

УДК 534.222.2

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩИХ НА ГОРЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО ПОРОШКА

Y.-G. Liu^{1,2}, X. Tian², L. Yin³, P.-W. Chen¹, X.-B. Ji²¹Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China, pengwanchen778820@163.com²Institute of Chemical Material, CAEP, Mianyang 621900, China, h2_caep@163.com³Sichuan Hongbo Science and Technology Co. Ltd, Mianyang 621000, China

Диоктилсебацинат (ДОС), парафин (П), фторкаучук (ФК) и полиуретан (ПУ) широко используются в качестве связующих в алюминизированных топливах и взрывчатых веществах. Исследовалось воспламенение и горение алюминиевых порошков, покрытых ДОС, П, ФК и ПУ. Скорость распространения пламени в алюминиевых порошках, покрытых ДОС, П и ПУ, уменьшалась с увеличением содержания этих связующих. В алюминиевом порошке, покрытом ФК, скорость была выше, чем при использовании ДОС, П и ПУ. Улучшение горения в этом случае происходит за счет реакции между оболочкой из оксида алюминия и ФК.

Ключевые слова: теплота горения, алюминиевый порошок, связующее, лазерное зажигание.

DOI 10.15372/FGV20220208

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своей рентабельности, высокой температуре горения, высокой объемной энthalпии сгорания и безопасности алюминиевые порошки широко используются в качестве горючего в ракетных топливах и взрывчатых веществах для улучшения характеристик энергетических материалов [1–4]. Добавление алюминиевых порошков в ракетное топливо увеличивает общую плотность энергии и может подавить высокочастотную неустойчивость горения [5], а добавление алюминиевых порошков во вторичные взрывчатые вещества может повысить эффективность поглощения лазерной энергии и снизить энергию инициирования [6, 7], а также значительно увеличить тепловыделение и температуру детонации алюминизированного взрывчатого вещества [8]. Изучению влияния размера частиц, гранулометрического состава и пассивирующего слоя Al_2O_3 на горение алюминиевых порошков посвящено множество исследований [9, 10]. Горение алюминиевых порошков включает в себя несколько физико-химических процессов, таких как тепло- и массообмен между частицей и газом, фазовые превращения в оксидном слое и экзотермическая химическая реакция [11].

Образование поверхностного пассивирующего слоя Al_2O_3 снижает реакционную способность алюминиевого порошка [12]. С увеличением срока хранения толщина пассивирующе-

го слоя Al_2O_3 растет. Воспламенение алюминиевого порошка достигается только при расплавлении оксидной оболочки при 2350 К [13]. В [14, 15] изучалось влияние различных органических материалов на уменьшение толщины пассивирующего слоя Al_2O_3 на поверхности алюминиевого порошка. В [16] исследовались частицы алюминия, подготовленные в растворе методом каталитического разложения и покрытые *in situ* самоассоциированными монослоями перфторалкильной карбоновой кислоты. Такое покрытие пассивировало алюминий и предотвращало окисление частиц. В [17] частицы алюминия были покрыты эпоксидным реагентом, который впоследствии полимеризовался на поверхности частиц с образованием пассивирующего слоя полиэфира. В [18] свойства углерода как пассивирующего слоя исследовались методом лазерной абляции. Установлено, что углеродный слой остается термически устойчивым при температурах выше 900 °С. Алюминиевые порошки с пассивированной поверхностью показали повышенную устойчивость к окислению на воздухе в течение периода хранения. В то же время связующие в алюминизированных ракетных топливах и взрывчатых веществах необходимы для обеспечения желаемых механических свойств [19]. Благодаря хорошей совместимости, в качестве связующих в алюминизированных ракетных топливах и взрывчатых веществах обычно используют диоктилсебацинат (ДОС), парафин (П), фторкаучук (ФК) и полиуретан (ПУ)

[20–22]. Их также можно наносить на поверхность алюминиевого порошка в качестве пассивирующего слоя. Однако, насколько нам известно, влияние связующих на горение алюминиевых порошков не исследовалось.

Целью данной работы было определение характеристик воспламенения и горения в воздухе алюминия, покрытого связующими ДОС, П, ФК и ПУ, а также изучение способности этих веществ препятствовать образованию пассивирующего слоя Al_2O_3 на порошках. Кроме того, исследовалось влияние органического слоя на время задержки воспламенения, теплоту и скорость сгорания.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Алюминиевые порошки с содержанием $\approx 99\%$ активного топлива поставлены компанией «Angang Co., Ltd» (Китай), связующие ДОС, П, ФК (F2311) и ПУ — компанией «Alladin Co., Ltd» (Китай). Компоненты ДОС, П, ФК и ПУ добавляли в алюминиевые порошки и наносили на поверхность частиц алюминия. Для этого П сначала растворяли в гептане, а ДОС, ФК и ПУ — в этилацетате. Затем в раствор добавляли порошок алюминия. Смеси перемешивали в ультразвуковой ванне для получения равномерного распределения, при этом растворители испарялись при нагревании. После сушки алюминиевые порошки были покрыты связующим в количестве 1, 3, 5 и 10 %, что достигалось путем регулирования массового отношения связующего и алюминиевого порошка.

На следующем этапе из алюминиевых порошков прессовались образцы размером $5 \times 5 \times 100$ мм. Для воспламенения частиц алюминия применялось лазерное зажигание благодаря его высокой безопасности, точному расчету времени высвобождения энергии и более эффективному энергетическому взаимодействию [23, 24]. Использовался CO_2 -лазер с длиной волны 10.6 мкм и выходной мощностью 60 Вт. Луч лазера диаметром 5.0 мм фокусировался в воздухе на грани алюминиевого образца размером 5×5 мм. Процесс горения фиксировался высокоскоростной камерой (разрешение 640×480 , 1000 кадр/с).

Микроструктуру наночастиц алюминия и смешанных порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения (TM4000, Hitachi, Япония). Для определения теплоты сгорания в кислороде при

давлении 3.0 МПа использовалась самосборочная кислородная калориметрическая бомба.

Степень активности алюминиевого порошка измеряли титрованием. Алюминиевый порошок (0.1 г) растворяли в 50 мл раствора хлорида железа. Железо в растворе осаждали гидроксидом натрия. Раствор фильтровали. Фильтрат разбавляли до постоянного объема 250 мл. Затем раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) добавляли к 100 мл разбавленного фильтрата для взаимодействия с алюминием. Избыток ЭДТА в растворе титровали стандартным раствором сульфата меди. Активный алюминий в порошке можно было рассчитать.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Степень активности

Степень активности алюминиевого порошка определяется содержанием чистого алюминия в нем. Степень активности покупного алюминия составляла $>99\%$. На степень активности алюминия оказывает влияние связующее — активность уменьшается с увеличением количества связующего в порошке (рис. 1). При 1 % исследуемых связующих активность алюминия превышала 98 %; при содержании 10 % ДОС, П, ФК и ПУ активность снизилась до 88.4, 89.1, 89.6 и 89.7 % соответственно. Отклонение экспериментальных значений степени активности от теоретических связано с неопределенностью концентрации связующих веществ.

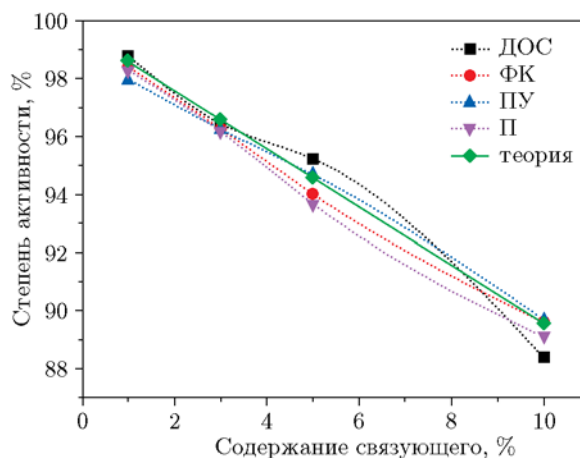


Рис. 1. Влияние содержания связующих на степень активности алюминиевого порошка

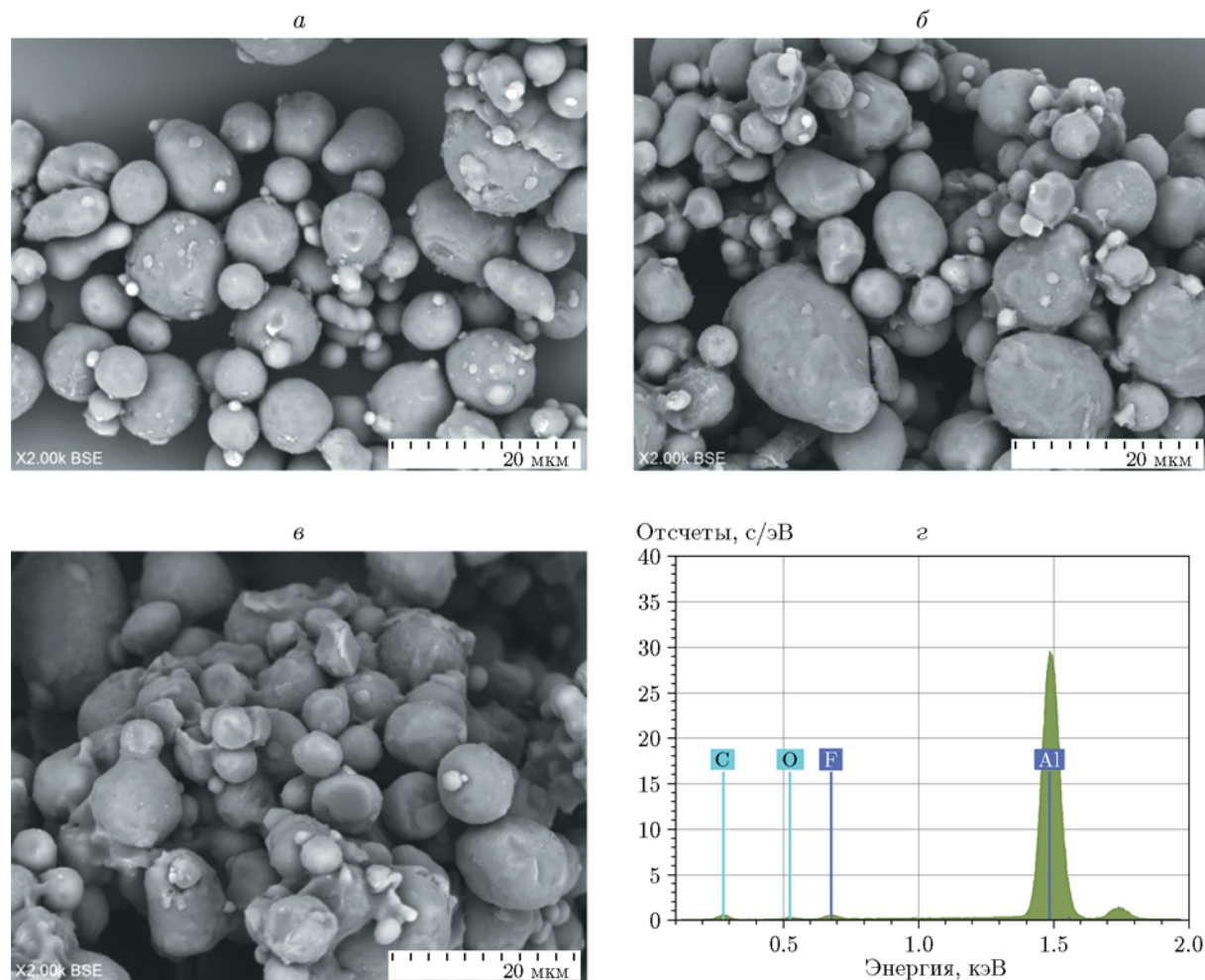


Рис. 2. СЭМ-изображения (*a–в*) и ЭДС-спектр (*г*) частиц алюминия, покрытых ФК:
a–в — 1, 5 и 10 % ФК соответственно, *г* — 10 % ФК

2.2. Микроструктура

На рис. 2, *a–в* представлены СЭМ-фотографии микроструктуры частиц алюминия, покрытых 1, 5 и 10 % ФК соответственно. Средний диаметр частиц алюминия $2 \div 5$ мкм. С увеличением содержания ФК дисперсность частиц алюминия уменьшалась. В порошке с 10 % ФК большая часть частиц алюминия образовывала скопления. С увеличением количества добавляемого ФК содержание фтора, определяемое методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), увеличивалось. На рис. 2, *г* показан ЭДС-спектр частиц алюминия с содержанием 10 % ФК. В алюминиевом порошке обнаружен фтор (2 %).

2.3. Характеристики горения

На рис. 3 показаны изображения горения частиц алюминия с различными связующими, снятые высокоскоростной камерой, которые позволяют определить направление распространения фронта горения. После зажигания на краю образца наблюдалось яркое пятно. При распространении по образцу пятно перерастало в яркую область. Образцы алюминиевых порошков, покрытых ДЭС, П и ПУ, сохраняли в процессе горения свою первоначальную форму. Их пламя было меньше, чем у алюминиевых порошков, покрытых ФК.

Зависимость координаты фронта пламени от времени позволяет оценить скорость пламени. Она составляла 9.1, 8.6 и 15.9 мм/с при 1 %

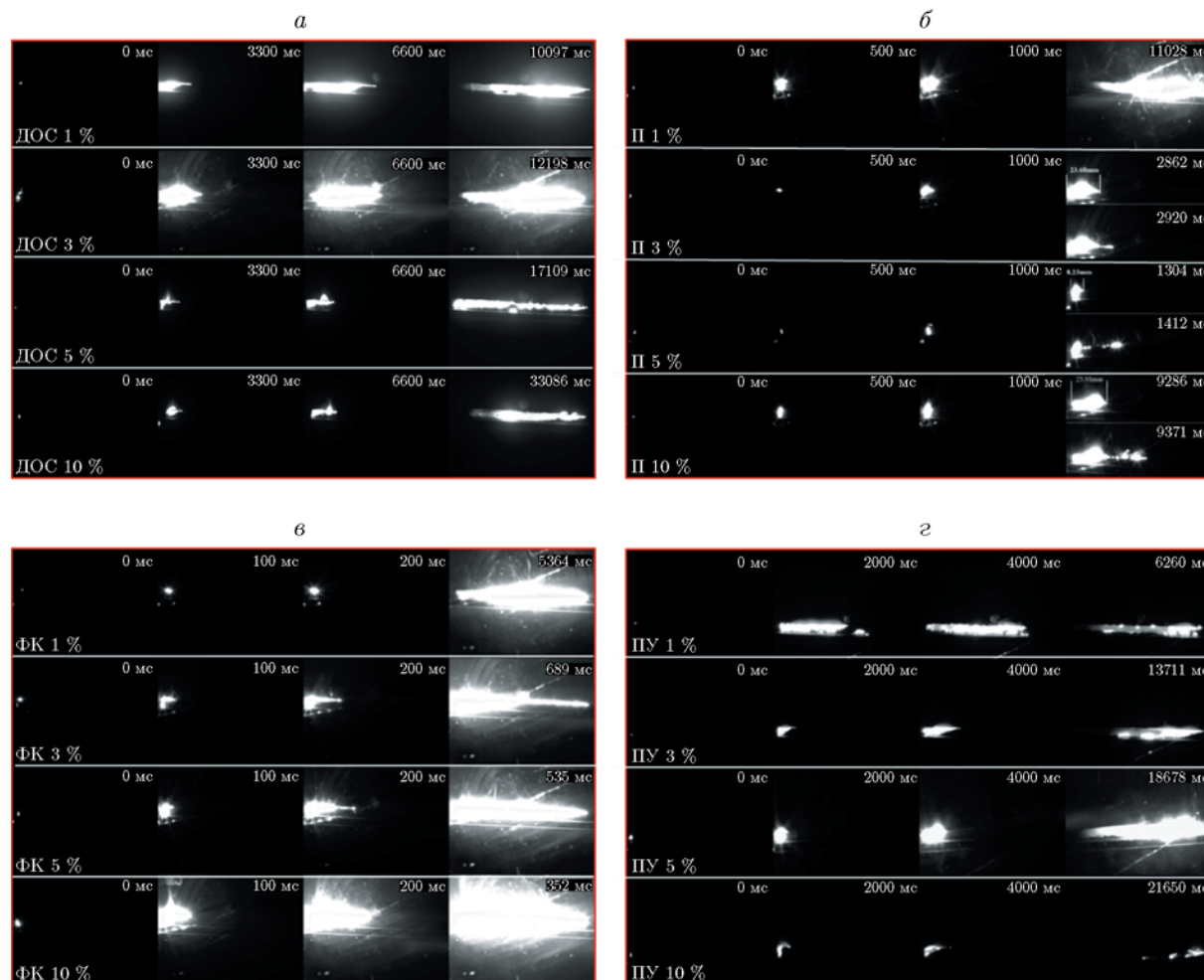


Рис. 3. Высокоскоростные изображения горения алюминиевых порошков, покрытых ДОС (а), П (б), ФК (в), ПУ (г)

ДОС, П и ПУ соответственно (рис. 4). С увеличением содержания этих связующих скорость пламени уменьшалась — 3,0, 2,6 и 4,6 мм/с при 10 % ДОС, П и ПУ соответственно. Особый тип горения наблюдался для алюминиевых порошков, покрытых 3 ÷ 10 % П (рис. 3, б). Пламя перескочило через яркую линию фронта горения, и загорелся новый участок. Затем пламя погасло, и горение прекратилось. В алюминиевых порошках, покрытых П с содержанием >3 %, обнаружены волокна П. Горение распространялось волокнами П, которые легко сгорают. Поэтому на высокоскоростных изображениях наблюдалась новая зона горения. Добавка ФК в большей степени улучшала сгорание алюминиевого порошка, чем другие связующие. С увеличением содержания ФК возрастала интенсивность горения. Скорость пламени алюминиевых порошков, покрытых 10 % ФК, составляла

284 мм/с, что выше, чем у порошков, покрытых ДОС, П и ПУ. Механизм реакции между алюминием и фторполимером был исследован ранее. В [25] сообщалось, что оболочка из оксида алюминия на частицах алюминия может реагировать с фторполимерами, такими как политетрафторэтилен (PTFE) и перфторполиэфир (PFPE). Реакция преждевременного воспламенения, возникающая в результате фторирования естественной пассивирующей оболочки из Al_2O_3 на частицах алюминия, играет важную роль в горении частиц алюминия с покрытием ФК. Однако горению алюминиевого порошка препятствовало добавление ПУ в тех же условиях.

Зарегистрировав время начала горения, можно определить время задержки воспламенения. Оно составило $\approx 66, 98, 145$ и 178 мс для алюминиевых порошков, покрытых 1 %

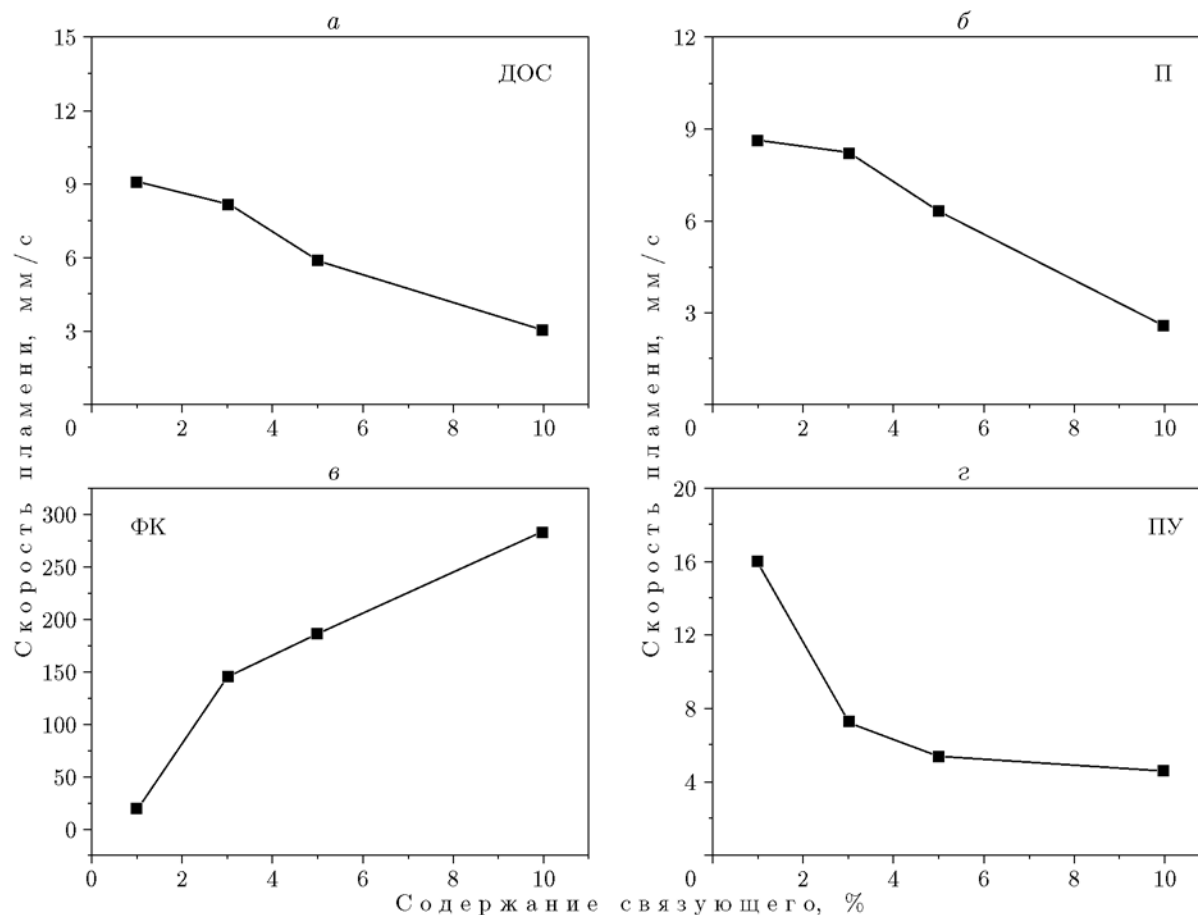


Рис. 4. Скорость пламени алюминиевых порошков, покрытых разными связующими

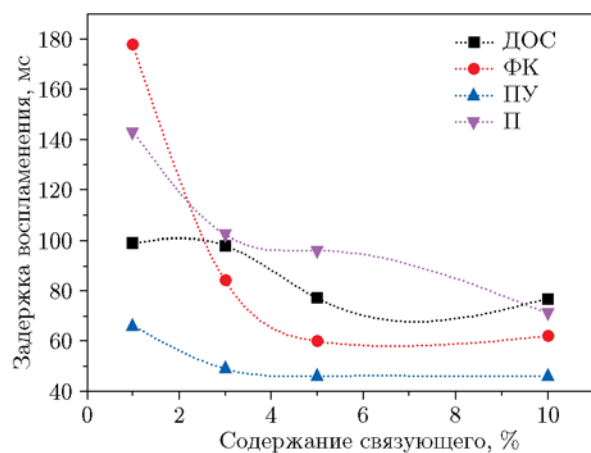


Рис. 5. Влияние содержания связующего на время задержки воспламенения

том случае, когда связующие не могли реагировать с алюминиевым порошком. Температуры воспламенения ДОС и П были менее 260 °С, а ПУ — менее 200 °С. Однако температура разложения ФК превышала 350 °С. Температура воспламенения П была ниже, чем у ДОС, но для плавления П требовалось большее количество тепла. Соответственно, время задержки воспламенения алюминия, покрытого связующим в количестве 1 %, увеличивалось в следующем порядке: ПУ < ДОС < П < ФК. При содержании ФК более 3 % время задержки воспламенения алюминиевого порошка резко сокращалось из-за усиления реакции между Al_2O_3 и ФК.

2.4. Теплота горения

ПУ, ДОС, П и ФК соответственно (рис. 5). При снижении температуры разложения связующих время воспламенения уменьшалось в

Теплота горения алюминиевых порошков, покрытых различными связующими, измерялась в калориметрической кислородной бомбе

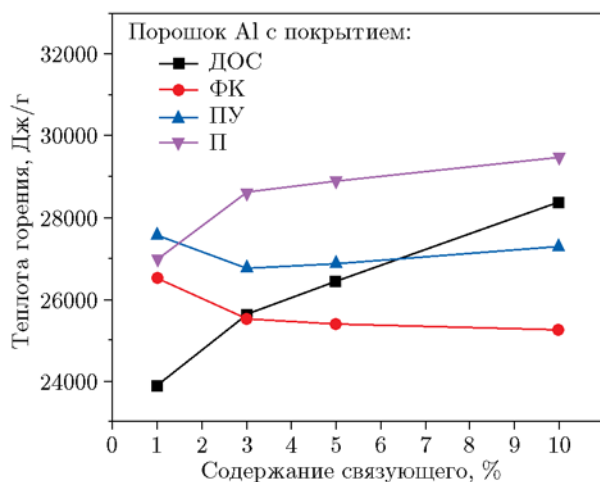


Рис. 6. Влияние содержания связующего на теплоту горения

при давлении кислорода 3.0 МПа. Теплота горения связующих ДОС, ФК, ПУ и П составляет 37 561, 11 211, 26 090 и 46 334 Дж/г соответственно, теоретическая теплота горения чистого алюминиевого порошка — 31 070 Дж/г. Алюминиевые порошки, покрытые 1 % ДОС, ФК, ПУ и П, дают теплоту горения 23 879, 26 508, 27 570 и 26 980 Дж/г (рис. 6). С увеличением содержания ДОС и П теплота горения алюминиевого порошка с покрытием увеличивалась из-за более высокой, чем у алюминия, теплоты горения связующего. С увеличением содержания ФК теплота горения состава уменьшалась из-за более низкой, чем у алюминия, теплоты горения ФК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовалось влияние связующих ДОС, П, ФК, ПУ на воспламенение и горение алюминиевых порошков. С увеличением содержания связующих ДОС, П, ПУ степень активности, а также скорость пламени алюминиевых порошков снижались. При покадровой съемке горения образцов, покрытых 3 ÷ 10 % П, обнаружен проскок пламени через фронт горения: впереди яркой линии, представляющей собой фронт пламени, возникала новая зона горения. Это явление объясняется сгоранием волокна П. Добавление ФК улучшало сгорание алюминиевого порошка за счет реакции между оболочкой из оксида алюминия и ФК. С увеличением содержания ФК интенсивность горения повышалась. Скорость пламени алюминиевых

порошков, покрытых ФК, была выше, чем у порошков, покрытых ДОС, П и ПУ.

Работа выполнена при поддержке the National Natural Science Foundation of China (№ 12072329).

ЛИТЕРАТУРА

1. Maggi F., Dossi S., Paravan C., DeLuca L. T., Liljedahl M. Activated aluminum powders for space propulsion // *Powder Technol.* — 2015. — V. 270, Pt A. — P. 46–52. — DOI: 10.1016/j.powtec.2014.09.048.
2. Li X., Pei H., Zhang X., Zheng X. Effect of aluminum particle size on the performance of aluminized explosives // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2020. — V. 45, N 5. — P. 807–813. — DOI: 10.1002/prep.201900308.
3. Ji X., Liu Y., Li Z., Yu Q., Gao Y., Zhang H., Wang L. Thermal behavior of Al/Zr/KClO₄ pyrotechnic compositions at high temperature // *Thermochim. Acta.* — 2018. — V. 659. — P. 55–58. — DOI: 10.1016/j.tca.2017.11.006.
4. Вадхе П. П., Павар Р. Б., Синха Р. К., Астана С. Н., Субхананда Рао А. Алюминизированные литьевые взрывчатые вещества (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2008. — Т. 44, № 4. — С. 98–115.
5. Jackson M., Pantoya M. L., Gill W. Characterization of a gas burner to simulate a propellant flame and evaluate aluminum particle combustion // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 153, N 1-2. — P. 58–70. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.11.014.
6. Ji X., Tang D., Li Y., Xing Z., Wang Y., Wang L., Gao Y., Qin W. Influence of aluminum nanoparticles and binders on the laser initiation of cyclotrimethylenetrinitramine // *Opt. Laser Technol.* — 2019. — V. 120. — P. 105677. — DOI: 10.1016/j.optlastec.2019.105677.
7. Ji X., Qin W., Tang D., Gao Y., Li Y., Wang L., Liu Y. Near-infrared laser initiation mechanism of pentaerythritol tetranitrate doped with aluminum nanoparticles // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2018. — V. 43, N 12. — P. 1210–1214. — DOI: 10.1002/prep.201800125.
8. Trzciński W. A., Cudziło S., Szymańczyk L. Studies of detonation characteristics of aluminum enriched RDX compositions // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2007. — V. 32, N 5. — P. 392–400. — DOI: 10.1002/prep.200700201.
9. Махов М. Н., Гоголя М. Ф., Долгобородов А. Ю., Бражников М. А., Архипов В. И., Пепекин В. И. Метательная способность и теплота взрывчатого разложения алюминизированных взрывчатых веществ // *Физика горения и взрыва.* — 2004. — Т. 40, № 4. — С. 96–105.

10. **Xiao L.-Q., Fan X.-Z., Li J.-Z., Qin Z., Fu X.-L., Pang W.-Q., Wang Y.** Effect of Al content and particle size on the combustion of HMX-CMDB propellant // *Combust. Flame.* — 2020. — V. 214. — P. 80–89. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.12.022.
11. **Сандарам Д., Янг В., Зарко В. Е.** Горение наночастиц алюминия (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 2. — С. 37–63.
12. **Feng Y., Xia Z., Huang L., Yan X.** Experimental investigation on the combustion characteristics of aluminum in air // *Acta Astronaut.* — 2016. — V. 129. — P. 1–7. — DOI: 10.1016/j.actaastro.2016.06.049.
13. **Henz B. J., Hawa T., Zachariah M. R.** On the role of built-in electric fields on the ignition of oxide coated nanoaluminum: Ion mobility versus Fickian diffusion // *J. Appl. Phys.* — 2010. — V. 107, N 2. — 024901. — DOI: 10.1063/1.3247579.
14. **Li J., Lin K., Jiang A., Hao D., Yang Y., Xia D., Fan R.** Fabrication of hybrid aluminum nanoparticles with organosilicon surface by solvent-free coating approach // *J. Nanopart. Res.* — 2019. — V. 21, N 8. — P. 1–10. — DOI: 10.1007/s11051-019-4611-5.
15. **Mary B., Dubois C., Carreau P. J., Brousseau P.** Rheological properties of suspensions of polyethylene-coated aluminum nanoparticles // *Rheolog. Acta.* — 2006. — V. 45, N 5. — P. 561–573. — DOI: 10.1007/s00397-006-0095-1.
16. **Jouet R. J., Warren A. D., Rosenberg D. M., Bellitto V. J., Park K., Zachariah M. R.** Surface passivation of bare aluminum nanoparticles using perfluoroalkyl carboxylic acids // *Chem. Mater.* — 2005. — V. 17, N 11. — P. 2987–2996. — DOI: 10.1021/cm048264y.
17. **Chung S. W., Gulians E. A., Bunker C. E., Hammerstroem D. W., Deng Y., Burgers M. A., Jelliss P. A., Buckner S. W.** Capping and passivation of aluminum nanoparticles using alkyl-substituted epoxides // *Langmuir.* — 2009. — V. 25, N 16. — P. 8883–8887. — DOI: 10.1021/la901822h.
18. **Park K., Rai A., Zachariah M. R.** Characterizing the coating and size-resolved oxidative stability of carbon-coated aluminum nanoparticles by single-particle mass-spectrometry // *J. Nanopart. Res.* — 2006. — V. 8. — P. 455–464. — DOI: 10.1007/s11051-005-9012-2.
19. **Burnham A. K., Weese R. K.** Kinetics of thermal degradation of explosive binders Viton A, Estane, and Kel-F // *Thermochim. Acta.* — 2005. — V. 426, N 1-2. — P. 85–92. — DOI: 10.1016/j.tca.2004.07.009.
20. **Yan T., Ren H., Ma A., Jiao Q., Wang H.** Effect of fluororubber coating on the properties of nano-aluminum powders // *Acta Armamentarii.* — 2019. — V. 40. — P. 1611–1617.
21. **Yao J., Liu J., Wang Y., Li B., Xie L.** Electrostatic spray preparation and properties of RDX/DOS composites // *Defence Technol.* — 2017. — V. 13, N 4. — P. 263–268. — DOI: 10.1016/j.dt.2017.05.002.
22. **Johnson B. P., Zhou X., Ihara H., Dlott D. D.** Observing hot spot formation in individual explosive crystals under shock compression // *J. Phys. Chem. A.* — 2020. — V. 124, N 23. — P. 4646–4653. — DOI: 10.1021/acs.jpca.0c02788.
23. **Fang X., Stone M., Stennett C.** Pulsed laser irradiation of a nanoparticles sensitised RDX crystal // *Combust. Flame.* — 2020. — V. 214. — P. 387–393. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.01.009.
24. **Gillard P., Courty L., De Persis S., Lagrange J. F., Boulnois C., Gökalp I.** Combustion properties of a low-vulnerability propellant: an experimental and theoretical study using laser ignition // *J. Energ. Mater.* — 2018. — V. 36, N 3. — P. 362–374. — DOI: 10.1080/07370652.2018.1439126.
25. **Pantoya M. L.** Characterizing ignition, combustion, and energy transfer from composite energetic materials. — Texas Technical University Lubbock United States, 2018. — AD1054109.

Поступила в редакцию 11.03.2021.

После доработки 08.06.2021.

Принята к публикации 10.06.2021.