

УДК 536.46

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАЗИНБОРАНА

Г. Б. Манелис, В. В. Захаров, Г. Н. Нечипоренко, В. А. Струнин,
А. В. Раевский, В. В. Яковлев

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, vastr@icp.ac.ru

Измерены скорости горения гидразинборана при давлении $20 \div 100$ атм. Спектроскопическое и электронно-микроскопическое исследование показало, что конденсированный продукт сжигания представляет собой высокодисперсный порошок нитрида бора. Изучено термическое разложение гидразинборана. На основании полученных кинетических данных и физико-химических свойств вещества с использованием «пенной» модели горения рассчитана зависимость скорости горения гидразинборана от давления, согласующаяся с экспериментальной. Достигнутая полнота превращения вещества в нитрид бора свидетельствует о возможности использования гидразинборана и аналогичных соединений в системах с высоким коэффициентом работоспособности.

Ключевые слова: гидразинборан, горение, кинетика.

DOI 10.15372/FGV20150409

ВВЕДЕНИЕ

Боразотоводородные системы характеризуются высокими расчетными значениями единичного импульса, что обусловлено большой теплотой образования нитрида бора, относительно низкой теплотой образования бороводородов и многих азотсодержащих веществ, большим содержанием водорода в продуктах горения. Последнее обстоятельство приводит, кроме того, к низкой температуре горения.

Естественно, что были предприняты попытки реализовать термодинамические возможности указанных систем. Однако экспериментальные исследования показали невысокие значения единичного импульса. Например, несмотря на то что горение в системе декаборан, азид аммония, нитрат гидразина протекает с высокой скоростью, значения единичного импульса низки. Это вызвано тем, что бор при горении таких систем большей частью не взаимодействовал с азотом, а выделялся в виде элементарного бора. Содержание нитрида бора оказывалось заметно ниже расчетного. Тем не менее, в литературе описан случай осуществления горения боразотоводородной системы с полной образования нитрида бора — это горение газовой смеси диборана с гидразином [1]. Результаты, представленные в настоящей работе, и патент по соответствующей теме были

получены в 1965 г. и не могли быть опубликованы в то время. Некоторые данные в виде тезисов приведены в сборнике материалов, посвященных проблеме сгорания борсодержащих соединений в твердотопливных системах [2].

Наблюдаемую неполноту сгорания в смешанных боразотоводородных системах можно объяснить, приняв следующую схему. В зоне прогрева при горении бороводороды испаряются с одновременным разложением. В то же время происходит их смешение с азотсодержащими компонентами. При этом наблюдается конкуренция двух химических реакций — взаимодействие бор- и азотсодержащих компонентов с образованием нитрида бора и термическое разложение бороводородов с выделением элементарного бора на конечной стадии. Если первая реакция протекает в диффузионной области, то вторая идет в кинетической. В тех случаях, когда скорость второй реакции выше, процесс горения заканчивается в основном на стадии выделения элементарного бора, так как взаимодействие элементарного бора с азотом при температуре, развивающейся в боразотоводородных системах, протекает медленно из-за образования устойчивой в этих условиях пленки нитрида бора на поверхности частиц.

Для того чтобы сделать пленку нитрида бора неустойчивой, можно было бы попытаться создать систему с высокой (≈ 4000 К) температурой горения. Однако этот путь чрезвычай-

но труден и в настоящее время, по-видимому, представляет только теоретический интерес. Возможно и другое решение задачи: интенсификация процесса смешения или полное предварительное смешение компонентов в виде молекулярных растворов или комплексных соединений. Второй путь более целесообразен и обещает реальные возможности для создания топлива на основе боразотородородных систем с высокими значениями единичного импульса при низкой температуре горения.

Для доказательства справедливости выдвинутых предположений в качестве объекта исследования выбран гидразинборан ($\text{BH}_3\text{N}_2\text{H}_4$), в каждой молекуле которого содержатся и бор, и азот, что исключает потребность в стадии смешения. Согласно термодинамическим расчетам значения его единичного импульса лежат в диапазоне $252 \div 260 \text{ с}^{-1}$ (разброс этих значений связан с разбросом значений теплоты образования гидразинборана).

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Горение гидразинборана осуществлялось в бомбе постоянного давления с последующим исследованием конденсированных продуктов сгорания. Гидразинборан в обычных условиях представляет собой твердое белое кристаллическое вещество с температурой плавления 60°C . Все операции по приготовлению зарядов из гидразинборана выполнялись в сухой инертной среде аргона. Заряды прессовали на гидравлическом прессе до плотности 0.94 г/см^3 . Скорость горения измеряли фоторегистраторным способом в бомбе постоянного давления в среде азота, содержание кислорода в котором, согласно масс-спектрометрическому анализу, составляло не более 0.1 %. Сжигание образцов без оболочки показало, что процесс происходит очень быстро из-за распространения пламени вдоль боковой поверхности и измерить скорость не удается. Поэтому все дальнейшие опыты были проведены с зарядами в оболочках из плексигласа диаметром 8 мм, в которых процесс горения протекал нормальным образом. Для зажигания при избыточном давлении ниже 40 атм на поверхность заряда наносилась капля гидразина. Пламя гидразинборана имеет бледно-желтую окраску, интенсивность которой усиливается с увеличением давления.

Для выяснения природы и характера конденсированного продукта сгорания гидразинборана были сняты инфракрасные спектры и проведено электронно-микроскопическое исследование.

Спектры поглощения продукта, нанесенного на пластины из КВг, получены на спектрометре ИКС-14 с призмой из NaCl в интервале длин волн $5 \div 15 \text{ мкм}$.

Частицы продукта сгорания, структуру которых не удалось разрешить при наблюдении в оптическом микроскопе, исследовали на электронном микроскопе ЭМ-5. Образцы для электронно-микроскопических исследований изготавливали следующим образом. Сетка с коллодиевой пленкой помещалась на $10 \div 12 \text{ с}$ в пары амилацетата, а затем ребром вносилась в массу исследуемого вещества, частицы которого прилипали к пленке.

Для возможности сопоставления кинетических констант и характеристик горения гидразинборана было изучено его разложение при относительно высокой температуре ($149.8 \div 195.2^\circ\text{C}$), время реакции при этом составляло $\approx 1 \text{ мин}$. Опыты проводили в приборе, схема которого показана на рис. 1. Вещество (в виде таблетки или порошка) сбрасывалось в металлический реакционный сосуд, который затем быстро закрывался. К сосуду был присоединен датчик давления, и их вместе помеща-

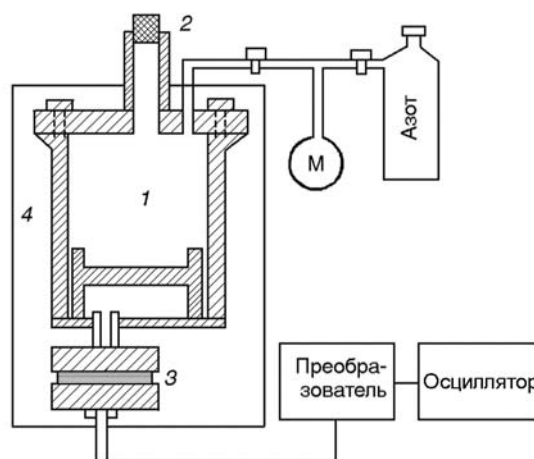


Рис. 1. Схема прибора для изучения кинетики термического разложения:

1 — реакционный сосуд, 2 — отверстие для вброса вещества, 3 — датчик давления, 4 — нагревательная печь

ли в термостатирующую печь. Датчик представлял собой металлическую мембрану, которая прогибалась при нарастании давления в сосуде. Возникавшее при этом изменение емкости между мембраной и неподвижной пластиной преобразовывалось в электрический сигнал, который регистрировался осциллографом. Сосуд перед опытом продували инертным газом. Количество вещества в опыте составляло ≈ 20 мг, конечный прирост избыточного давления был $0.1 \div 0.15$ атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Устойчивое горение гидразинборана наблюдалось при избыточном давлении 20 атм и выше. После сгорания образовывалась пористая белая масса плотностью ≈ 0.01 г/см³. На рис. 2 приведена зависимость скорости горения от давления в области $20 \div 100$ атм. Закон горения, определенный на основании полученных данных, имеет вид

$$u = 0.62p^{0.58} \quad [\text{мм/с}]$$

(размерность p — атм).

В зоне горения с помощью хромель-алюмелевой термопары была измерена максимальная температура. Она оказалась равной ≈ 1400 К, что на ≈ 200 К меньше расчетной. Это связано с вероятными теплопотерями в условиях сжигания в бомбе постоянного давления.

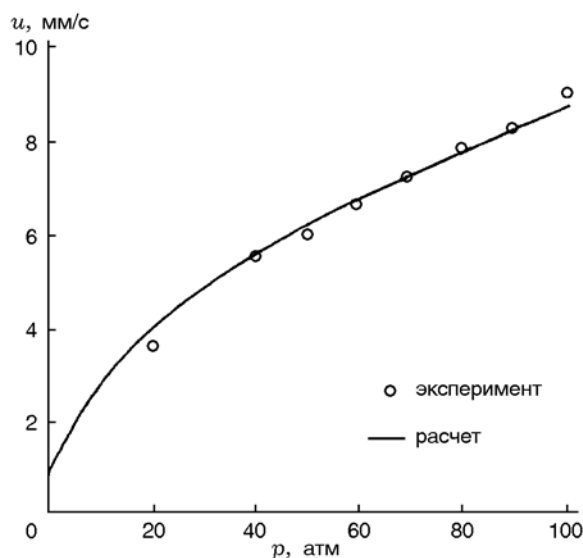


Рис. 2. Зависимость скорости горения гидразинборана от давления

В ИК-спектрах продуктов сгорания обнаружены только две полосы поглощения — 1390 и 810 см⁻¹ (рис. 3), которые согласно данным [3, 4] соответствуют колебаниям BN. В спектре отсутствовали колебания, отвечающие связям BN—H, N—H, B—H, B—O, что позволяет считать нитрид бора основным продуктом горения гидразинборана.

Электронно-микроскопические исследования показали, что форма частиц близка к сферической, а их размеры колеблются в пределах $(4 \div 15) \cdot 10^{-6}$ см. Были получены также стереоснимки, на которых видно, что макроколичества твердого продукта сгорания гидразинборана представляют собой объемную сетку цепочек слипшихся частиц. Однако они очень слабо связаны между собой и нередко разрушались под действием электронного пучка.

Характер частиц нитрида бора не зависел от давления, при котором проводилось сжигание вещества. Кроме гидразинборана, изучалась возможность сжигания других боразанов. Аммиакборан BNH_3 не удалось зажечь в области избыточного давления $0 \div 120$ атм, что, очевидно, обусловлено очень низкой температурой горения (930 К согласно расчетам). Гидразинбисборан $\text{B}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_4$ хорошо сгорает и имеет при 40 атм скорость горения 10.4 мм/с, что почти в два раза выше, чем при горении гидразинборана в этих же условиях.

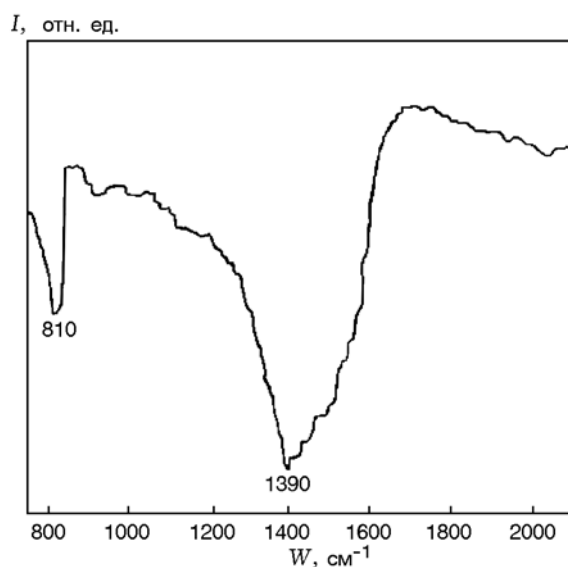


Рис. 3. Зависимость интенсивности поглощения от частоты колебаний в ИК-спектрах продуктов горения гидразинборана

Помимо практического значения, которое может иметь гидразинборан как высокоэнергетический компонент, это соединение представляет собой и теоретический интерес, так как относится к тем немногочисленным моноотпливам, горение которых проходит без участия кислорода. Вследствие низкой упругости паров гидразинборана реакция его термического распада протекает при горении в конденсированной фазе и подчиняется простым закономерностям.

При изучении кинетики разложения вещества установлено, что на один моль гидразинборана приходится в среднем 1.7 моля газообразных продуктов разложения. Кинетические кривые разложения гидразинборана подчинялись уравнению первого порядка. На рис. 4

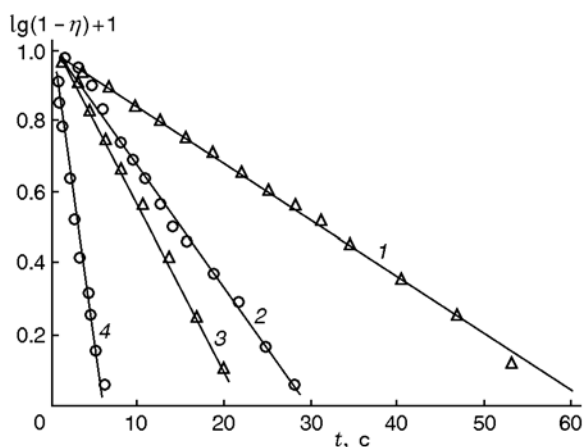


Рис. 4. Зависимость $\lg(1 - \eta)$ от t

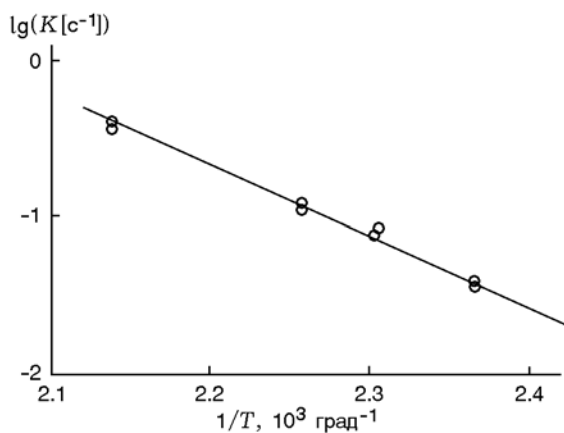


Рис. 5. Аррениусовская зависимость константы термического разложения гидразинборана от температуры

показано спрямление кривых в координатах $(\lg(1 - \eta), t)$, где η — глубина разложения гидразинборана, t — время. Полученные константы приведены на рис. 5 в виде аррениусовской зависимости. Энергия активации термического распада гидразинборана в изученной области температуры составляет 20.7 ккал/моль, а предэкспонент — $10^{9.2} \text{ c}^{-1}$.

На основании полученных кинетических данных были рассчитаны скорости горения гидразинборана. Процесс в реакционной зоне горения этого вещества можно представить следующим образом. При разложении гидразинборана в жидкой фазе образующиеся газы вспенивают вещество и тем самым уменьшают количество тепла, приходящееся на единицу объема. Поскольку характеристики вспенивания зависят от внешнего давления, то скорость горения, несмотря на то что она определяется реакцией в конденсированной (жидкой) фазе, оказывается зависимой от внешнего давления. Подобная «пенная» модель горения была количественно рассмотрена в [5]. В случае реакции первого порядка приближенная формула для скорости горения имеет вид (при условии равенства коэффициентов теплопроводности конденсированного вещества и газа):

$$u^2 = \frac{2\lambda T_{\max} \mu p K_0 \exp(-E/RT_{\max})}{\rho^2 Q E z}$$

где u — скорость горения, λ — коэффициент теплопроводности, T_{\max} — максимальная температура в зоне горения, z — массовая доля газообразных продуктов горения, μ — молекулярная масса газообразных продуктов, ρ — плотность исходного вещества, Q — тепловой эффект реакции, K_0 , E — предэкспонент и энергия активации химической реакции, p — избыточное давление (сверх атмосферного).

Из этой формулы следует, что показатель степени ν в законе скорости горения должен равняться 0.5:

$$u = bp^{0.5}.$$

Экспериментальное значение $\nu = 0.58$ близко к предсказываемому теорией, а некоторое завышение его в опыте, возможно, обусловлено относительным увеличением теплопотерь при сгорании при низком давлении вблизи предела устойчивого горения. Коэффициент b рассчитан при следующих значениях параметров: $\lambda = (1.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{K})$; $\mu = 6.1 \pm 0.9$

(для состава $3.5\text{H}_2 + 0.5\text{N}_2$ и $2\text{H}_2 + \text{NH}_3$); $T_{\text{max}} = 1400 \pm 10$ К (из опыта); $\rho = 0.94$ г/см³; $Q = 1100 \pm 100$ кал/г (из термодинамических расчетов); $K_0 = 10^{9.1 \pm 0.1}$ с⁻¹; $E = 21500 \pm 1000$ кал/моль; $z = 0.46$. Поскольку не все параметры, входящие в приведенную выше формулу, известны с достаточной точностью, расчет был проведен по нижним и верхним границам значений параметров. Верхнее и нижнее значения b получены равными соответственно 2.9 и 0.7. Наилучшее совпадение эксперимента с расчетом отмечается при $b = 0.85$ (см. рис. 2).

Таким образом, исходя из результатов проведенных экспериментов можно сказать, что главные предпосылки, положенные в основу настоящей работы, верны. При исключении диффузионных стадий смешения удается осуществить горение боразотоводородной системы с полным связыванием бора в нитрид. Высокую полноту сгорания бора, по-видимому, можно получить не только для монотоплива типа гидразинборан, но и для смесевых систем.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность сгорания гидразинборана в интервале избыточного давления $20 \div 100$ атм.

2. Из анализа конденсированных продуктов горения следует, что в процессе горения из гидразинборана получается только один конденсированный продукт — высокодисперсный нитрид бора.

3. Высказано предположение о механизме горения гидразинборана, и на основании кинетических измерений и предложенной модели рассчитаны скорость горения и ее зависимость от давления, согласующиеся с экспериментом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Berl W. G., Wilson W. E.** Formation of boron nitride in diborane-hydrazine flames // *Nature*. — 1961. — V. 191. — P. 380.
2. **Manelis G. B., Nechiporenko G. N., Raevskiy A. V., Rubtsov Yu. I., Strunin V. A.** Thermal decomposition and deflagration of solid hydrazineborane // *Combustion of Boron-based Solid Propellants and Solid Fuels* / K. K. Kuo (Ed.). — The Pennsylvania State Univ., CRC Press, 1993. — P. 348.
3. **Shore S. G., Parry R. W.** Chemical evidence for the structure of the diammoniate of diborane // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1958. — V. 80. — P. 8–12.
4. **Vanpee M. W., Clark A. H., Wolfhard H. I.** Flame characteristics of the diborane-hydrazine system // 9th Symp. on Combust. — 1962. — P. 127–133.
5. **Максимов Э. И., Мержанов А. Г.** Об одной модели нелетучих взрывчатых веществ // Докл. АН. — 1964. — Т. 157, № 2. — С. 412.

*Поступила в редакцию 10/IV 2014 г.,
в окончательном варианте — 5/IX 2014 г.*