 °С (см. рисунок 4.18) осуществляется за период времени $\tau \approx 70$ мс. При достижении данной температуры вблизи поверхности образца образуется облако газообразных реагентов диаметром ~ 7 мм (см. рисунок 4.19б, $\tau = 50$ мс), после чего формируется зона слабосветящегося пламени длиной ~ 10 мм ($\tau = 70$ мс) с постепенным увеличением яркости свечения пламени ($\tau = 70\text{--}90$ мс). Скорость распространения зоны пламени составляет ~ 14 м/с ($l \approx 70$ мм). Затем регистрируются отток мелких частиц и увеличение длины зоны пламени до ~ 90 мм. В режиме установившегося горения ВЭМ максимальная длина зоны пламени составляет $l \approx 120$ мм. Наличие крупных светящихся частиц при горении топливной композиции указывает на возможность агломерации частиц бора при нахождении их на поверхности расплавленного реакционного слоя образца.

Механизм зажигания состава 22 ВЭМ (см. рисунок 4.19в), содержащего МП AlB_2 , подобен механизму зажигания состава 20 ВЭМ с МП алюминия. Прогрев поверхностного слоя образца до температуры $T = 370$ °С осуществляется в течение ~ 70 мс. При разложении компонентов топлива формируется газообразное облако, а в локальном очаге образуется светящееся пятно ($\tau = 50$ мс). Образующаяся струя газообразных реагентов с частицами формирует зону пламени длиной ~ 30 мм ($\tau = 90$ мс). Установившийся процесс горения топливной композиции сопровождается интенсивным выходом светящихся частиц из зоны пламени без их фрагментации. Максимальная длина зоны пламени составляет ~ 150 мм. Отметим, что диаметр светящихся частиц AlB_2 (см. рисунок 4.19в), реагирующих в потоке газа, значительно меньше размеров агломерированных частиц алюминия (см. рисунок 4.19а).

Механизм зажигания состава 23 ВЭМ (см. рисунок 4.19г), содержащего МП AlB_{12} , подобен механизму зажигания состава 21 ВЭМ с бором. Прогрев поверхностного слоя образца до температуры $T = 370$ °С осуществляется в течение ~ 70 мс. Вблизи поверхности образца формируется газообразное облако и зона слабосветящегося пламени длиной ~ 15 мм ($\tau = 60$ мс). После чего образующаяся струя газообразных реагентов с частицами увеличивает длину зоны пламени до ~ 80 мм. Скорость распространения зоны пламени составляет ~ 10 м/с. Установившийся процесс горения топливной композиции сопровождается интенсивным выходом светящихся частиц ($\tau = 550\text{--}790$ мс) из зоны пламени без видимой фрагментации.

4.4.2.3 Особенности зажигания ВЭМ на основе активного горючего-связующего

Отличительной чертой нагрева ВЭМ с активным ГСВ и НА по сравнению с ВЭМ на инертном ГСВ является образование жидкого слоя на поверхности образца топлива за счет плавления кристаллов НА при относительно низких температурах. Прогрев топлива на активном связующем до $T_s \sim 370$ °С осуществляется быстрее ($\tau_{пр} \sim 70$ мс), чем в случае топлив с инертным ГСВ, содержащих одинаковое количество борсодержащего горючего ($\tau_{пр} = 80\text{--}90$ мс до $T \sim 340$ °С для В, AlB_2 и AlB_{12}). Такое поведение можно связать с низкими температурами реагирования активного горючего-связующего вещества и НА. Однако времена задержки зажигания для топлива с НА и активным ГСВ имеют большие значения по сравнению с топливами с ПХА и инертным ГСВ.

Следует отметить, что для борсодержащих ВЭМ (В, AlB_2 и AlB_{12}) на основе НА, ПХА и активного ГСВ регистрируется относительно раннее появление зеленого пламени ($\tau = 160\text{--}200$ мс, рисунок 4.19б–г), что свидетельствует о достаточно интенсивном реагировании частиц бора с образованием оксидов бора в таких составах. Для сравнения, при зажигании ВЭМ на инертном ГСВ с аналогичными металлическими горючими появление зеленого свечения пламени происходит значительно позже – в режиме установившегося горения топлива ($\tau > 200$ мс для ВЭМ с бором и $\tau > 350\text{--}400$ мс для AlB_2 и AlB_{12} , рисунки 4.13 и 4.14а, б).

Типичная картина зажигания составов ВЭМ на основе ПХА, НА и активного ГСВ включает образование газообразного облака у поверхности образца при нагреве до $T_s \sim 320$ °С и появление слабосветящегося пламени высотой $h \approx 5$ мм. При последующем росте температуры на поверхности выше 400°С происходит постепенное увеличение яркости свечения и длины зоны пламени.

Замена микронного алюминия μAl на порошки бора и бориды алюминия (см. рисунок 4.19) приводит к положительному эффекту с точки зрения сокращения времени зажигания согласно ряду $t_{\text{ign}}(21, \text{B}) < t_{\text{ign}}(23, \text{AlB}_{12}) < t_{\text{ign}}(22, \text{AlB}_2) < t_{\text{ign}}(20, \mu\text{Al})$ (см. рисунок 4.17). При этом расчетная величина скорости тепловыделения W при характеристической температуре поверхности $T_s = 643$ К для данных составов образует ряд, который полностью совпадает с рядом по t_{ign} : $W = 16.1$ кВт/г (21, В) > 5.3 кВт/г (23, AlB_{12}) > 4.1 кВт/г (22, AlB_2) > 0.01 кВт/г (20, μAl).

Определено, что прогрев составов ВЭМ до 370 °С происходит примерно за одинаковый интервал времени ~ 70 мс. Данный факт может быть связан с образованием жидкого слоя из-за разложения и плавления НА и МПВТ. Последующий нагрев топлива в определяющей мере зависит от реакционной способности (природы) используемого энергоемкого горючего в составе ВЭМ. Однако для детального описания и объяснения этого процесса необходимо привлекать дополнительные экспериментальные данные.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что бор может служить эффективным компонентом для составов ВЭМ. При этом поведение порошков В, AlB_2 и AlB_{12} оказывается однотипным в случае составов ВЭМ на основе инертного и активного ГСВ в плане влияния бора на снижение времени зажигания t_{ign} и энергетических затрат E_{ign} : $t_{\text{ign}}(\text{B}) < t_{\text{ign}}(\text{AlB}_{12}) < t_{\text{ign}}(\text{AlB}_2) < t_{\text{ign}}(\mu\text{Al})$. Можно отметить, что схожую тенденцию демонстрируют данные ТГ/ДСК анализа (см. таблицы 3.3 и 3.4) для порошков бора, боридов алюминия (AlB_2 и AlB_{12}) и алюминия, где получен следующий ряд по величине реакционной способности порошков $\text{B} > \text{AlB}_{12} > \text{AlB}_2 > \mu\text{Al}$. Укажем, что степень влияния бора на характеристики термолитиза и зажигания в точности соответствует его массовому содержа-

нию в энергетическом горючем. В частности, присутствие продуктов горения бора (оксида бора) легко обнаруживается по появлению зеленой окраски пламени – наиболее раннему в случае 100% содержания и более позднему в случае AlB_2 (рисунок 4.19б,в,г).

4.4.3 Математическая модель зажигания ВЭМ при лучистом нагреве

4.4.3.1 Постановка задачи

Рассмотрим одномерный нестационарный процесс зажигания ВЭМ при его нагреве лучистым тепловым потоком. Предполагается, что в поверхностном слое образца твердого топлива происходят химические реакции разложения компонентов с тепловыделением первого порядка, имеющие зависимость скорости от температуры по уравнению Аррениуса. Возможные фазовые переходы, связанные с испарением, плавлением и абляцией, а также выгоранием компонентов топлива в период нагрева не учитываются. Теплофизические параметры (плотность, удельная теплоемкость, коэффициент теплопроводности) твердого топлива в данной модели приняты постоянными и не зависят от температуры нагрева и компонентного состава ВЭМ. Модель основана на твердофазной модели зажигания гомогенного топлива, представленной в работе [138].

Математическая модель зажигания образца ВЭМ в системе координат, связанной с поверхностью прогретого слоя (Рисунок 4.21), запишется в следующем виде:

$$c \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Qz \rho \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad 0 < x < L, \quad (4.11)$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} \text{при } x = 0: \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} &= \alpha(T_0 - T) + q, \quad t > 0; \\ \text{при } x = L: \quad \frac{\partial T}{\partial x} &= 0, \quad t > 0. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Начальные условия:

$$\text{при } t = 0: \quad T(x, 0) = T_0, \quad 0 \leq x \leq L. \quad (4.13)$$

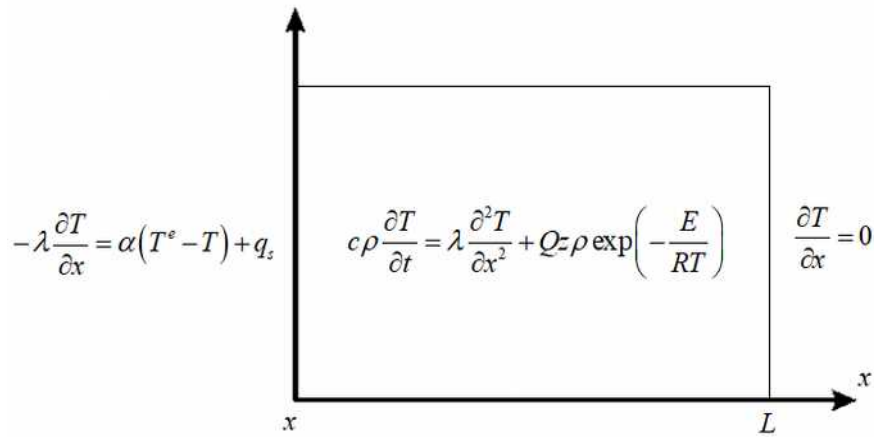


Рисунок 4.21 – Расчетная схема к математической модели зажигания ВЭМ

Обозначения: T – температура, К; t – время, с; x – координата, м; L – высота (длина) образца топлива, м; ρ – плотность топлива, кг/м³; c – удельная теплоемкость топлива, Дж/(кг·К); λ – коэффициент теплопроводности топлива Вт/(м·К); T_0 – температура окружающей среды, К; Q – тепловой эффект химических реакций, Дж/кг; z – предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса, 1/с; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); q – плотность теплового потока, Вт/см².

В качестве критерия зажигания принято условие (4.1), согласно которому в момент зажигания скорость тепловыделения в реакционном слое топлива становится больше величины падающего на образец теплового потока от внешнего лазерного источника. Сформулированная задача решалась методом конечных разностей на основе неявной четырехточечной схемы совместно с методом простой итерации. Шаг по времени задавался равным 10^{-4} с, а шаг по координате – 10^{-5} м.

4.4.3.2 Результаты расчета

В решении математических моделей зажигания и горения ВЭМ обычно используются теплофизические параметры твердого топлива и газообразных продуктов горения, значения которых могут быть измерены с помощью различных приборов и измерителей (например, для новых веществ) или взяты из справочной литературы. В пункте 4.4.3.3 представлена сравнительная оценка влияния теплофизических параметров топлива на точность решения сформулированной математической задачи.

В работе выполнена серия расчетов характеристик зажигания ВЭМ (образцы высотой $L = 0.005$ м) при постоянных значениях плотности $\rho = 1870$ кг/м³ удельной теплоемкости $c = 1240$ Дж/(кг·К) и коэффициента теплопроводности топлива $\lambda = 0.66$ Вт/(м·К) [85], а также температуры окружающей среды $T_0 = 298$ К, коэффициента теплоотдачи $\alpha = 9.4$ Вт/(м²·К) и универсальной газовой постоянной $R = 8.31$ Дж/(моль·К). Расчеты проведены с использованием кинетических констант (энергия активация E и произведение теплового эффекта реакции на предэкспонент $Q \cdot z$), значения которых определены из результатов экспериментального исследования (см. п. 4.4.1, таблица 4.6).

На рисунках 4.22–4.24 представлены расчетные зависимости времени задержки зажигания для некоторых составов ВЭМ, содержащих 15.7 масс. % порошка алюминия, бора, диборида алюминия, смеси УДП Alex/B или Alex/2% Fe, от плотности теплового потока излучения. Для сравнительной оценки расчетных зависимостей $t_{\text{ign}}(q)$, на рисунках представлены точки, которые соответствуют временам задержки зажигания, полученных в эксперименте для соответствующих составов ВЭМ.

Выполнено сравнение расчетных значений времени задержки зажигания составов ВЭМ с экспериментальными значениями t_{ign} , которые представлены в таблице 4.4. При минимальном значении $q = 60$ Вт/см² максимальные значения абсолютной (относительной) погрешности для расчетных значений t_{ign} составляют: 22 мс (12 %) – для состава ВЭМ с μAl , 13 мс (9 %) – для ВЭМ с Alex, 20 мс (15 %) – для ВЭМ с бором, 16 мс (12 %) – для ВЭМ с УДП Alex/ 7% B, 23 мс (15 %) – для ВЭМ с AlB_2 и 15 мс (12 %) – для ВЭМ с УДП Alex/2% Fe. При более высоких значениях $q > 70$ Вт/см² относительная погрешность расчетных данных t_{ign} уменьшается.

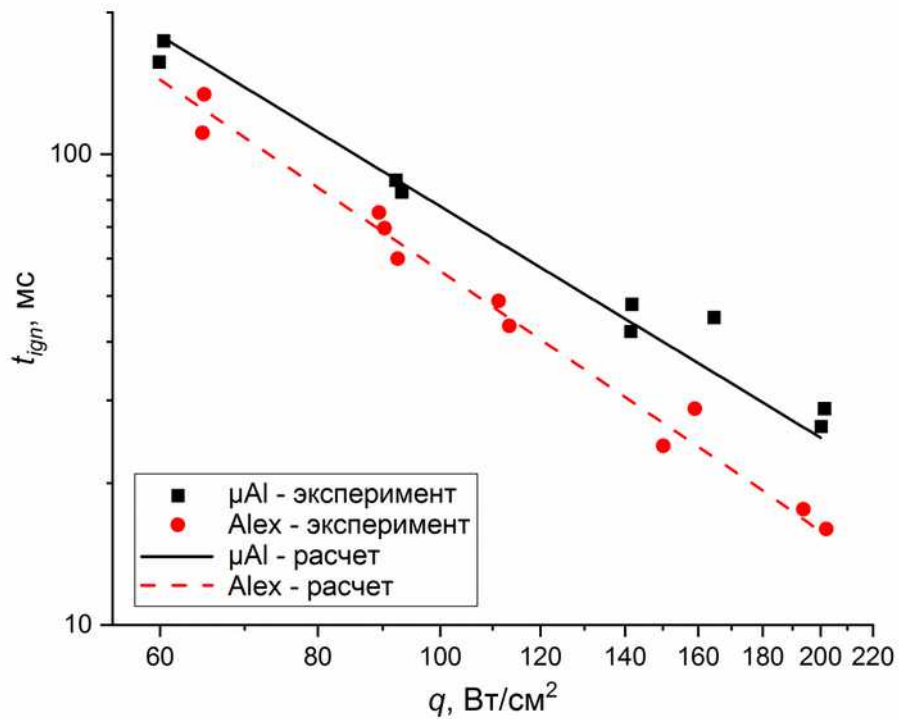


Рисунок 4.22 – Расчетная зависимость времени задержки зажигания от плотности теплового потока составов ВЭМ, содержащих μAl и УДП алюминия Alex (точки – экспериментальные данные)

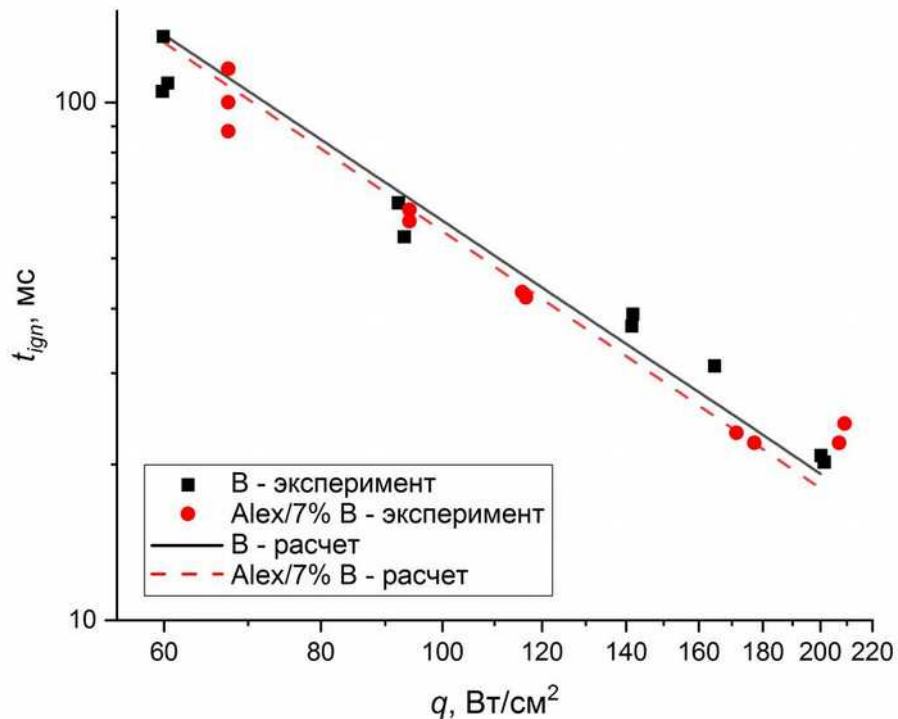


Рисунок 4.23 – Расчетная зависимость времени задержки зажигания от плотности теплового потока составов ВЭМ, содержащих УДП бора и смеси Alex/7% B (точки – экспериментальные данные)

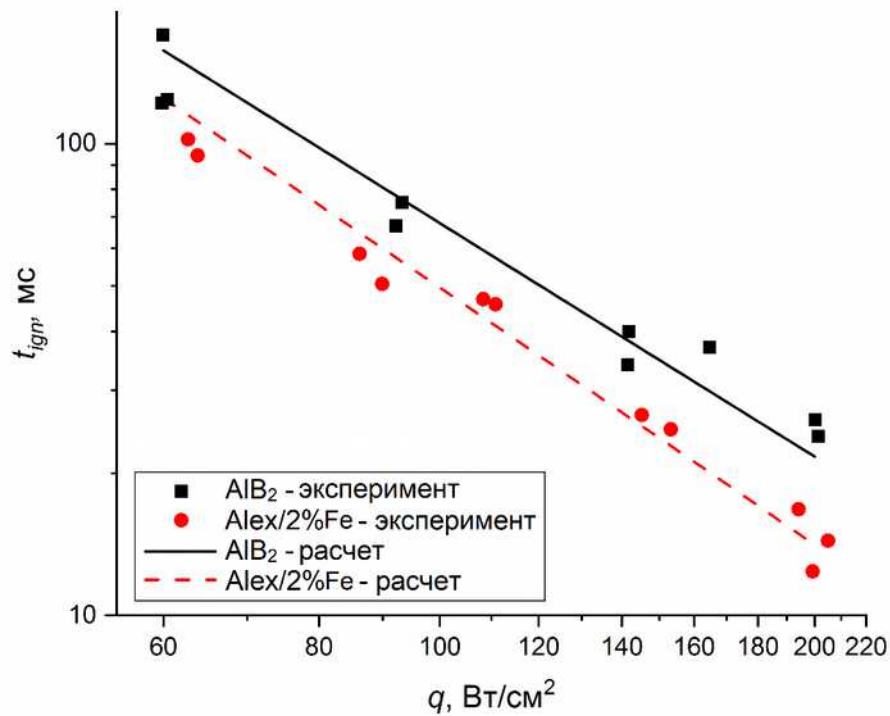
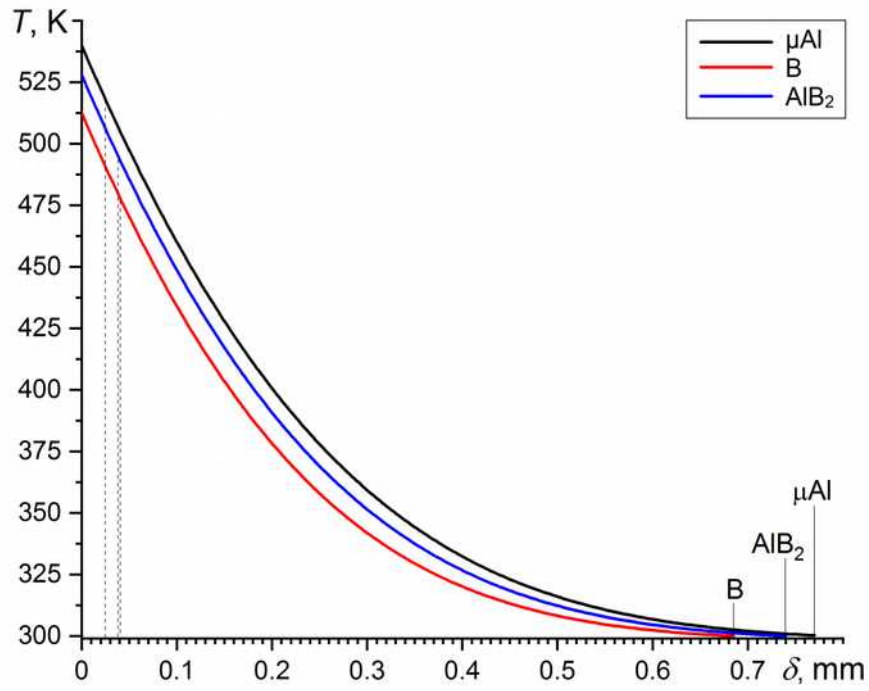
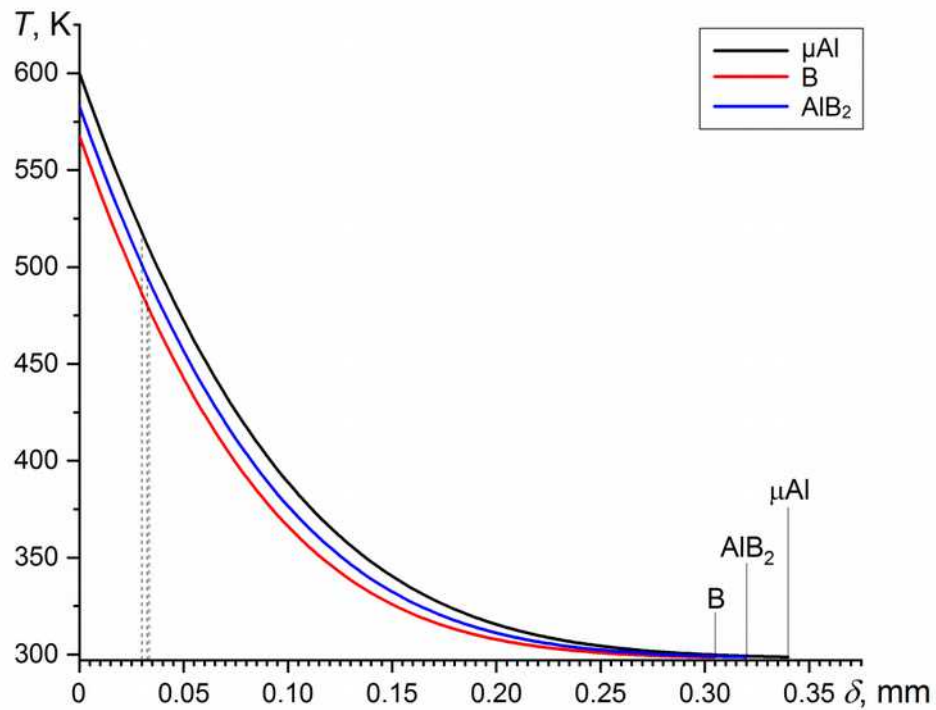


Рисунок 4.24 – Расчетная зависимость времени задержки зажигания от плотности теплового потока составов ВЭМ, содержащих порошок AlB_2 и смесь УДП Alex/2% Fe (точки – экспериментальные данные)

При решении уравнения (4.11) с граничными и начальными условиями (4.12)–(4.13) также были определены значения температур в поверхностном слое топлива (Рисунки 4.25–4.26) при выполнении условия зажигания гомогенного состава ВЭМ и нагреве постоянным тепловым потоком, рассчитаны значения толщины реакционного $\delta_{p.c.}$ и прогретого $\delta_{пр.с.}$ слоев в диапазоне температур от T_{ign} до T_{ign0} и от T_{ign0} до T_0 , соответственно. Значения толщины прогретого слоя и температуры на поверхности реакционного слоя для исследованных составов ВЭМ, содержащих порошки алюминия, бора, диборида алюминия, смеси УДП Alex/7% В или Alex/2% Fe, при минимальной и максимальной плотностях теплового потока излучения представлены в таблице 4.12.

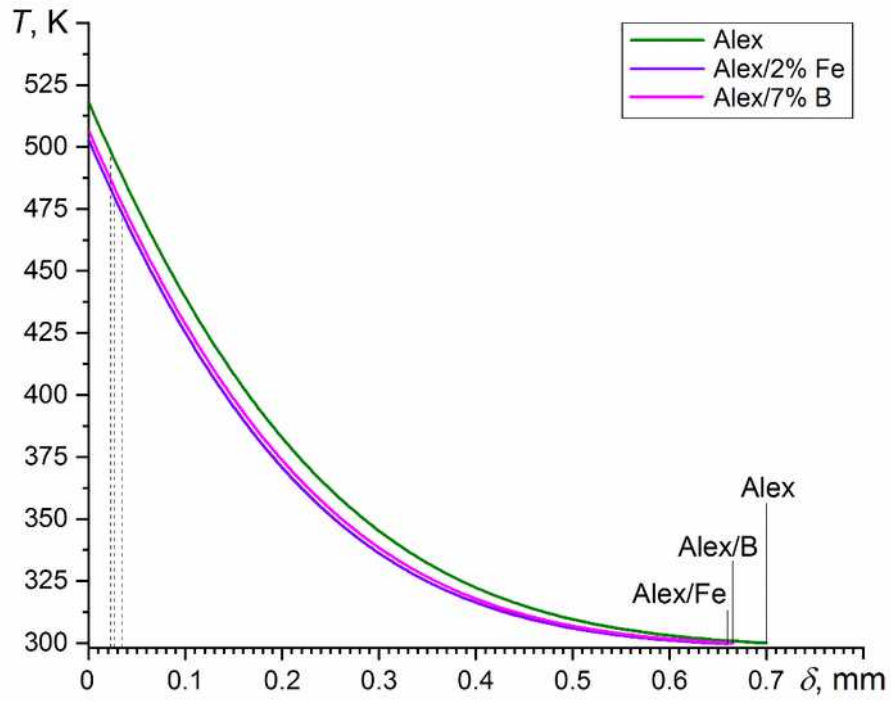


а)

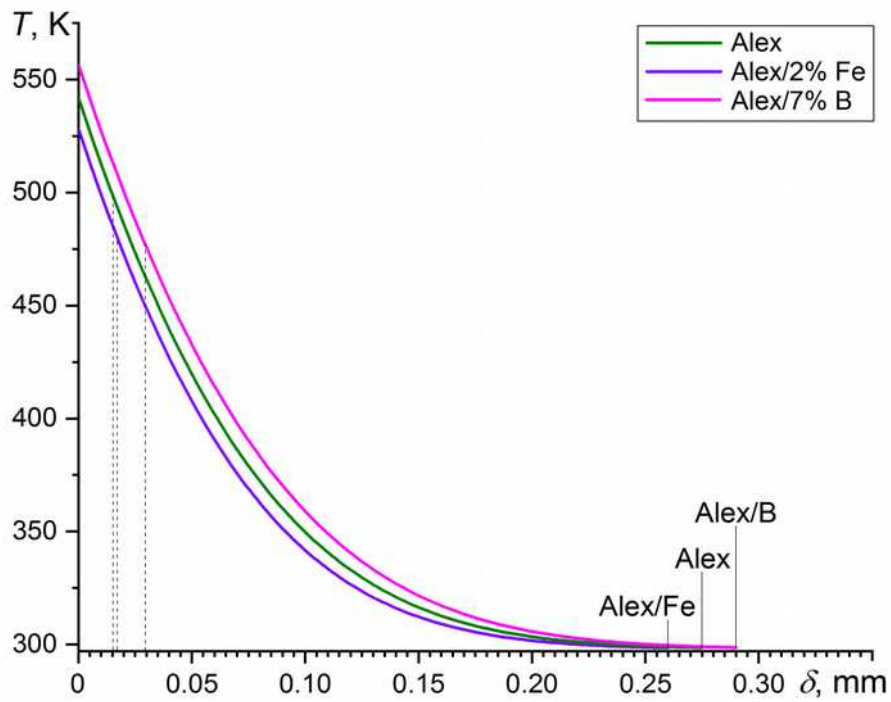


б)

Рисунок 4.25 – Распределение температуры по толщине прогретого слоя ВЭМ, содержащих μAl , бор и AlB_2 , в момент зажигания при q (а) 60 Вт/см^2 и (б) 200 Вт/см^2



а)



б)

Рисунок 4.26 – Распределение температуры по толщине прогретого слоя ВЭМ, содержащих Alex, Alex/2% Fe и Alex/7% B, в момент зажигания при q (а) 60 Вт/см^2 и (б) 200 Вт/см^2

Таблица 4.12 – Расчетные значения толщины прогретого и реакционного слоев, температуры на поверхности при зажигании составов ВЭМ

q , Вт/см ²	Состав ВЭМ					
	μAl	Alex	B	Alex/ 7% B	AlB_2	Alex/2% Fe
	$\delta_{\text{пр.с.}}$, мкм					
60	770	700	685	665	735	660
200	340	275	305	290	320	260
	$\delta_{\text{р.с.}}$, мкм					
60	25	23	40	34	38	26
200	30	15	33	29	33	17
	T_{ign} , К					
60	540	518	513	507	528	503
200	600	542	568	557	583	528

Примечание: относительная погрешность $\Delta\delta < 2\%$; $\Delta T_{\text{ign}} < 1\%$

Толщина прогретого слоя исследуемых составов ВЭМ снижается в 2.2–2.5 раза при увеличении плотности теплового потока с 60 до 200 Вт/см² за счет увеличения температуры на поверхности топлива. Существенное снижение значений $\delta_{\text{р.с.}}$ и $\delta_{\text{пр.с.}}$ характерно для составов ВЭМ, содержащих УДП Alex и Alex/2% Fe (с высокой реакционной способностью). Отметим, что для указанных составов ВЭМ были определены минимальные экспериментальные значения времени задержки зажигания t_{ign} и высокие значения скорости тепловыделения W .

4.4.3.3 Влияние теплофизических параметров ВЭМ на время задержки зажигания

Для исследуемых составов ВЭМ по измеренным значениям массы и размера цилиндрического образца определены плотности ρ при комнатной температуре. На измерителе теплоемкости ИТ –с–400 и теплопроводности ИТ – λ –400 [139] измерены значения удельной теплоемкости c и теплопроводности λ в интервале температур 25–90 °С для трех составов ВЭМ, содержащих 15.7 масс. % порошка алюминия (μAl), AlB_2 и аморфного бора (Таблица 4.13). Для каждого измеренного значения ρ , c , λ проведено по три параллельных опыта.

Таблица 4.13 – Плотность, удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности составов ВЭМ

Обозначения	Значения для составов ВЭМ с Me		
	μAl	B	AlB_2
Плотность, кг/м^3	1690	1636	1660
Удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$			
– при 25 °С	1182	1285	1014
– среднее значение в диапазоне 25–90°С	1257	1309	1222
– при 90 °С	1333	1333	1429
Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$			
– при 25 °С	0.727	0.705	0.738
– среднее значение в диапазоне 25–90°С	0.662	0.656	0.686
– при 90 °С	0.597	0.607	0.634
Примечание: относительная погрешность $\Delta\rho, \Delta c, \Delta\lambda < 5\%$.			

На рисунках 4.27–4.29 представлены расчетные значения времени задержки зажигания ВЭМ от плотности теплового потока при различных значениях плотности, удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности: используемые значения из работы [85], измеренные значения при температурах 25 и 90°С и средние значения в диапазоне температур 25–90 °С.

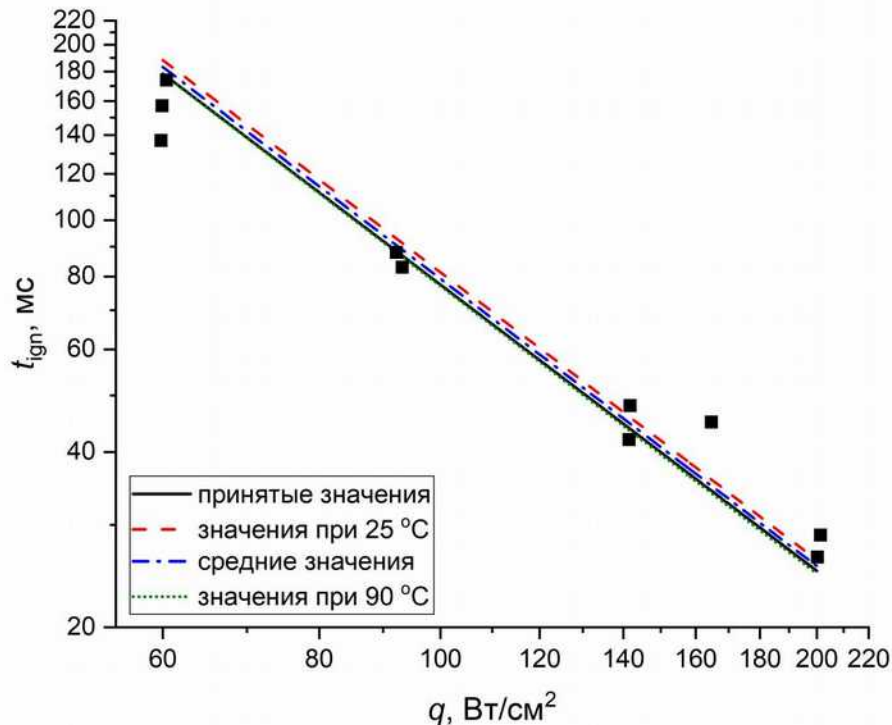


Рисунок 4.27 – Расчетная зависимость времени задержки зажигания от плотности теплового потока состава ВЭМ, содержащего порошок алюминия

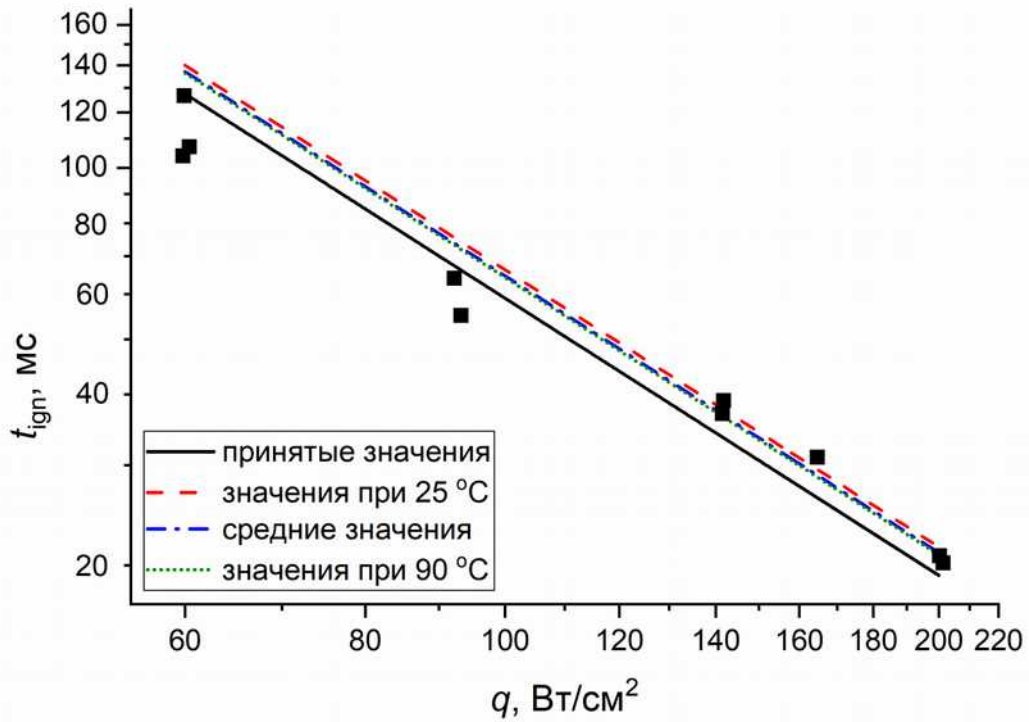


Рисунок 4.28 – Расчетная зависимость времени задержки зажигания от плотности теплового потока состава ВЭМ, содержащего порошок бора

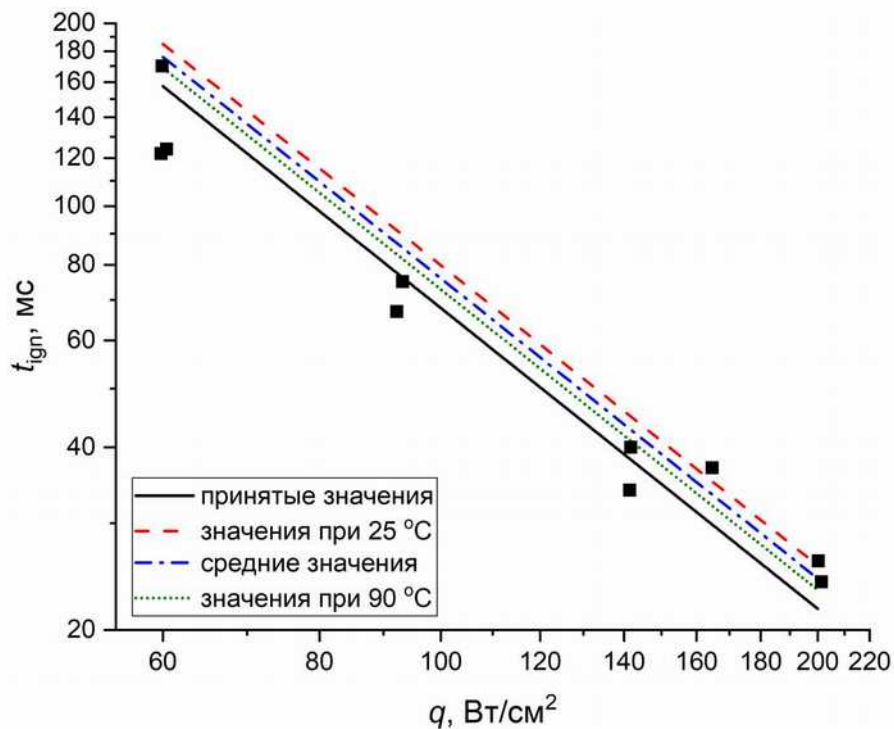


Рисунок 4.29 – Расчетная зависимость времени задержки зажигания от плотности теплового потока состава ВЭМ, содержащего порошок AlB_2

Анализ полученных результатов показал, что относительная погрешность расчетного времени задержки зажигания (в сравнении с аппроксимационной зависимостью $t_{\text{ign}}(q)$) составляет не более 15 % (во всем диапазоне $q = 60$ –

220 Вт/см²) для трех рассматриваемых составов ВЭМ при принятых значениях ρ , c , λ . При использовании в расчете измеренных средних значений ρ , c , λ топлив как при температурах 25 и 90°C, так и в диапазоне 25–90°C при минимальном q (60 Вт/см²) относительная погрешность Δt_{ign} составляет 20–40, 15–30 и 20–30 %, соответственно. С увеличением значений q относительная погрешность расчета Δt_{ign} уменьшается до 3–15 % (при $q = 200$ Вт/см²) в зависимости от компонентного состава ВЭМ. Таким образом, используемые в расчете $t_{\text{ign}}(q)$ принятые постоянные значения ρ , c , λ твердого топлива показали удовлетворительную сходимость расчетных значений t_{ign} с аппроксимационной зависимостью $t_{\text{ign}}(q)$ и экспериментальными данными во всем рассматриваемом диапазоне $q = 60\text{--}220$ Вт/см². Использование измеренных значений ρ , c , λ топлива в расчете t_{ign} показало высокую сходимость расчетных значений t_{ign} с экспериментальными данными t_{ign} при $q > 140$ Вт/см².

Выводы по четвертой главе

1. В экспериментальном исследовании процесса зажигания ВЭМ, содержащих порошки металлического горючего, при нагреве CO₂-лазером, определены основные характеристики и закономерности зажигания твердых топлив, установлено влияние компонентного содержания и дисперсности энергоемких горючих в составе ВЭМ на значения времени задержки и температуры зажигания, кинетических констант зажигания твердых топлив в диапазоне плотности теплового потока $q = 60\text{--}220$ Вт/см², соответствующего реальным условиям нагрева в камере сгорания двигателя.

2. Установлено, что при использовании биметаллических горючих на основе смеси УДП алюминия Al₆₈ и бора с массовым соотношением Al/B=68/32, УДП алюминия Al₈₇ и железа – Al/Fe = 87/13, УДП титана и бора – Ti/B = 69/31 в составе ВЭМ, содержащего ПХА и бутадиеновый каучук, времена задержки зажигания топлив снижаются в 1.5–2.1, 1.4–1.9 и 1.8–1.9 раза, соответственно, по сравнению с ВЭМ, содержащим алюминий.

3. При использовании синтезированных порошков боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} в составе ВЭМ на основе ПХА, НА и тетраэольного каучука времена задержки зажигания снижаются на 42–52 % и 48–51 %, соответственно, по сравнению с ВЭМ, содержащим алюминий. При этом плотность энергии, необходимой для зажигания данных составов ВЭМ, составляет 10.7–16.4 Дж/см² (ВЭМ с AlB_2) и 9.1–17.6 Дж/см² (ВЭМ с AlB_{12}), что в 1.7–2.1 раза меньше плотности энергии для ВЭМ с Al.

4. С использованием высокоскоростной видео- и тепловизионной съемки изучены основные стадии зажигания и определены характеристики пламенных процессов и зависимости температуры поверхности реакционного слоя от времени для исследуемых составов ВЭМ. Изучено влияние компонентного состава и дисперсности металлического горючего на период времени прогрева топлива и оттока продуктов газификации с частицами металла с поверхности реакционного слоя, скорость распространения зоны пламени, а также на время задержки зажигания ВЭМ. Показано, что длина зоны пламени для составов ВЭМ на основе ПХА, ИГСВ зависит от реакционной способности и размера частиц металлов. Наибольшие значения длины зоны пламени зафиксированы для ВЭМ, содержащих УДП смеси Ti/B, Ni/B и Fe/B, которые находятся в диапазоне 270–300 мм при постоянном $q = 68$ Вт/см². При этом значения температуры поверхности при зажигании данных составов ВЭМ отличаются незначительно и составляют ~650–680 °С.

5. На основе полученных экспериментальных зависимостей времени задержки зажигания ВЭМ от плотности теплового потока $i_{gn}(q)$ определены константы формальной кинетики зажигания – энергии активации, произведения теплового эффекта реакции и предэкспоненты, а также значения температуры зажигания на поверхности реакционного слоя топлив. Для ВЭМ на основе ПХА и бутадиенового каучука наибольшие значения энергии активации характерны для составов, содержащих УДП Alex (119 кДж/моль) и Alex/2% Ni (155 кДж/моль). Для ВЭМ, содержащего МП диборида титана, энергия активации составляет 39 кДж/моль, а для составов ВЭМ, содержащих МП алюминия, бора, боридов

алюминия (AlB_2 , AlB_{12}), смеси УДП Alex/B, Ti/B, значения E находятся в диапазоне 50–61 кДж/моль. При этом для данных составов ВЭМ температура поверхности при зажигании уменьшается на 14–66 К (при $q = 60$ Вт/см²) и на 18–106 К (при $q = 200$ Вт/см²).

6. Применение МП боридов алюминия AlB и AlB_2 наиболее эффективно для состава ВЭМ на основе ПХА/НА и тетраэольного каучука, которое выражается в существенном снижении времени задержки зажигания (в 1.8–2.8 раза) и плотности энергии зажигания (в 1.7–2.1 раза) в рассматриваемом диапазоне q по сравнению с ВЭМ, содержащим алюминий. При использовании МП боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} в составах ВЭМ на основе ПХА и ПХА/НА, бутадиенового каучука времена прогрева и задержки зажигания топлив незначительно увеличиваются при относительно небольших значениях плотности теплового потока ($q \leq 110$ Вт/см²), а при $q > 160$ Вт/см² – снижаются по сравнению с ВЭМ, содержащим алюминий.

7. На основе математической твердофазной модели и определенных из эксперимента констант формальной кинетики зажигания ВЭМ, содержащих металлическое горючее, рассчитаны характеристики зажигания – времена прогрева и задержки зажигания, температура зажигания, толщины прогретого и реакционного слоев образца – в зависимости от подводимой плотности теплового потока с относительной погрешностью не более 15 %. На основании выполненных расчетов можно сделать выбор в сторону наноразмерных порошков металла и бора, при использовании в составе ВЭМ которых толщина зон прогрева и химических реакций в конденсированной фазе, время задержки и плотность энергии зажигания снижаются по сравнению с ВЭМ, содержащими микроразмерные порошки.

8. Имеющиеся данные позволяют сформулировать физические представления о механизме и стадиях процесса зажигания составов ВЭМ с варьируемым металлическим горючим и на их основе проводить обоснованный выбор компонентных составов топлив для выполнения практических заданий, обеспечивая требуемую скорость зажигания с использованием фиксированной энергетике. Кроме того в будущих исследованиях предстоят задачи получения дополнительной ин-

формации о температурных профилях, природе диспергированных частиц, скорости горения и устойчивости зажигания топлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнен термодинамический расчет характеристик горения модельных составов ВЭМ на основе различных окислителей и ГСВ, содержащих биметаллические горючие, при постоянном давлении в камере сгорания 4 МПа и установлены зависимости адиабатической температуры горения топлива, теоретического удельного импульса двигателя, массового и компонентного состава КППГ от содержания бора или металла в алюминиевом горючем. На основе полученных зависимостей определены оптимальные компонентные составы ВЭМ с точки зрения наибольшего удельного импульса и наименьшей массовой доли КППГ на выходе из сопла двигателя. Установлено, что удельный импульс двигателя принимает наибольшее значение при массовом соотношении биметаллического горючего $Al/B = 55/45-40/60$ и $Al/B=67/33$ в составе ВЭМ на основе ПХА и бутадиенового каучука, а также ПХА, НА и тетраэольного каучука, соответственно.

2. Выполнено термоаналитическое исследование процессов окисления порошковых систем металлического горючего на воздухе и разложения металлизированных ВЭМ в аргоне при нагреве от 30 до 1200 °С. Показано, что применение смеси УДП $Al_{ex}/2\%Fe$ в составе ВЭМ обеспечивает наибольший эффект на снижение характерной температуры интенсивного разложения (на 48 °С) и увеличение скорости изменения массы ВЭМ при разложении ПХА и бутадиенового каучука.

3. Экспериментально изучено влияние биметаллического горючего на характеристики процесса зажигания топливных композиций. Определены временные задержки зажигания ВЭМ варьируемого состава в зависимости от плотности теплового потока, на основе которых рассчитаны константы формальной кинетики реакции в конденсированной фазе – энергия активации и произведение теплового эффекта на предэкспонент. Показано, что изменение компонентного состава и дисперсности биметаллического горючего позволяет существенно модифицировать характеристики зажигания ВЭМ – время задержки зажигания, температуру зажигания и плотность энергии зажигания внешнего источника.

4. Установлено, что ультрадисперсные биметаллические горючие на основе Al/B, Al/Fe и Ti/B позволяют значительно (в ~ 1.2 , $1.1-1.2$ и $1.1-1.6$ раза, соответственно) снизить время задержки зажигания составов ВЭМ на основе ПХА и бутадиенового каучука. Для состава ВЭМ на основе ПХА, НА и тетраэзоляного каучука наиболее эффективными биметаллическими горючими с точки зрения уменьшения времени задержки зажигания являются бориды алюминия AlB_2 и AlB_{12} .

5. С применением высокоскоростной визуализации и тепловизионной съемки изучены физическая картина реагирования и развитие пламенных процессов на поверхности ВЭМ с варьируемым составом металлического горючего при лучистом нагреве. Установлено влияние компонентного состава и дисперсности металлического горючего на период формирования видимого пламени и интенсивность оттока продуктов газификации с частицами металла от поверхности реакционного слоя, определена скорость распространения зоны пламени ВЭМ. Найдено, что замена микроалюминия на биметаллическое горючее (Me/B) в ВЭМ уменьшает период формирования видимого пламени и увеличивает длину зоны пламени. Сформулированы особенности зажигания топливных составов с варьируемым металлическим горючим. Определено, что прогрев топлив до характеристической температуры ($340-370$ °C) определяется в основном теплофизическими свойствами топлива, а скорость нагрева выше этой температуры главным образом зависит от реакционной способности (природы) используемого энергоемкого горючего в составе ВЭМ. В частности, для составов ВЭМ на основе бутадиенового каучука наиболее эффективным (снижающим время задержки зажигания) энергоемким горючим являются смеси УДП $10.7\%Al_{ex}/5\%B$, $13.7\%Al_{ex}/2\%Fe$ и $10.8\%Ti/4.9\%B$, а для состава ВЭМ на основе тетраэзоляного каучука – бориды алюминия AlB_2 и AlB_{12} .

6. С использованием твердофазной модели и определенных из эксперимента констант формальной кинетики зажигания ВЭМ численно изучено влияние биметаллического горючего на времена задержки и температуру зажигания при варьируемой плотности теплового потока. Получено удовлетворительное согласие экс-

периментальных и расчетных значений, что обеспечивает возможности использования расчетного метода для определения и прогнозирования требуемых характеристик зажигания топлив в широком диапазоне тепловых потоков.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- АГСВ, АС – активное горючее-связующее, активное связующее;
- АСД – алюминий сферический дисперсный;
- АЦП – аналого-цифровой преобразователь;
- БЭТ – метод определения удельной поверхности Брунауэра, Эмметома и Теллера;
- ВЧГ – высокочастотный генератор;
- ВЭМ – высокоэнергетический материал;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ДТА – дифференциально-термический анализ;
- ЖРТ – жидкое ракетное топливо;
- ИГСВ – инертное горючее-связующее;
- КПГ – конденсированные продукты горения;
- МП – микроразмерный порошок;
- МПВТ – метилполивинилтетразол;
- НА – нитрат аммония;
- НЦ – нитроцеллюлоза;
- ПВДФ – поливинилиденфторида;
- ПВМТ – поливинилметилтетразол;
- ПХА – перхлорат аммония;
- ПХК – перхлорат калия;
- РДТТ – ракетный двигатель твердого топлива;
- СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
- СК – смесевая композиция;
- СТТ – смесевое твердое топливо;
- ТГ/ТГА – термогравиметрический анализ;
- ТМА – термомеханический анализ;
- ТРТ – твердое ракетное топливо;

ТРЦКП ТГУ – Томский региональный центр коллективного пользования
Томского государственного университета;

ТТ – твердое топливо;

ТТТО – тетразино-тетразин-1,3,6,8-тетраоксид ($C_2N_8O_4$);

УДП – ультрадисперсный порошок;

УС – углеводородное связующее;

ФТДО – фуразанотетразиндиоксид;

ЭВП – электрический взрыв проводников;

ЭДС – энергодисперсионная спектрометрия;

НМХ – октоген, циклотетраметилентетранитрамин;

НТРВ – полибутадиен с концевыми гидроксильными группами;

Me – металл;

nAl – наноразмерный порошок алюминия;

RDX – гексоген, циклотриметилентринитрамин;

μ Al – микроразмерный порошок алюминия;

A – константа аппроксимации;

a – коэффициент температуропроводности, m^2/s ;

B, b – константа аппроксимации;

C – массовое содержание порошка;

c – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);

E – энергия активации, Дж/моль;

E_{ign} – плотность энергии зажигания, Дж/см²;

I – энтальпия, кДж/кг;

J – удельный импульс, м/с;

K – коэффициент эффективности;

k – показатель адиабаты;

k_{Me} – количество кислорода, необходимое для полного окисления горючего, кг/кг;

L, l – длина, м, мм;

m – массовая доля;

Δm – прирост массы, %;

p – давление, МПа;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

Q – тепловой эффект реакции, Дж/г;

Q_p – удельная теплота реакций, кДж/г;

Q_{\max} – скорость тепловыделения, Вт/г;

q – плотность лучистого теплового потока, Вт/м²

T, t – температура, К, °С;

t_0 – время инертного прогрева, мс;

t_{chem} – время химических реакций, мс;

t_{ign} – время задержки зажигания, мс;

t_{py} – время пиролиза, мс;

u – скорость горения, мм/с;

v – скорость окисления/разложения, мг/с;

w – скорость истечения газов из сопла, м/с;

W – скорости тепловыделения, кВт/г;

x – толщина/координата, м;

z – предэкспонент, 1/с;

α – коэффициент избытка окислителя;

δ – толщина слоя, мкм;

ε – коэффициент излучения;

λ – коэффициент теплопроводности топлива, Вт/(м·К);

μ – молярная масса газообразных продуктов сгорания, г/моль;

ρ – плотность, кг/м³;

τ – время, с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев, А. И. Твердые ракетные топлива / А. И. Григорьев. – М.: Химия, 1969. – 116 с.
2. Штехер, М. С. Топлива и рабочие тела ракетных двигателей. Учебное пособие для авиационных вузов. М.: Машиностроение, 1976, 304 с.
3. Егорычев, В. С. Топлива химических ракетных двигателей: учебное пособие / В. С. Егорычев, В. С. Кондрусев. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2007. – 72 с.
4. Абугов, Д. И. Теория и расчет ракетных двигателей твердого топлива. Учебник для машиностроительных вузов / Д. И. Абугов, В. М. Бобылев – М.: Машиностроение, 1987. – 272 с.
5. Твердые ракетные топлива: учебное пособие по курсу «Топлива и рабочие процессы ракетных двигателей на твердом топливе» / А. В. Сухов, М. В. Тюгаев, М. М. Фещенок и др.; Под ред. А. В. Сухова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. – 28 с.
6. Тимнат, И. Ракетные двигатели на химическом топливе: Пер. с англ. / И. Тимнат. – М.: Мир, 1990. – 294 с.
7. Laser ignition of energetic materials / S.R. Ahmad and M. Cartwright 2015 John Wiley & Sons, Ltd. 298 p.
8. Гусейнов, Ш. Л. Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах / Ш. Л. Гусейнов, С. Г. Федоров. М.: Торус Пресс, 2015. 255 с.
9. DeLuca, L. T. Overview of Al-based nanoenergetic ingredients for solid rocket propulsion / L. T. DeLuca // Defence Technology. – 2018. – Vol. 14. – P. 357-365.
10. Elbasuney, S. Combustion characteristics of extruded double base propellant based on ammonium perchlorate/aluminum binary mixture / S. Elbasuney, A. Fahd, H. E. Mostafa // Fuel. – 2017. – Vol. 208. – P. 296-304.

11. Sergienko, A. V. Burning characteristics of the HMX/CL-20/AP/polyvinyltetrazole binder/Al solid propellants loaded with nanometals / A. V. Sergienko, E. M. Popenko, K. V. Slyusarsky, K. B. Larionov, E. L. Dzidziguri, E. S. Kondratyeva, A. A. Gromov // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2019. – Vol. 44. – P. 217-223.
12. Яновский, Л. С. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей / под ред. Л. С. Яновского. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 400 с.
13. Valluri, S. K. Fluorine-containing oxidizers for metal fuels in energetic formulations / S. K. Valluri, M. Schoenitz, E. Dreizin // *Defence Technology*. – 2019. – Vol. 15, No. 1. – P. 1-22.
14. Ягодников, Д. А. Воспламенение, горение и агломерация капсулированных частиц алюминия в составе смесового твердого топлива. I. Теоретическое исследование воспламенения и горения алюминия с фторсодержащими покрытиями / Д. А. Ягодников, Е. А. Андреев, В. С. Воробьев, О. Г. Глотов // *Физика горения и взрыва*. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 46-55.
15. Громов, А. А. Горение нанопорошков металлов / А. А. Громов, Т. А. Хабас, А. П. Ильин, Е. М. Попенко, А. Г. Коротких, В. А. Архипов, А. А. Дитц, Ю. И. Строкова, Л. О. Толбанова; под ред. А. А. Громова. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
16. Belal, H. Ignition and combustion behavior of mechanically activated Al-Mg particles in composite solid propellants / H. Belal, Ch. W. Han, I. E. Gunduz, V. Ortalan, S. F. Son // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 194. – P. 410-418.
17. Коротких, А. Г. Влияние добавок ультрадисперсного порошка металла на характеристики горения ВЭМ / А. Г. Коротких, В. А. Архипов, О. Г. Глотов, И. В. Сорокин // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2016. – Т. 18, № 2. – С. 173-179.
18. Похил, П. Ф. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. – М.: Наука, 1972. – 294 с.

19. Ao, W. Effect of initial oxide layer on ignition and combustion of boron powder / W. Ao, Y. Wang, H. Li, J. Xi, J. Liu, J. Zhou // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2014. – Vol. 39. – P. 185-191.
20. Ulas, A. Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments // A. Ulas, K. K. Kuo, C. Gotzmer // *Combustion and Flame*. – 2001. – Vol. 127, No. 1-2. – P. 1935-1957.
21. Ягодников, Д. А. Воспламенение и горение пиротехнических составов на основе микро- и наночастиц диборида алюминия в воздушном потоке в двухзонной камере сгорания / Д.А. Ягодников, А.В. Воронецкий, В.И. Сарабьев // *Физика горения и взрыва*. – 2016. – Т. 52, №. 3. – С. 51-58.
22. Коротких, А. Г. Зажигание борсодержащих высокоэнергетических материалов на основе окислителя и полимерного связующего / А. Г. Коротких, И. В. Сорокин, К. В. Слюсарский, В. А. Архипов // *Журнал технической физики*. – 2021. – Т. 91, № 6. – С. 926-932.
23. Liang, D. Ignition and heterogeneous combustion of aluminum boride and boron-aluminum blend / D. Liang, R. Xiao, J. Liu, Y. Wang // *Aerospace Science and Technology*. – 2019. – Vol. 84. – P. 1081-1091.
24. Буланин Ф. К. Воспламенение аэрозвесей боридов металлов / Ф. К. Буланин, А. Е. Сидоров, С. А. Киро, Н. И. Полетаев, В. Г. Шевчук // *Физика горения и взрыва*. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 65-71.
25. Манелис, Г. Б. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. / Г. Б. Манелис – М.: Наука, 1996. – 223 с.
26. Катализ горения взрывчатых веществ / А. П. Глазкова. – М.: Наука, 1976. – 264 с.
27. Химия ракетных топлив / С. Сарнер, под редакцией д-ра техн. наук В. А. Ильинского. – М.: Мир, 1969. – 489 с.
28. Chaturvedi, Sh. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants / Sh. Chaturvedi, P. N. Dave // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 12, No. 8. – P. 2061-2068.

29. Попок, В. Н. Молекулярные комплексы на основе нитрата аммония и полярных полимеров / В. Н. Попок, Н. В. Бычин // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-1, С. 68-74.
30. Попок, В. Н. Влияние ультрадисперсных порошков на горение конденсированных систем на основе нитрат аммония / В. Н. Попок, Н. И. Попок, Л. А. Савельева, Е. С. Синогина // Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. 91-97.
31. Попок, В. Н. Применение термических методов анализа к исследованию фазовой стабильности нитрата аммония / В. Н. Попок // Ползуновский вестник. – 2011. – № 3-1. – С. 70-75.
32. Jos, J. Ammonium Nitrate as an Eco-Friendly Oxidizer for Composite Solid Propellants: Promises and Challenges / J. Jos, S. Mathew // Solid State and Materials Sciences. – 2017. – Vol. 42, No. 6. – P. 470-498.
33. Naya, T. Burning characteristics of ammonium nitrate based composite propellants supplemented with MnO_2 / T. Naya, M. Kohga // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2013. – Vol. 38, No. 1. – P. 87-94.
34. Naya, T. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with Fe_2O_3 / T. Naya, M. Kohga // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2013. – Vol. 38, No. 4. – P. 547-554.
35. Попок, В. Н. Влияние ультрадисперсных порошков на горение конденсированных систем на основе нитрат аммония / В. Н. Попок, Н. И. Попок, Л. А. Савельева, Е. С. Синогина // Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. 91-97.
36. Kohga, M. Thermal decomposition behaviors and burning characteristics of AN/RDX-based composite propellants supplemented with MnO_2 and Fe_2O_3 / M. Kohga, T. Naya // Journal of Energetic Materials. – 2015. – Vol. 33, No. 4. – P. 288-304.

37. Синдицкий, В. П. Исследование горения топлив на основе перхлората аммония с низким коэффициентом избытка окислителя / В. П. Синдицкий, А. Н. Чёрный, Д. А. Марченков // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 519-524.
38. Bhat, V. K. Burning rate studies of energetic double base propellants / V. K. Bhat, H. Singh, R. R. Khare, K. R. K. Rao // Defence Science Journal. – 1986. – Vol. 36, No. 1. – P. 71-75.
39. Чёрный, А. Н. Исследование катализатора горения топлив на основе перхлората аммония с большим избытком горючего / А. Н. Чёрный, Д. А. Марченков, В. П. Синдицкий // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26, № 3 (132). – С. 60-64.
40. Синдицкий, В. П. Механизм катализа горения производными ферроцена. 1. Горение перхлората аммония и ферроцена / В. П. Синдицкий, А. Н. Чёрный, Д. А. Марченков // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 59-68.
41. Синдицкий, В. П. Механизм катализа горения производными ферроцена. 2. Горение топлив на основе перхлората аммония с производными ферроцена / В. П. Синдицкий, А. Н. Чёрный, Д. А. Марченков // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, № 2. С. 40-50.
42. Горбачев, В. А. Возможные пути повышения энергомассовых характеристик смесевых твердых ракетных топлив / В. А. Горбачев, Е. Ю. Убей-Волк, К. А. Агульчанский // Известия Российской академии ракетных и артиллерийских наук. – 2014. – № 2 (82). – С. 37-42.
43. Бернер, М. К. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) / М. К. Бернер, В. Е. Зарко, М. Б. Талавар // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 3-30.
44. Коротких, А. Г. Влияние дисперсности порошка алюминия на процессы зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.17 / Коротких Александр Геннадьевич. – Томск, 2012. – 302 с.

45. Способ получения порошковой композиции / М. И. Лернер, Н. А. Яворовский, А. П. Ильин // Авторское свидетельство SU 1150844 A1, 20.09.2003. Заявка № 3681933/02 от 30.12.1983.
46. Архипов, В. А. Технология получения и дисперсные характеристики нанопорошков алюминия / В. А. Архипов, С. С. Бондарчук, А. Г. Коротких, М. И. Лернер // Цветные металлы. – 2006. – № 4. – С. 58-64.
47. Лернер, М. И. Пассивация нанопорошков металлов, полученных электрическим взрывом проводников / М. И. Лернер, В. В. Шиманский, Г. Г. Савельев // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310, № 2. – С. 132-136.
48. Лернер, М. И. Пассивация наноразмерного порошка алюминия для применения в высокоэнергетических материалах / М. И. Лернер, Е. А. Глазкова, А. Б. Ворожцов, Н. Г. Родкевич, С. А. Волков, А. Н. Иванов // Химическая физика. – 2015. – Т. 34, № 1. – С. 46-51.
49. Архипов, В. А. Лабораторная методика измерения единичного импульса твердого ракетного топлива / В. А. Архипов, А. Б. Кискин, В. Е. Зарко, А. Г. Коротких // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 134-136.
50. Пат. 2494394 РФ, МПК G01N 33/22. Способ определения единичного импульса твердого топлива / В. А. Архипов, В. Е. Зарко, А. Б. Кискин, А. Г. Коротких. – Заявл. 26.12.2011; Опубл. 27.09.2013. Бюл. № 27.
51. NASA Glenn's Computer Code Chemical Equilibrium with Applications. Режим доступа: <https://www1.grc.nasa.gov/research-and-engineering/ceaweb/>.
52. Горбенко, Т. И. Регулирование энергетических характеристик топлив на основе нитрата аммония / Т. И. Горбенко // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. – 2009. – № 2 (23). – С. 173-178.

53. Орлова М. П., Горбенко Т. И. Влияние добавки KN_3 на термодинамические характеристики смесевой композиции // В сборнике: VIII Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики – 2018». Материалы конференции. Под редакцией М. Ю. Орлова. 2019. С. 140-143.
54. Архипов, В. А. Влияние ультрадисперсного алюминия на горение смесевых твердых топлив при субатмосферных давлениях / В. А. Архипов, М. В. Горбенко, Т. И. Горбенко, Л. А. Савельева // Физика горения и взрыва. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 47-55.
55. Figueiredo, P. A. Theoretical analysis of ammonium-perchlorate based composite propellants containing small size particles of boron / P. A. Figueiredo, F. M. Brojo // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 136. – P. 202–207.
56. Синдицкий, В. П. Горение смесей перхлората аммония с высококалорийными горючими / В. П. Синдицкий, А. Н. Чёрный, С. Х. Чжо, Р. С. Бобылёв // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, № 8. – С. 18-20.
57. Дорофеенко, Е. М. Влияние добавок алюминия на удельный импульс ракетных топлив на базе высокоэнтальпийных окислителей, содержащих NO_2 - и NF_2 -группы / Е. М. Дорофеенко, А. Б. Шереметев, Д. Б. Лемперт // Химическая физика. – 2019. – Т. 38, № 10. – С. 33-40.
58. Лемперт, Д. Б. Энергетический потенциал некоторых компонентов на базе высокоэнтальпийных N-оксидов в качестве окислителей ракетных топлив / Д. Б. Лемперт, Е. М. Дорофеенко, С. И. Согласнова // Омский научный вестник. Серия авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение. – 2018. – Т. 2, № 3. – С. 58-61.
59. Синдицкий, В. П. Горение фуразанотетразиндиоксида / В. П. Синдицкий, А. В. Буржава, В. Ю. Егоршев, А. Б. Шереметев, В. П. Зеленов // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 134-137.
60. Теселкин, В. А. О чувствительности фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида к механическим воздействиям / В. А. Теселкин // Физика горения и взрыва. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 140-142.

61. Яновский, Л. С. Оценка эффективности некоторых металлов и неметаллов в твердых топливах для ракетно-прямоточных двигателей / Л. С. Яновский, Д. Б. Лемперт, В. В. Разносчиков, И. С. Аверьков, // Физика горения и взрыва. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 81-94.
62. Лемперт, Д. Б. Зависимость удельного импульса и температуры горения твердого ракетного топлива от его элементного состава и теплосодержания / Д. Б. Лемперт, Е. М. Дорофеенко, С. И. Согласнова, Г. Н. Нечипоренко // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, № 4. – С. 58-62.
63. Салганский, Е. А. Термодинамическая оценка оптимального соотношения горючего и твердого топлива в газогенераторе высокоскоростного летательного аппарата / Е. А. Салганский, Х. Р. Махмудов, А. В. Байков, Л. С. Яновский. // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55, № 6. – С. 76-81.
64. Su, H. New roles of metal-organic frameworks: Fuels for aluminum-free energetic thermites with low ignition temperatures, high peak pressures and high activity / H. Su, J. Zhang, Y. Du, P. Zhang, Sh. Li, T. Fang, S. Pang // Combustion and Flame. – 2018. – Vol. 191. – P. 32-38.
65. Liu, X. Effect of purity and surface modification on stability and oxidation kinetics of boron powders / X. Liu, J. Gonzales, M. Schoenitz, E. L. Dreizin // Thermochimica Acta. – 2017. – Vol. 652. – P. 17-23.
66. Glavier, L. Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers: Comparison of Al/Bi₂O₃, Al/CuO, Al/MoO₃ nanothermites and Al/PTFE / L. Glavier, G. Taton, J.-M. Ducere, V. Baijot, S. Pinon, Th. Calais, A. Esteve, M. D. Rouhani, C. Rossi // Combustion and Flame. – 2015. – Vol. 162, No. 5. – P. 1813-1820.
67. Muravyev, N. V. Exploring enhanced reactivity of nanosized titanium toward oxidation / N. V. Muravyev, K. A. Monogarov, A. N. Zhigach, M. L. Kuskov, I. V. Fomenkov, A. N. Pivkina // Combustion and Flame. – 2018. – Vol. 191. – P. 109-115.

68. Friedman, H. L. Kinetics of thermal degradation of charring plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H. L. Friedman // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – 1964. – Vol. 6, No. 1. – P. 183-195.
69. Vyazovkin, S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy / S. Vyazovkin // *Journal of Computational Chemistry*. – 2001. – Vol. 22, No. 2. – P. 178-183.
70. Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Perez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli // *Thermochimica Acta*. – 2011. – Vol. 520. – P. 1-19.
71. Пивкина, А. Н. Наноразмерные компоненты высокоэнергетических систем: структура, термическое поведение и горение / А. Н. Пивкина, Ю. В. Фролов, Д. А. Иванов // *Физика горения и взрыва*. – 2007. – Т. 43, №1. – С. 60-65.
72. Пивкина, А. Н. Сравнительный анализ порошков бора, полученных различными методами. I. Микроструктура и параметры окисления при нагревании / А. Н. Пивкина, Н. В. Муравьев, К. А. Моногаров, Д. Б. Мееров, И. В. Фоменков, Е. А. Скрылева, М. Ю. Пресняков, А. Л. Васильев, Н. И. Шишов, Ю. М. Милехин // *Физика горения и взрыва*. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 73–83.
73. Пивкина, А. Н. 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 // *Физика горения и взрыва*. – 2020. – Т. 56, № 2 – С. 28-36.
74. Adil, Sh. Effect of milling on the oxidation kinetics of Aluminium + Boron mixture and nanocrystalline Aluminium Boride (AlB_2) / Sh. Adil, B. S. Murty // *Thermochimica Acta*. – 2019. – Vol. 678, No. 178306. – P. 1-10.
75. Сандарам, Д. Горение наночастиц алюминия (обзор) / Д. Сандарам, В. Янг, В. Е. Зарко // *Физика горения и взрыва*. – 2015. – Т. 51, № 2. – С. 37-63.

76. Архипов, В. А. Влияние дисперсности алюминия на характеристики зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем / В. А. Архипов, С. С. Бондарчук, А. Г. Коротких, В. Т. Кузнецов, А. А. Громов, С. А. Волков, Л. Н. Ревягин // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 148-159.
77. Архипов, В. А. Влияние каталитических добавок и дисперсности алюминия на характеристики горения смесевых композиций с бесхлорным окислителем / Архипов В. А., Горбенко Т. И., Горбенко М. В., Пестерев А. В., Савельева Л. А. // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 168-175.
78. Фролов, Ю. В. Структура частиц и параметры горения составов с наноалюминием / Ю. В. Фролов, А. Н. Пивкина, Д. А. Иванов, С. Н. Мудрецова, Д. Б. Мееров, К. А. Моногаров // Химическая физика. – 2008. – Т. 27, № 6. – С. 54-61.
79. Де Лука, Л. Т. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием / Л. Т. Де Лука, Л. Галфетти, Ф. Северини, Л. Меда, Ж. Марра, А. Б. Ворожцов, В. С. Седой, В. А. Бабук // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 80-94.
80. Порязов, В. А. Влияние дисперсности частиц алюминия на скорость горения металлизированных смесевых твердых топлив / В. А. Порязов // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2015. – № 1 (33). – С. 96-104.
81. Parimi, V. S. Enhancing ignition and combustion of micron-sized aluminum by adding porous silicon / V. S. Parimi, S. Huang, X. Zheng // Proceedings of the Combustion Institute. – 2017. – Vol. 36, № 2. – P. 2317-2324.
82. Pang, W. Q. Effects of nano-sized Al on the combustion performance of fuel rich solid rocket propellants / W. Q. Pang, F. Q. Zhao, L. T. DeLuca, C. Kappenstein, H. X. Xu, X. Z. Fan // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2016. – Vol. 18, № 3. – P.197-206.

83. Sundaram, D. Sr. A general theory of ignition and combustion of nano- and micron-sized aluminum particles / D. Sr. Sundaram, P. Purib, V. Yang // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 169. – P. 94-109.
84. Архипов, В. А. Влияние дисперсности порошка алюминия на характеристики зажигания смесевых композиций лазерным излучением / В. А. Архипов, А. Г. Коротких, В. Т. Кузнецов, А. А. Раздобреев, И. А. Евсеенко // *Химическая физика*. – 2011. – Т. 30, № 7. – С. 68-76.
85. Arkhipov, V. A. The influence of aluminum powder dispersity on composite solid propellants ignitability by laser radiation / V. A. Arkhipov, A. G. Korotkikh // *Combustion and Flame*. – 2012. – Vol. 159, No. 1. – P. 409–415.
86. Козлов, А. А. Исследование закономерностей горения топливных композиций на основе циркония / А. А. Козлов, А. Н. Чёрный, В. П. Синдицкий // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. – Т. 28, № 2. – С. 68-71.
87. Abraham, A. Bimetal Al-Ni nano-powders for energetic formulations / A. Abraham, H. Nie, M. Schoenitz, A. B. Vorozhtsov, M. Lerner, A. Pervikov, N. Rodkevich, E. L. Dreizin // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 173. – P. 179-186.
88. Foelsche R. O. Boron particle ignition and combustion at 30 – 150 atm / R. O. Foelsche, R. L. Burton, H. Krier // *Combustion and Flame*. – 1999. – Vol. 117. – P. 32-58.
89. Xi, J. Metal oxides as catalysts for boron oxidation / J. Xi, J. Liu, Y. Wang, Y. Hu, Y. Zhang, J. Zhou // *Journal of Propulsion and Power*. – 2014. – Vol. 30, No. 1. – P. 47-53.
90. Jain, A. Kinetics of oxidation of boron powder / A. Jain, K. Joseph, S. Anthonysamy, G. S. Gupta // *Thermochimica Acta*. – 2011. – Vol. 514. – P. 67-73.
91. Liu, L.-J. Thermal reaction characteristics of the boron used in the fuel-rich propellant / L.-J. Liu, G.-Q. He, Y.-H. Wang // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2012. – Vol. 114, No. 3. – P. 1057-1068.

92. Ao, W. Ignition, combustion, and oxidation of mixtures of amorphous and crystalline boron powders / W. Ao, J. H. Zhou, W. J. Yang, J. Z. Liu, Y. J. Wang, K. F. Cen // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2014. – Vol. 50, No. 6. – P. 664-669.
93. Jain, A. Studies on the ignition behavior of boron powder / A. Jain, S. Anthonysamy, K. Ananthasivan, G. S. Gupta // *Thermochimica Acta*. – 2010. – Vol. 500. – P. 63-68.
94. Kuwahara, T. Role of boron in burning rate augmentation of AP composite propellants / T. Kuwahara, N. Kubota // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 1989. – Vol. 14. – P. 43-46.
95. Korotkikh, A. G. Effect of iron and boron ultrafine powders on combustion of aluminized solid propellants / A. G. Korotkikh, V. A. Arkhipov, O. G. Glotov, V. E. Zarko, A. B. Kiskin // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 178. – P. 195-204.
96. Ulas, A. An investigation of the performance of a boron/potassium nitrate based pyrotechnic igniter / A. Ulas, G. A. Risha, K. K. Kuo // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2006. – Vol. 31, No. 4. – P. 311-317.
97. Jain, A. Studies on the ignition behaviour of boron powder / A. Jain, S. Anthonysamy, K. Ananthasivan, G. S. Gupta // *Thermochimica Acta*. – 2010. – Vol. 500. – P. 63-68.
98. Mohan, G. Ignition and combustion of boron in O₂/inert atmospheres / G. Mohan, F. A. Williams // *AIAA Journal*. – 1972. – Vol. 10, No. 6. – P. 776-783.
99. Young, G. Combustion characteristics of boron nanoparticles / G. Young, K. Sullivan, M. R. Zachariah, K. Yu // *Combustion and Flame*. – 2009. – Vol. 156. – P. 322-333.
100. Hu, X. Ignition model of boron particle based on the change of oxide layer structure / X. Hu, Y. Xu, W. Ao, Zh. Zeng, Ch Hu, X. Zhu // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – P. 3033-3044.

101. Liu, J.-Z. Effect of magnesium on the burning characteristics of boron particles / J.-Z. Liu, J.-F. Xi, W.-J. Yang, Y.-R. Hu, Y.-W. Zhang, Y. Wang, J.-H. Zhou // *Acta Astronautica*. – 2014. – Vol. 96. – P. 89-96.
102. Сюй, С. Теплота сгорания порошка Al/B и эффективность его применения в металлизированных взрывчатых веществах при подводном взрыве / С. Сюй, Ю. Чень, С. Чень, Д. Ву, Д.-Б. Лю // *Физика горения и взрыва*. – 2016. – Т. 52, № 3. – С. 97-104.
103. Chintersingh, K.-L. Oxidation kinetics and combustion of boron particles with modified surface / K.-L. Chintersingh, M. Schoenitz, E. L. Dreizin // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 173. – P. 288-295.
104. Liang, D. Improvement in energy release properties of boron-based propellant by oxidant coating / D. Liang, J. Liu, B. Chen, J. Zhou, K. Cen // *Thermochimica Acta*. – 2016. – Vol. 638. – P. 58-68.
105. Hashim, S. A. Experimental observation and characterization of B-HTPB-based solid fuel with addition of iron particles for hybrid gas generator in ducted rocket applications / S. A. Hashim, P. K. Ojha, Sr. Karmakar, A. Roy, D. Chaira // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2019. – Vol. 44. – P. 896-907.
106. Chintersingh, K.-L. Combustion of boron and boron-iron composite particles in different oxidizers / K.-L. Chintersingh, M. Schoenitz, E. L. Dreizin // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 192. – P. 44-58.
107. Cheng, L. Preparation and combustion performance of B/PVDF/Al composite microspheres / L. Cheng, Ch. Huang, Y. Yang, Y. Li, Y. Meng, Ya. Li, H. Chen, D. Song, R. Artiaga // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2020. – Vol. 45. – P. 657-664.
108. Cheng, L. Preparation of B/Nitrocellulose/Fe particles and their effect on the performance of an ammonium perchlorate propellant / L. Cheng, H. Yang, Y. Yang, Y. Li, Y. Meng, Ya. Li, D. Song, H. Chen, R. Artiaga // *Combustion and Flame*. – 2020. – Vol. 211. – P. 456-464.

109. Chintersingh, K.-L. Boron doped with iron: Preparation and combustion in air / K.-L. Chintersingh, M. Schoenitz, E. L. Dreizin // *Combustion and Flame*. – 2019. – Vol. 200. – P. 286-295.
110. Ягодников, Д. А. Морфологический, химический и спектральный анализы продуктов сгорания микро- и нанодисперсных частиц боридов алюминия / Д. А. Ягодников, Ш. Л. Гусейнов, П. А. Стороженко, А. П. Шпара, А. В. Сухов, С. Г. Федоров // *Доклады академии наук*. – 2019. – Т. 484, № 1. – С. 44-47.
111. Самсонов, Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
112. Гусейнов, Ш. Л. Нанодисперсные бориды алюминия, полученные плазменной перекомденсацией микронных порошков алюминия и бора / Ш. Л. Гусейнов, С. Г. Федоров, А. Ю. Тузов, С. И. Малашин, А. И. Драчев, М. Р. Киселев, Б. В. Певченко, О. В. Воронько // *Российские нанотехнологии*. – 2015. – Т. 10, № 5-6. – С. 79-85.
113. Кириллова, Н. В. Синтез борида алюминия методом боротермического восстановления оксида алюминия / Н. В. Кириллова, А. И. Харламов, С. В. Лойченко // *Неорганические материалы*. – 2000. – Т. 36, № 8. – С. 937-944.
114. Розенбанд, В. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва / В. Розенбанд, А. Гани // *Физика горения и взрыва*. – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 34-39.
115. О самораспространяющемся высокотемпературном синтезе [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.ism.ac.ru/handbook/_shsr.htm.
116. Промахов, В. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нового класса лигатур для алюминиевых сплавов / В. В. Промахов, М. Х. Зиятдинов, И. А. Жуков, С. А. Ворожцов, А. Е. Матвеев, С. С. Титов // *Ползуновский вестник*. – 2016. – Т. 1, № 4. – С. 76-79.

117. Жуков, И. А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов Al и Ti / И. А. Жуков, М. Х. Зиатдинов, А. Б. Ворожцов, А. С. Жуков, С. А. Ворожцов, В. В. Промахов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59, № 8. – С. 177-178.
118. Sun, Y. Oxidation, ignition and combustion behaviors of differently prepared boron-magnesium composites / Y. Sun, H. Ren, Q. Jiao, M. Schoenitz, E. L. Dreizin // Combustion and Flame. – 2020. – Vol. 221. – P. 11-19.
119. Трусов, Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических превращений / Б. Г. Трусов // Инженерный журнал: наука и инноваций. – 2012. – № 1. – С. 21–30.
120. Белов, Г. В. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем / Г. В. Белов, Б. Г. Трусов. – М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. – 93 с.
121. Netzsch-Gerätebau GmbH. – Режим доступа: <https://www.netzsch.com/us/>.
122. Мееров, Д. Б. Порошки бора, полученные различными методами: от морфологии до горения / Д. Б. Мееров, К. А. Моногаров, Н. В. Муравьев, Н. И. Шишов, А. Н. Пивкина, Ю. В. Фролов // Горение и взрыв. – 2020. – Т. 13, № 1 – С. 114–123.
123. ЗАО «РЛС» Российские Лазерные Системы. – Режим доступа: <http://www.slabs-laser.ru/>.
124. Ophir Optronics Solutions Ltd. – Режим доступа: <https://www.ophiropt.com/>.
125. Ковальский, А. А. К вопросу о зажигании баллистических порохов / А. А. Ковальский, С. С. Хлевной, В. Ф. Михеев // Физика горения и взрыва. – 1967. – № 4. – С. 527-541.
126. Vilyunov, V. N. Ignition of Solids / V. N. Vilyunov, V. E. Zarko. – Elsevier Science Publishers, 1989. – 442 pp.
127. Архипов, В. А. Особенности зажигания и термического разложения ВЭМ на основе нитрата аммония и активного связующего / В. А. Архипов, А. Г. Коротких // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13, № 2. – С. 155-164.

128. Архипов, В. А. Влияние добавок порошков металлов на прогрев и воспламенение алюминизированных твердотопливных смесевых композиций при лучистом подводе тепла / В. А. Архипов, А. Г. Коротких, С. А. Янковский, В. Е. Зарко, О. Г. Глотов, А. Б. Кискин // В сборнике: Труды Шестой Российской национальной конференции по теплообмену. – 2014. – С. 1190-1193.
129. Korotkikh, A. G. Effect of B, Fe, Ti, Cu nanopowders on the laser ignition of Al-based high-energy materials / A. G. Korotkikh, I. V. Sorokin, E. A. Selikhova, V. A. Arkhipov // *Combustion and Flame*. – 2020. – Vol. 222. – P. 103-110.
130. Хайкин, Б. И. О воспламенении частиц металлов / Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов // *Физика горения и взрыва*. – 1970. – № 4. – С. 474-488.
131. Zarko, V. Review of Experimental Methods for Measuring the Ignition and Combustion Characteristics of Metal Nanoparticles / V. Zarko, A. Glazunov // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10, No. 10. – P. 1-26.
132. Feng, Yu. Ignition and combustion of a single aluminum particle in hot gas flow / Yu. Feng, Zh. Xia, L. Huang, L. Ma // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 196. – P. 35-44.
133. Белоусова, Н. С. Исследование горения частиц титана с целью генерации наночастиц TiO_2 / Н. С. Белоусова, О. Г. Глотов, А. В. Гуськов // *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. – 2018. – № 11. – С. 90-99.
134. Глотов, О. Г. Горение сферических титановых агломератов в воздухе. III. Движение агломератов и влияние скорости обдува на наноразмерные продукты горения и время сгорания / О. Г. Глотов, Г. С. Сурадин, А. Бакланов // *Физика горения и взрыва*. – 2019. Т. 55, № 1. – С. 49-62.
135. Andrzejak, T. A. Ignition mechanism of nickel-coated aluminum particles / T. A. Andrzejak, E. Shafirovich, A. Varma // *Combustion and Flame*. – 2007. – Vol. 150, No. 1–2. – P. 60-70.

136. Ягодников, Д. А. Экспериментально-теоретическое исследование воспламенения и горения аэрозвеси капсулированных частиц алюминия / Д. А. Ягодников, А. В. Воронежский // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 33, № 1. – С. 60–68.
137. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасьян. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
138. Вилунов, В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ / В. Н. Вилунов. – Новосибирск: «Наука», Сибирское отделение, 1984. – 192 с.
139. Платунов, Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е. С. Платунов. – Л.: Энергия, 1973. – 143 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**Результаты термодинамического расчета горения модельного состава
ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Ме**

Таблица А.1 – Характеристики ВЭМ и параметры горения

Состав ВЭМ с Ме	I , кДж/кг	T_{ad} , К	k	μ г/моль	α	w , м/с	J , м/с
Al (100% Al)	-1841	2638	1.184	17.11	0.4064	2351	2590
АСД-4 (98.5% Al)	-1893	2631	1.184	17.07	0.4084	2346	2582
Alex (85% Al)	-2228	2561	1.186	16.95	0.4220	2299	2519
Alex/2% B	-2179	2366	1.197	18.04	0.4087	2285	2517
АСД-4/2% B	-1886	2408	1.196	18.21	0.3973	2329	2571
AlB2 (55.5% Al, 44.5% B)	-1841	2353	1.151	18.97	0.3631	2303	2558
Al/Mg (50% Al, 50% Mg)	-1841	2567	1.171	18.12	0.4141	2325	2552
Alex/2% Cu	-2179	2463	1.203	17.48	0.4256	2244	2456
АСД-4/2% Cu	-1886	2564	1.189	17.32	0.4136	2302	2523
Alex/2% Fe	-2179	2477	1.201	17.53	0.4240	2244	2455
АСД-4/2% Fe	-1886	2576	1.186	17.36	0.4121	2303	2523
Alex/2% Ti	-2179	2530	1.192	17.01	0.4219	2278	2496
АСД-4/2% Ti	-1886	2608	1.184	17.08	0.4100	2325	2552
Alex/2% Zr	-2179	2540	1.194	17.01	0.4248	2275	2489
АСД-4/2% Zr	-1886	2621	1.185	16.99	0.4127	2328	2553

Таблица А.2 – Массовая доля и фазовый состав КПГ состава ВЭМ

Состав ВЭМ с Ме	m_c , m_a	Фазовый состав к-фазы
Al (100 % Al)	0.2527 0.2961	$[Al_2O_3]_c = 0.25272$ $[Al_2O_3]_a = 0.28825$; $[C]_a = 0.00780$
АСД-4 (98.5% Al)	0.2548 0.2946	$[Al_2O_3]_c = 0.25478$ $[Al_2O_3]_a = 0.28798$; $[C]_a = 0.00662$
Alex (85% Al)	0.2625 0.2757	$[Al_2O_3]_c = 0.26253$ $[Al_2O_3]_a = 0.27569$
Alex/2% B	0.2004 0.2925	$[Al_2O_3]_c = 0.20036$ $[Al_2O_3]_a = 0.24039$; $[B_2O_3]_a = 0.02685$; $[BN]_a = 0.02529$
АСД-4/2%B	0.1909 0.2982	$[Al_2O_3]_c = 0.19089$ $[Al_2O_3]_a = 0.25594$; $[B_2O_3]_a = 0.00045$; $[BN]_a = 0.04182$

Продолжение таблицы А.2

AlB ₂ (55.5% Al, 44.5% B)	0.1679 0.3344	[Al ₂ O ₃] _c = 0.07914; [BN] _c = 0.08884 [Al ₂ O ₃] _a = 0.12644; [BN] _a = 0.13171; [B ₂ O ₃] _a = 0.07629
Al/Mg (50% Al, 50% Mg)	0.2085 0.2681	[MgAl ₂ O ₄] _c = 0.20611; [MgO] _c = 0.00244 [MgAl ₂ O ₄] _a = 0.20695; [MgO] _a = 0.06120
Alex/2% Cu	0.2372 0.2590	[Al ₂ O ₃] _c = 0.23721 [Al ₂ O ₃] _a = 0.24057; [Cu] _a = 0.01846
АСД-4/2% Cu	0.2431 0.2737	[Al ₂ O ₃] _c = 0.24307 [Al ₂ O ₃] _a = 0.25641; [Cu] _a = 0.01728
Alex/2% Fe	0.2374 0.2406	[Al ₂ O ₃] _c = 0.23744 [Al ₂ O ₃] _a = 0.24058
АСД-4/2% Fe	0.2436 0.2564	[Al ₂ O ₃] _c = 0.24355 [Al ₂ O ₃] _a = 0.25641
Alex/2% Ti	0.2604 0.2739	[Al ₂ O ₃] _c = 0.23207; [Ti ₃ O ₅] _c = 0.02830 [Al ₂ O ₃] _a = 0.24057; [TiO ₂] _a = 0.03335
АСД-4/2% Ti	0.2562 0.2813	[Al ₂ O ₃] _c = 0.23146; [Ti ₃ O ₅] _c = 0.02471 [Al ₂ O ₃] _a = 0.25541; [Ti ₂ O ₃] _a = 0.02442; [C] _a = 0.00145
Alex/2% Zr	0.2601 0.2676	[Al ₂ O ₃] _c = 0.23317; [ZrO ₂] _c = 0.02691 [Al ₂ O ₃] _a = 0.24057; [ZrO ₂] _a = 0.02702
АСД-4/2% Zr	0.2595 0.2827	[Al ₂ O ₃] _c = 0.23283; [ZrO ₂] _c = 0.02671 [Al ₂ O ₃] _a = 0.25555; [ZrO ₂] _a = 0.02660; [C] _a = 0.00059
Примечание: индексом «с» отмечены параметры в камере сгорания при $p_c = 4.0$ МПа, индексом «а» – на срезе сопла при $p_a = 0.1$ МПа		

Примечание: I – полная энтальпия; T_{ad} – адиабатическая температура горения; k – показатель адиабаты процесса расширения; μ – молярная масса газообразных продуктов сгорания; α – коэффициент избытка окислительных элементов; J – удельный импульс на срезе сопла двигателя; w – скорость истечения газообразных продуктов сгорания из сопла; m_c , m_a – массовая доля КПГ в камере сгорания и на срезе сопла.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**Результаты термодинамического расчета горения модельного состава
ВЭМ на основе ПХА/НА/АГСВ/Ме**

Таблица Б.1 – Характеристики ВЭМ и параметры их горения

Состав ВЭМ с Ме	I , кДж/кг	T_{ad} , К	k	μ г/моль	α	w , м/с	J , м/с
АСД-4 (98.5% Al)	-2256	3914	1.21	17.2	0.662	2408	2682
Alex (85% Al)	-2922	3806	1.20	17.8	0.713	2341	2606
B (100% B)	-2629	2954	1.16	26.1	0.645	2346	2606
AlB ₂ (55.5% Al, 44.5% B)	-2330	3237	1.17	23.5	0.574	2354	2622
AlB ₁₂ (17.2% Al, 82.8% B)	-2730	2966	1.16	25.7	0.631	2331	2589
TiB ₂ (68.9% Ti, 31.1% B)	-2368	3286	1.17	23.3	0.662	2286	2529
Alex/B (55.5% Al, 44.5% B)	-2638	3218	1.17	23.7	0.596	2336	2601
Mg/B (55.5% Mg, 44.5% B)	-2293	3037	1.16	27.0	0.602	2331	2592

Таблица Б.2 – Массовая доля и фазовый состав КПГ состава ВЭМ

Состав ВЭМ с Ме	m_c , m_a	Фазовый состав к-фазы
АСД-4 (98.5% Al)	0.509 0.559	[Al ₂ O ₃] _c = 0.509 [Al ₂ O ₃] _a = 0.559
Alex (85% Al)	0.504 0.526	[Al ₂ O ₃] _c = 0.504 [Al ₂ O ₃] _a = 0.526
B (100% B)	– 0.120	– [B ₂ O ₃] _a = 0.120
AlB ₂ (55.5% Al, 44.5% B)	0.199 0.249	[Al ₂ O ₃] _c = 0.199 [Al ₂ O ₃] _a = 0.249
AlB ₁₂ (17.2% Al, 82.8% B)	0.044 0.147	[Al ₂ O ₃] _c = 0.044 [Al ₂ O ₃] _a = 0.055; [B ₂ O ₃] _a = 0.092
TiB ₂ (68.9% Ti, 31.1% B)	0.255 0.262	[Ti ₃ O ₅] _c = 0.255 [Ti ₄ O ₇] _a = 0.262
Alex/B (55.5% Al, 44.5% B)	0.201 0.240	[Al ₂ O ₃] _c = 0.201 [Al ₂ O ₃] _a = 0.240
Mg/B (55.5% Mg, 44.5% B)	0.058 0.183	[MgO] _c = 0.058 [MgO] _a = 0.183

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Влияние Al/Me и Me/B горючих на расчетные характеристики горения
ВЭМ на основе ПХА/ИГСВ/Ме

Таблица В.1 – Характеристики ВЭМ и параметры их горения

Состав ВЭМ с Ме		I , кДж/кг	T_{ad} , К	k	μ г/моль	α	w , м/с	J , м/с
№ п/п	Содержание Ме/В компонентов							
A0	Alex (85% Al)	-2225	2562	1.26	16.9	0.422	2300	2520
A1	Alex/B, 55.5/44.5 (AlB ₂)*	-2053	2328	1.23	18.7	0.379	2290	2537
A2	Alex/B, 17.2/82.8, (AlB ₁₂)*	-1905	2256	1.22	19.5	0.347	2245	2500
A3	Al/Fe, 55.5/44.5	-2053	2283	1.26	19.2	0.429	2091	2284
A4	Al/Fe, 17.2/82.8	-1905	1862	1.27	20.2	0.436	1886	2068
A5	Al/Ni, 55.5/44.5	-2053	2299	1.27	18.0	0.434	2098	2291
A6	Al/Ni, 17.2/82.8	-1905	1881	1.28	18.9	0.446	1893	2073
A7	Al/Cu, 55.5/44.5	-2053	2273	1.27	18.7	0.435	2097	2291
A8	Al/Cu, 17.2/82.8	-1905	1891	1.27	19.2	0.447	1894	2075
A9	Ti/B, 68.9/31.1 (TiB ₂)*	-1838	2212	1.26	18.4	0.387	2198	2420
A10	Ti/B, 76.9/23.1 (Ti ₃ B ₄)*	-1838	2187	1.26	18.3	0.397	2179	2395
A11	Al/B, 20/80 (AlB ₁₀)*	-1916	2265	1.22	19.5	0.349	2250	2505
A12	Fe/B, 91.2/8.8 (Fe ₂ B)*	-1838	1763	1.27	20.3	0.427	1859	2042
A13	Fe/B, 83.75/16.25 (FeB)*	-1838	1848	1.27	19.8	0.418	1916	2102
A14	Ni/B, 94.2/5.8 (Ni ₃ B)*	-1838	1729	1.27	19.3	0.442	1843	2023
A15	Ni/B, 91.6/8.4 (Ni ₂ B)*	-1838	1763	1.27	19.1	0.438	1863	2044
A16	Ni/B, 84.45/15.55 (NiB)*	-1838	1853	1.28	18.7	0.428	1917	2101
A17	Mg/B, 52.9/47.1 (MgB ₂)*	-1838	2277	1.22	20.2	0.376	2272	2515
A18	Mg/B, 15.8/84.2 (MgB ₁₂)*	-1838	2260	1.23	19.7	0.346	2253	2508

Таблица В.2 – Массовая доля и фазовый состав КППГ состава ВЭМ

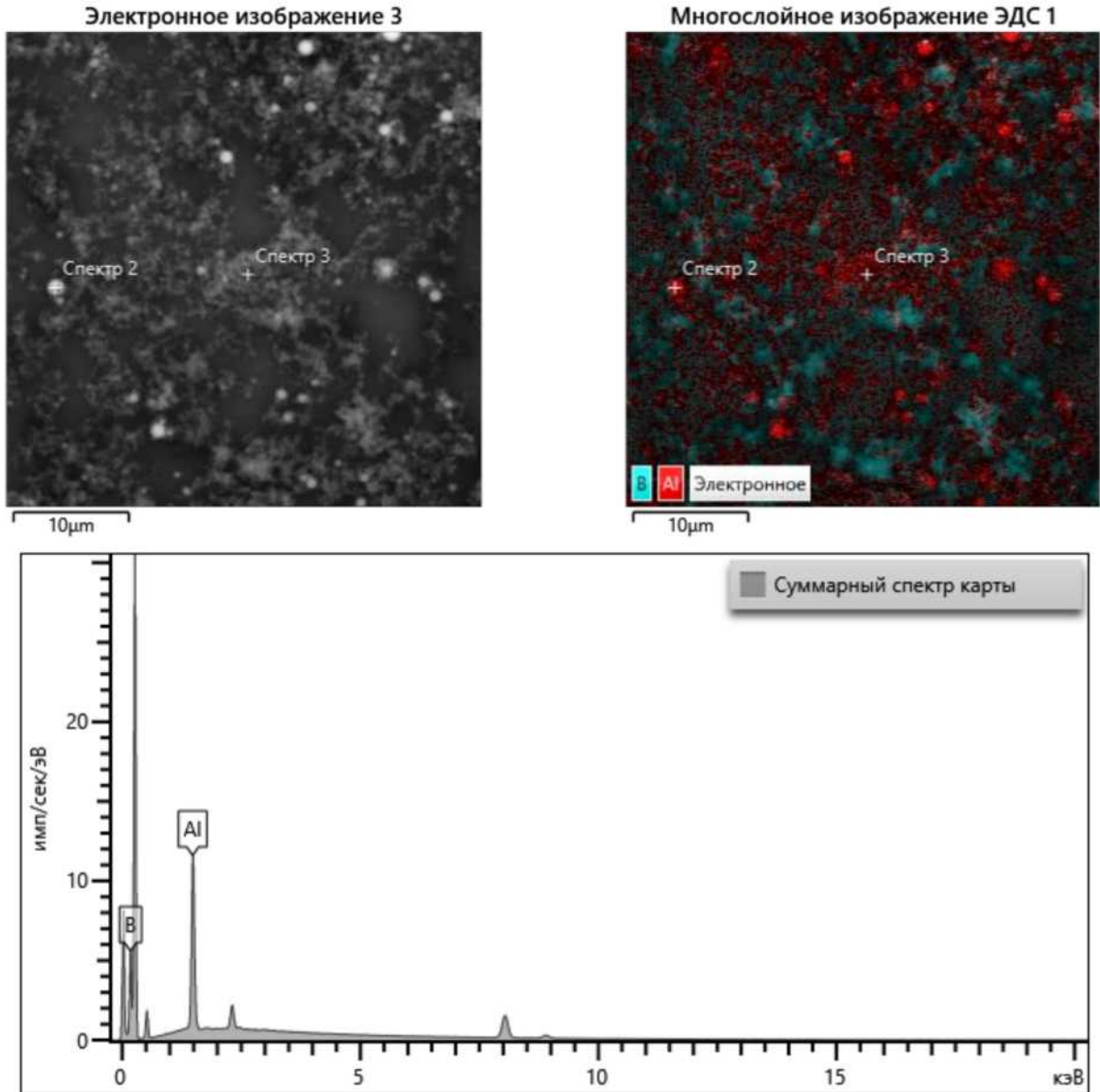
Состав ВЭМ с Ме		m_c , m_a	Фазовый состав к-фазы
№ п/п	Содержание Ме/В КОМПОНЕНТОВ		
A0	Al (98.5% Al)	0.2625 0.2757	$[Al_2O_3]_c = 0.2625$ $[Al_2O_3]_a = 0.2757$
A1	Alx/B, 55.5/44.5 (AlB ₂)*	0.1763 0.3284	$[BN]_c = 0.0648$; $[Al_2O_3]_c = 0.1115$ $[B_2O_3]_a = 0.07633$; $[BN]_a = 0.10018$; $[Al_2O_3]_a = 0.15185$
A2	Alx/B, 17.2/82.8 (AlB ₁₂)*	0.1472 0.3414	$[B_2O_3]_c = 0.0148$; $[BN]_c = 0.1324$ $[B_4C]_a = 0.00248$; $[B_2O_3]_a = 0.1730$; $[BN]_a = 0.13642$; $[Al_2O_3]_a = 0.01435$
A3	Al/Fe, 55.5/44.5	0.1654 0.2028	$[Fe]_c = 0.01258$; $[Al_2O_3]_c = 0.15284$ $[Al_2O_3]_a = 0.15301$; $[Fe]_a = 0.04974$
A4	Al/Fe, 17.2/82.8	0.1243 0.1718	$[Fe]_c = 0.0769$; $[Al_2O_3]_c = 0.04741$ $[Al_2O_3]_a = 0.04741$; $[FeS]_a = 0.0007$; $[Fe_3C]_a = 0.12367$
A5	Al/Ni, 55.5/44.5	0.2175 0.2229	$[Ni]_c = 0.06497$; $[Al_2O_3]_c = 0.15257$ $[Al_2O_3]_a = 0.15301$; $[Ni]_a = 0.06985$
A6	Al/Ni, 17.2/82.8	0.1760 0.1774	$[Al_2O_3]_c = 0.04739$; $[Ni]_c = 0.12862$ $[Al_2O_3]_a = 0.0474$; $[Ni]_a = 0.13$
A7	Al/Cu, 55.5/44.5	0.1814 0.2225	$[Cu]_c = 0.02872$; $[Al_2O_3]_c = 0.1527$ $[Cu]_c = 0.06951$; $[Al_2O_3]_a = 0.15301$
A8	Al/Cu, 17.2/82.8	0.1636 0.1773	$[Cu]_c = 0.11619$; $[Al_2O_3]_c = 0.04739$ $[Cu]_c = 0.12989$; $[Al_2O_3]_a = 0.04741$
A9	Ti/B, 68.9/31.1 (TiB ₂)*	0.1881 0.3078	$[BN]_c = 0.03179$; $[B_2O_3]_c = 0.01069$; $[Ti_2O_3]_c = 0.14558$ $[BN]_a = 0.04914$; $[Ti_4O_7]_a = 0.17104$; $[B_2O_3]_a = 0.08758$
A10	Ti/B, 76.9/23.1 (Ti ₃ B ₄)*	0.1927 0.2964	$[B_2O_3]_c = 0.0147$; $[Ti_2O_3]_c = 0.1658$; $[BN]_c = 0.01224$ $[B_2O_3]_a = 0.07777$; $[Ti_4O_7]_a = 0.1911$; $[BN]_a = 0.02754$
A11	Al/B, 20/80 (AlB ₁₀)*	0.1464 0.3395	$[BN]_c = 0.1301$; $[Al_2O_3]_c = 0.01068$; $[B_2O_3]_c = 0.056$ $[C]_a = 0.01447$; $[BN]_a = 0.13642$; $[Al_2O_3]_a = 0.02247$; $[B_2O_3]_a = 0.16612$
A12	Fe/B, 91.2/8.8 (Fe ₂ B)*	0.1159 0.1810	$[B_2O_3]_c = 0.02276$; $[Fe]_c = 0.0931$ $[B_2O_3]_a = 0.0416$; $[FeS]_a = 0.00067$; $[Fe_3C]_a = 0.13874$
A13	Fe/B, 83.75/16.25 (FeB)*	0.1334 0.2061	$[B_2O_3]_c = 0.05203$; $[Fe]_c = 0.08135$ $[B_2O_3]_a = 0.0804$; $[Fe_3C]_a = 0.1257$
A14	Ni/B, 94.2/5.8 (Ni ₃ B)*	0.1576 0.1739	$[Ni]_c = 0.14713$; $[B_2O_3]_c = 0.01047$ $[Ni]_a = 0.14792$; $[B_2O_3]_a = 0.02593$

Продолжение таблицы В.2

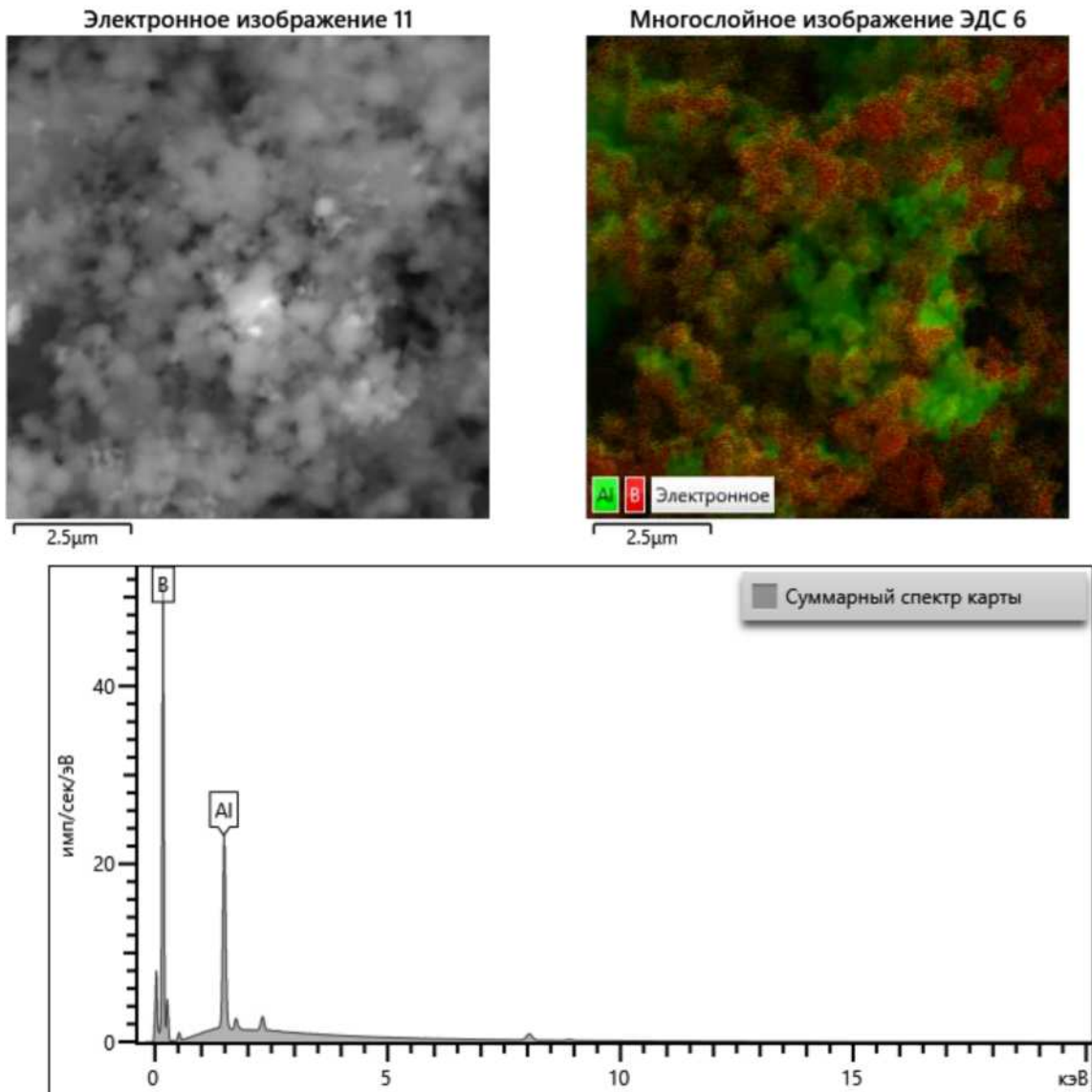
A15	Ni/B, 91.6/8.4 (Ni ₂ B)*	0.1636 0.1836	[Ni] _c = 0.14293; [B ₂ O ₃] _c = 0.02065 [Ni] _a = 0.14381; [B ₂ O ₃] _a = 0.03979
A16	Ni/B, 84.45/15.55 (NiB)*	0.1791 0.2098	[Ni] _c = 0.13145; [B ₂ O ₃] _c = 0.04752 [Ni] _a = 0.12258; [B ₂ O ₃] _a = 0.07721
A17	Mg/B, 52.9/47.1 (MgB ₂)*	0.0932 0.2859	[BN] _c = 0.05343; [MgO] _c = 0.03981 [MgO] _a = 0.08316; [B ₂ O ₃] _a = 0.12631; [BN] _a = 0.07641
A18	Mg/B, 15.8/84.2 (MgB ₁₂)*	0.1337 0.3347	[BN] _c = 0.13346; [B ₂ O ₃] _c = 0.00228 [B ₂ O ₃] _a = 0.1804; [BN] _a = 0.13642; [C] _a = 0.01512; [B ₄ C] _a = 0.0028
*Примечание: здесь и в таблице В.1 указано соотношение металлов с бором и соответствующая фаза бориды металла			

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
Измеренные данные энергодисперсионной спектрометрии используемых порошков металлов

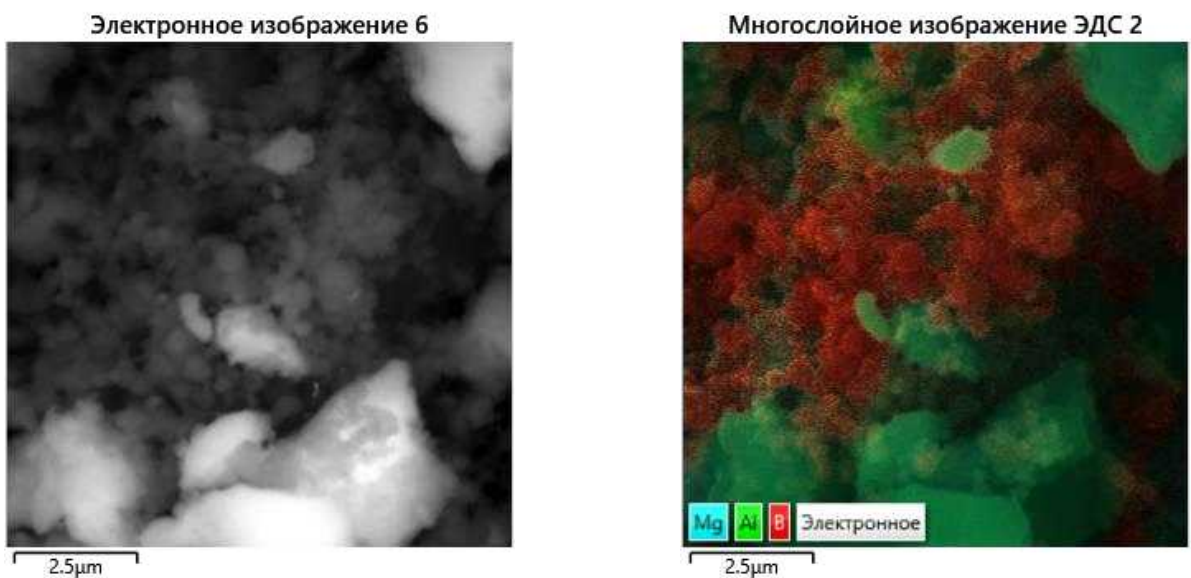
а) Смесь УДП на основе Al/B=55.5/44.5 (соответствует фазовому составу AlB_2)

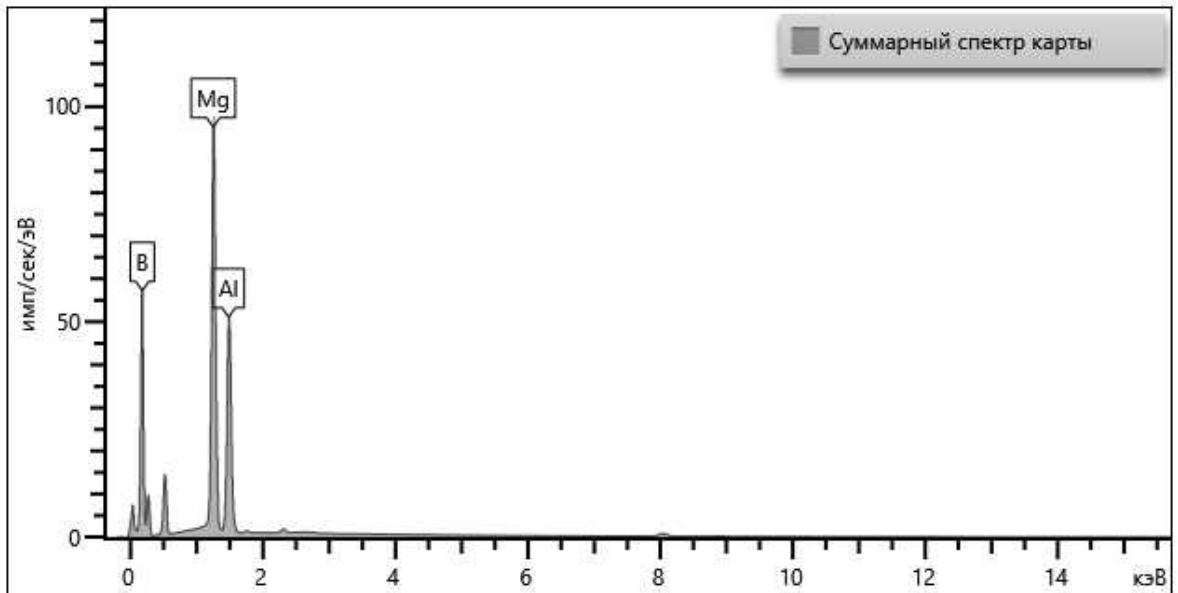


б) Смесь УДП на основе Al/B=17.2/82.8 (соответствует фазовому составу AlB_{12})

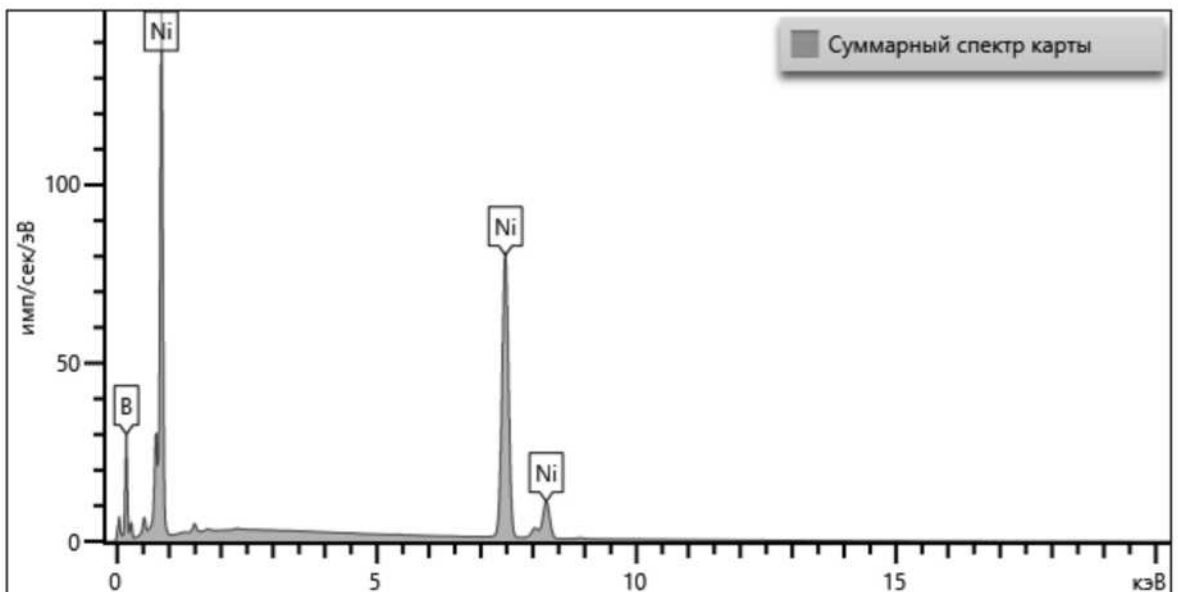
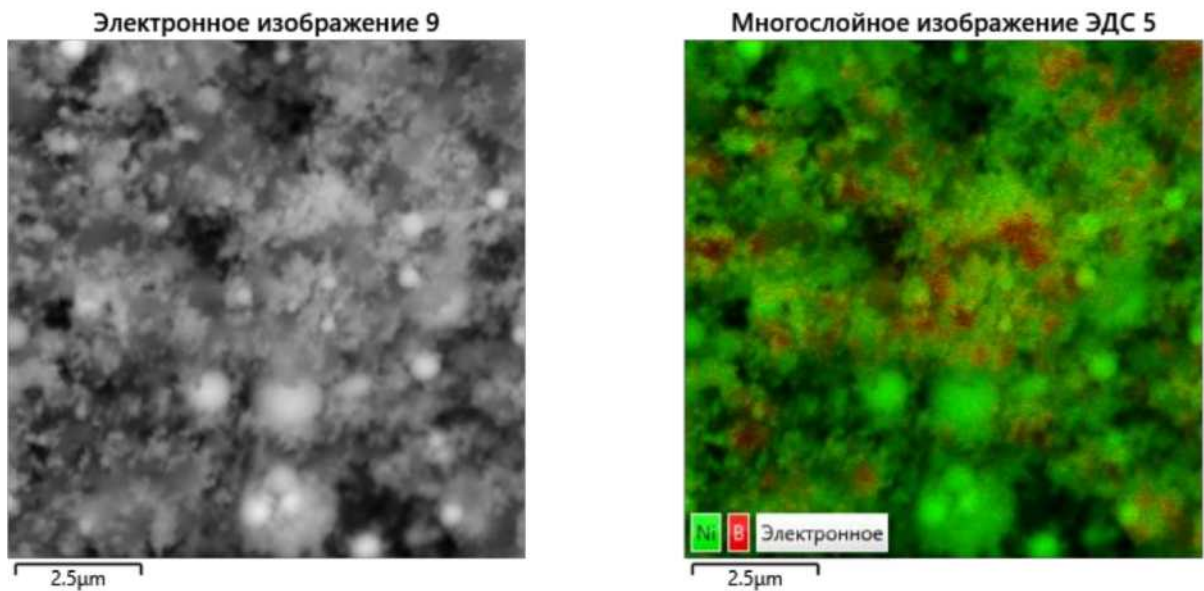


в) Смесь порошков основе Al/Mg/B=37.5/37.5/25





г) Смесь УДП на основе Ni/B=84.5/15.5 (соответствует фазовому составу NiB)



д) Смесь УДП на основе $\text{Ti}/\text{V}=68.9/31.1$ (соответствует фазовому составу TiV_2)

