

УДК 536.46

Буланин Ф. К., Сидоров А. Е., Киро С. А., Полетаев Н. И., Шевчук В. Г.

ОНУ ім. І.І. Мечникова, Інститут горення і нетрадиційних технологій

Критические условия воспламенения газозвеси энергоемких соединений

Бор является перспективным веществом в качестве энергоемкой добавки к ракетным топливам, однако имея высокую температуру воспламенения, может быть использован в составе соединений с металлами – боридов. Реализация потенциальных возможностей боридов металлов, возможна в условиях, обеспечивающих их воспламенение. В данной работе были проведены теоретические исследования процесса воспламенения боридов MgB_2 , TiB_2 и ZrB_2 на основании модели для гетерогенных систем с параллельными реакциями. Анализ показал, что воспламенение может происходить в теплокинетическом, либо в термокинетическом режиме. Получены соотношения для расчета пределов воспламенения и введена условная граница смены преобладающих механизмов воспламенения.

Введение. Одним из путей совершенствования пиротехнических систем различного назначения является увеличение энергоемкости топливных композиций. Перспективным горючим с этой точки зрения является порошкообразный бор, уступающий по объемной калорийности только бериллию. В отличие от нашедших широкое применение в ракетных топливах алюминия и магния, бор является трудновоспламеняемым и относительно медленно горящим элементом [1 – 4], что влечет за собой необходимость введения в топливную композицию инициаторов его воспламенения (прежде всего алюминия и магния [5]). Это обстоятельство, понятно, снижает как массовую, так и объемную калорийность такого гибридного горючего в сравнении с элементарным бором.

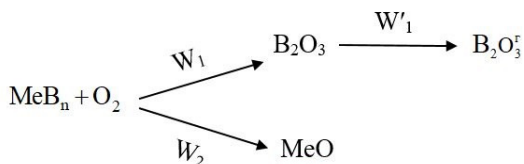
Перспективным в этом плане может оказаться использование боридов металлов, получаемых, в частности, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Естественно, что и в этом случае объемная калорийность горючей композиции будет ниже объемной калорийности бора, поскольку часть тепла будет потеряна еще в процессе синтеза. Вместе с тем, увеличится (в сравнении с менее плотным образованием из механической смеси порошков боридов и активатора) плотность получаемого методом СВС соединения, что может дать эффект увеличения энергоемкости горючего. Имеются свидетельства, что бориды металлов перспективны в качестве добавок к твердым ракетным топливам [6, 7, 8].

Реализация этих потенциальных способностей возможна только в условиях, обеспечивающих их воспламенение. Поэтому первоочередной задачей является теоретическое и экспериментальное исследование критических условий воспламенения боридов в сравнении с таковыми для исходных компонентов соединения. В данной работе при теоретическом исследовании в качестве базовой модели использован подход [9], разработанный для гетерогенных систем с па-

раллельными реакциями, хорошо зарекомендовавший себя при расчете процессов воспламенения частиц карбида бора [10]. Экспериментальные исследования проводились по методике, предложенной в [11].

Материалы и методики исследования. При построении теоретической модели, описывающей процесс воспламенения аэрозвеси частиц бинарного соединения MeB_n (металл Me в чистом виде окисляется по линейному закону) будем полагать:

1. Окисел MeO окалины не обладает защитными свойствами, т.е. диффузионное сопротивление окалины сплава создается слоем борного ангидрида (критерий Пиллинга-Бедворса $\beta = 2,46$). Окислы MeO и B_2O_3 не взаимодействуют друг с другом.
2. Доля поверхности частицы, занимаемая каждым из компонентов, пропорциональна их мольной доле в сплаве. Содержание бора в сплаве достаточное, чтобы обеспечить образование сплошного защитного слоя B_2O_3 .
 $B + O_2 \rightarrow B_2O_3 \rightarrow B_2O_3^g$
3. Образование конечных продуктов реагирования MeB_n описывается следующей схемой:



где W'_1 – скорость испарения B_2O_3 .

Скорости образования B_2O_3 (W_1) и MeO (W_2) могут быть представлены в виде [11] (пренебрегается выгоранием горючего и окислителя за предвоспламенительный период):

$$W_1 = \frac{v_1 C_{O_2}^\infty}{\xi \sigma_1 \kappa_1 + \frac{1}{\xi \chi \left(1 + \frac{\sigma_2 \kappa_2}{\sigma_1 \kappa_1} \right)}}, \quad W_2 = \frac{v_2 C_{O_2}^\infty}{\frac{1}{\xi \sigma_2 \kappa_2} + \frac{1}{\xi \chi \left(1 + \frac{\sigma_1 \kappa_1}{\sigma_2 \kappa_2} \right)}}, \quad \chi = \frac{\chi_0}{h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где σ_i – доля поверхности сплава, занимаемая i -м элементом; χ – константа скорости диффузии через слой окиси B_2O_3 ; ξ – постоянная Генри; $C_{O_2}^\infty$ – массовая концентрация окислителя в объеме аэрозвеси; κ_i – константы скорости химических реакций образования окислов; v_i – массовые стехиометрические коэффициенты по окислителю; индексы: 1 – реакция окисления B, 2 – вещества Me.

Испарение жидкой окиси B_2O_3 можно формально представить в виде реакции с тепловым эффектом L ($L < 0$) и скоростью $W'_1 \approx A \exp\left(-\frac{\Phi}{RT}\right)$, протекаю-

щей последовательно с реакцией окисления В и приводящей к удалению окиси В₂О₃.

4. Тепловым влиянием реакции разложения бинарного сплава на элементы, градиентом температуры по радиусу частицы и стефановским потоком будем пренебрегать [13].
5. Температура газа одинакова по всему объему облака, частицы сплава имеют одинаковую температуру, размер и равномерно распределены по объему сосуда, температура стенок которого постоянна. С учетом этих упрощений, безразмерная система уравнений, описывающая тепловой режим реагирования аэрозвеси частиц сплава будет иметь следующий вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\theta}{d\tau} &= \frac{1}{\frac{z}{e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}}} \left[1 + f_1 e^{\frac{\theta(a_2-a_1)}{1+\beta\theta}} \right] + f_2 e^{\frac{-a_1\theta}{1+\beta\theta}} + \frac{L\omega}{q_1} e^{\frac{a\theta}{1+\beta\theta}} +} \\ &+ \frac{q_2 v_2}{q_1 v_1} \cdot \frac{1}{\frac{z}{e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}}} \left[1 + \frac{1}{f_1} e^{\frac{\theta(a_1-a_2)}{1+\beta\theta}} \right] + \frac{f_2}{f_1} e^{\frac{-a_2\theta}{1+\beta\theta}} - \frac{\theta - \theta_c}{\Omega}} - \frac{\theta - \theta_c}{\Omega} \\ \frac{d\theta_c}{d\tau} &= \frac{B}{1-B} \frac{\theta - \theta_c}{\Omega} - \frac{B}{1-B} \frac{\theta_c - \theta_0}{A\Omega} \\ \frac{dz}{d\tau} &= -\omega e^{\frac{a\theta}{1+\beta\theta}} + \frac{1}{\frac{z}{e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}}} \left[1 + f_1 e^{\frac{\theta(a_2-a_1)}{1+\beta\theta}} \right] + f_2 e^{\frac{-a_1\theta}{1+\beta\theta}}} \end{aligned} \right. \quad (1)$$

с начальными условиями $\theta = \theta_n$, $z_n = 1/\gamma$, $\theta_c = \theta_{c,n}$

где

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{E}{RT_*^2} (T - T_*); \quad z = \frac{h}{h_n} \gamma; \quad a_i = \frac{E_i}{E}; \quad a = \frac{\Phi}{E}; \quad \beta = \frac{RT_*}{E} \\ \tau &= \frac{t}{\gamma} \cdot \frac{3E_1 v_1 q_1 \xi C_{O_2}^\infty \chi(T_*, h_n)}{c_s^* RT_*^2 h_0^2}; \quad \Omega = \frac{q_1 E \xi C_{O_2}^\infty \chi(T_*, h_n)}{(\alpha + 4\varepsilon \sigma T_0^{*3}) RT_*^2 \gamma}; \\ f_1 &= \frac{\sigma_2 k_2(T_*)}{\sigma_1 k_1(T_*)}; \quad f_2 = \frac{\chi(T_*, h_n)}{\gamma \sigma_1 k_1(T_*)}; \quad \gamma = \frac{r_0}{3h_n} \cdot \frac{c_s^* RT_*^2}{q_1 E} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_{ок}}; \\ \omega &= \frac{\gamma W_1'(T_*)}{v_1 \xi C_{O_2}^\infty \chi(T_*, h_n)}; \quad A = \frac{\rho_g}{\rho_s} \cdot \frac{B}{1-B} \cdot \frac{Nu}{Nu_{cm}} \left(\frac{R_0}{r_0} \right)^2; \quad B = \frac{C_s}{C_s + \rho_g}; \end{aligned} \quad (2)$$

T_* - искомая температура; T_0 - начальная температура стенок; $\rho_{s,g}$ - плотность твердой фазы и газа соответственно; L - удельная теплота испарения; q_i - удельная теплота химической реакции; σ^* - постоянная Стефана-Больцмана;

C_s – концентрация твердой фазы; h_n – начальная толщина оксидной пленки; c_s^* – теплоемкость частиц бора; Nu – число Нуссельта для сферических частиц; Nu_{cm} – число Нуссельта на стенках сосуда, равное 4 [11]; R_0 – радиус реакционной трубы; r_0 – радиус частицы.

Здесь первое уравнение описывает температурную динамику частицы, второе – газа, третье – толщины окиси B_2O_3 на частице. $\theta, \theta_s, z, \tau$ – безразмерные температура, толщина слоя окиси B_2O_3 и время соответственно. Безразмерные параметры $\Omega, \omega, \beta, \gamma, a, A, B$ – известны из теории воспламенения металлов [10,14,15]. Остальные безразмерные параметры обуславливаются данной постановкой задачи и характеризуют отношение скоростей химических реакций окисления компонент при масштабной температуре – f_1 , отношение скоростей диффузии через слой B_2O_3 к скорости его образования – f_2 и различие в температурных зависимостях коэффициента диффузии через слой B_2O_3 и скорости его образования (a_1) и скорости образования MeO (a_2).

Сравнивая систему уравнений (1, 2) с системой, описывающей воспламенение металлов с летучими пленками продуктов [10,14], отметим ряд отличий. Во-первых, протекания параллельной реакции окисления элемента Me сплава приводит к появлению слагаемого в (1), описывающего скорость тепловыделения этой реакции. Во-вторых, скорости процессов окисления обоих компонент сплава записаны с учетом как кинетического, так и диффузионного по пленке окиси B_2O_3 сопротивлений окислению. И, наконец, при протекании параллельных реакций, вследствие взаимного влияния реакций друг на друга, возможно замедление одной из них, вызванное протеканием другой. Такие эффекты характеризуются слагаемыми $ze \frac{0}{1+\beta^0} f_1 e^{\frac{0(a_2-a_1)}{1+\beta^0}}$ – при окислении B и $ze \frac{0}{1+\beta^0} \frac{1}{f_1} e^{\frac{0(a_1-a_2)}{1+\beta^0}}$ –

при окислении элемента Me .

Характерной особенностью реагирования такой системы является наличие сложной обратной связи. На параллельные реакции окисления компонентов B и Me накладывается последовательный процесс испарения B_2O_3 , оказывающий как тепловое, так и кинетическое (через толщину слоя B_2O_3) влияние на суммарную скорость процесса.

Решение (1), удовлетворяющее начальным условиям, должно иметь вид:

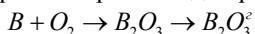
$$\theta = \theta(\tau, \Omega, \omega, f_1, f_2, a_2, a_1, a, \theta_n, \theta_0, A, B, z_n, \beta)$$

$$z = z(\tau, \Omega, \omega, f_1, f_2, a_2, a_1, a, \theta_n, \theta_0, A, B, z_n, \beta)$$

$$\theta_s = \theta_s(\tau, \Omega, \omega, f_1, f_2, a_2, a_1, a, \theta_n, \theta_0, A, B, z_n, \beta)$$

дающее безразмерные температуры частицы, газа и толщину слоя B_2O_3 как функции от безразмерного времени с тринадцатью параметрами. Как и в [10, 14, 15], влияние параметров β, θ_n, z_n на критические условия воспламенения незначительно, что подтверждается численным интегрированием (1) в широком диапазоне изменения θ_n (от -10 до 0), z_n ($\gamma \sim$ от 20 до 200) и β ($\beta < 0,1$) и в дальнейшем рассматриваться не будет. Роль параметров ω и a при протекании последовательных реакций уже рассматривалась [10, 12]. Авторы отмечают воз-

возможность существования двух механизмов воспламенения в зависимости от соотношения скоростей последовательных стадий (ω). Если скорость испарения B_2O_3 в ходе разогрева частиц становится больше скорости ее образования, возникает дополнительное ускорение первой стадии реакции



– кинетический механизм самоускорения. Поэтому, воспламенение может происходить либо вследствие срыва теплового равновесия при накоплении на поверхности частиц защитной окиси B_2O_3 ($\omega \ll 1$), либо в результате взаимодействия обоих факторов – теплового и кинетического самоускорения, когда резкое увеличение температуры системы, неразрывно связанное с нарушением теплового равновесия, совпадает с удалением защитной окиси B_2O_3 ($\omega \gg 1$). Первый из указанных механизмов воспламенения называют теплокинетическим, второй – термокинетическим.

Для теплокинетического механизма воспламенения ($\omega \ll 1$) имеет место существенно нестационарный режим реагирования, для которого при описании закономерностей воспламенения роль производной $\frac{dz}{d\tau}$ велика, а стационарные подходы для нахождения критических условий оказываются неприемлемыми [10]. Для термокинетического ($\omega \gg 1$) возможно уже существование квазистационарного режима, что позволяет применить методы стационарной теории для отыскания критических условий воспламенения.

Поскольку безразмерные параметры ω и a для сплава MeB по постановке задачи совпадают с введенными в [10,14], то будем считать, что и для последовательно-параллельных реакций (1) роль параметра ω в определении механизма воспламенения сохраняется.

Исходя из качественных особенностей окисления и воспламенения исследуемых сплавов, нас будет интересовать влияние режимов реакций окисления компонентов (параллельных стадий) на термокинетический механизм воспламенения, и поэтому будем полагать: $\omega \gg 1$, $a > 1$.

При анализе (1, 2) будем считать равными температуру частиц, газа в начальный момент времени и стенок реакционного сосуда – $\theta_n = \theta_{e,n} = \theta_0$. В качестве масштабной температуры в этом случае естественно выбрать температуру стенок реакционного сосуда $T_* = T_0$. Такое упрощение будем использовать только при нахождении критических температур воспламенения.

Пусть режим реагирования бинарного сплава MeB в начальный момент будет диффузионным по слою защитной окиси B_2O_3 , т.е.

$$\chi(T_0, h_n) \ll \{\sigma_1 k_1(T_0), \sigma_2 k_2(T_0)\} \text{ или в безразмерном виде } f_2 \ll 1, \quad \frac{f_2}{f_1} \ll 1.$$

Тогда, полагая, что диффузионный по слою B_2O_3 режим реагирования сплава не нарушается в процессе воспламенения, систему уравнений (1) можно упростить:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\theta}{d\tau} &= \frac{e^0}{z \left[1 + f_1 e^{\theta(a_2 - a_1)} \right]} + \frac{q_2 v_2}{q_1 v_1} \cdot \frac{1}{z \left[1 + \frac{1}{f_1} e^{\theta(a_1 - a_2)} \right]} - \frac{L}{q_1} e^{a\theta} - \frac{\theta - \theta_c}{\Omega} \\ \frac{d\theta_c}{d\tau} &= \frac{B}{1-B} \cdot \frac{\theta - \theta_c}{\Omega} - \frac{B}{1-B} \frac{\theta_c - \theta_0}{A\Omega} \\ \frac{dz}{d\tau} &= \frac{e^0}{z \left[1 + f_1 e^{\theta(a_2 - a_1)} \right]} - \omega e^{a\theta} \end{aligned} \right. \quad (3)$$

Сопоставление интегральных кривых $\theta(\tau)$, $z(\tau)$ и $\theta_c(\tau)$, полученных численным интегрированием упрощенной (3) и исходной систем уравнений при $f_2 \ll 1$ в широком диапазоне изменений f_1 , a_1 , a_2 показало, что количественный и качественный ход кривых $\theta(\tau)$, $z(\tau)$ и $\theta_c(\tau)$ совпадает лишь до значений параметра f_1 меньше некоторого f_1^0 . Характерные зависимости $\theta(\tau)$, $z(\tau)$ и $\theta_c(\tau)$, полученные численным интегрированием (1) при $f_2 \ll 1$ вблизи предела воспламенения, приведены на рис. 1. ($\omega=1$, $f_2=10^{-2}$, $\frac{q_2 v_2}{q_1 v_1}=0,5$; $\frac{q_1}{L}=-0,3$; $a_1=1$, $a=2$;

$f_1^0=10$, $B=0,2$; $A=180$). При $f_1 < f_1^0$ (кривые 1,2) резкое увеличение температуры частицы по времени совпадает с удалением защитного слоя V_2O_3 , что характерно для термокинетического воспламенения. При $f_1 > f_1^0$ (кривые 3), в предвоспламенительный период слой окиси V_2O_3 полностью удаляется с поверхности индивидуальных частиц (скорость испарения V_2O_3 превосходит скорость его образования в течение всего предвоспламенительного периода) и, в дальнейшем, скорость процесса окисления регулируется исключительно кинетикой гетерогенных реакций окисления компонентов сплава (в основном Me , т.к. $f_1 \gg 1$). Следовательно, при $f_1 > f_1^0$ диффузионный режим окисления в процессе воспламенения не может быть реализован. Это можно объяснить селективным окислением элемента Me сплава ($f_1 \gg 1$), вызванным протеканием доминирующей реакции.

Оценим граничное значение f_1^0 . Достаточным условием смены режимов реагирования в процессе воспламенения является условие $\frac{dz}{d\tau} < 0$, выполняющееся в течение всего предвоспламенительного периода. Для этого необходимо, чтобы в начальный момент времени величина параметра f_1 , превышала величину $f_1^0 = \frac{1}{z_n \omega} = \frac{\gamma}{\omega}$, найденную из условия $\left. \frac{dz}{d\tau} \right|_{\tau=0} = 0$. При $a < 1 + a_1 - a_2$ значение f_1^0 необходимо увеличить в $e^{\theta_{кр}(1+a_1-a_2-a)}$ раз, где $\theta_{кр}$ – максимальный критический разогрев.

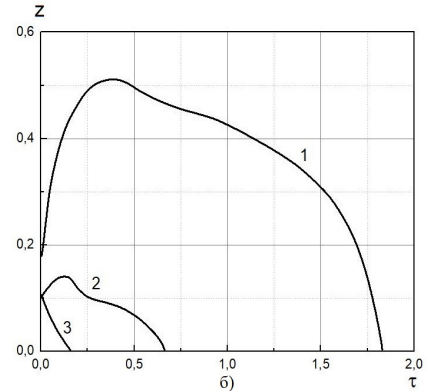
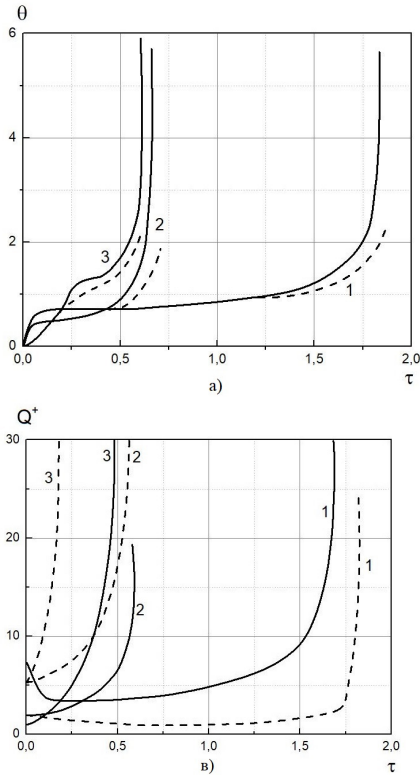


Рис. 1 Зависимость безразмерных температур частицы θ и газа (а), толщины окиси пленки z окиси B_2O_3 (б) и скорости тепловыделений Q_g^+ реакций $B+O_2$ и $Me+O_2$ (в) от времени, сплошные кривые $\theta(\tau)$, $z(\tau)$ и Q_g^+ ; пунктирные кривые – $\theta_g(\tau)$, θ_{Me}^+ ; кривые: 1) $\Omega = 1.3 \cdot 10^{-3}$, $f_1 = 0.2$; 2) $\Omega = 3.1 \cdot 10^{-4}$, $f_1 = 5$; 3) $\Omega = 3.8 \cdot 10^{-5}$, $f_1 = 50$

Таким образом, при $f_1 > f_1^0 \sim \gamma/\omega$ в процессе предпламенного разогрева частицы сплава происходит смена режимов реагирования от диффузионного, по слою окиси B_2O_3 , к кинетическому. С учетом вышеизложенного систему уравнений (1, 2) можно переписать (пренебрегая уравнением для изменения толщины слоя B_2O_3) в виде:

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{d\tau} = \left(1 + \frac{L}{q_1}\right) \frac{e^{a_1\theta}}{f_2} + \frac{q_2 v_2}{q_1 v_1} \cdot \frac{f_1}{f_2} e^{a_2\theta} - \frac{\theta - \theta_g}{\Omega} \\ \frac{d\theta_g}{d\tau} = \frac{B}{1-B} \cdot \frac{\theta - \theta_g}{\Omega} - \frac{B}{1-B} \frac{\theta_g - \theta_0}{A\Omega} \end{cases} \quad (4)$$

При записи (4) учтено, что суммарная скорость последовательной реакции $B + O_2 \rightarrow B_2O_3 \rightarrow B_2O_3^g$ определяется скоростью наиболее медленной стадии $e^{a_1\theta}/f_1$, а тепловой эффект образования B_2O_3 , согласно закону Гесса, равен $1 + q_1$.

Критические условия воспламенения в этом случае могут быть получены как условия потери устойчивости стационарных режимов (4). Выполняя несложные преобразования на пределе воспламенения можно получить в виде:

$$\left\{ \begin{aligned} a_1 \left(1 + \frac{L}{q_1} \right) \frac{\Omega_{kp}}{f_2(1+A)} &= \left[e^{a_1 \theta_{kp}} \left(\frac{a_2}{a_1} \cdot \frac{q_2 v_2}{(L+q_1) v_1} f_1 - e^{-(a_1-a_2) \theta_{kp}} \right) \right]^{-1} \\ a_1 \theta_{kp} &= 1 - \frac{1 - a_1/a_2}{1 + \frac{a_2}{a_1} \cdot \frac{q_2 v_2}{(L+q_1) v_1} f_1 e^{(a_1-a_2) \theta}} \end{aligned} \right. \quad (5)$$

В связи с тем, что величины параметров f_1 и f_2 зависят от мольных долей компонентов сплава, то можно легко показать, что температура воспламенения аэрозвеси сплава MeB_n при $f_1 > f_1^0$ будет иметь минимум при

$$e^{(a_1-a_2) \theta} = \frac{q_2 v_2}{(L+q_1) v_1} f_1 \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad (6)$$

где θ определяется из (5).

Условие (6) определяет некоторое критическое содержание элемента Me (σ_2^{kp}) в сплаве, начиная с которого увеличение содержания элемента Me ухудшает условия воспламенения. Таким образом, применение элемента – добавки Me с целью облегчения воспламенения основного компонента – B , целесообразно только при $\sigma_2 \leq \sigma_2^{kp}$, если компоненты сплава реагируют с окислителем в кинетическом режиме.

Как видно из (5) при тепловом механизме воспламенения связь между температурой воспламенения и основным параметром B, ρ_{O_2}, d_0 определяется из соотношения

$$e^{-\frac{E_i}{RT_e}} \sim \frac{1-B}{B} d_0 \frac{1}{\rho_{O_2}}$$

При $f_2 \ll 1, f_2/f_1 \ll 1$ и $f_1 < f_1^0$, когда диффузионный режим реагирования сохраняется в течении всего процесса, критические условия воспламенения могут быть получены путем анализа на устойчивость стационарных решений упрощенной системы (3). Значения безразмерных параметров на пределе воспламенения определяется из совместного решения системы трансцендентных уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\Omega_{kp}}{1+A} &= \left\{ a \left(1 + \frac{L}{q_1} \right) \omega e^{a \theta_{kp}} \left[1 + f_1 \frac{q_2 v_2}{(L+q_1) v_1} \left(1 + \frac{a_2 - a_1}{a} \right) e^{(a_2 - a_1) \theta_{kp}} \right] \right\}^{-1} \\ \theta_{kp} &= \frac{1}{a} \left[1 + \frac{a_1 - a_2}{a} \left[1 - \frac{a_1 - a_2}{a} + \frac{(L+q_1) v_1}{q_2 v_2} \cdot \frac{1}{f_1} e^{(a_1 - a_2) \theta_{kp}} \right]^{-1} \right] \end{aligned} \right. \quad (7)$$

Отметим, что как видно из (7), значение Ω_{kp} зависит от соотношения скоростей параллельных реакций при стационарной температуре (слагаемые типа $f_1 e^{(a_2 - a_1) \theta_{kp}}$), а не от их абсолютных значений в противоположность тому, что

имело место при тепловом воспламенении (слагаемые типа $f_1 f_2$ (5)). Это связано с тем, что при тепловом воспламенении в условиях избытка окислителя параллельные реакции протекают независимо, тогда как для термокинетического воспламенения при диффузионном контроле процесса, тепловыделение от каждой реакции зависит от перераспределения окислителя между реакциями, определенного отношением скоростей параллельных стадий.

При малых значениях f_1 ($f_1 < 0,1 \div 0,2$) значения $\Omega_{кр}$ слабо зависят от f_1 и разности $(a_1 - a_2)$, что легко объясняется преимущественным окислением В сплава. Тогда критерий (7) можно упростить:

$$\frac{\Omega_{кр}}{1 + A} = \frac{1}{e\omega a \left(1 + \frac{L}{q_1}\right)}; \quad \theta_{кр} = \frac{1}{a} \quad (7a)$$

Отметим идентичность критерия (7a) с критерием, описывающим воспламенение металлов при протекании последовательных реакций II.

При больших значениях f_1 ($f_1 > 5 \div 10$), когда преимущественно реагирует элемент Ме сплава, критерий (7) можно упростить, пренебрегая тепловыделением от реакции образования B_2O_3 :

$$\frac{\Omega_{кр}}{1 + A} = \frac{1}{e(a - a_1 + a_2)\omega f_1 \frac{q_2 v_2}{q_1 v_1}}; \quad \theta_{кр} = \frac{1}{a - a_1 + a_2} \quad (7б)$$

Для иллюстрации характера влияния параметра f_1 на процесс воспламенения обратимся к Рис. 1. Из сопоставления кривых 1 и 2 видно, что с ростом f_1 , уменьшается квазистационарная толщина слоя защитной окиси B_2O_3 (интенсификация реакции $Me + O_2$ приводит к снижению скорости образования B_2O_3). Поэтому, резкое увеличение скорости диффузии окислителя через слой B_2O_3 , вследствие протекания последовательной реакции, начинается при более низких температурах.

Таким образом, при $f_1 < f_1^0$, параллельная реакция $Me + O_2$ оказывает сильное кинетическое влияние на протекание процесса воспламенения сплава, которое заключается в изменении скорости образования защитного слоя B_2O_3 . Характер теплового влияния этой реакции зависит от соотношения величин $(v_1 q_1)$ и $(v_2 q_2)$. Так, при $v_1 q_1 < v_2 q_2$ интенсификация реакции $Me + O_2$ приводит к росту теплового вклада более экзотермической реакции – воспламенение облегчается, а при $v_1 q_1 > v_2 q_2$ – затрудняется. Численное интегрирование (3) при вариации отношения $\frac{v_1 q_1}{v_2 q_2}$ в пределах от 0,2 до 5 показало, что кинетический фактор реакции окисления элемента Ме сплава преобладает (предел воспламенения уменьшается с ростом f_1 , даже если $\frac{v_1 q_1}{v_2 q_2} < 1$). Поскольку величина зависит как от отношения $\frac{k_1}{k_2}$, так и от мольного содержания элементов в сплаве MeB_n , то для конкретного сплава, увеличение содержания Ме (рост f_1)

всегда будет способствовать снижению предела воспламенения аэровзвеси частиц сплава.

Качественное поведение зависимостей $T_g(d_0), T_g(p_{O_2})$ зависит от вида закона испарения V_2O_3 и потому связь между температурой воспламенения и параметрами системы определяется из соотношения:

$$e^{-\frac{\phi}{RT_g}} \sim \frac{1-B}{B} d_0 \frac{1}{W_1'(p_{O_2}, d_0)}$$

Поскольку $W_1' \sim \frac{1}{d_0}$, то температура воспламенения сплава MeB_n при диффузионном режиме реагирования будет зависеть от d_0 сильнее ($e^{-\frac{\phi}{RT_g}} \sim d_0^2$), чем при тепловом воспламенении ($e^{-\frac{E_i}{RT_g}} \sim d_0$). Зависимость температуры воспламенения от относительной массовой концентрации взвеси, аналогична полученной для теплового воспламенения.

Применим полученные результаты к анализу процессов воспламенения аэровзвесей частиц сплавов MgB_4 и TiB_2 . Из условия $f_1 = f_1^0$ определим, какой из двух рассмотренных механизмов воспламенения реализуется ($f_1^0 \sim \frac{\gamma}{\omega}$).

Полиборид магния. Оценки будем проводить для двух существенно различных значений констант скорости реакции $B+O_2$: $E_1=31,7$ ккал/моль [16] и $E_1=100$ ккал/моль [17], а при реагировании Mg , следуя [18], использовано значение $E_2=38,5$ ккал/моль. Как показывает расчет, при заданной энергии активации реагирования магния условие $f_1 > f_1^0$ реализуется при $T \geq 1500$ К для $E_1=31,7$ ккал/моль, а при $T \leq 2000$ К – для $E_1=100$ ккал/моль. Следовательно, если стационарные разогревы таковы, что температура частиц сплава лежит внутри этого диапазона (уровень температур воспламенения MgB_n $T_g \sim 1200 \div 1300$ К), то можно считать, что в процессе предпламенного разогрева происходит смена режима реагирования от диффузионного по пленке V_2O_3 к кинетическому.

Поэтому для расчет критических условий воспламенения аэровзвеси частиц MgB_4 и MgB_{12} можно воспользоваться критерием (5). Остальные значения теплофизических и кинетических констант, использованных при расчетах по критерию теплового воспламенения, приведены ниже:

$$Nu = 2; \quad Nu_c = 5,5; \quad \lambda = 5,5 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T}{273} \right)^{0,75} \frac{\text{кал}}{\text{см К с}}; \quad q_1 v_1 = 6300 \text{ кал/г } O_2; \\ q_2 v_2 = 980 \text{ кал/г } O_2; \quad L = -1290 \text{ кал/г}; \quad D = 1,25 \text{ см};$$

$$\xi C_{O_2}^\infty \chi(T_s, h_u) = 1,2 \cdot 10^{-6} T \frac{P_{O_2}}{h_u} e^{-\frac{22600}{T_s}};$$

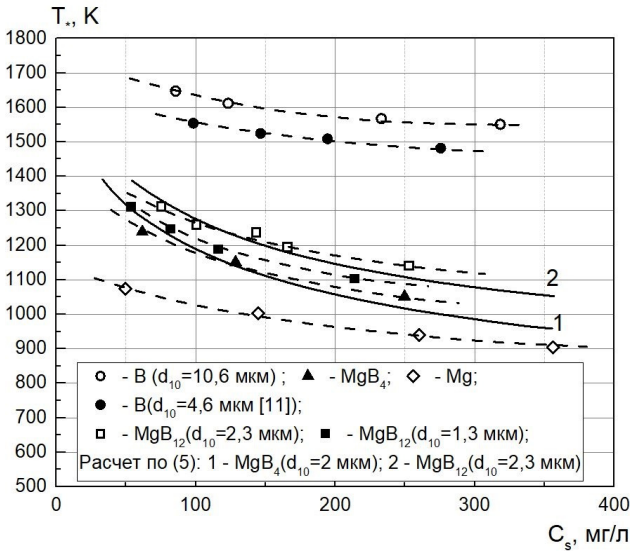


Рис. 2. Зависимость температуры воспламенения аэрозвеси частиц бора, полиборида магния и магния от массовой концентрации ($P = 1 \text{ атм}$)

$$W'_1 = \frac{1,005 \cdot 10^{10} \mu_{B_2O_3} \cdot 0,04 e^{-\frac{44000}{T_*}}}{4\pi T_*^2 \left(1 + \frac{4,5 \cdot 10^7 \cdot 0,04 p \cdot r_0}{Nu \cdot T_*} \right)}, \left[\frac{г}{см^2 \cdot с} \right]$$

На рис. 2 кривыми 1,2 показаны зависимости T_* (C_s), рассчитанные по критерию (5). Видно, что экспериментальные данные по воспламенению аэрозвеси частиц полиборида магния хорошо согласуются с расчетом как по характеру, так и по абсолютным величинам температур.

Диборид титана и циркония. Оценки, проведенные для диборида титана и циркония (по данным [21] при $T > 1000 \text{ К}$ для титана имеет место линейный закон окисления с константой $E_2 = 40000 \text{ кал/моль}$, а для циркония при $T > 1200 \text{ К}$ использованы данные работы [19]) показали, что независимо от значений энергии активации реакций $B+O_2$ в сплаве преобладает термокинетический механизм воспламенения, т.к. $f_1 < f_1^0$. Этот факт также подтверждается и результатами экспериментальных исследований.

Поэтому, для количественного сопоставления результатов наших экспериментов и расчета будем использовать критерий термокинетического воспламенения (7). Результаты расчета для TiB_2 и ZrB_2 показаны на Рис. 3 и Рис. 4 сплошными кривыми. Как видим, результаты расчета и эксперимента хорошо согласуются. На этих рисунках приведены для сравнения экспериментальные данные для исходных металлов.

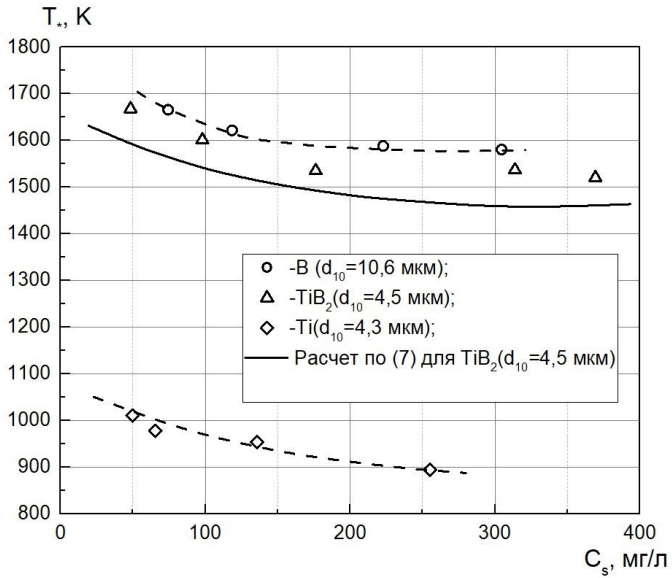


Рис. 3. Зависимость температуры воспламенения аэрозвесей частиц бора, диборида титана и титана от массовой концентрации ($P = 1$ атм)

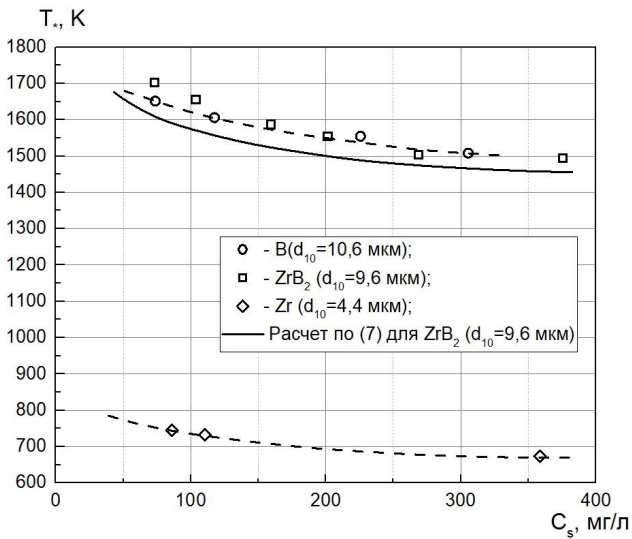


Рис. 4. Зависимость температуры воспламенения аэрозвесей частиц бора, диборида циркония и циркония от массовой концентрации ($P = 1$ атм)

Выводы. В рамках разработанной модели воспламенения проанализировано взаимное влияние параллельных реакций окисления компонентов соединения и последовательных реакций образования и удаление борного ангидрида. Показано, что в зависимости от значений, определяющих процесс параметров, воспламенение в такой системе может происходить: либо как следствие срыва теплового равновесия – теплокинетический режим, когда скорости параллельных реакций контролируются их кинетикой или в условиях преимущественного окисления компонента соединения, когда пленка защитной окиси B_2O_3 не накапливается в процессе реагирования; либо в результате взаимодействия теплового и кинетического самоускорений, когда резкое увеличение температуры системы совпадает с удалением защитной окалины B_2O_3 вследствие ее испарения – термокинетический режим.

Получены соотношения для расчета пределов воспламенения и введена условная граница смены преобладающих механизмов воспламенения.

На примере анализа экспериментальных данных по воспламенению взвесей MgB_n , TiB_2 и ZrB_2 с помощью развитого подхода последовательно-параллельных реакций показана его перспективность при описании процессов воспламенения борсодержащих соединений.

Литература:

1. *Mačević A., Semple J.M.* Combustion of boron particles at atmospheric pressure // *Combustion Science and Technology*. – 1969. – Vol. 1, №3. – P. 181-191.
2. *Mačević A., Semple J.M.* Combustion of boron particles at elevated pressures // *Symposium (International) on Combustion*. – 1971. – Vol. 13, № 1. – P. 859-868.
3. *VovchukYa. I., Zolotko A. N., Klyachko L. A., Polishchuk D. I., Shevchuk V. G.* Gasification of boron oxide // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 1974. – Vol. 10, №4. – P. 538-540.
4. *Dreizin E.L., Keil D.G., Felder W., Vicenzi E.P.* Phase changes in boron ignition and combustion // *Combustion and Flame*. – 1999. – Vol. 119, № 3. – P. 272-290.
5. *Золотко А.Н., Мацко А.М., Полищук Д.И., Буйновский С.Н., Гапоненко Л.А.* Воспламенение двухкомпонентной газовой взвеси частиц металлов // *Физика горения и взрыва*. – 1980. – Т. 1. – С. 23-26.
6. *Розенбанд В., Гани А.* Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва // *Физика горения и взрыва*. – 2014. – Т.50, №6. – С. 34-39.
7. *Ягодников Д. А., Воронецкий А. В., Девятуха Д. Ю. и др.* Исследование процессов горения и рентгенофазный анализ продуктов сгорания пиротехнических составов на основе нано- и ультрадисперсного диборида алюминия // *Материалы XIV симпозиума по горению и взрыву*. – Черноголовка, 2008. – С. 202.
8. *Ягодников Д. А.* Воспламенение и горение порошкообразных металлов. – М.: издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 432 с.

9. *Золотко А.Н., Клячко Л.А.* Критические условия в гетерогенных системах с параллельными реакциями // *Физика горения и взрыва.* – 1979. – Т.15, №3. – С. 3-10.

10. *Золотко А.Н., Киро С.А. Вовчук Я. И.* Воспламенение частиц карбида бора в сухих кислородсодержащих средах // *Физика горения и взрыва.* – 1981. – Т.17, №6. – С. 3-10.

11. *Золотко А.Н., Клячко Л.А., Копейка К.М., Шевчук В.Г.* Критические условия воспламенения газозвеси частиц бора // *Физика горения и взрыва.* – 1977. – №1. – С. 38-44.

12. *Блошенко В.Н.* Теоретические исследования воспламенения частиц и капель горючего в газообразном окислителе // Автореф. дисс. к.ф.-м.н. – Черноголовка. – 1973. – С. 19.

13. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.* Бориды. – М.: Атомиздат, 1975.

14. *Григорьев Ю. М., Сафанеев Д. З.* К теории воспламенения металлов, обладающих летучими пленками продуктов // *Физика горения и взрыва.* – 1980. – Т.16, №2. – С. 19-25.

15. *Золотко А.Н., Вовчук Я.И.* Воспламенение дисперсных гетерогенных систем с последовательными реакциями // *Физика горения и взрыва.* – 1983. – Т.19, №2. – С. 10-17.

16. *Хайкин Б.И., Блошенко В.Н., Мержанов А.Г.* О воспламенении частиц металлов // *Физика горения и взрыва.* – 1983. – Т.5, №4. – С. 474-488.

17. *Золотко А.Н., Мацко А.М., Полищук Д.И., Буйновский С.Н., Гапоненко Л.А.* Воспламенение двухкомпонентной газозвеси частиц металлов // *Физика горения и взрыва.* – 1980. – Т. 1. – С. 23-26.

18. *Золотарь Е.А., Озеров Е.С.* К расчету предела воспламенения частицы бора // *Физика горения и взрыва.* – 1973. – Т.9, №4. – С. 515-521.

19. *Иоффе В.Г.* Воспламеняемость порошков циркония и его сплавов во взвешенном состоянии // *Порошковая металлургия.* – 1968. – №3. – С. 100-104.

20. *Cassel H.M., Liebman I.* Combustion of magnesium particles II—Ignition temperatures and thermal conductivities of ambient atmospheres // *Combustion and Flame.* – 1963. – Vol. 7. – P. 79-81.

21. *Кофстад П.* Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969. – 329 с.

Буланін П.К., Сидоров О.Є., Кіро С.А., Полетаєв М.І., Шевчук В.Г.
Критичні умови спалахування газозависів енергоємних сполук

Анотація

Бор є перспективною речовиною в якості енергоємної добавки до ракетних палив, однак маючи високу температуру займання може бути використаний у складі з'єднань з металами - боридами. Реалізація потенційних можливостей боридов металів, можлива в умовах, що забезпечують їх займання. У даній роботі були проведені теоретичні дослідження процесу займання боридів $MgBn$, TiB_2 і ZrB_2 , на підставі моделі для гетерогенних систем з паралельними реакціями. Аналіз показав, що займання може відбуватися у теплокінетичному, або в термокінетичному режимах. Отримано співвідношення для розрахунку меж займання і введена умовна межа зміни переважних механізмів запалення.

Bulanin Ph., Sidorov A., Kiro S., Poletaev N., Shevchuk V.
Critical conditions of energy intense compounds aerosuspensions ignition

Summary

Boron is a promising material for the use as an energy-intensive additive to rocket fuels. However, due to the high ignition temperature, it can be used in the composition of compounds with metal - borides. The realization of the potential of borides of metals is possible under conditions that ensure their ignition. In this work, theoretical studies of the ignition process of borides $MgBn$, TiB_2 and ZrB_2 were performed based on the model for heterogeneous systems with parallel reactions. The analysis showed that ignition can be performed in heat-kinetic, or in thermo-kinetic mode. The relations for calculating the limits of ignition are obtained and the concept of the conditional boundary of the change of the prevailing ignition mechanisms is introduced.