

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО AlB_2 МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

С.Х. Акназаров^{1,2}, А.Б. Сейсенова^{1,2}, У.Д. Диканбай^{1*}, А.Ж. Мутушев^{1,2}, Хуан Мария Гонсалес-Лил³

¹КазНУ им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

²Научный производственно-технический центр «ЖАЛЫН», ул. Павлодарская 11, 050016, Алматы, Казахстан

³Университет Кадис, Calle Ancha, 16, 11001 Cádiz, Испания

Дата поступления:

2 ноября 2020

Принято на печать:

7 декабря 2020

Доступно онлайн:

28 декабря 2020

АННОТАЦИЯ

В работе исследована возможность получения диборида алюминия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), рассчитаны термодинамические параметры синтеза, выбран компонентный состав шихты. Экспериментально подобран количественный состав шихты для получения в процессе синтеза диборида алюминия, отвечающего предъявляемым к нему требованиям, с максимальным выходом.

Ключевые слова: диборид алюминия, АСД-6, АСД-4, АСД-6, АСД-10, СКДМ – 80, металлотермический способ, плавиковый шпат.

Введение

В настоящее время ведутся активные разработки нового класса высокоэнергетических материалов на основе нитрата аммония. Одним из компонентов таких высокоэнергетических материалов (ВЭМ) является металлическое горючее – порошки различных металлов и не металлов высокой дисперсности. Добавка ультрадисперсных порошков металлов может существенно модифицировать основные характеристики горения смесевых твердых топлив: увеличить линейную скорость горения, улучшить характеристики зажигания [1]. Однако, по мере увеличения дисперсности по ряду АСД-4→АСД-6→АСД-10→Алех происходит снижение удельного импульса J , и температуры горения Тад, а также увеличение массовой доли k -фазы [2].

Одним из способов увеличения характеристик горения ВЭМ является метод добавок более активных металлов и металлоидов [3, 4], которые вводят в качестве компонентов сплавов или механических смесей. Это обеспе-

чивает более раннее воспламенение, увеличивает вероятности протекание реакции в паровой фазе, вызывает фрагментации горящих частиц металла. Металл в составе топлива, по существу, является энергетической добавкой. Повышение тепло производительности и удельного импульса СТТ обусловлено высоким тепловым эффектом окисления металла, а также уменьшением средней молекулярной массы газообразных продуктов сгорания в результате восстановления H_2O и CO_2 при взаимодействии с металлом за счет повышения в продуктах горения большего количества оксида металла [5]. Использование смесей высокодисперсных порошков или их сплавов повышает тепловую реализацию высокоэнергетических материалов. Композиционные порошки позволяют получить более высокие термодинамические параметры по сравнению со смесями индивидуальных порошков [6,7].

Тип металлического горючего влияет не только на энергетические характеристики ВЭМ, но и на экологическую чистоту продуктов сгорания.

*Ответственный автор

E-mail: Z_aknura@mail.ru (А.Б. Сейсенова).

В качестве последнего предполагается использовать бориды алюминия. Они могут обладать высоким энтальпийным эффектом горения, регулируемой скоростью горения, высокой степенью догорания.

В основе используемых смесевых металлических энергетических добавок используются порошки бора и алюминия (механическая смесь) [8]. Недостатком такой смеси является высокая пиррофорность, вследствие чрезвычайно развитой поверхности. Кроме того, такая смесь содержит большое количество алюминия имеющего меньшую величину энтальпии окисления в сравнении с бором, что снижает общий тепловой эффект от ее окисления [9].

На практике используют следующие методы получения боридов алюминия: прямой синтез элементов, металлотермическое восстановление оксидов металлов бором с одновременным борированием, электролиз расплавленных сред, осаждением из газовой фазы [10-12].

Перечисленные методы получения боридов алюминия представляют собой технологические процессы, требующие сложные аппаратные оснащения, высокие энергозатраты, так как синтез идет при высоких температурах и длительном времени. Диборид алюминия AlB_2 является перспективным энергетическим материалом для высокоэнергетических систем. Теплота его сгорания намного превышает теплоту сгорания металлического алюминия. Наибольшее распространение получили печные технологии синтеза диборидов алюминия [10].

Выбранный СВС способ получения боридов алюминия является эффективным энерго- и ресурсосберегающим методом получения композиционных материалов [13, 14].

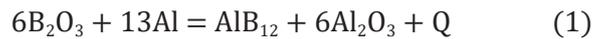
Благодаря особенностям процесса: высокой температуре, кратковременности химических и физических процессов, высокой скорости внутреннего разогрева, протеканию реакции в условиях резкого градиента температур и др., метод позволяет получить композиции, синтез которых другими известными способами требует больших затрат и дорогостоящего оборудования, либо вообще невозможен [15].

СВС является одним из наиболее перспективных направлений современного металлостроения [16]. Продукты, синтезированные указанным методом, характеризуются набором оптимальных эффективных свойств,

которые достигаются наличием в структуре продукта фаз с взаимодополняющими комплексами физико-химических, механически и иных параметров [17].

Экспериментальная часть

Известен металлотермический способ получения боридов алюминия [10]. Так как борный ангидрид является трудновосстановимым оксидом, то тепло экзотермической реакции взаимодействия с алюминием недостаточно для образования сплава в виде королька, а получается спек. Для получения сплава и хорошего фазоразделения продуктов реакции необходимо ведение подогревающей добавки и предварительный подогрев шихты до 1100 °С [18]. В качестве подогревающей добавки используется гипс или сернокислый алюминий. Полученный сплав обрабатывается соляной кислотой для удаления примесей. Борид алюминия получается по реакциям:



Для определения возможности протекания реакции получения боридов в самопроизвольном режиме, проведен расчет значения энергии Гиббса для реакции (1) и (2) по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Расчет энтальпии и энтропии реакций по формулам:

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{пр.реак} - \sum \Delta H_{исх} \quad (4)$$

$$\Delta S_p = \sum \Delta S_{пр.реак} - \sum \Delta S_{исх} \quad (5)$$

Основным условием протекания алюминиотермической реакции с оксидом – более высокая термодинамическая прочность оксида алюминия, по сравнению с восстанавливаемым оксидом. По значению энергии Гиббса реакций (1) и (2) можно судить о возможности протекания этих реакции в исследуемом интервале температур в самопроизвольном режиме. Причем при росте температур реакции (1) энергия Гиббса становится более положительной, однако из фазовой диаграммы в выбранном интервале температур возможно образование только одной фазы – диборида алюминия [19]. Следовательно, вероятными продуктами взаимодействия алюминия с

Таблица 1

Термодинамические характеристики исходных компонентов и продуктов реакции

Соединение	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль	ΔG , кДж/моль	C_p , Дж/моль
B_2O_3	-1254,00	80,80	-151,84	62,76
KNO_3	-393,10	132,90	-394,00	96,27
Al_2O_3	-1675,70	50,92	-1576,40	15,76
AlB_2	-151,00	34,70	-509,67	-
K_2O	-363,20	91,40	-322,10	83,70

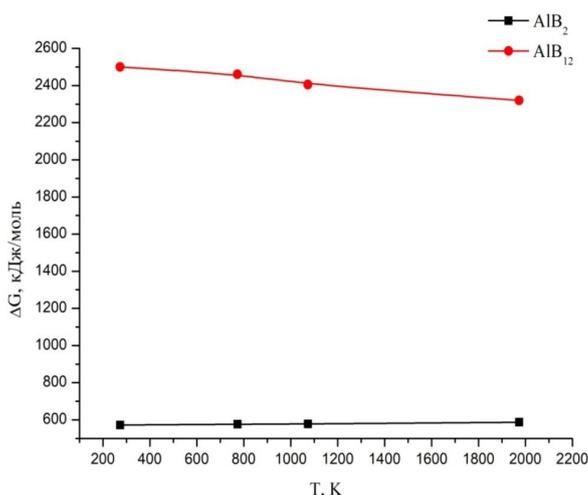


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса образования боридов алюминия в зависимости от температуры.

расплавом, содержащим оксид бора, являются диборид алюминия и оксид алюминия, то есть осуществляется взаимодействие по реакции (2) [20].

Материальные и термодинамические расчеты для получения сплавов алюминия с бором алюминотермическим методом в СВЧ режиме произведены для реакции (2).

В расчете использованы справочные данные термодинамических величин исходных и полученных веществ, таблица 1.

На рисунке 9 приведены значения изменения свободной энергии в заданном интервале температур.

Для восстановления трудновосстанавлимых оксидов (TiO_2 , SiO_2 , ZnO_2 , B_2O_3 и др.) алюминием обычно для обеспечения протекания полноты сгорания реакции, расплавления глиноземистого шлака, получения единого королька сплава необходимо увеличение термичности шихты.

С этой целью применяют различные подогревающие добавки – соединения, легко отщеп-

ляющие свой кислород и выделяющие при реакции большое количество тепла: бертолетова соль ($KClO_3$), сернокислый алюминий ($Al_2(SO_4)_3$), перекиси металлов. При использовании вышеперечисленных соединений в сплав попадают примеси серы из $Al_2(SO_4)_3$, при использовании $KClO_3$ образуется слишком тугоплавкий шлак.

Для повышения термичности процесса была выбрана калиевая селитра.

Важным компонентом шихты является шлакообразующая добавка, влияющая на показатели процесса (выход целевого продукта). Алюминотермические шлаки состоят в основном из оксида алюминия в виде корунда, имеющего высокую температуру плавления и вязкость. Для снижения температуры плавления тугоплавкого шлака и уменьшения его вязкости в шихту добавляют флюсующие добавки: известь, оксид кремния, оксид марганца и др. [21]. CaO снижает вязкость шлака, но являясь тугоплавким, снижает термичность шихты за счет потери тепла на его плавку.

Плавленый шпат (CaF_2) действует на шлаки чрезвычайно разжижающим образом, сильно понижая температуру их плавления [22-24]. Количество флюса подбирается экспериментально и для металлургических процессов обычно составляет 15-18 % мас. от массы алюминия.

Каучук СКДМ - 80 это высокомолекулярный, очень вязкий каучук с плотностью 0,89 г/см³, токсичные свойства СКДМ - 80 обусловлены присутствием бутадиена.

Предельно допустимая концентрация бутадиена в воздухе 100 мг/м³. Каучук СКДМ - 80 относится к четвертому классу опасности. Его хранят в полиэтиленовой пленке при температуре не выше 30 °С. В качестве связующего маслосодержащего каучука марки СКДМ-80 с содержанием жидкого пластификатора (индустриального масла), что приводит к увеличению содержания конденсированных и уменьшению объема газообразных продуктов сгорания.

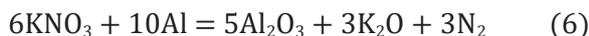
В качестве флюса использован плавленый шпат. Термичность шихты определяют расчетным путем, причем в расчет удельного теплового эффекта не включают стехиометрическое необходимое количество восстановителя [18]. При избытке восстановителя его количество принимают в расчет наравне со шлакообразующей добавкой.

Расчет шихты для получения диборида алюминия проведен на 300г B_2O_3 . Для состава взяли борный ангидрид предварительно высушенный и измельченный, алюминий марки АД-6, подсушенная калиевая селитра, плавленый шпат.

Расчет теплового баланса процесса получения диборида алюминия из борного ангидрида с использованием подогревающей добавки:

Стехиометрическое количество алюминия с учетом его активности равно 97,5 для взаимодействия с борным ангидридом $\text{Al} = (0,975 \cdot 81 \cdot 300) / (69 \cdot 622) = 354,22$ г,

Количество алюминия для взаимодействия с подогревающей добавкой весом 150 г по уравнению реакции



$\text{Al} = 150 \cdot 270 / 606 = 66,83$ г, с учетом поправки на активность 67,83 г.

Таким образом, материальный баланс шихты составил, г: B_2O_3 – 300,0; KNO_3 – 150,0; Al – 422,05. Добавки, г: Al – 42,0; CaF_2 – 70,3. Общая масса шихты: 984,35 г.

Расчет количества тепла. При восстановлении 69,62 г B_2O_3 выделяется 206,79 ккал, а при взаимодействии 300 г – 891,05 ккал, тепло реакции взаимодействия алюминия с селитрой – 419,80 ккал, суммарное тепло реакций (6) и (10) составило 1310,85 ккал. Из 984,35 г шихты выделилось 1310,85 ккал, а из 1000 г выделилось 1331,69 ккал/кг тепло Q. Минимальный удельный тепловой эффект реакции для трудновосстановимых оксидов, теплота образования, которых больше 200 ккал/кг-моль определяется по формуле [18]:

$$\lg Q = \frac{-\Delta H}{257} + 1,92 \quad (7)$$

Для B_2O_3 $-\Delta H_{293} = -229500$ ккал/моль, отсюда $Q = 620,38$ ккал/кг.

Расчетный тепловой эффект превышает минимальный удельный тепловой эффект 2,3 раза. Однако это значение определяет лишь начальную точку исследования процесса, так как не учтены тепловые потери.

Проведение эксперимента. Взвешенные и подготовленные компоненты шихты (высушенные, помолотые, рассеянные) перемешивались в следующей последовательности: алюминий с борным ангидридом до однородности, с добавлением остальных составляющих. Шихта тщательно перемешивалась в течение 30 минут до полной однородности. Проведение СВС плавки осуществлялось в чугунном тигле на воздухе. На дно тигля подсыпали оксид алюминия для лучшего извлечения продуктов реакции. Далее на помещенную в тигель и уплотненную шихту размещали запал на основе нитрата аммония и алюминия. Поджиг осуществляли нихромовой спиралью через ЛАТР.

Основные характеристики металлургических процессов в режиме СВС – скорость распространения фронта горения после иницирования; максимальная температура, темп горения вещества в волне стационарного горения.

Наиболее часто реализуются значения характеристик СВС-процессов: скорость горения – 0,1-20,0 см/с; температура горения – 2300-3800 К; скорость нагрева вещества в волне горения – 103-106 град/с; мощность зажигания 10-200 ккал/(см*с); задержка зажигания – 0,2-1,2 с; температура зажигания 800-1200 К.

Скорость процесса СВС и температура реакции зависят от ряда параметров: термодинамических – теплота образования конечных

продуктов синтеза и теплоемких продуктов реакций, начальная температура процесса, состав исходной смеси; физических – теплопроводность исходной смеси, плотность образца, форма и размер частиц компонентов смеси, дефектная структура частиц компонентов, наличие внешних воздействий; технологических – равномерность перемешивания компонентов шихты, степень активации порошков; химических – степень увлажнения порошков, концентрация в них адсорбированных примесей и растворенных газов [13-15].

После инициирования процесса определялась скорость и температура горения шихты термомпарным методом с использованием вольфрамовых рениевых термомпар $d=2$ мм.

Для оценки скорости восстановления металлов алюминием могут быть использованы различные уравнения, характеризующие скорость протекания в конденсированных фазах. В лабораторных исследованиях для получения сравнительных данных часто используется линейная скорость горения экзотермических составов, определяемая как соотношение высоты столба шихты h ко времени горения состава τ , см/с:

$$V = h/\tau \quad (8)$$

Метод измерения линейной скорости очень

прост – фиксируется время от запыла шихты начала резкого отклонения в показании термомпары, установленной на дне тигля, и не требует сложных расчетов. Также применяется формула для расчета массовой скорости горения, г/сек:

$$V = m/\tau \quad (9)$$

где m – масса шихты, τ – время горения.

На протекание процесса в режиме СВС кроме количества алюминия и подогревающей добавки оказывает существенную дисперсность исходных компонентов и количество шлакообразующей добавки. Поэтому оптимальное соотношение компонентов шихты, обеспечивающее максимальный выход целевого продукта, производится чисто эмпирическим путем. Для выбора оптимального варианта проведена серия экспериментов. В таблице 2 приведены варианты состава шихты и результаты процесса в зависимости от содержания алюминия.

В следующей серии экспериментов было исследовано влияние количества подогревающей добавки на полноту протекания процесса. Определены параметры горения и выход целевого продукта – AlB_2 . В таблице 3 приведены варианты шихты с различным содержанием KNO_3 . Для всех вариантов исследуемой шихты

Таблица 2

Составы шихты и время ее горения в зависимости от количества алюминия

№	Компоненты шихты	Содержание, г	Время, с	Примечание
1	B_2O_3	60,96	120	Стехиометрия
	KNO_3	30,48		
	Al	82,96		
	CaF_2	12,44		
2	B_2O_3	60,96	105	Избыток алюминия 10 %
	KNO_3	30,48		
	Al	91,26		
	CaF_2	13,68		
3	B_2O_3	60,96	98	Избыток алюминия 15 %
	KNO_3	30,48		
	Al	95,40		
	CaF_2	14,30		
4	B_2O_3	60,96	90	Избыток алюминия 20 %
	KNO_3	30,48		
	Al	99,55		
	CaF_2	14,9		
5	B_2O_3	60,96	99	Избыток алюминия 25 %
	KNO_3	30,48		
	Al	103,70		
	CaF_2	15,55		

крупность исходных материалов одинакова – 0,1-0,2 мм.

Также проведена серия экспериментов для определения зависимости скорости горения шихты от дисперсности компонентов, в частности алюминия (таблица 4). В исследуемых составах изменяли количество подогревающей добавки и алюминия, количество V_2O_3 и CaF_2 было постоянным: 90,0 г и 6,9 г соответственно.

При крупности алюминия 0,40–0,50 мм наблюдалась самая низкая скорость горения при обоих соотношениях KNO_3 – Al, плохое фазоразделение, рассредоточение корольков металла по всему объему шлаковой фазы.

Бурное течение реакции происходит при горении составов с крупностью алюминия 0,15 мм и менее. Высокая скорость приводит к разбросу продуктов реакции и выносу части компонентов, капли восстановленного металла не успевают сформироваться в единый королек.

Таблица 3

Состав шихты и результаты процесса в зависимости от количества подогревающей добавки

№	Компоненты шихты	Содержание, г	Скорость, г/с	Примечание
1	V_2O_3	60,96	1,54	Медленное горение, плохое фазоразделение
	KNO_3	30,48		
	Al	82,96		
	CaF_2	12,44		
2	V_2O_3	60,96	2,10	Не полное фазоразделение
	KNO_3	30,48		
	Al	91,26		
	CaF_2	13,68		
3	V_2O_3	60,96	2,60	Горение интенсивное, но часть мелких корольков распределена в шлаковой фазе
	KNO_3	30,48		
	Al	95,40		
	CaF_2	14,30		
4	V_2O_3	60,96	5,00	Хорошее фазоразделение, единый королек
	KNO_3	30,48		
	Al	99,55		
	CaF_2	14,9		
5	V_2O_3	60,96	5,40	Высокая скорость, разброс расплава, часть корольков распределена в шлаковой фазе
	KNO_3	30,48		
	Al	103,70		
	CaF_2	15,55		

Таблица 4

Зависимость скорости горения шихты от дисперсности алюминия

Крупность алюминия, мм	Компоненты шихты, г		Время реакции, с	Скорость горения, г/с
	KNO_3	Al		
0,40–0,50	33,75	46,50	85	1,30
0,25–0,30	33,75	46,50	60	1,84
0,15–0,20	33,75	46,50	54	2,04
0,15	33,75	46,50	38	2,90
0,06	33,75	46,50	27	4,08
0,40–0,50	26,25	45,75	75	1,35
0,25–0,30	26,25	45,75	52	1,94
0,15–0,20	26,25	45,75	48	2,20
1	2	3	4	5
0,15	26,25	45,75	36	2,81
0,06	26,25	45,75	28	3,70

Скорость проплавления шихты зависит от условий проведения процесса (верхний или нижний запал), количества алюминия и подогревающей добавки. Эксперименты проводили с верхним запалом. На рисунках 2 и 3 представлена графическая зависимость скорости горения шихтовых составов, указанных в таблицах 2, 3, от количества алюминия и KNO_3 .

При нижнем запале проведения процесса для систем с высокой скоростью горения происходит выброс компонентов шихты, что снижает выход сплава [18].

На рисунке 4 представлен образец сплава диборида алюминия, полученного из 203,5 грамм шихты содержащей 50,0 г борного ангидрида.

Образцы полученных сплавов проанализированы методом РСА на элементный состав (таблицы 5, 6, рисунок 5).

Полученный сплав диборида алюминия по данным РФА имеет следующий состав, %: AlB_2 – 89,90; $Al_{1,67}B_{22}$ – 5,10; SiO_2 – 1,65; Al – 2,45; $KAlSi_3O_8$ – 0,90. Дифрактограмма образца представлена на рисунке 6.

Полученный сплав диборида алюминия после измельчения использовался для изготовления композиции высокоэнергетической топливной смеси на основе нитрата аммония.

Получение высокоэнергетической топливной смеси (ВЭС) с использованием AlB_2 в качестве металлического горючего. Полученный сплав содержит 95,78 % диборида алюминия.

Диборид алюминия является перспективным энергетическим материалом для синтеза высокоэнергетических систем. Теплота его сгорания намного превышает теплоту сгорания металлического алюминия. В таблице 7 приведены сравнительные термодинамические характеристики диборида алюминия AlB_2 , алюминия и бора при взаимодействии с кислородом.

Состав топлива на основе нитрата аммония с добавлением энергетической добавки в виде диборида алюминия при $\alpha=0,5$, %: NH_4NO_3 – 65, KNO_3 – 7, СКДМ80 – 13, AlB_2 – 15. Базовый состав содержит 15 % алюминия АСД-6.

Этапы приготовления топливной смеси: взвешивание; смешивание окислителя с горючим связующим в течение 30 мин; порционное добавление металлического горючего и равномерное перемешивание в течение еще 30 минут. Далее из смеси прессовались образцы по 3 штуки для каждого состава (таблица 8). Прессование осуществляли в разъемной стальной форме диаметром 10 мм. После суш-

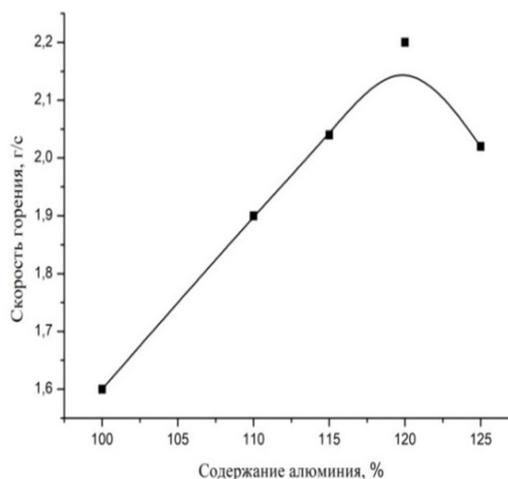


Рис. 2. Зависимость скорости проплавления шихты от избытка алюминия.

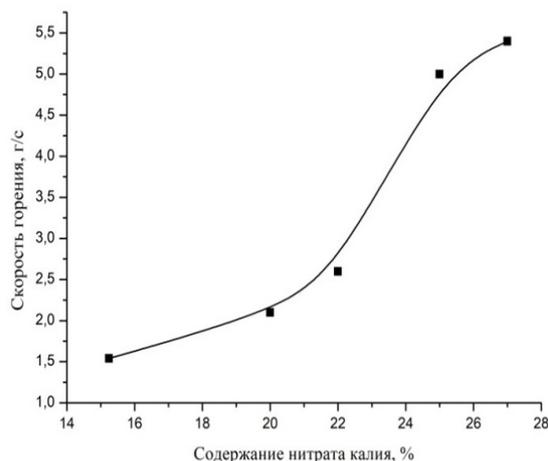


Рис. 3. Зависимость скорости проплавления шихты от количества подогревающей добавки.

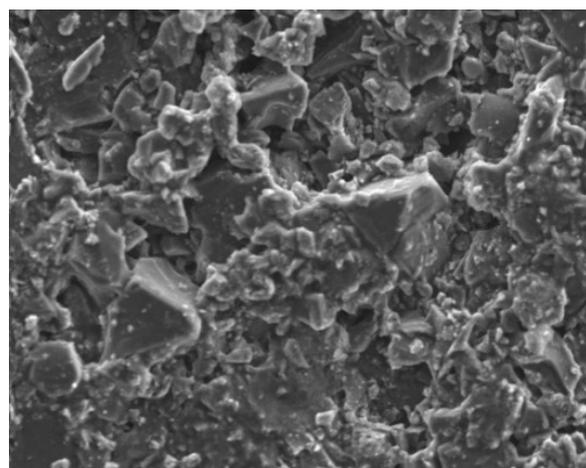


Рис. 4. Сплав диборида алюминия.

Таблица 5

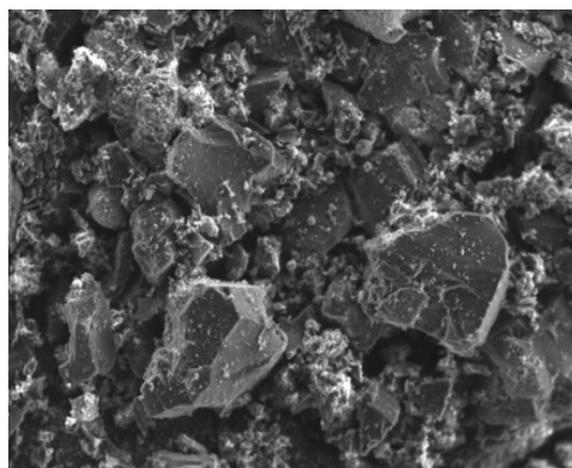
Элементный состав сплава

Образец 1	Содержание элементов, %										
	B	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	Fe
Спектр 1	64,82	18,38			13,51	1,06		0,12	1,50	0,19	0,43
Спектр 2	88,57	1,03			10,40						
Спектр 3		35,48	0,58	0,17	48,52	5,56	0,27	0,52	6,98	0,42	1,50
Спектр 4	85,49	1,03			13,48						



200мкм

а



400мкм

б

Рис. 5. Структура сплавов диборида алюминия.

Таблица 6

Элементный состав сплава

Образец 1	Содержание элементов, %										
	B	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	Fe
Спектр 1	77,52	14,85			6,47	0,49		0,04	0,48	0,04	0,10
Спектр 2	94,80	0,75			4,46						
Спектр 3		49,55	0,56	0,16	40,17	4,42	0,17	0,30	3,89	0,17	0,60
Спектр 4	93,34	0,76			5,90						

Таблица 7

Термодинамические и энергетические характеристики бора, алюминия, диборида алюминия и характеристики их горения

Реакция	Плотность, г/см ³	Массовая теплота горения, ккал/г	Объемная теплота горения, ккал/см ³	Стехиометрическая температура горения, К
$2B+3/2O_2=B_2O_3$	2,35	14,10	33,19	3775
$2Al+3/2O_2=Al_2O_3$	2,70	7,40	20,01	3970
$2AlB_2+9/2O_2=Al_2O_3+2B_2O_3$	3,19	9,10	29,04	3753

Таблица 8

Характеристик образцов ВЭС с различными металлическими горючими и параметры их горения

№ п/п	Компоненты	Состав, %	Масса образца, г	Плотность, г/см ³	Скорость горения, мм/с	Масса огарков, г	Остаточный Al, %
1	NH ₄ NO ₃	65	4,50	1,71	0,86	58,64	18,9
	KNO ₃	7	4,80	1,72	0,85		
	СКДМ80	13	5,20	1,70	0,87		
	АСД-6	15					
2	NH ₄ NO ₃	65	4,72	1,77	2,98	0,76	0,00
	KNO ₃	7	4,80	1,75	2,01	0,86	
	СКДМ80	13	4,70	1,76	2,88	0,94	
	AlB ₂ (95,78 %)	15					
3	NH ₄ NO ₃	65	4,78	1,96	2,54	0,82	0,76-0,01
	KNO ₃	7	4,82	1,86	2,72	0,83	
	СКДМ80	13	4,72	1,79	2,94	0,89	
	AlB ₂ (80,00 %)	15					

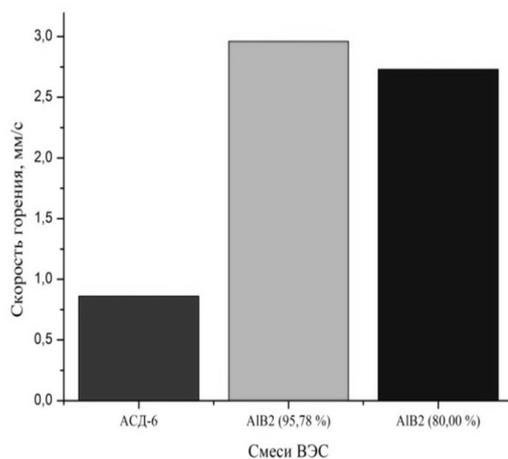


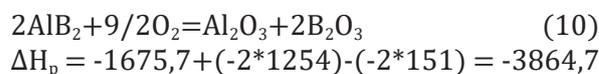
Рис. 6. Структура сплавов диборида алюминия.

ки в течение 24 часов образцы бронировались эпоксидной смолой, полимеризующейся также в течение 24 часов. Поджиг осуществляли раскаленной до 700 °С поверхностью с верхнего торца образца. Проведены серии измерений линейной скорости горения трех образцов одного состава, отличающихся металлическим горючим.

На рисунке 7 представлены значения линейной скорости горения базовой смеси и смеси с боридом алюминия.

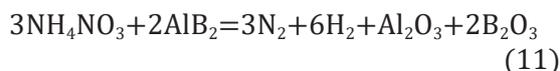
Как видно из диаграммы скорость горения образца высокоэнергетической топливной смеси с использованием сплава, содержащего 95,78% диборида алюминия в 3,47 раза превышает скорость горения образца базового состава и 3,17 раз при использовании AlB₂.

Бориды алюминия отличаются малой энергией межатомной связи [25], потому их можно рассматривать как сплавы, которые в зоне химической реакции распадаясь на простые металлы, раздельно вступают во взаимодействие с кислородом. При этом алюминий, образующий высокотемпературные и тугоплавкие продукты, способствует эффективному окислению бора. Что подтверждается расчетом энтальпии окисления диборида алюминия, протекающего по реакции:

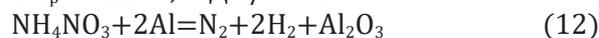


кДж/моль, что значительно превышает энтальпию образования оксида алюминия.

Сравнительный расчет энтальпий реакций взаимодействия алюминия и диборида алюминия с аммиачной селитрой по уравнениям:



$$\Delta H_p = -2289,7 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_p = -1309,97 \text{ кДж/моль}$$

свидетельствует об эффективности замены алюминия на диборид алюминия, ведущей к увеличению скорости, полноте и высокой энергетике процесса сгорания ВЭС.

Высокая теплота процесса снижает образование тяжелых газообразных соединений при горении CO_2 и H_2O и восстановлению их до CO и H_2 , что способствует повышению удельного импульса.

Замена традиционной добавки АСД-6 на диборид алюминия также позволяет снизить индукционный период зажигания в 2,4 раза за счет увеличения эффективности и теплоты окисления бора в зоне химической реакции.

Коэффициент эффективности использования диборида алюминия по отношению к базовому составу 3,17 – 3,47.

Заключение

Синтезированы твердые материалы, как высокоэффективное горючее для высокоэнергетических систем в виде диборид алюминия методом СВС.

Проведенные эксперименты с добавлением этих композитов в качестве металлического горючего вместо штатного порошка алюминия марки АСД-6 показали, что их применение повышает скорость горения высокоэнергетических систем в 3,47 раза при использовании диборида алюминия и в 3-4 раза при добавлении модифицированного алюминия для систем на основе нитрата аммония. Использование этих материалов способствует полноте сгорания топлива и снижению массы огарков.

Список литературы

- [1]. Архипов В.А., Бондарчук С.С., Коротких А.Г., Кузнецов В.Т., Громов А.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
- [2]. Коротких А.Г., Сорокин И.В., Баселаев С.А., Золоторев Н.Н., Селихова Е.А. Анализ использования порошков металлов в высокоэнергетических материалах / Перспективы создания и применения высокоэнергетических материалов. – Бийск, 2016. – С. 135-139
- [3]. Шевченко В.Г. Направление модификации дисперсного алюминия для энергетических конденсированных систем // Челябинск: Вестник ЮрГУ, серия «машиностроение». – 2012. – № 33. – С. 101-106
- [4]. Yen N.H. Reactive metals in explosives/ Yen N.H., Wang L.Y. // Propellants Explos. Pyrotech. – 2012. – Vol. 37. – P. 143-155
- [5]. Термодинамический словарь по ракетным топливам и взрывчатым веществам // Учебно-методические материалы. – М.: Военная академия РВСН им. Петра Великого. – 2000. – 100 с.
- [6]. Комаров М.В., Ворожцов А.Б., Лернер М.И. Наносплавы для высокоэнергетических материалов // Ползуновский вестник. – 2015. – Т. 1, № 4. – С. 136-140
- [7]. Пестерев А.В. Влияние мешанного металлического горючего на скорость горения высокоэнергетических материалов // XII-Всероссийская научно-практическая конференция «Химия и химические технологии в XXI веке». – Томск: Изд. ТПЦ. – 2011. – Т. 1. – С. 306-307
- [8]. Композиция боридов алюминия и способ ее получения. Фельдман В.Д., Коновалов И.С., Милехин Ю.М., Матвеев А.А., Коган Б.С., Ласьченков Ю.А. Патент 8МПК С01В 35/04, С06В 47/00. Оpubл. 20.06.2015
- [9]. Ларина Т.В., Перминов В.П., Соснов А.С. Методы получения боридов алюминия и магния // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2007. – Т. 4, № 1. – С. 109-112
- [10]. Самсонов Г.В. / Бориды. – М.: Атомиздат. – 1975. – 376 с.
- [11]. Кислый П.С., Неронов В.А., Прихина Т.А., Бевзо Ю.Б. / Бориды алюминия. – К.: Наукова думка. – 1990. – 192 с.
- [12]. Свердлов Ю.В. О перспективах получения боридов алюминия методом высокотемпературного электрохимического синтеза // ФГБУН ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. – 2015. – С. 307-310
- [13]. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: Современные проблемы / под. Ред. Колотыркина Я.М. – М.: Химия. – 1983. – С. 6-45
- [14]. Левашов А.Е., Рогачев А.С., Курбаткин В.З., Максимов Ю.М. Юхвид В.И. / Перспективные

- материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: БИНОМ. – 2011. – 378 с.
- [15]. Левашов А.Е., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. / Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: БИНОМ. – 1999. – 176 с.
- [16]. Мержанов А.Г. / Твердопламенное горение. – Черноголовка: ИСМАН. – 2000. – 224 с.
- [17]. Евстигнеев В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы // Ползуновский вестник. – 2005. – № 4-1. – С. 21-35
- [18]. Мурач Н.Н., Верятин У.Д. / Внепечная металлургия. – М.: Металлургия, – 1956. – 103 с.
- [19]. Wang X. The formation of AlB₂ in an Al-B master alloy // J. Alloys and Compounds. – 2005. – V. 403. – P. 283-287
- [20]. Малышев В.В., Шахин Д.Б., Соловьева В.В. Черненко Л.А., М. Гон-Эскар. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в галогенидно-оксидных расплавах в основе синтеза его диборида // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – 2013. – Вып. 3. – С. 217-222
- [21]. Дубровин А.С., Плинер Ю.Л. / Металлургия специальных сплавов. – М.: Металлургия. – 1985. – 208 с.
- [22]. Плинер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А. / Аллюминитермическое производство ферросплавов и лигатур. – М.: Металлургиздат. – 1963. – 176 с.
- [23]. Есин О.А., Гельц П.В. / Физическая химия прометаллургических процессов. – М.: Металлургия. – 1966. – Ч. 2. – 703 с.
- [24]. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С. И. / Аллюминотермия. – М.: Металлургия. – 1978. – 424 с.
- [25]. Коротких А.Г., Архипов В.А., Сорокин И.В., Селихова Е.А. Зажигание и горение высокоэнергетических материалов, содержащих алюминий, бор и дибориды алюминия // Химическая физика и мезоскопия. – 2018. – Т. 19, № 6. – С. 139-143.

Өздігінен таралатын жоғары температура-лық синтез әдісімен AlB₂ металл жанғышын және оның негізінде жоғары энергетикалық құрамдарды алу

С.Х. Акназаров^{1,2}, А.Б. Сейсенова^{1,2}, У.Д. Диканбай¹, А.Ж. Мутушев^{1,2}, Хуан Мария Гонсалес-Лил³

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғылы 71, 050040, Алматы, Қазақстан

²«ЖАЛЫН» ғылыми өндірістік-техникалық орталығы Павлодарская көшесі 11, 050016, Алматы, Қазақстан

³Университет Кадис, Calle Ancha, 16, 11001 Cádiz, Испания

АННОТАЦИЯ

Жұмыста өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (ӨЖС) әдісімен аллюминий диборидін алу мүмкіндігі зерттелді, синтездің термодинамикалық параметрлері есептелді, шихтаның компоненттік құрамы таңдалды. Максималды шығымдылығы бар аллюминий диборидін синтездеу процесінде оған қойылатын талаптарға жауап беретін зарядтың сандық құрамы эксперименталды түрде таңдалды.

Production of metallic fuel AlB₂ by self-propagating high-temperature synthesis and high-energy compositions based on it

S.H. Aknazarov^{1,2}, A.B. Seisenova^{1,2}, U.D. Dikanbay¹, A.G. Mutushev^{1,2}, Juan Maria Gonzalez-Lil³

¹Al-Farabi Kazakh National University, al-Farabi Ave. 71, 050040, Almaty, Kazakhstan

²Scientific production and technical center «ZHLYN», Pavlodarskaya str. 11, 050016, Almaty, Kazakhstan

³University of Cadiz, Calle Ancha, 16, 11001 Cádiz, Spain

ABSTRACT

The paper investigates the possibility of obtaining aluminum diboride by self-propagating high-temperature synthesis, calculates the thermodynamic parameters of the synthesis, and selects the component composition of the charge. The quantitative composition of the charge was experimentally selected for obtaining aluminum diboride in the synthesis process that meets the requirements for it, with the maximum yield.