

XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «Забабахинские научные чтения»



***В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, А.В. Конюкова,
Д.А. Еселевич***

**Реакционная активность бора модифицированного
пентоксидом ванадия**

СЕКЦИЯ №2: «Взрывные и детонационные явления»



**29 мая-2 июня 2023
Снежинск**

**Федеральное государственное
бюджетное учреждение
науки Институт химии твердого
тела Уральского Отделения
Российской академии наук,
620990, Екатеринбург, ГСП,
ул.Первомайская, 91**



В области создания новых металлических горючих на основе алюминия коллективом разработаны физико-химические и технологические основы модификации сферических алюминиевых порошков, получаемых методами распыления расплава инертным газом. В основу модификации порошков для повышения их реакционной активности положены принципы управления свойствами поверхности частиц за счет легирования поверхностно-реакционно активными элементами (металлами) и пропитка реальной поверхности частиц гелями поливалентных металлов различной природы.



- разработка фундаментальных физико-химических основ управления реакционной активностью дисперсных и плёночных материалов на основе алюминия и бора для направленного синтеза перспективных металлических горючих, композиционных материалов и порошков для лазерного сплавления.

- установление фундаментальных закономерностей и рекомендаций по синтезу и практическому применению металлических горючих на основе алюминия и бора и порошков на их основе, для синтеза новых функциональных материалов путём спекания и лазерного сплавления.



С привлечением современных методов физико-химических исследований и, в частности, рентгеновского дифракционного анализа с использованием источника синхротронного излучения непосредственно в ходе нагрева порошков в воздушной среде, изучена динамика фазообразования и особенности механизма процесса окисления.

Показано, что активация взаимодействия в смесевых составах достигается на поверхности горения ЭКС, что обеспечивает высокую полноту и скорость тепловыделения.

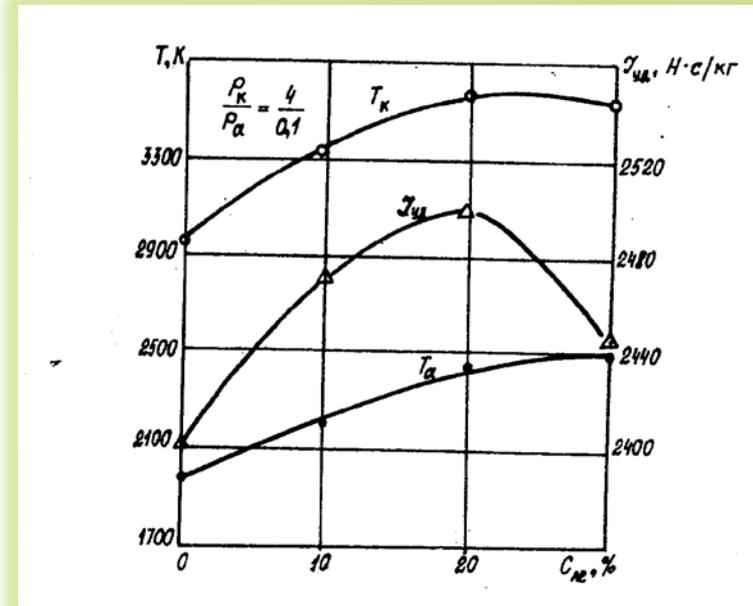
Металлические горючие

Потребное количество кислорода и удельная энтальпия образования оксидов

Горючее	O ₂ , кг\кг	Q ₂ , кДж\кг с окислителем	
		O ₂	NH ₄ ClO ₄
Бериллий	1,78	24376	10868
Литий	1,14	20008	9865
Бор	2,22	18297	7775
Алюминий	0,89	16427	8611
Магний	0,658	14918	8527
Водород	8,0	13433	-
Углерод	2,67	8977	-
Скандий	0,53	13843	-

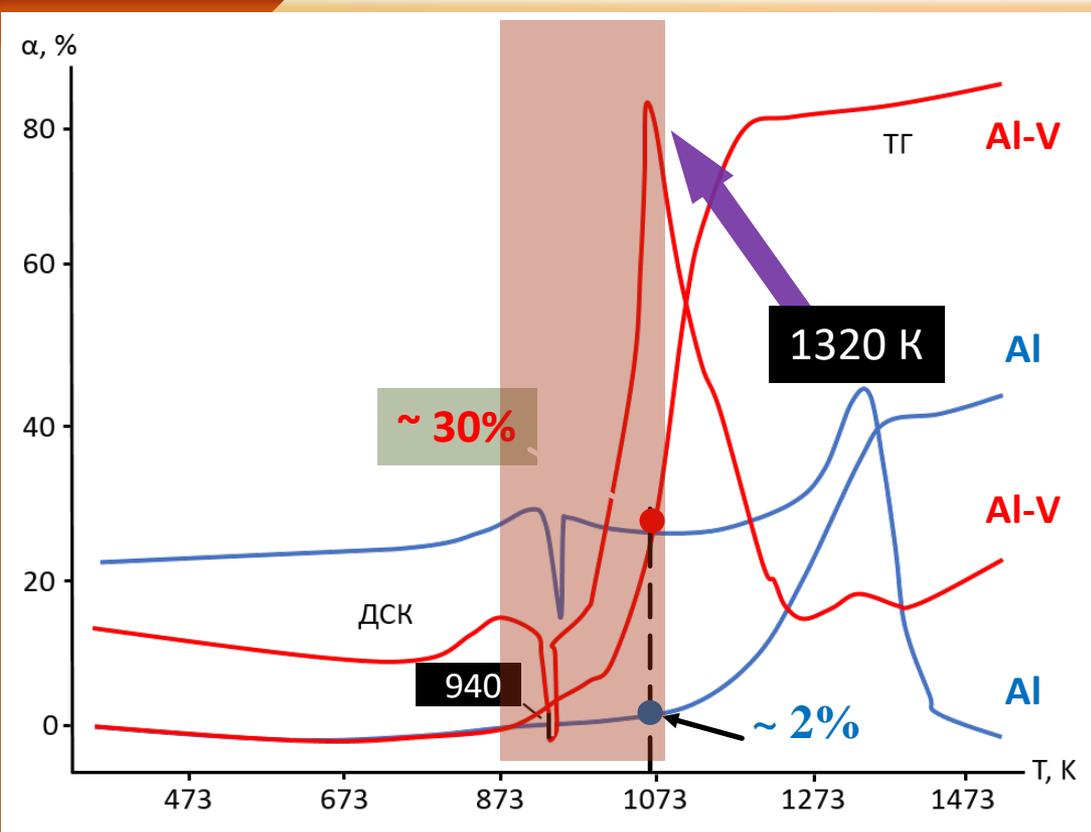
Использование металлических горючих обеспечивает повышение удельного импульса и плотности топлив.

Зависимость удельного импульса ($J_{уд.}$), температур конденсированных продуктов сгорания (T_K) и газообразных (T_G) от содержания Al в топливе



Модификация характеристик металла и свойств продуктов взаимодействия на его поверхности позволяет регулировать баллистические характеристики топлив

Термокинетические характеристики окисления исходного порошка АСД-4 и модифицированного гелем



Конечная степень превращения:

$$\Delta\alpha_{\text{Al-V}} = 90\%$$

$$\Delta\alpha_{\text{Al}} = 44\%$$

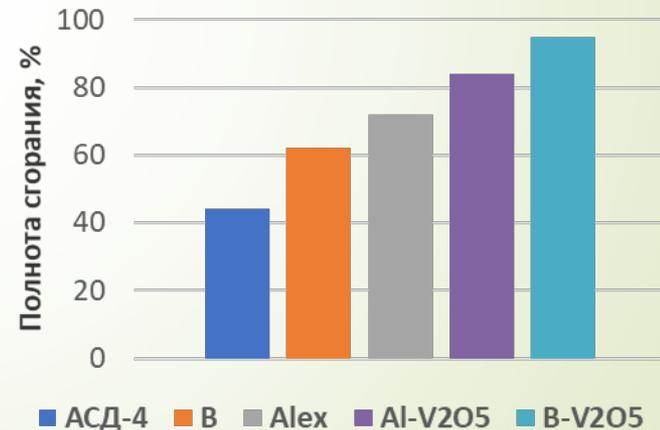
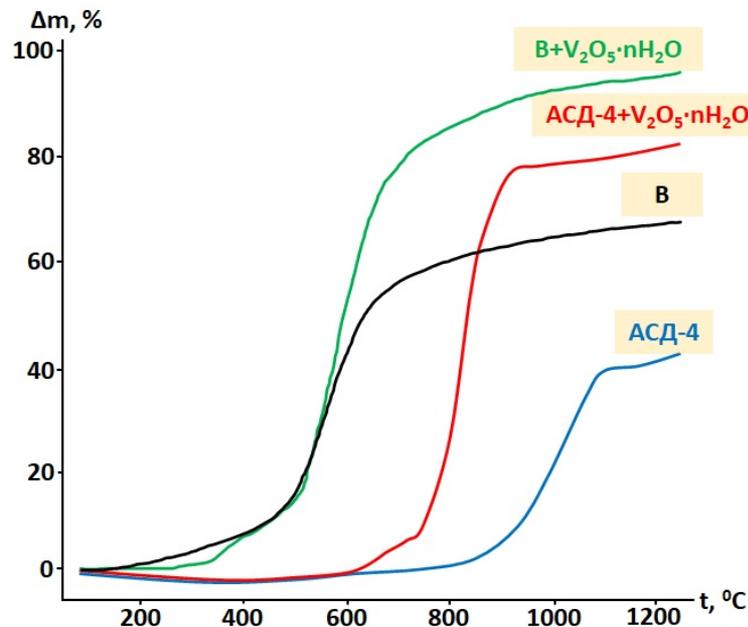
- Процесс окисления смещается в низкотемпературную область
— пик экзотермического эффекта (1070 К) на 250 К ниже, чем у исходного порошка

• Степень превращения модифицированного порошка в интервале температур от начала взаимодействия до температуры максимума тепловыделения в десятки и более раз выше, чем у алюминия.

Металлические горючие на основе порошков Al и B

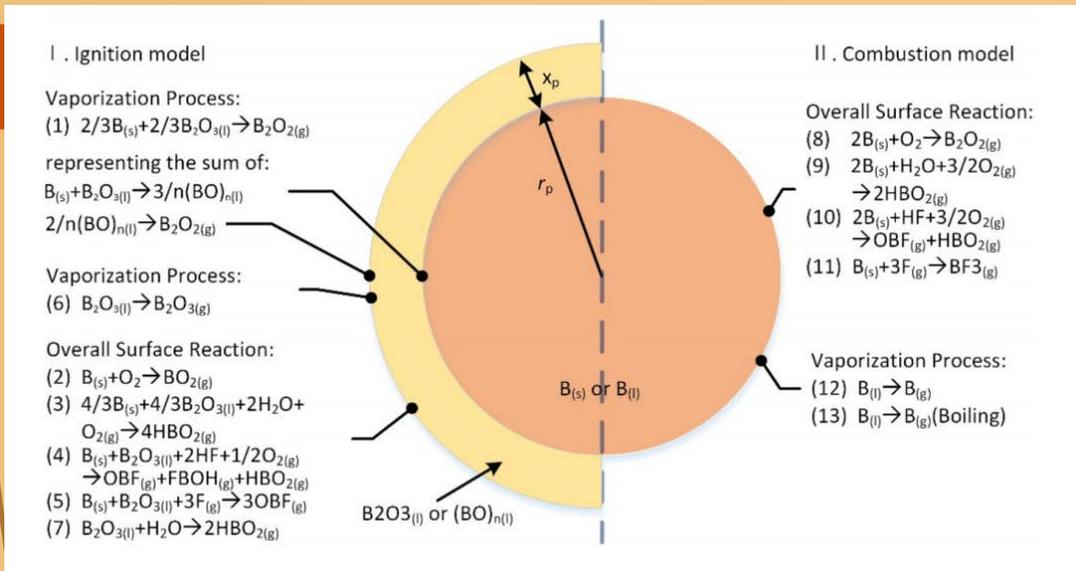
Методом пропитки алюминиевых порошков типа АСД-4 и аморфного В ванадийсодержащими гидро- и сольвогелями, сформирован наноструктурированный слой на поверхности частиц, для повышения полноты и скорости сгорания смесевых составов энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения

Предложенное решение проблемы окисления и горения порошкообразного алюминия и бора расширяет возможности их использования в ЭКС различного назначения, поскольку позволяет устранить причину неполного сгорания энергоемкого металла за счет значительного повышения кислородной проводимости в продуктах взаимодействия.

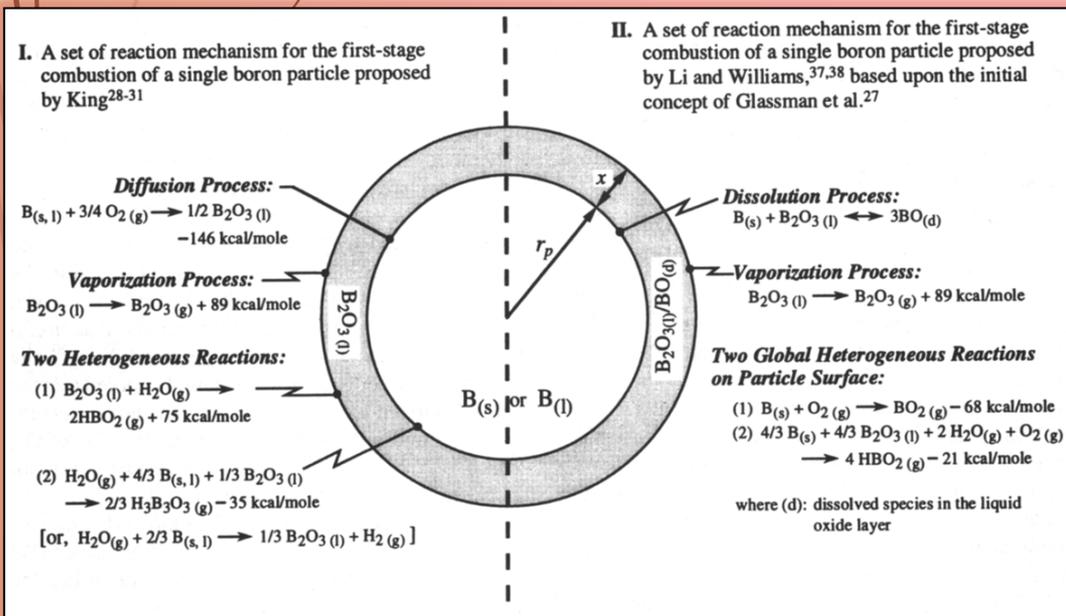


1. Патент РФ № 2509790. Способ активации порошка алюминия / Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. Оpubл. 20.03.2014
2. Патент РФ № 2784154. Горючее на основе бора в качестве компонента энергетических конденсированных систем и способ его получения / Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. Оpubл. 23.11.2022

Модель окисления и горения частиц бора



Chen, B.; Xia, Z.; Huang, L.; Hu, J. Ignition and combustion model of a single boron particle. *Fuel Proc. Technol.* **2017**, 165, 34–43.



Prog. *Energy Combwl.* Sri Vol. 22. pp. 51 I-W, 19%

© 1997 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Printed in Great Britain.

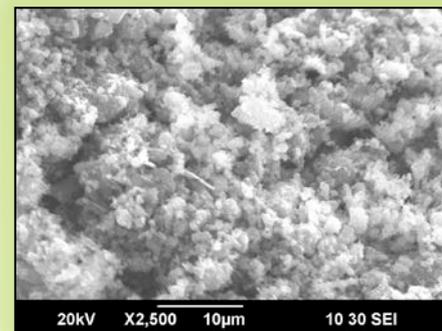
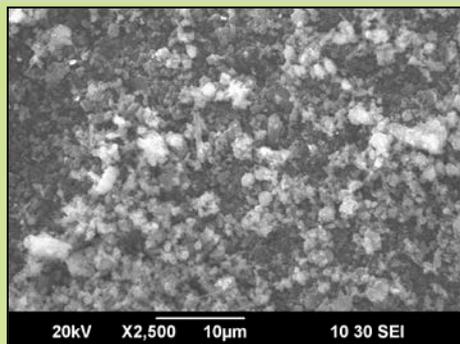
0360-1285/% 929.0~1

IGNITION AND COMBUSTION OF BORON PARTICLES

C. L. Yeh and K. K. Kuo

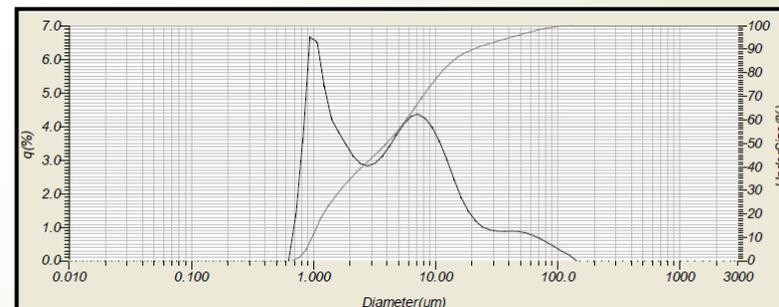
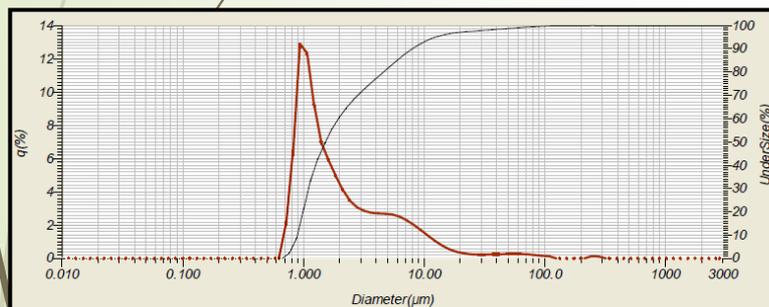
Department of Mechanical Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, U.S.A.

Характеристики частиц исходного и модифицированного порошков В



Морфология частиц исходного (а) и модифицированного (б) бора

В качестве порошка для проведения исследований использовался бор аморфный ТУ 2112-024-49534204-201 с фактическим содержанием общего В – 95.1%, Mg – 0.9%, Fe-0.1%, воды – 0.3%; неучтенных примесей – 3.6 масс. %.

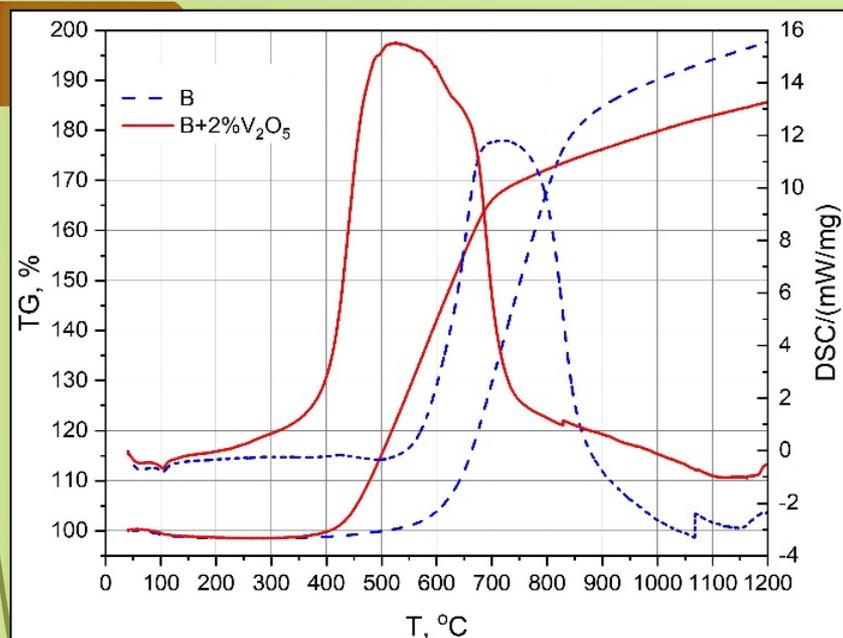


Результаты определения распределения частиц по размерам:

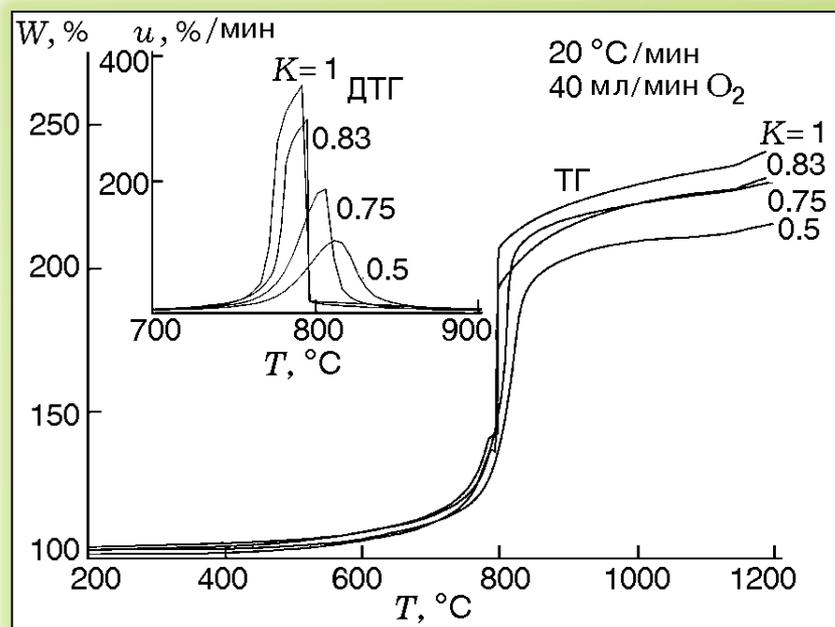
а) – исходный порошок бора; б) – модифицированный гелем $\sim 2\%V_2O_5$

Удельная поверхность исходного В составляет $7.81 \text{ м}^2/\text{г}$, модифицированного V_2O_5 – $6.54 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер частиц, близких по форме к сферической, для В равен 4.68 мкм , а для $V+2\%V_2O_5 = 9.23 \text{ мкм}$.

Реакционная активность бора модифицированного пентоксидом ванадия



Кривые ТГ и ДСК образцов бора и В+2%V₂O₅

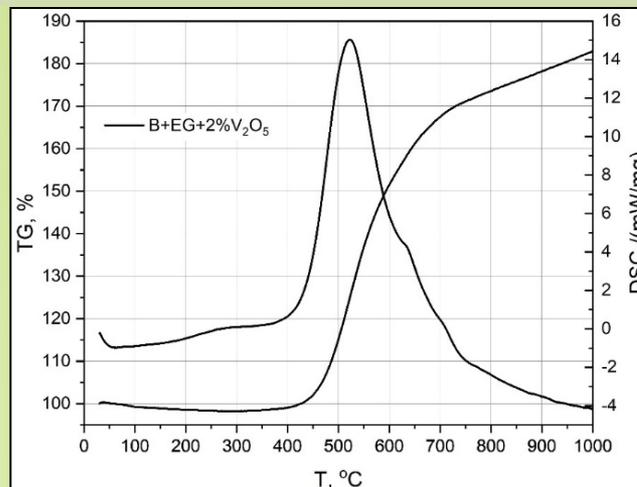
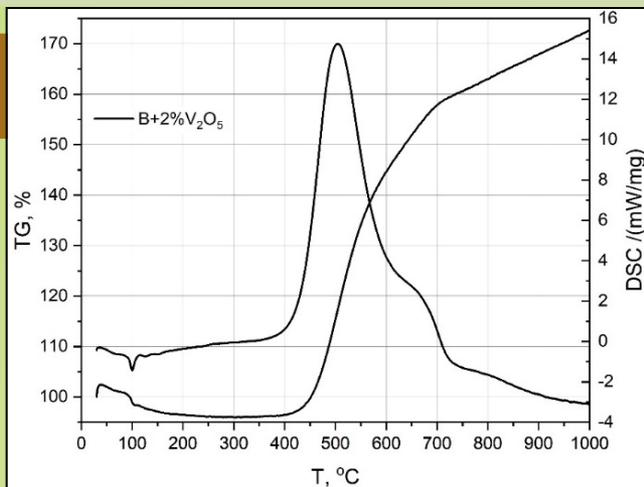


Кривые ТГ и ДТГ порошка бора в кислороде

Модификация порошка В пентоксидом ванадия приводит к интенсификации процесса окисления. Снижается температура начала интенсивного тепловыделения в результате окисления В, возрастает удельное тепловыделение (17267 Дж/г – В, 21570 Дж/г – В+2%V₂O₅).

Температура пика тепловыделения снижается на ~ 200 °С, но полнота окисления (прибыль массы) снижается на 10% при максимальной температуре нагрева 1200 °С.

Реакционная активность бора модифицированного пентоксидом ванадия



Кривые ТГ и ДСК образцов: а) - B+2%V₂O₅;

б) B+этиленгликоль+2%V₂O₅

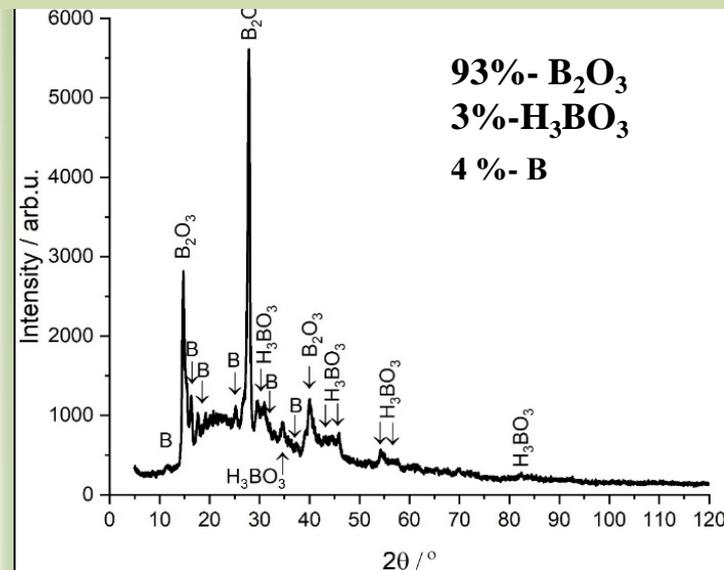
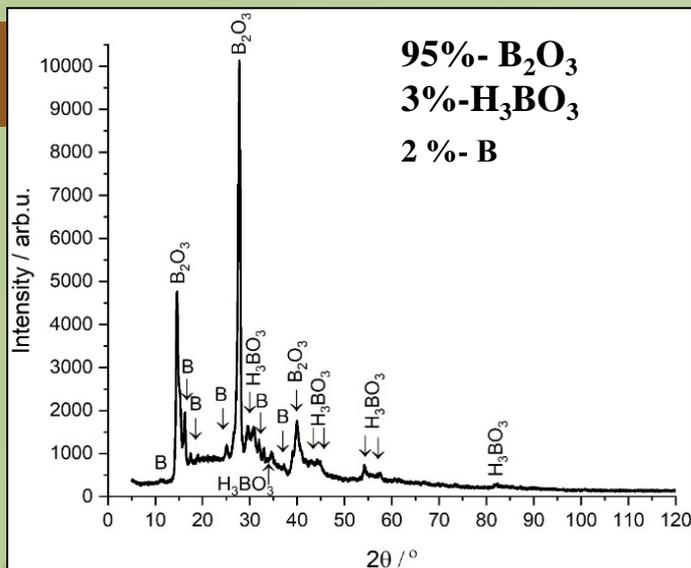
Аналогичное воздействие оказывает гель на основе этиленгликоля, использованный для снижения возможного взаимодействия порошка с водой.

Сравнение результатов свидетельствует о том, что на характер взаимодействия порошков оказывает влияние не среда, в которой диспергировался жидкий пентоксид ванадия (вода или этиленгликоль), а природа самого V₂O₅.

Приведенные на рисунке данные получены на образцах массой около 3-4 мг.

Некоторые различия в температурах, характерных для процессов взаимодействия и удельного тепловыделения, вероятно, связаны с особенностями теплообмена при снижении массы навески, а также наличием жидкой фазы оксидов, которая способна неравномерно распределяться по высоте образца под действием гравитационных сил.

Реакционная активность бора модифицированного пентоксидом ванадия



Дифрактограммы исходного (а) и модифицированного (б) бора, нагретого до 1000 °С

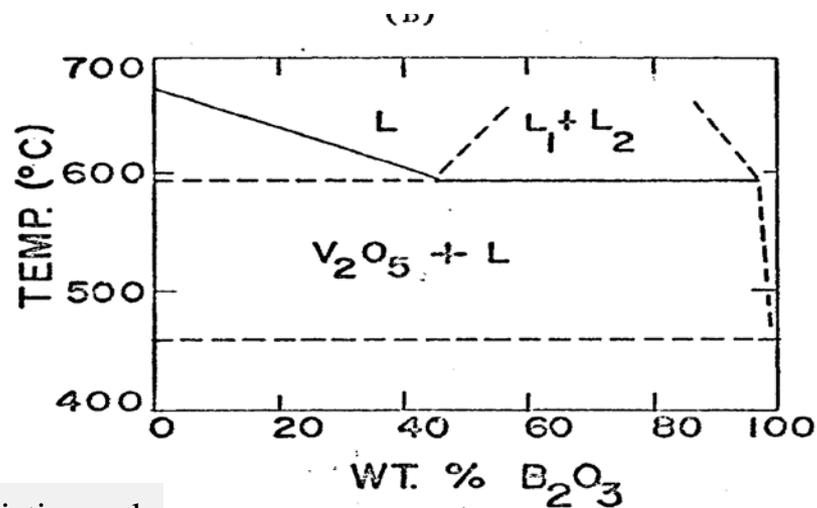
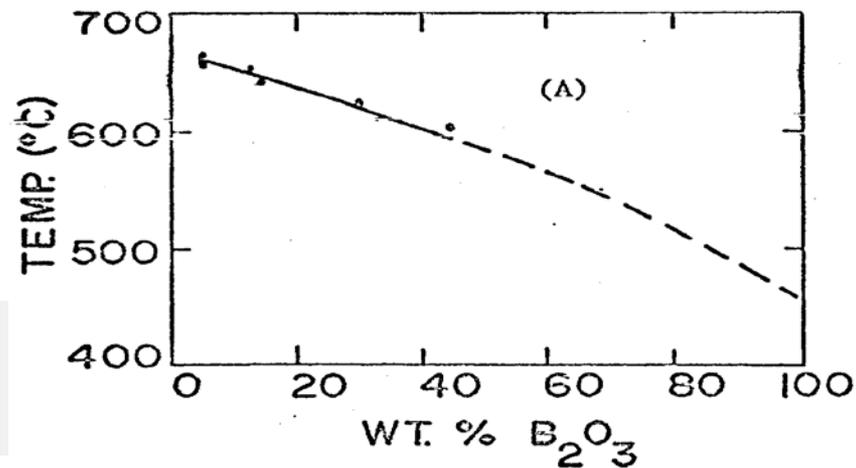
Результат сопоставления полученных данных свидетельствует о практически равном содержании фаз в продуктах окисления порошков.

Содержание в них В составляет 3-4%, что свидетельствует о практически полном его окислении и (или) переходе бора в рентгеноаморфное состояние.

Прибыль массы при этом составляет 90-100%, что не соответствует полному окислению исходной навески.

СИСТЕМА $B_2O_3 - V_2O_5$

27. B. Nador, "Phase Diagram of the System $B_2O_3 - V_2O_5$ "
Nature, 188, 139, (1966)



PHASE DIAGRAM OF $B_2O_3 - V_2O_5$ SYSTEM

(A) FROM REF. 27

(B) MODIFIED PHASE DIAGRAM

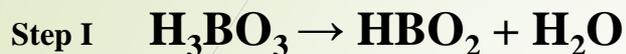
Electrical conductivity characteristics and phase relationships in vanadium oxide-boric oxide system.

T. K. Vaidyanathan
University of Windsor

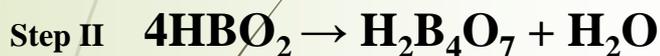
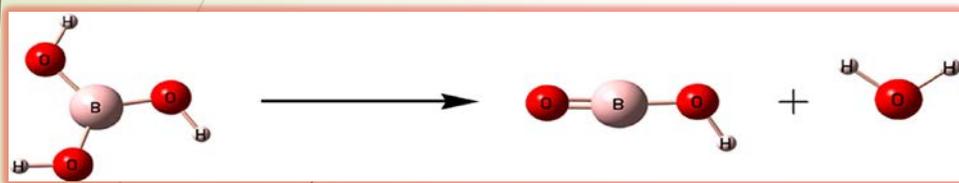
Возможные процессы и реакции в ходе окисления исходного и модифицированного бора.

Исходный бор покрыт оксидом бора и борной кислотой. В ходе нагрева

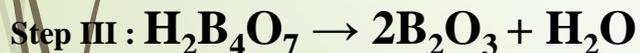
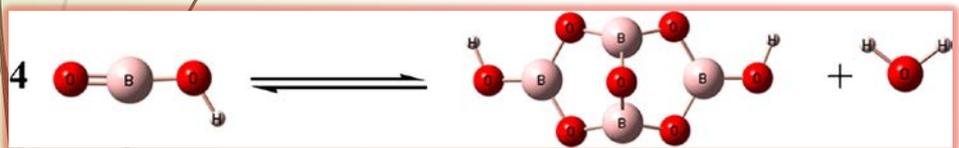
H_3BO_3 в три ступени теряет воду.



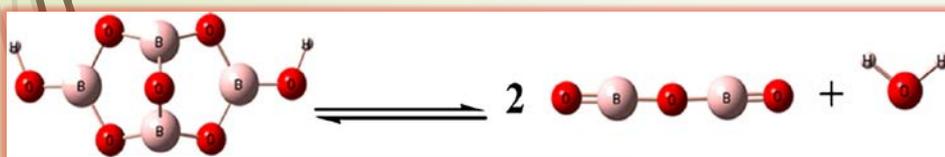
Mass loss/% = 28:8



Mass loss/% = 7:42

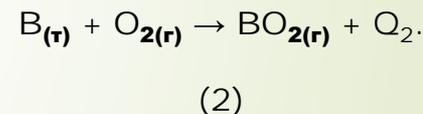
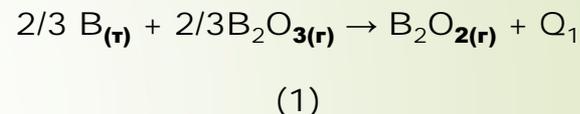


Mass loss/% = 7:65



Реакционная
активность бора
модифицированного
пентоксидом
ванадия

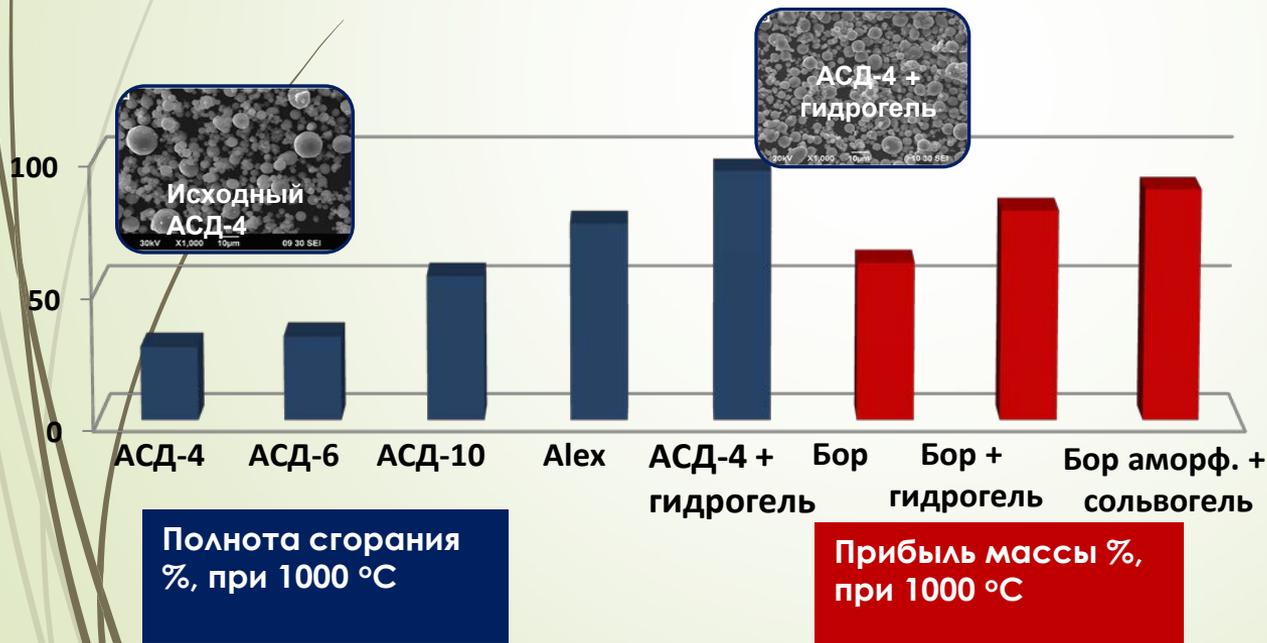
Газотранспортные реакции



О возможности протекания таких процессов свидетельствуют прямолинейные участки на кривых ТГ после активной фазы взаимодействия обоих образцов

Активные металлические горючие для энергетических конденсированных систем

Методом пропитки алюминиевых порошков типа АСД-4 и бора ванадийсодержащими гидро- и сольвогелями сформирован наноструктурированный слой на поверхности частиц горючих материалов, увеличивающий характеристики горения частиц.



ПРЕИМУЩЕСТВА

Разработанный метод позволяет:

- Поднять эффективность горения микроразмерных порошков выше уровня ультрадисперсных (Alex);

- Снизить стоимость в 5 раз по сравнению с наиболее активными модификациями, имеющимися в настоящее время (Alex);

- Реализовать активацию даже после длительного хранения исходного алюминия на воздухе (более 15 лет).

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа исследованы особенности окисления аморфного бора, модифицированного гелями пентоксида ванадия.

Впервые проведены исследования окисления аморфного порошка бора, модифицированного V_2O_5 .

Установлено смещение начальной фазы взаимодействия В с кислородом воздуха в низкотемпературную область на 200 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. до 1200 °С.

Высказано предположение о конкурирующем характере процессов образования газовой и конденсированной фаз на поверхности частиц бора.

По мнению авторов- причиной ускорения окисления бора, модифицированного V_2O_5 , является отсутствие взаимодействия между оксидами бора и ванадия, что приводит к снятию диффузных ограничений в оксидном слое на поверхности частиц, за счет V_2O_5 , обеспечивающего доставку окислителя к поверхности бора.

Благодарю за внимание



**С уважением Шевченко В.Г.
shevchenko@ihim.uran.ru**