

УДК 536.46

## ВЛИЯНИЕ НИТРАТА АММОНИЯ И ГОРЮЧЕСВЯЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЖИГАНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОРИДЫ АЛЮМИНИЯ

А. Г. Коротких<sup>1,2</sup>, И. В. Сорокин<sup>3</sup>, В. А. Архипов<sup>2</sup><sup>1</sup>Томский политехнический университет, 634050 Томск, korotkikh@tpu.ru<sup>2</sup>Томский государственный университет, 634050 Томск<sup>3</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск

Представлены результаты экспериментального исследования процессов термического разложения и зажигания высокоэнергетических материалов (ВЭМ), содержащих окислитель, горючесвязующее вещество и дисперсные добавки алюминия, боридов алюминия  $AlB_2$  и  $AlB_{12}$ , аморфного бора. С применением термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter и экспериментального стенда, включающего в себя  $CO_2$ -лазер непрерывного действия, изучены характеристики реагирования и зажигания двух базовых составов ВЭМ на основе ПХА/СКДМ/Ме и ПХА/НА/МПВТ/Ме при разной скорости нагрева. Установлено, что при низких плотностях теплового потока ( $q < 130 \text{ Вт/см}^2$ ) нитрат аммония разлагается и плавится, образуя на реакционной поверхности жидкий слой и увеличивая время задержки появления пламени ВЭМ, содержащих  $Al$ ,  $AlB_2$  и  $AlB_{12}$ . При увеличении плотности теплового потока влияние жидкого слоя на реакционной поверхности образца снижается за счет увеличения температуры поверхности, скорости оттока газообразных продуктов разложения и испарения слоя.

Ключевые слова: высокоэнергетический материал, алюминий, бор, борид алюминия, разложение, зажигание, лазерное излучение.

DOI 10.15372/FGV20220512

### ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнергетические материалы (ВЭМ) на основе полимерного горючесвязующего вещества (ГСВ), дисперсных добавок металла и окислителя находят широкое применение в качестве топливных композиций [1–3] для различных газогенерирующих систем и двигательных установок. Характеристики горения ВЭМ могут существенно различаться и зависеть от компонентного состава и дисперсности добавок [4–7]. Окислитель является основным компонентом, который при термическом разложении выделяет кислород, хлор, амино- и/или нитрогруппы, необходимые для полного сжигания горючих веществ. Наиболее распространенным твердым окислителем в традиционных твердотопливных композициях является перхлорат аммония ( $NH_4ClO_4$ ). В качестве ГСВ применяются различные каучуки (поли-

бутадиеновый, полисульфидный, полиуретановый), смолы (фенолоформальдегидные, карбамидные, полиэфирные, эпоксидные), пластмассы (полиамид, поливинилхлорид) и другие горючие вещества [3, 8–11]. При сжигании металлосодержащих композиций ВЭМ выделяется больше тепла, чем при сжигании безметалльных топлив [12, 13]. При увеличении температуры в зоне химических реакций скорость оттока газообразных продуктов из сопла и удельный импульс двигательной установки повышаются. Наиболее распространенной металлической добавкой является дисперсный алюминий [1, 5, 6, 14, 15], удельная теплота сгорания которого составляет 31 МДж/кг. Однако имеющийся на поверхности частиц алюминия оксидный слой увеличивает двухфазные потери в сопле и снижает удельный импульс двигателя.

Борсодержащие компоненты имеют более высокую удельную теплоту сгорания (58.1 МДж/кг — бор, 52.4 МДж/кг —  $AlB_{10}$ , 53.5 МДж/кг —  $AlB_{12}$  [16]) по сравнению с алюминием и другими энергетическими топливными добавками. Однако существующий

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00588).

на поверхности частиц бора жидкий оксидный слой  $B_2O_3$  препятствует их полному окислению и выделению тепла [17, 18]. Поэтому дисперсные системы на основе сплавов боридов алюминия  $AlB_n$  или механических смесей  $Al-B$  считаются перспективными энергетическими добавками в топливных рецептурах в связи с их более быстрым воспламенением и полным сгоранием (в сравнении с бором) [19–24] без накопления при этом оксидов алюминия и бора на поверхности частиц.

Целью данной работы является установление характеристик термического разложения и лазерного зажигания (начальной стадии процесса горения) ВЭМ на основе различных ГСВ, дисперсных окислителей и добавок борсодержащих компонентов.

## 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

### 1.1. Термическое разложение

Зажигание ВЭМ внешним источником излучения представляет собой многостадийный процесс, включающий в себя инертный прогрев образца, фазовые переходы компонентов (изменение структуры кристаллической решетки, плавление, испарение, разложение), химическое реагирование окислителя и ГСВ, содержащего частицы металла, и начало пламенного горения веществ. При изменении структуры, молекулярного строения, при химическом превращении и реагировании компонентов ВЭМ образуются новые соединения, сопровождающиеся процессами поглощения или выделения тепла. Все химические реакции подразделяются на гомогенные, протекающие в объеме, и гетерогенные, протекающие на поверхности раздела фаз. Методы термического анализа (термогравиметрия (ТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)) широко используются для измерения характерных температур фазовых переходов, разложения и химического реагирования компонентов, окисления металлизированных дисперсных систем, а также экзо- и эндотермических тепловых потоков физико-химических процессов, связанных с плавлением, испарением, пиролизом горючих материалов, кристаллов окислителей, химическим реагированием компонентов и окислением металлических частиц.

Термокинетическое исследование характеристик разложения и реагирования смесевых

Таблица 1  
Компонентный состав ВЭМ

ВЭМ	Массовая доля компонента, %		
	окислитель	ГСВ	порошок металла
1-1	64.6, ПХА	19.7, СКДМ-80	15.7, $\mu Al$
1-2	64.6, ПХА	19.7, СКДМ-80	15.7, Alex
1-3	64.6, ПХА	19.7, СКДМ-80	15.7, В
1-4	64.6, ПХА	19.7, СКДМ-80	15.7, $AlB_2$
1-5	64.6, ПХА	19.7, СКДМ-80	15.7, $AlB_{12}$
2-1	18.0, ПХА, 42.0, НА	25.0, МПВТ АСП	15.0, $\mu Al$
2-2	18.0, ПХА, 42.0, НА	25.0, МПВТ АСП	15.0, Alex
2-3	18.0, ПХА, 42.0, НА	25.0, МПВТ АСП	15.0, В
2-4	18.0, ПХА, 42.0, НА	25.0, МПВТ АСП	15.0, $AlB_2$
2-5	18.0, ПХА, 42.0, НА	25.0, МПВТ АСП	15.0, $AlB_{12}$

образцов ВЭМ, содержащих окислитель, ГСВ и порошок металла, осуществлялось на установке синхронного ТГ-ДСК термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Анализатор представляет собой прибор, в котором одновременно регистрируются несколько параметров: масса и температура образца, удельный тепловой поток физико-химических процессов при постоянной скорости нагрева. В анализе мы использовали керамические тигли, в которые помещались образцы ВЭМ массой  $7 \div 10$  мг. Образцы нагревались в печи с постоянной скоростью нагрева  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в аргоне от 30 до  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Расход газа в печи составлял  $150 \text{ мл}/\text{мин}$  и был постоянным во всех измерениях. Проведены серии измерений для двух базовых металлизированных составов ВЭМ, компоненты которых представлены в табл. 1.

### 1.2. Зажигание лучистым источником тепла

Исследование зажигания образцов ВЭМ проводилось на экспериментальном стенде, включающем в себя  $CO_2$ -лазер непрерывного действия марки РЛС-200 с максимальной мощностью 200 Вт и длиной волны излучения  $10.6 \text{ мкм}$ , оптическую и измерительную си-

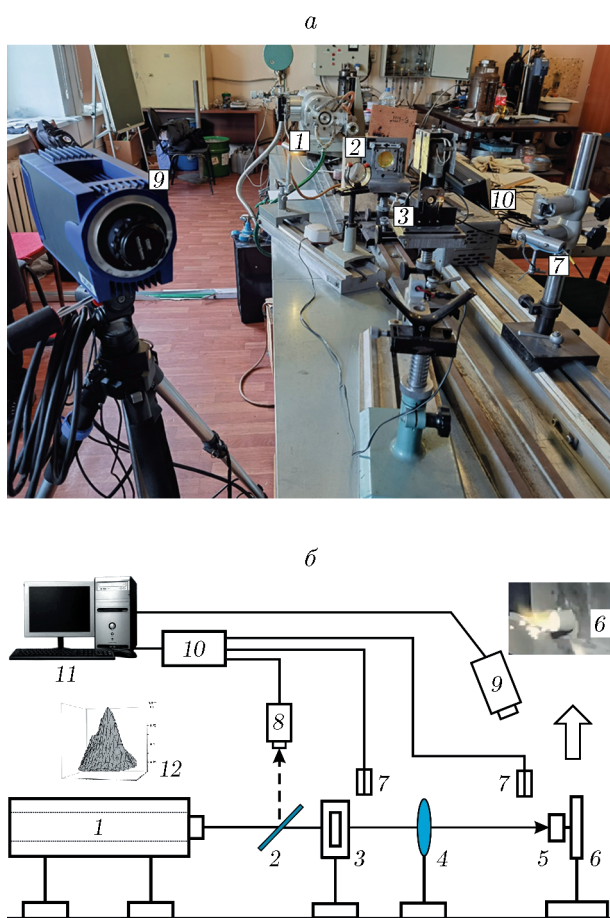


Рис. 1. Общий вид (а) и схема (б) экспериментальной установки на основе непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера:

1 —  $\text{CO}_2$ -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 — аналого-цифровой преобразователь, 11 — компьютер, 12 — распределение температуры на торцевой поверхности образца

стемы, тепловизионную и скоростную видеокамеры (рис. 1). Основными характеристиками зажигания ВЭМ являются время задержки и температура поверхности. Время задержки зажигания определяли по появлению пламени над поверхностью образца с применением фотодиодов и аналого-цифрового преобразователя сигналов L-card E-14-440. Период времени между электрическими сигналами от фотодиодов, один из которых регистрировал открытие электромагнитного затвора (через который проходил лазерный луч), а второй — появление свечения над поверхностью образца, соответ-

ствовал времени задержки зажигания. Температура поверхности образца в период его прогрева и развития пламенных процессов регистрировалась с применением тепловизионной камерой Jade J530 SB в диапазоне длин волн  $2.5 \div 2.7$  мкм. Выбранный оптический фильтр камеры является прозрачным для лазерного луча и позволяет регистрировать величины тепловых потоков, которые затем конвертируются в значения температуры при постоянном коэффициенте излучения поверхности образца в широком диапазоне ( $370 \div 1800$  °C) с относительной погрешностью менее 5 %. Обработка экспериментальных данных измерения осуществлялась в программных приложениях Altair (Cedip Infrared Systems) и Origin.

Средние и максимальные значения теплового потока излучения, падающего на поверхность исследуемого образца, измеряли термоэлектрическим датчиком Ophir FL400A. Максимальное значение теплового потока излучения, которое принималось в качестве действующего значения при измерении времени задержки зажигания образца, определялось через диафрагму диаметром 2 мм. Температура и, следовательно, тепловой поток на поверхности образца при воздействии лазерного луча диаметром  $\approx 9$  мм характеризовались нормальным распределением. Неравномерность распределения теплового потока излучения приводит к появлению «горячих» очагов на облучаемой поверхности исследуемого образца, и начальная стадия зажигания образца ВЭМ первоначально развивается в наиболее прогретом месте.

### 1.3. Образцы ВЭМ

Исследование процессов термического разложения и зажигания проводилось на образцах ВЭМ, состоящих из перхлората аммония (ПХА) двух фракций с размером частиц менее 50 мкм (60 %) и  $160 \div 315$  мкм (40 %), из нитрата аммония (НА) с размером частиц  $50 \div 100$  мкм и из разного типа ГСВ. В качестве полимерных связующих использовались бутадиеновый каучук марки СКДМ-80 и метилполивинилтетразол марки МПВТ-АСП, содержащий нитрогруппы. Для получения полимеризованных образцов ВЭМ применяли динитрилоксидный отвердитель ТОН-2. Компонентные составы исследуемых ВЭМ представлены в табл. 1.

В качестве дисперсной добавки металлического горючего ВЭМ использовали микро-размерные порошки алюминия АСД-4 (средне-массовый диаметр  $d_{43} = 10.6$  мкм), боридов алюминия  $AlB_2$  ( $d_{43} = 6.2$  мкм) и  $AlB_{12}$  ( $d_{43} = 2.3$  мкм), а также ультрадисперсные порошки алюминия Alex (среднесчетный диаметр  $d_{10} = 0.1$  мкм) и аморфного бора ( $d_{10} = 0.2$  мкм). Форма и размер частиц дисперсных добавок металла и бора в виде микрофотографий с электронного микроскопа представлены в работе [24]. Отметим, что микро-размерные частицы боридов алюминия отличались от сферической формы микро-частиц алюминия ( $\mu Al$ ) и имели форму многогранника, которая образуется при измельчении в шаровой барабанной мельнице исходного спеченного образца. Образцы  $AlB_2$  и  $AlB_{12}$  изготавливались методом высокотемпературного синтеза (Томский государственный университет) [25]. Реакционная способность указанных выше дисперсных металлов и бора на воздухе, в том числе характеристики воспламенения при действии луча  $CO_2$ -лазера, были изучены в работе [26].

Технология изготовления образцов ВЭМ состояла в последовательном перемешивании дисперсных компонентов (окислителей, порошка металла и технологической добавки) с ГСВ. Цилиндрические образцы ВЭМ диаметром 10 мм и высотой 30 мм получали методом проходного прессования с последующей полимеризацией в сушильном шкафу при температуре  $70$  °С в течение трех суток. В процессе изготовления ВЭМ контролировали плотность отвержденных образцов ВЭМ, которая для базовых составов 1 и 2 находилась в диапазоне  $1.63 \div 1.73$  г/см<sup>3</sup>.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Характеристики термического разложения

В ходе термогравиметрических и калориметрических измерений двух базовых составов ВЭМ, содержащих ПХА/СКДМ/Ме и ПХА/НА/МПВТ/Ме, были определены следующие параметры: температуры начала ( $T_{on}$ ) и интенсивного ( $T_{int}$ ) разложения ВЭМ, соответствующие 10%-м и 50%-м изменениям начальной массы образца; температура окончания ( $T_{end}$ ) процесса разложения; узкий диапазон температур, соответствующий максимальной скорости изменения массы  $v_{max}$  образца

Таблица 2  
Характерная температура разложения образцов ВЭМ

ВЭМ, Me	$T_{on}$ , °С	$T_{int}$ , °С	$T_{end}$ , °С	$T$ при $v_{max}$ , °С
1-1, $\mu Al$	214	355	403	374 ÷ 392
1-2, Alex	202	355	405	361 ÷ 394
1-3, В	205	347	406	360 ÷ 389
1-4, $AlB_2$	215	348	386	356 ÷ 371
1-5, $AlB_{12}$	212	350	402	359 ÷ 390
2-1, $\mu Al$	170	225	353	228 ÷ 245
2-2, Alex	163	225	355	227 ÷ 247
2-3, В	162	238	380	230 ÷ 250
2-4, $AlB_2$	167	223	358	225 ÷ 246
2-5, $AlB_{12}$	167	228	356	230 ÷ 247

Примечание. Относительная погрешность:  $\Delta T < 1$  %,  $\Delta v_{max} < 10$  %.

ВЭМ. Данные параметры дополняют характеристики зажигания ВЭМ при внешнем воздействии лазерным лучом и будут использованы при обсуждении результатов о влиянии содержания ГСВ и металлического горючего на время задержки зажигания и скорость формирования зоны пламени топливных композиций.

Начало снижения массы образца 1 ВЭМ на основе ПХА/СКДМ-80/Ме регистрируется при нагреве до температуры  $\approx 130 \div 150$  °С за счет разложения бутадиенового каучука и ПХА. В диапазоне температур  $\approx 202 \div 215$  °С масса образца снижается на  $\approx 10$  % от начальной массы (табл. 2). При нагреве до  $255$  °С скорость изменения массы образца замедляется благодаря полиморфному превращению кристаллической решетки (из ромбической в кубическую) окислителя при температуре  $\approx 240$  °С. Данный переход сопровождается поглощением тепла и на полученных кривых ДСК отображается эндотермическим пиком при температуре  $\approx 245$  °С. Разложение основной массы компонентов ВЭМ осуществляется в диапазоне температур  $\approx 280 \div 400$  °С. Экзотермический процесс при химическом реагировании продуктов разложения ПХА и ГСВ повышает температуру в реакционной зоне и скорость изменения массы образца ВЭМ, при этом дисперсная добавка металла влияет на процесс разложения кристаллов окислителя и ГСВ при контакте и

взаимодействии с оксидным покрытием частиц металла. Отметим, что максимальная скорость снижения массы образца 1 наблюдается в диапазоне  $\approx 355 \div 395$  °С, при этом минимальное значение температуры в этом диапазоне зависит от размера частиц Al и концентрации бора. Выделение теплоты при окислении частиц металла и бора начинается при температурах выше 800 °С [26] (в зависимости от реакционной способности и дисперсности металлического горючего) и не влияет на процесс термического разложения ВЭМ.

Для состава 2 ВЭМ на основе ПХА/НА/МПВТ/Ме термическое разложение компонентов начинается при температуре  $\approx 125 \div 130$  °С. Снижение начальной массы образцов на  $\approx 10$  % осуществляется при достижении температур  $\approx 162 \div 170$  °С, что на  $\approx 40 \div 50$  °С ниже, чем в случае состава 1. Скорость разложения компонентов ВЭМ увеличивается при достижении температур  $\approx 223 \div 238$  °С, что существенно меньше (на  $\approx 110 \div 130$  °С), чем для состава 1. На линиях ДСК присутствуют пики экзо- и эндотермических процессов благодаря образованию и химическому взаимодействию газообразных продуктов окислителей и ГСВ, плавлению НА (при  $\approx 170$  °С) и полиморфному превращению ПХА (при  $\approx 240$  °С). В диапазоне температур  $\approx 225 \div 250$  °С скорость снижения массы образцов ВЭМ достигает максимальных значений.

При замещении микропорошков алюминия ультрадисперсными порошками Alex и В в двух базовых составах ВЭМ температура  $T_{on}$  снижается примерно на  $7 \div 12$  °С. Замещение в ВЭМ ПХА/СКДМ-80 смесью ПХА/НА/МПВТ с одинаковым металлическим горючим существенно снижает температуру начала разложения образца и диапазон температур его интенсивного разложения (на  $39 \div 48$  °С и  $\approx 125 \div 140$  °С соответственно) при одинаковых условиях нагрева. Полученные экспериментальные данные по характерной температуре термического разложения ВЭМ позволяют прогнозировать их термическое поведение при интенсивном нагреве, зажигании и горении.

## 2.2. Характеристики зажигания

Проведена серия опытов по измерению характеристик зажигания и определению

Таблица 3

Константы аппроксимации уравнения  $t_{ign}(q)$  и коэффициент детерминации

ВЭМ, Ме	$A$	$n$	$R^2$
1-1, $\mu\text{Al}$	$6.90 \cdot 10^4$	$1.42 \pm 0.07$	0.98
1-2, Alex	$7.77 \cdot 10^4$	$1.56 \pm 0.14$	0.94
1-3, В	$4.47 \cdot 10^4$	$1.38 \pm 0.03$	0.99
1-4, $\text{AlB}_2$	$7.62 \cdot 10^4$	$1.46 \pm 0.01$	0.99
1-5, $\text{AlB}_{12}$	$7.47 \cdot 10^4$	$1.46 \pm 0.03$	0.99
2-1, $\mu\text{Al}$	$9.97 \cdot 10^6$	$2.42 \pm 0.21$	0.92
2-2, Alex	$2.61 \cdot 10^6$	$2.22 \pm 0.25$	0.86
2-3, В	$2.43 \cdot 10^5$	$1.70 \pm 0.14$	0.96
2-4, $\text{AlB}_2$	$3.01 \cdot 10^6$	$2.18 \pm 0.20$	0.92
2-5, $\text{AlB}_{12}$	$5.95 \cdot 10^6$	$2.33 \pm 0.20$	0.93

механизма реагирования двух базовых составов ВЭМ на основе ПХА/СКДМ/Ме и ПХА/НА/МПВТ/Ме при интенсивном нагреве внешним лучистым источником тепла ( $\text{CO}_2$ -лазером) на воздухе при комнатной температуре. Характеристики зажигания металлизированных ВЭМ исследовались на цилиндрических образцах диаметром 10 мм и высотой 5 мм, которые предварительно нарезались из ранее приготовленных полимеризованных ВЭМ. Торцевая поверхность каждого тестируемого образца визуально контролировалась на отсутствие пор, углублений и трещин с применением оптического микроскопа МБС-9. При варьировании плотности теплового потока лазерного источника в диапазоне  $q = 65 \div 210$  Вт/см<sup>2</sup> были измерены значения времени задержки зажигания ВЭМ  $t_{ign}$  (экспериментальные точки на рис. 2) и рассчитаны аппроксимационные зависимости  $t_{ign}(q)$  (линии на рис. 2) в виде степенной функции

$$t_{ign} = Aq^{-n},$$

где  $A$ ,  $n$  — константы, значения которых приведены в табл. 3.

Эффективность применения добавки дисперсного металла и ГСВ в двух базовых составах ВЭМ оценивалась по снижению времени задержки зажигания (основная характеристика зажигания топливной композиции, определяющая плотность затраченной энергии ( $E_{ign} = t_{ign}q$ ) от внешнего источника) в сравнении

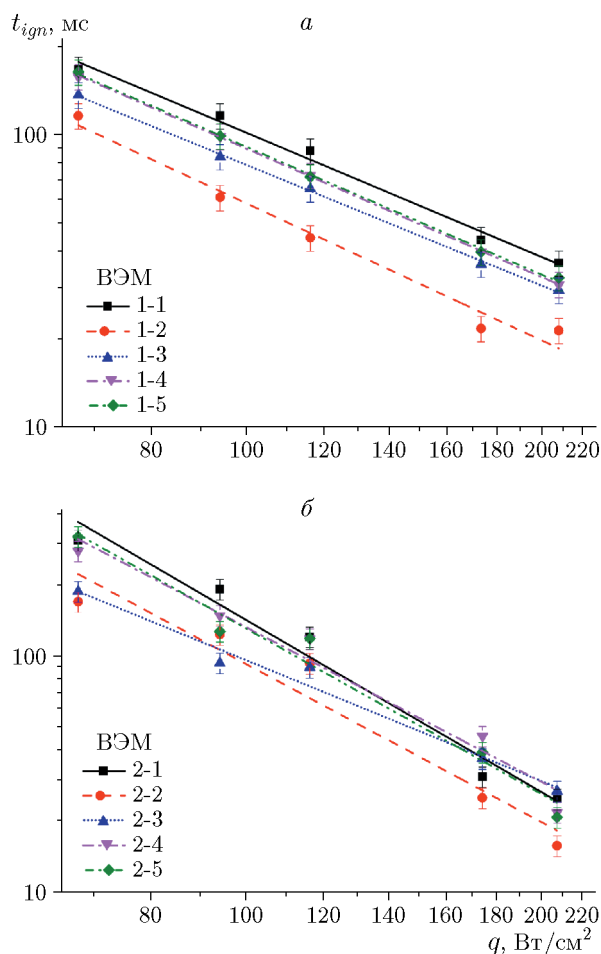


Рис. 2. Зависимость времени задержки зажигания от плотности теплового потока для ВЭМ на основе ПХА/СКДМ (а) и ПХА/НА/МПВТ (б), содержащих порошки  $\mu\text{Al}$  (образцы 1-1, 2-1), Alex (1-2, 2-2), В (1-3, 2-3),  $\text{AlB}_2$  (1-4, 2-4),  $\text{AlB}_{12}$  (1-5, 2-5)

с ВЭМ, содержащим микропорошки алюминия (наиболее хорошо изученной металлической добавки) и МПВТ. Для оценки эффективности применения ГСВ и борсодержащих порошков в составе ВЭМ были использованы следующие коэффициенты:

—  $K_{ign1}$ , равный отношению  $t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{Me})$  составов ВЭМ с одинаковым содержанием ГСВ и окислителя;

—  $K_{ign2}$ , равный отношению  $t_{ign}(\text{Me}/\text{МПВТ})/t_{ign}(\text{Me}/\text{СКДМ})$  составов ВЭМ с разным содержанием ГСВ и окислителя.

Расчитанные по экспериментальным данным значения  $K_{ign1}$  и  $K_{ign2}$  при минимальном и максимальном значениях  $q$  представлены в

Таблица 4

Значения  $K_{ign1}$  ВЭМ при минимальной и максимальной плотности теплового потока

ВЭМ	$K_{ign1}$	
	65 Вт/см <sup>2</sup>	210 Вт/см <sup>2</sup>
Состав 1, ПХА/СКДМ		
$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{Alex})$	1.64	1.95
$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{B})$	1.31	1.25
$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{AlB}_2)$	1.11	1.18
$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{AlB}_{12})$	1.10	1.15
Состав 2, ПХА/НА/МПВТ		
$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{Alex})$	1.68	1.33
$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{B})$	2.02	0.87
$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{AlB}_2)$	1.19	0.90
$t_{ign}(\mu\text{Al})/t_{ign}(\text{AlB}_{12})$	1.13	1.02

Таблица 5

Значения  $K_{ign2}$  ВЭМ при минимальной и максимальной плотности теплового потока

ВЭМ	$K_{ign2} = t_{ign}(\text{Me}/\text{МПВТ})/$ $t_{ign}(\text{Me}/\text{СКДМ})$	
	$q = 65 \text{ Вт/см}^2$	$q = 210 \text{ Вт/см}^2$
ВЭМ с $\mu\text{Al}$	2.16	0.66
ВЭМ с Alex	2.11	0.97
ВЭМ с В	1.40	0.96
ВЭМ с $\text{AlB}_2$	2.01	0.87
ВЭМ с $\text{AlB}_{12}$	2.09	0.75

табл. 4 и 5.

Анализ результатов измерения характеристик зажигания состава 1 на основе ПХА/СКДМ/Me показал, что степенной показатель  $n$  зависимости  $t_{ign}(q)$  находится в диапазоне  $1.38 \div 1.56$ , при этом для состава 1-3 с бором показатель степени имеет минимальное значение ( $n = 1.38$ ), а для составов 1-4 и 1-5 с  $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlB}_{12}$  он не меняется ( $n = 1.46$ ). При увеличении реакционной способности Al за счет уменьшения диаметра частиц чувствительность к лучистому нагреву топливной композиции 1-2 увеличивается и  $n$  достигает максимального значения (1.56).

Наибольшие значения времени задержки зажигания (в диапазоне от 187 до 36 мс при

увеличении  $q$  с 65 до 210 Вт/см<sup>2</sup>) имеет состав 1-1 с  $\mu\text{Al}$ . При замене  $\mu\text{Al}$  ультрадисперсным порошком Alex значения  $t_{ign}$  снижаются на  $\approx 64 \div 95$  % в зависимости от величины  $q$ , благодаря высокой удельной поверхности частиц и реакционной способности Alex, а также возможному дополнительному тепловыделению при окислении наноразмерных частиц на поверхности реакционного слоя образца 1-2 при интенсивном нагреве. Для состава 1-3 с бором значения  $t_{ign}$  снижаются на  $\approx 25 \div 31$  % в рассматриваемом диапазоне  $q$  благодаря быстрому прогреву поверхностного слоя, в матрице ГСВ которого присутствуют мелкие частицы бора. Время задержки зажигания составов 1-4 и 1-5 с  $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlB}_{12}$  снижается незначительно (на  $\approx 10 \div 18$  % в зависимости от  $q$ ) и находится в пределах погрешности измерения.

Формирование реакционного слоя образца и зоны видимого пламени состава 2 на основе ПХА/НА/МПВТ/Ме имеет отличительные особенности (в сравнении с составом 1) при  $q < 130$  Вт/см<sup>2</sup>. В период прогрева поверхностного слоя образца возможно образование жидкого слоя [25] из-за более низкой температуры разложения и плавления НА и МПВТ (в сравнении с ПХА и СКДМ), что способствует увеличению времени появления видимого пламени. Степенной показатель  $n$  зависимости  $t_{ign}(q)$  для составов 2-1, 2-2, 2-4 и 2-5 с Al,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{AlB}_{12}$  находится в диапазоне 2.18  $\div$  2.42, при этом для состава 2-3 с бором показатель имеет минимальное значение  $n = 1.70$ .

Наибольшие значения времени задержки зажигания (в диапазоне от 404 до 24 мс при увеличении  $q$  с 65 до 210 Вт/см<sup>2</sup>) установлены для состава 2-1 с низкорекреационным  $\mu\text{Al}$ . При увеличении дисперсности и реакционной способности Al значения  $t_{ign}$  состава 2-2 с Alex снижаются на 33  $\div$  68 % в зависимости от  $q$ . Замена  $\mu\text{Al}$  бором в составе 2-3 уменьшает время задержки зажигания  $t_{ign}$  примерно в два раза при  $q = 65 \div 70$  Вт/см<sup>2</sup> (по сравнению с составом 2-1 с  $\mu\text{Al}$ ), в то время как при  $q = 190 \div 210$  Вт/см<sup>2</sup> значения  $t_{ign}$  незначительно увеличиваются (до 15 %) и составляют  $\approx 27 \div 30$  мс. При  $q < 150$  Вт/см<sup>2</sup> задержки зажигания составов 2-4 и 2-5 с  $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlB}_{12}$  снижаются незначительно (до  $\approx 13 \div 19$  % при  $q = 65$  Вт/см<sup>2</sup>), а при  $q = 160 \div 210$  Вт/см<sup>2</sup> значения  $t_{ign}$  не меняются и находятся в пределах погрешности измерения.

Отметим, что при  $q < 130$  Вт/см<sup>2</sup> время задержки зажигания состава 2 на основе ПХА/НА/МПВТ/Ме больше, чем состава 1 на основе ПХА/СКДМ/Ме, при одинаковом содержании металла. При данных условиях нагрева образца 2 нитрат аммония разлагается и плавится, образуя на реакционной поверхности образца жидкий слой (рис. 3). В экспериментах с составом 2-3 с бором площадь образующегося на поверхности образца жидкого слоя минимальна, благодаря возможному реагированию оксидного покрытия и ядра частиц бора с образующимся при разложении нитрата аммония парами  $\text{H}_2\text{O}$  и благодаря дополнительному тепловыделению в условиях относительно низких температур. Формирующийся жидкий слой на поверхности образца препятствует оттоку газообразных продуктов разложения ВЭМ, увеличивая период разложения и реагирования компонентов ВЭМ. С увеличением  $q$  и градиента температуры на поверхности реакционного слоя образца ВЭМ скорости оттока продуктов разложения и испарения образующегося жидкого слоя повышаются, существенно уменьшая время появления пламени. При этом увеличение удельной площади поверхности и реакционной способности частиц Al также снижает время задержки зажигания ВЭМ. Влияние содержания бора в ВЭМ на уменьшение задержки зажигания становится несущественным. При  $q = 140 \div 150$  Вт/см<sup>2</sup> времена задержки зажигания составов 2-1, 2-4 и 2-5, содержащих микропорошки Al,  $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlB}_{12}$ , выравниваются и становятся примерно равными задержкам зажигания составов 1-1, 1-4 и 1-5. Для составов 2-2 и 2-3, содержащих ультрадисперсные порошки Alex и B, равенство значений  $t_{ign}$  наблюдается при  $q = 190 \div 200$  Вт/см<sup>2</sup>.

Данные тепловизионных измерений и высокоскоростной визуализации (при скорости съемки 1 920 кадр/с) позволили детализировать физические процессы и основные стадии реагирования исследуемых составов ВЭМ. Лазерное излучение, попадая на поверхность топливной композиции, поглощается и в результате переноса тепла теплопроводностью отводится вглубь образца, формируя прогретый слой. Полагаем, что в период инертного прогрева ВЭМ в поверхностном слое отсутствуют какие-либо физико-химические процессы, связанные с экзо- и эндотермическим разложением компонентов ВЭМ. При достижении температу-

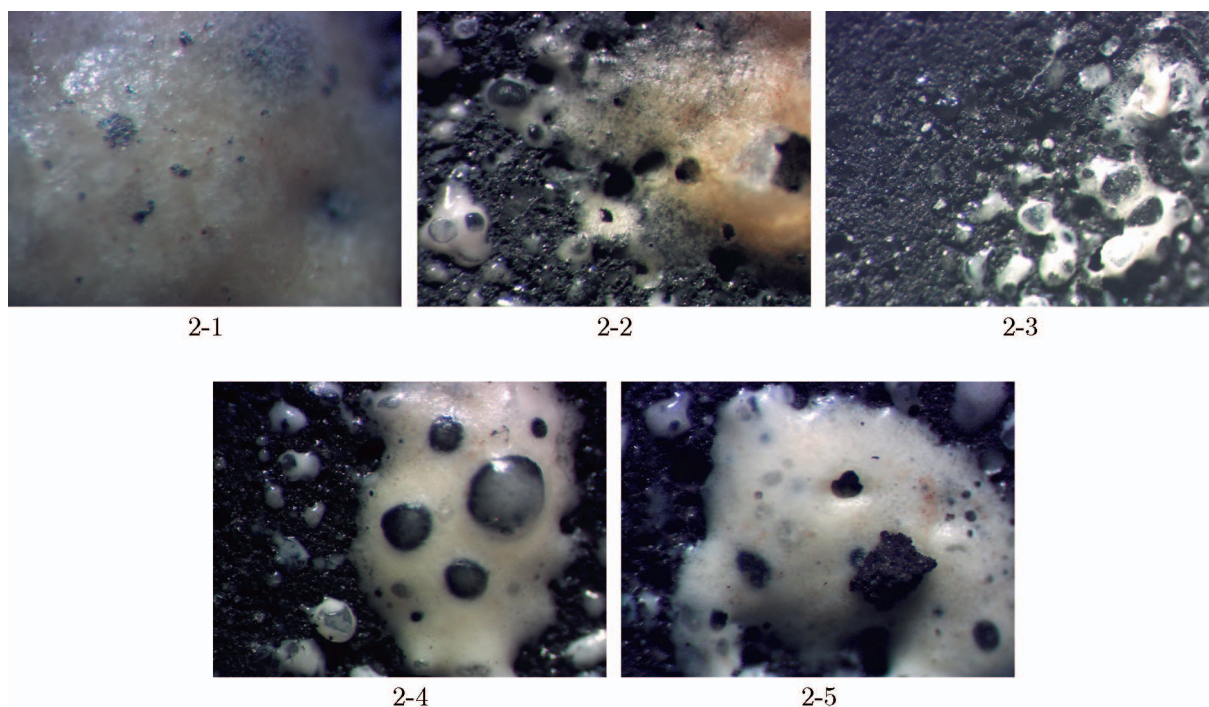


Рис. 3. Погашенная поверхность образца ВЭМ с  $\mu\text{Al}$  (1-2), Alex (2-2), В (2-3),  $\text{AlB}_2$  (2-4),  $\text{AlB}_{12}$  (2-5) при нагреве с  $q = 65 \text{ Вт/см}^2$  (до появления пламени)

ры полиморфного превращения кристаллической решетки окислителя и его реагирования с ГСВ в присутствии металлических частиц на поверхности ВЭМ начинает формироваться слой с зоной окислительно-восстановительных реакций. Существенное увеличение температуры и скорости реакций в зоне «горячего» очага (в локальном пятне с максимальной плотностью теплового потока) поверхностного слоя топлива обуславливает повышенную скорость оттока газообразных продуктов разложения и светящихся металлических частиц, формируя зону пламени в газовой фазе.

Реакционная способность и диаметр частиц металлического горючего влияют на скорость и время процессов прогрева поверхностного слоя образца, разложения компонентов, формирования реакционного слоя и зоны пламени ВЭМ, а также на характеристики выхода на устойчивый режим горения. При средней температуре разложения топливных композиций ( $\approx 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) удельная объемная теплоемкость частиц бора составляет  $5.68 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ , что примерно в два раза больше, чем у алюминия ( $2.82 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ ). В зависимости от массового соотношения алюминия и бора в сплаве  $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlB}_{12}$  удель-

ная объемная теплоемкость боридов алюминия составляет  $3.95$  и  $4.35 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$  [16]. Таким образом, при действии внешнего лазерного источника и нагреве поверхности образца ВЭМ до температуры интенсивного разложения (например,  $\approx 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) необходимо затратить больше тепла на прогрев определенной толщины поверхностного слоя, состоящего из кристаллов окислителя и борсодержащего ГСВ (при одинаковом массовом содержании компонентов). С увеличением удельной поверхности частиц Al (замена микро- на наноразмерные частицы) время формирования реакционного слоя на поверхности ВЭМ снижается благодаря каталитическому эффекту и высокой реакционной способности Alex, что приводит к увеличению скорости оттока газообразных продуктов и сокращению времени появления зоны пламени. Увеличение скорости продуктов разложения, оттекающих с реакционной поверхности образца ВЭМ, существенно снижает агломерацию металлического горючего и способствует более быстрому формированию однородной зоны пламени и выходу на устойчивый режим горения ВЭМ. Повышенная реакционная способность наноразмерных и/или борсодержащих частиц дисперсного горючего



увеличивает плотность тепловыделения и скорость окислительно-восстановительных реакций на поверхности ВЭМ образца, сокращая время формирования видимого пламени.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенного экспериментального исследования процессов термического разложения и зажигания составов ВЭМ на основе ПХА/СКДМ-80 и ПХА/НА/МПВТ, содержащих дисперсные добавки алюминия, боридов алюминия и бора, определены основные характеристики и механизмы реагирования этих составов при действии внешнего лазерного излучения.

Результаты термического анализа показали, что при замещении  $\mu\text{Al}$  на УДП Alex и В в двух базовых составах ВЭМ температура начала термического разложения уменьшается на  $\approx 7 \div 12$  °С. Замещение ПХА/СКДМ-80 смесью ПХА/НА/МПВТ в ВЭМ с одинаковым металлическим горючим существенно снижает температуру начала разложения и диапазон температур, соответствующий интенсивному разложению образца (на  $39 \div 48$  °С и  $\approx 125 \div 140$  °С соответственно), при одинаковых условиях нагрева.

При лазерном нагреве в диапазоне потоков  $q = 65 \div 210$  Вт/см<sup>2</sup> степенной показатель  $n$  зависимости  $t_{ign}(q)$  состава 1 на основе ПХА/СКДМ-80 находится в пределах  $1.38 \div 1.56$ . Для состава 2 на основе ПХА/НА/МПВТ показатель  $n$  составляет  $2.18 \div 2.42$ , что свидетельствует о разных механизмах зажигания топливных композиций. Для состава ВЭМ с бором  $n$  имеет минимальное значение 1.70.

При  $q < 130$  Вт/см<sup>2</sup> время задержки зажигания состава 2 существенно увеличивается по сравнению с составом 1. При данных условиях нагрева образца ВЭМ нитрат аммония разлагается и плавится, формируя жидкий слой на реакционной поверхности. Для состава 2 с бором влияние образующегося жидкого слоя минимально, благодаря реагированию оксидного покрытия и ядра частиц бора с образующимися при разложении нитрата аммония парами  $\text{H}_2\text{O}$  и дополнительному тепловыделению в условиях относительно низких температур. Присутствие жидкого слоя на поверхности ВЭМ препятствует оттоку газообразных продуктов разложения, увеличивая время разложения и реагирования компонентов ВЭМ.

С ростом плотности теплового потока и градиента температуры на поверхности реакционного слоя образца ВЭМ скорости оттока продуктов разложения и испарения образующегося жидкого слоя увеличиваются, существенно снижая время появления пламени. Увеличение удельной поверхности и реакционной способности частиц Al также снижает время задержки зажигания ВЭМ, благодаря каталитическому эффекту и повышению плотности тепловыделения Alex на реакционной поверхности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. DeLuca L. T. Overview of Al-based nanoenergetic ingredients for solid rocket propulsion // Defence Technol. — 2018. — V. 14, N 5. — P. 357–365. — DOI: 10.1016/j.dt.2018.06.005.
2. McClain M. S., Gunduz I. E., Son S. F. Additive manufacturing of ammonium perchlorate composite propellant with high solids loadings // Proc. Combust. Inst. — 2019. — V. 37, N 3. — P. 3135–3142. — DOI: 10.1016/j.proci.2018.05.052.
3. Anniyappan M., Talawar M. B., Sinha R. K., Murthy K. P. S. Обзор современных энергетических материалов для разработки малочувствительных боеприпасов // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 5. — С. 3–31. — DOI: 10.15372/FGV20200501.
4. Park S., Choi S., Kim K., Kim W., Park J. Effects of ammonium perchlorate particle size, ratio, and total contents on the properties of a composite solid propellant // Propell., Explos., Pyrotech. — 2020. — V. 45, N 9. — P. 1376–1381. — DOI: 10.1002/prop.202000055.
5. Архипов В. А., Бондарчук С. С., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Громов А. А., Волков С. А., Ревягин Л. Н. Влияние дисперсности алюминия на характеристики зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 5. — С. 148–159.
6. Pang W.-Q., DeLuca L. T., Fan X.-Z., Glotov O. G., Wang K., Qin Z., Zhao F.-Q. Combustion behavior of AP/HTPB/Al composite propellant containing hydroborate iron compound // Combust. Flame. — 2020. — V. 220. — P. 157–167. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.06.037.
7. Korotkikh A. G., Glotov O. G., Arkhipov V. A., Zarko V. E., Kiskin A. B. Effect of iron and boron ultrafine powders on combustion of aluminized solid propellants // Combust. Flame. — 2017. — V. 178. — P. 195–204. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.01.004.

8. Okniński A., Nowakowski P., Kasztankiewicz A. Survey of low-burn-rate solid rocket propellants // Innovative Energ. Mater.: Properties, Combust. Performance Application. — 2020. — P. 313–349. — DOI: 10.1007/978-981-15-4831-4\_11.
9. Коротких А. Г., Сорокин И. В., Селихова Е. А., Архипов В. А. Зажигание и горение смесевых твердых топлив на основе двойного окислителя и борсодержащих добавок // Хим. физика. — 2020. — Т. 39, № 7. — С. 32–40.
10. Kubota N., Kuwahara T. Combustion of GAP/HMX and GAP/TAGN energetic composite materials // Propell., Explos., Pyrotech. — 2000. — V. 25, N 2. — P. 86–91.
11. Agrawal J. P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications // Propell., Explos., Pyrotech. — 2005. — V. 30, N 5. — P. 316–328. — DOI: 10.1002/prop.200500021.
12. Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Шаров М. С. Оценка эффективности некоторых металлов и неметаллов в твердых топливах для ракетно-прямоточных двигателей // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 1. — С. 81–94. — DOI: 10.15372/FGV20200109.
13. Коротких А. Г., Сорокин И. В. Влияние бора на параметры горения ВЭМ и окисление нанопорошков Al/B, Ti/B // Изв. вузов. Физика. — 2021. — Т. 64, № 4. — С. 3–8.
14. Sundaram D., Yang V., Yetter R. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications // Prog. Energy Combust. Sci. — 2017. — V. 61. — P. 293–365. — DOI: 10.1016/j.pecs.2017.02.002.
15. Sippel T. R., Son S. F., Groven L. J., Zhang S., Dreizin E. L. Exploring mechanisms for agglomerate reduction in composite solid propellants with polyethylene inclusion modified aluminum // Combust. Flame. — 2015. — V. 162, N 3. — P. 846–854. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.08.013.
16. Яновский Л. С. Энергоёмкие горючие для авиационных и ракетных двигателей. — М.: Физматлит, 2009.
17. Ao W., Wang Y., Wu S. Ignition kinetics of boron in primary combustion products of propellant based on its unique characteristics // Acta Astronaut. — 2017. — V. 136. — P. 450–458. — DOI: 10.1016/j.actaastro.2017.03.002.
18. Пивкина А. Н., Мееров Д. Б., Моногаров К. А., Фролов Ю. В., Муравьев Н. В. Перспективы использования порошков бора в качестве горючего. II. Влияние добавок алюминия, магния и их соединений на термическое поведение оксида бора // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 2. — С. 28–36. — DOI: 10.15372/FGV20200205.
19. Adil Sh., Murty B. S. Effect of milling on the oxidation kinetics of Aluminium + Boron mixture and nanocrystalline Aluminium Boride (AlB<sub>12</sub>) // Thermochim. Acta. — 2019. — V. 678. — P. 178306. — DOI: 10.1016/j.tca.2019.178306.
20. Коротких А. Г., Архипов В. А., Слюсарский К. В., Сорокин И. В. Исследование зажигания высокоэнергетических материалов с бором и диборидами алюминия и титана // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 3. — С. 109–115. — DOI: 10.15372/FGV20180312.
21. Liang D., Xiao R., Liu J., Wang Y. Ignition and heterogeneous combustion of aluminum boride and boron-aluminum blend // Aerospace Sci. Technol. — 2019. — V. 84. — P. 1081–1091. — DOI: 10.1016/j.ast.2018.11.046.
22. Ягодников Д. А., Гусейнов Ш. Л., Стороженко П. А., Шпара А. П., Сухов А. В., Федоров С. Г. Морфологический, химический и спектральный анализы продуктов сгорания микро- и нанодисперсных частиц боридов алюминия // Докл. АН. — 2019. — Т. 484, № 1. — С. 44–47.
23. Korotkikh A. G., Sorokin I. V. Effect of Me/B-powder on the ignition of high-energy materials // Propell., Explos., Pyrotech. — 2021. — V. 46, N 11. — P. 1709–1716. — DOI: 10.1002/prop.202100180.
24. Korotkikh A. G., Sorokin I. V. Study of the chemical activity of metal powders based on aluminum, boron and titanium // AIP Conf. Proc. — 2020. — V. 2212, N 1. — 020029. — DOI: 10.1063/5.0000838.
25. Коротких А. Г., Сорокин И. В., Слюсарский К. В., Архипов В. А. Зажигание борсодержащих высокоэнергетических материалов на основе окислителя и полимерного связующего // ЖТФ. — 2021. — Т. 91, № 6. — С. 928–932. — DOI: 10.21883/ЖТФ.2021.06.50861.329-20.
26. Коротких А. Г., Сорокин И. В., Архипов В. А. Лазерное зажигание порошковых систем на основе алюминия и бора // Физика горения и взрыва. — 2022. — Т. 58, № 4. — С. 32–40. — DOI: 10.15372/FGV20220404.

Поступила в редакцию 07.02.2022.

После доработки 28.03.2022.

Принята к публикации 30.03.2022.