

УДК 536.46

Копійка О.К.¹, Горліченко А.М.², Німич А.В.²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

²Військова академія (м. Одеса)

E-mail: kopyuka@onu.edu.ua

Самозаймання газозавису частинок бору з вільною від оксиду поверхнею

В роботі представлений аналіз сучасного стану питання щодо займання дисперсних систем бору, як одного з перспективних компонентів твердих ракетних палив. З'ясовано, що основну, лімітуючу роль в уповільненні займання газозавису частинок бору відіграє стадія дифузії кисню через плівку триоксиду бору B_2O_3 на поверхні частинок бору. Детально розглянуті різні відомі способи (теплові, хімічні) інтенсифікації процесу займання та запропонований новий спосіб, який передбачає організацію процесу відразу на вільній від B_2O_3 поверхні частинок. Представлені результати розрахунків критичної температури займання монодисперсного газозавису частинок бору з $d_0 = 2$ мкм без початкового окисного покриття у нагрітому повітрі при нормальному атмосферному тиску. Запропонована схема реалізації експериментального методу визначення величини температури займання газозавису частинок твердого палива з можливістю варіювати об'ємну концентрацію останніх. Отримані експериментальні дані підтверджують ефект суттєвого зниження критичної температури займання газозавису частинок бору, у випадку, якщо організувати процес так, щоб під час реагування на поверхні частинок утворювався замість рідкого триоксиду бору B_2O_3 , газофазний діоксид B_2O_2 , та задовільно узгоджуються з результатами розрахунків по моделі займання частинок бору без початкової оксидної плівки.

Ключові слова: бор, займання, критична температура займання, газозавис частинок бору, оксидна плівка, оксид бору, компоненти твердих ракетних палив.

Вступ. Задачами теорії горіння щодо оптимізації умов спалювання різноманітних палив є, перед усім, виявлення основних фізичних та хімічних факторів, які впливають на цей процес, з подальшим визначенням залежності найбільш важливих для практичного використання величин від параметрів та властивостей системи.

Розв'язанню подібних задач передує класифікація паливних систем за фазовим складом палива і окиснювача. Так, найбільш поширеними в сучасній практиці горіння є гетерогенні системи, в яких виділення тепла відбувається на поверхні поділу фаз, а отже фазові переходи повинні суттєво впливати на процес горіння. Особливе місце серед представників класу гетерогенних паливних систем займають метали (в тому числі і бор)[1-4], для яких наявність оксидної плівки істотно ускладнює теоретичні моделі для описування процесів їх займання та горіння. В даній роботі представлені результати досліджень впливу оксидної плівки на величину критичної температури займання газозавису частинок бору, перспективи використання якого пов'язанні, передусім, як одного з компонентів твердих ракетних палив.

Бор, на відміну від легкокиплячих металів, у яких температура кипіння кисню T_b більше температури кипіння металу, належить до тугоплавких елементів з температурами плавлення та кипіння $T_{mel}=2500$ К, $T_b = 3880$ К, що утворюють відносно летючі оксиди - $T_{mel}=720$ К, $T_b=2380$ К (при $p= 1$ атм). У зв'язку з

цим, в процесі займання в сухих кисневмісних середовищах бор залишається твердим, а процеси, що обмежують швидкість реакції, пов'язані в основному з переходом оксиду послідовно через тверду, рідку та газоподібну фази.

З аналізу дослідних даних [5] для індивідуальних частинок бору з'ясовано механізм займання, який істотно відрізняється від механізму займання інших металів наявністю конкуруючих процесів утворення та випаровування оксиду. Саме випаровування оксиду, тобто. зменшення товщини його захисного шару, обумовлює займання частинок, а також мале їх вигорання за період займання.

Були ідентифіковані наступні стадії процесу займання: 1 – інертний прогрів; 2 – прогрів від реакції, що супроводжується зростанням товщини окисної плівки; при конкуруючому внеску випаровування плівка проходить через максимум і починає зменшувати товщину; 3 – стадія самоприскорюючого звитончення окисної плівки і зростання температури частинки, яке фіналізується займанням. Співставлення температур займання частинок бору ($T_{\text{ign}} \sim 1950$ K) з аналогічними величинами для інших металів показує, що в області розмірів частинок, що становлять практичний інтерес, бор можна класифікувати як «складнозаймистий» елемент. Відносно високі значення температури та часу затримки займання бору визначають необхідність пошуку шляхів інтенсифікації процесу його займання.

Інтенсифікація займання газозавису частинок бору. Методи, які наразі широко застосовуються для інтенсифікації займання складнозаймистих металів таких, наприклад, як бор, алюміній, берилій, полягають у використанні різноманітних покриттів, амальгамування, легування з метою забезпечення фізико-хімічного впливу на метал або окисну плівку, що утруднює дифузію окислювача до поверхні металу [6]. Один з таких методів полягає у використанні бору у з'єднанні з магнієм, наприклад полібориду магнію, результати досліджень займання газозавису якого представлені у [6].

Інтенсифікувати займання частинок бору можна також шляхом зміни хімічного складу середовища навколо них, тобто за рахунок введення до основного окиснювача (кисню з повітря) таких активних реагентів, що не дають конденсованих продуктів реакції з бором. Серед яких найбільший інтерес представляє хлор, що входить до складу широко використовуваних в ракетній техніці перхлоратів.

Ще одним способом змінити хімічний склад середовища з метою впливу на окисну плівку B_2O_3 є введення до складу окиснювача перегрітої водяної пари [7]. У цьому випадку роль парів води зводиться до газифікації рідкої окисної плівки, що покриває поверхню реагуючих частинок і гальмує транспорт кисню.

Інтенсифікація займання складнозаймистих металів через додатковий тепловий вплив на газове середовище, в якому знаходиться газозавис частинок розглядалась в роботах [8], де на прикладі магнію і бору було показано, що цього можна досягти шляхом використання механічної суміші порошків складнозаймистого і легкозаймистого металів. У цьому випадку метал, що має більшість температури займання і менший час затримки займання (магній), є додатко-

вим тепловим джерелом а, отже, причиною інтенсифікації займання менш активного компонента суміші (бору).

Розглянуті методи інтенсифікації процесу займання газозавису частинок бору свідчать про те, що впливати на цей процес можна, причому досить ефективно, - у всіх випадках спостерігалось помітне зниження рівня температур і часу затримки займання. У той самий час, жоден із перелічених способів інтенсифікації займання бору не можна назвати універсальним.

Крім того, згадані тут методи мають й інші недоліки. Так, побічним ефектом методів, заснованих на тепловій дії на середовище (використання бору у вигляді механічних сумішей або хімічних з'єднань з легкозаймистими металами), є зниження сумарної калорійності палива. При хімічному ж впливі на середовище ступінь інтенсифікації займання частинок бору зростає із збільшенням величини добавки активного газоподібного компонента. Однак, надто велика частка добавки може призвести до того, що основного окиснювача (кисню), що залишився, виявиться недостатньо для завершення процесу займання бору. З огляду на все це, цілком переконливим виглядає необхідність подальших пошуків шляхів інтенсифікації процесу займання бору.

Займання газозавису частинок бору без початкового окисного покриття.

Аналізуючи механізм займання бору можна побачити, що основну лімітуючу роль в його уповільненні відіграє стадія дифузії кисню через плівку триоксиду бору B_2O_3 , яка з самого початку присутня на поверхні частинок, і надалі, під час реакції окислення, збільшує свою товщину. Спільною рисою всіх вищезгаданих методів інтенсифікації процесу займання частинок бору було припущення щодо необхідності впливуна рідку плівку борного ангідриду в ході реагування. Зазначена спільність підходів до вирішення питання щодо інтенсифікації займання газозавису частинок бору обумовлює висування принципово іншої гіпотези, - організувати процес відразу на вільній від B_2O_3 поверхні частинок.

На користь такого способу інтенсифікації вказують дані отримані в роботі [9], де було показано, що на вільній від оксиду поверхні частинок бору в кисневмісних середовищах протікають паралельні екзотермічні реакції утворення газоподібних недоокисів BO і B_2O_2 , причому досить низька величина енергії активації провідної реакції ($2B + O_2 \rightarrow B_2O_2$, $E = 26700$ кал/моль) дозволяє сподіватися, що і надалі процес розвиватиметься без утворення триоксиду. Достатньо висока енергетичність цієї реакції дає підстави очікувати, що займання частинок бору відбуватиметься у відповідності до механізму теплового вибуху при більш низькому рівні температури середовища.

Розрахунок критичної температури займання газозавису частинок бору проводився за припущення, що на поверхні утворюється не рідка плівка триоксиду B_2O_3 , як в загальноприйнятих моделях займання, а газоподібний оксид B_2O_2 , тобто процес відбувається за схемою, подібною до займання вуглецю.

Питання щодо визначення критичних умов займання поодиноких частинок і монодисперсного газозавису гетерогенно реагуючих частинок твердого пального розглядалось в роботі [10]. Критичні умови самозаймання знаходяться з

аналізу стійкості стаціонарних рішень рівняння нестационарного теплового балансу в умовах одно температурної моделі (рівність температур частинок бору і газу $T_g = T_m = T$):

$$\left[c_{p,g} \rho_g \left(1 - \frac{C_m}{\rho_m} \right) + c_{p,m} C_m \right] \frac{dT_g}{dt} = q_{ch} - q_{h,w}, \quad T_g(0) = T_\infty,$$

де C_m, ρ_m – масова концентрація частинок і густина металу; $c_{p,g}, c_{p,m}$ – питома теплоємність газу і металу, $q_{ch}, q_{h,w}$ – швидкість хімічного тепловиділення і швидкість тепловідводу. За допомогою умов самозаймання Н.Н. Семенова [9] ($q_{ch} = q_{h,w}, \partial q_{ch} / \partial T = \partial q_{h,w} / \partial T, \partial^2 q_{ch} / \partial^2 T > \partial^2 q_{h,w} / \partial^2 T$) можна у випадку газозавису частинок бору, пов'язати критичну температуру спалахування бору $T_{\infty,ign}$ з іншими параметрами системи. Швидкість хімічного тепловиділення і швидкість тепловідводу

$$q_{ch} = Q_{O_2} \frac{6C_m}{d_0 \rho_m} \rho_g Y_{O_2,\infty} k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad q_{h,w} = \frac{\lambda_{g,\infty} Nu_w S_w}{L V_w} (T - T_\infty).$$

Тут E і Q – енергія активації і тепловий ефект хімічної реакції; C_m, ρ_m – концентрація і густина металу; k_0 – передекспоненційний множник, d_0 – початковий діаметр частинок, з яких складається газозавис; $\lambda_{g,\infty}$ і $Y_{O_2,\infty}$ – теплопровідність газу і масова частка кисню в середовищі; Nu_w – критерій Нусельта для теплообміну «газ-стінка», L – характерний розмір системи; S_w, V_w – площа і об'єм камери з температурою стінок $T_w = T_\infty$.

Представимо критичну умову самозаймання у вигляді:

$$\frac{Q_{O_2} \frac{L^2 C_m}{d_0 \rho_m} \rho_g Y_{O_2,\infty} k_0 e^{-\frac{E}{RT_{\infty,ign}}}}{\lambda_{g,\infty} Nu_w (RT_{\infty,ign}^2 / E)} = \frac{1}{e}. \quad (1)$$

При розрахунках величини критичної температури займання газозавису частинок бору як функції їх об'ємної концентрації $C_m = C_b$, значення цих констант приймалися рівними: $k = 10^6$ см/с, $E = 26700$ кал/моль; $Q = 3960$ кал/г для ($2B + O_2 \rightarrow B_2O_2$); $\rho_m = \rho_b = 2.34$ г/см³; $Y_{O_2,\infty} = 0.23$; $\lambda_{g,\infty} = 2.3 \cdot 10^{-4}$ кал/см·с·К, $Nu_w = 5.6$; $L = 2.5$ см. Результати розрахунків критичної температури займання газозавису частинок аморфного бору з початковим діаметром $d_0 = 2$ мкм представлені на рис.1 (крива 3).

Для порівняння, на цьому ж рисунку, наведені результати розрахунків аналогічної залежності для випадку, коли на поверхні реагуючих частинок бору утворюється захисний шар рідкого триокси-

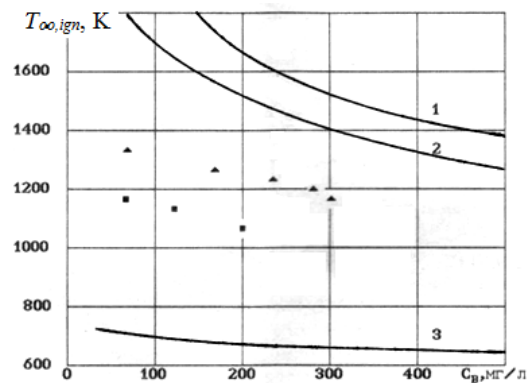


Рис.1 Залежність критичної температури займання газозавису частинок бору $T_{\infty,ign}$ ($d_0 = 2$ мкм, $p = 1$ атм) від їх масової концентрації: 1 – розрахунок $T_{\infty,ign}$ для ($h_0 \neq 0$) закон окислення [11]; 2 – розрахунок $T_{ign,cr}$ для ($h_0 \neq 0$) закон окислення [12]; 3 – розрахунок по (1) $T_{\infty,ign}$ ($h_0 = 0$); ▲ – результати експерименту ($h_0 \neq 0$); ■ – результати експерименту ($h_0 = 0$).

ду B_2O_3 (крива 2). При цьому припускалося, що займання частинок бору здійснюється за механізмом теплокінетичного вибуху (швидкість випаровування рідкої плівки B_2O_3 дорівнює нулю), а утворення триоксиду відбувається на поверхні частинки бору, як результат його реакції з киснем, що дифундує через плівку, швидкість зростання товщини якої описується параболічним законом [12].

Співставлення наведених на рис.1 результатів розрахунків залежності $T_{ign.cr}(C_b)$ підтверджує справедливості запропонованої гіпотези щодо можливості інтенсифікації процесу займання бору за відсутності у початковий момент окисної плівки на поверхні частинок. Дійсно, в цьому випадку ($h_0 = 0$, крива 3) в діапазоні масової концентрації частинок бору $C_b = 200-500$ мг/л рівень необхідних для займання температур газозавису температур знижується на 1000-770К (закон окислення для «товстих» плівок оксиду, крива - 1) та на 940-670К (закон окислення для «тонких» плівок оксиду, крива - 2).

Таким чином, результати теоретичних розрахунків дозволяють передбачити ефект суттєвого зниження температури займання газозавису частинок бору, у випадку, якщо організувати процес так, щоб під час реагування на поверхні частинок утворювався не рідкий триоксид бору B_2O_3 , а газофазний недооксид B_2O_2 .

Експериментальне визначення температури займання газозавису частинок бору із вільною від оксиду поверхнею здійснювалося за допомогою установки, схема якої приведена на рис.2. Основними елементами установки були горизонтально розташована піч (1), з можливістю отримання максимальних температур навколишнього середовища до 1300К, та герметично ізольований бокс (2), що попередньо заповнювався інертним газом разом з системою приготування порошку для утворенняаерозавису частинок бору. Попередня обробка порошку бору передбачала видалення окисної плівки B_2O_3 з поверхні частинок шляхом їх тривалого кип'ятіння у воді з подальшою сушкою та деагрегацією в системі (6). Підготовлений у такий спосіб порошок бору поміщався в датчик (3). Імпульсна подача частинок до рівномірно прогрітої зони здійснювалася потоком стиснутого повітрям від компресора (5) через електромагнітний клапан (4) та розривну мембрану (7). Масова концентрація частинок бору в реакційному об'ємі визначалася ваговим методом. Займання фіксувалося візуально за допомогою дзеркала розташованого з торця пічки як спалах з яскраво-зеленим забарвленням, що є характерним для активного реагування бору з киснем та утворенням газофазних ок-

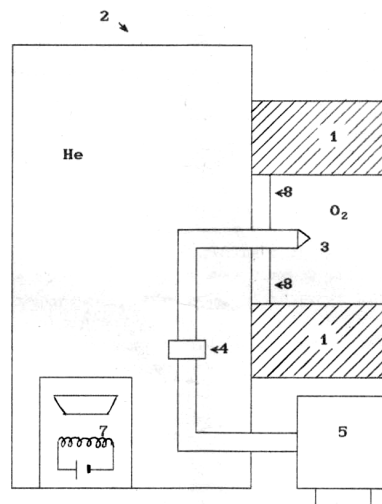


Рис.2 Схема експериментальної установки: 1- Піч з електричним нагрівальним елементом; 2- бокс з системою приготування порошку для утворення газозавису частинок бору; 3- датчик для вприскування частинок бору; 4- електромагнітний клапан; 5- компресор; 6- система для попередньої обробки порошку бору; 7- мембрана.

сидів. Критична температура спалахування визначалася як найменша температура середовища за якої ще спостерігалось спалахування газозавису частинок бору.

Результати експериментального визначення критичної температури займання газозавису частинок бору $T_{ign.cr}$, як функції від їх масової концентрації C_b представлені на рис.1 для порошку бору з попередньою обробкою (дані 1) та бору, що не пройшов етап видалення плівки оксиду B_2O_3 з поверхні частинок (дані 2). Порівняльний аналіз даних цих експериментів підтверджує факт зниження критичної температури займання газозавису частинок бору у випадку з попередньо обробленою поверхнею частинок, в цілому приблизно на 200 К, відносно такої для газозавису частинок вкритих початковою оксидною плівкою, у всьому дослідженому діапазоні масових концентрацій газозавису частинок бору. Зменшення величини $T_{ign.cr}$, що спостерігалось в експерименті при зростанні C_b відповідає загальним уявленням щодо механізму займання газозавису частинок бору. В той же час має місце суттєва кількісна відмінність даних експерименту і розрахунків для обох випадків ($h_0 = 0$ і $h_0 \neq 0$).

Відхилення результатів розрахунку залежності $T_{ign.cr}(C_b)$ від експериментальних даних ймовірно має методичний характер і пов'язано з неможливістю точно визначити сумарну масову концентрацію частинок бору та наявність її неоднорідності в об'ємі газозавису. Основна причина розбіжності даних полягає, поперше, у неможливості проконтролювати і точно визначити ступінь звільнення поверхні частинок від плівки оксиду, тобто її товщину h_0 , по-друге, у складності забезпечити абсолютну дезагрегацію порошку частинок бору в реакційному об'ємі, а саме, неконтрольоване утворення значної кількості конгломератів частинок, безумовно змінює картину займання газозавису частинок бору.

Висновки. Отримані в даній роботі результати доводять перспективність запропонованого методу інтенсифікації процесу займання бору. Для його вдосконалення і розробки у подальшому практичних рекомендацій щодо оптимальних умов організації процесу попередньої обробки поверхні частинок бору і проведення експерименту слід, наприклад, застосувати плазменний спосіб отримання частинок бору і забезпечити довготривале та безпечно збереження активного (можливо пірофорного) порошку шляхом капсулювання частинок на початковій стадії його отримання.

Список літератури:

1. *Hu Xu, Xu Yihua, Ao Wen, Zeng Zhuoxiong, Hu Chunbo, Zhu Xiaofei* Ignition model of boron particle based on the change of oxide layer structure // Proceedings of the Combustion Institute. – 2019. – Vol. 37, Issue 3. – P. 3033-3044.
2. *Буланин Ф.К., Німіч А.В., Опарін А.С., Сидоров О.Е., Шевчук В.Г.* Фізичні аспекти пожежо-вибухонебезпечності горючого пилу. Частина 1.Займання // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – № 60. – С.93-104.
3. *Wen Ao, Weijuan Yang, Yang Wang, Junhu Zhou, Jianzhong Liu and Kefa Cen* Ignition and Combustion of Boron Particles at One to Ten Standard Atmosphere // Journal of Propulsion and Power. – 2014. – Vol. 30(3). – P. 760-764 DOI: 10.2514/1.B35054

4. Yu, D., Kong, C., Zhuo, J., Li, S., & Yao, Q. Oxidation characteristics of boron particles // Science China Technological Sciences. – 2015. – Т.58, No12. – P. 2016–2024. doi:10.1007/s11431-015-5841-0.
5. King M.K. Boron Ignition and Combustion in Air-Augmented Rocket Afterburners // CPJA Publication. – 1971. – № 204 (1). – P.243-259
6. Буланін Ф. К., Сидоров О. Е., Кіро С. А., Полетаєв М. І., Шевчук В. Г. Критичні умови спалахування газозависів енергоємних сполук // Фізика аеродисперсних систем. – 2018. – № 55. – С. 80-94.
7. Sönten R., Friedrich A. A Simple Model of the Oxidation Kinetics of Boron in a Medium Containing Water Vapor. 2nd International Symposium of Special Topics in Chemical Propulsion: Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels. March 4-6, 1991, Germany.
8. Matsko A.M., Zolotko A.N. The Ignition of Boron-Magnesium Dust Clouds. 2nd International Symposium of Special Topics in Chemical Propulsion: Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels. March 4-6, 1991, Germany.
9. Золотко А.Н., Яковлева Т.А. Потухание дисперсных гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т.32, № 6. – С.12-19.
10. Калинчак В.В., Черненко А.С. Теплофизика горения пылеугольного топлива. – ОНУ, Одесса. – 2017. – 236 с.
11. King M.K. Boron Particle Ignition in Hot Gas Streams // Combustion Science and Technology. – 1974. – Vol. 8. – pp. 255-273. DOI: 10.1080/00102207308946648.
12. Kostuchenko N.D., Vovchuk J.I., Kiro S.A. Oxidation of Boron in Air. 2nd International Symposium of Special Topics in Chemical Propulsion: Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels. March 4-6, 1991, Germany. – P. 205-210.

Kopyka O.K., Gorlichenko A.N., Nimich A.V.

The self-ignition of the boron particles gas suspension with an oxide-free surface

Summary

The paper presents an analysis of the current state of the issue of ignition of dispersed boron systems, as one of the promising components of solid rocket fuels. It was found that the main, limiting role in slowing down the ignition of a gas suspension of boron particles is played by the stage of oxygen diffusion through the film of boron trioxide B_2O_3 on the surface of boron particles. Various known methods (thermal, chemical) of intensification of the ignition process are considered in detail and a new method is proposed, which involves organizing the process directly on the surface of the particles free from B_2O_3 . The results of calculations of the critical ignition temperature of a monodisperse gas suspension of boron particles with $d_0=0.2 \mu m$ without an initial oxide coating in heated air at normal atmospheric pressure are presented. A scheme for implementing an experimental method for determining the ignition temperature of a gas suspension of solid fuel particles with the possibility of varying the volumetric concentration of the latter is proposed. The obtained experimental data confirm the effect of a significant decrease in the critical ignition temperature of a gas suspension of boron particles, if the process is organized so that during the reaction on the surface of the particles, instead of liquid boron trioxide B_2O_3 , gas-phase dioxide B_2O_2 is formed, and are satisfactorily consistent with the results of calculations based on the ignition model of boron particles without an initial oxide film.

Key words: boron, ignition, critical ignition temperature, gas suspension of boron particles, oxide film, boron oxide, solid rocket propellants components