

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ГОРЕНIE
НЕПОДВИЖНОЙ ЧАСТИЦЫ БОРА
В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ**

*Я. И. Вовчук, А. Н. Золотко, Л. А. Клячко, Д. И. Полищук
(Одесса)*

Характер горения частицы бора существенным образом определяется состоянием продуктов реакции [1—4]. В кислородсодержащих средах процесс горения бора в зависимости от размера частицы, условий излучения и параметров окислительной среды (состав, температура и давление) может протекать в одной из следующих областей:

а) температура частицы бора относительно низкая, окись находится в конденсированном состоянии и образует на поверхности частицы пленку. Скорость горения лимитируется диффузией кислорода через слой окисла. Если окисная пленка нарастает быстрее, чем испаряется, то после воспламенения частицы толщина пленки с течением времени возрастает, скорость диффузии окислителя снижается и происходит полное прекращение реакции;

б) температура частицы бора превышает температуру кипения окиси бора и, следовательно, продукты реакции образуются в газообразном виде. Создаются условия для интенсивного высокотемпературного горения бора, причем скорость процесса лимитируется диффузией кислорода через газообразные продукты реакции (предполагается, что реакция протекает в диффузационной области);

в) температура частицы бора близка к температуре его кипения. Зона горения будет располагаться на некотором расстоянии от поверхности жидкой частицы (капли) бора как при горении легкокипящих металлов [5, 6]. В литературе такой режим обычно называют режимом парофазного диффузационного горения.

Для практических приложений наибольший интерес представляет тот случай, когда осуществляются условия интенсивного горения бора, т. е. когда температура частицы превышает температуру кипения окиси бора. Экспериментальное подтверждение существования высокотемпературной области интенсивного горения бора содержится в работах [7—9], в которых изучалось воспламенение и горение мелких одиночных частиц бора в кислородсодержащих средах различного состава и температуры, как при воспламенении частиц в горячем окислительном газе, так и при поджигании их с помощью лазера.

В работе [10] приведено упрощенное теоретическое рассмотрение высокотемпературной стадии горения частицы бора в отсутствие конденсированной окиси на ее поверхности.

Настоящая статья посвящена теоретическому анализу горения неподвижной частицы бора в кислородсодержащих средах при атмосферном давлении для различных моделей процесса в условиях, когда температура частицы превышает температуру кипения окиси, но еще не достигает температуры кипения самого бора (область б).

Гетерогенное горение частицы бора

Предположим, что при горении сферической частицы бора на ее поверхности протекает гетерогенная реакция с образованием сразу конечного продукта — окиси бора (B_2O_3). При этом температура частицы

превышает температуру кипения окиси и, следовательно, жидкую пленку на поверхности частицы отсутствует.

Введем следующие предположения: 1) процесс горения рассматривается как квазистационарный; 2) частица (капля) бора прогрета до равновесной температуры¹; 3) реакция протекает в диффузационной области; 4) коэффициенты диффузии окислителя и продуктов реакции имеют одинаковое значение. С учетом этих допущений запишем систему уравнений, описывающих процесс горения бора.

Уравнение теплового баланса имеет вид

$$-4\pi r^2 \lambda \frac{dT}{dr} = I_{O_2} H_{O_2}(T) + I_B H_B(T_k) - I_{B_2O_3} H_{B_2O_3}(T) - Q_R^k, \quad (1)$$

где λ — коэффициент теплопроводности газа; I_i — молярные потоки; H_i — полные энталпии;

$$Q_R^k = 4\pi r_k^2 \varepsilon \sigma (T_k^4 - T_\infty^4) \quad (2)$$

— радиационный поток тепла от поверхности частицы (r_k — радиус частицы, ε — степень черноты поверхности частицы, σ — постоянная Стефана — Больцмана, T_k , T_∞ — температура частицы и окружающей среды соответственно).

Связь между потоками металла, окислителя и продуктов реакции вытекает из условия стехиометрии потоков

$$\frac{I_B}{v_B} = \frac{I_{O_2}}{v_{O_2}} = \frac{I_{B_2O_3}}{v_{B_2O_3}}, \quad (3)$$

где v_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Уравнение для потока окислителя (с учетом стефановского потока) запишем в виде

$$I_{O_2} = -4\pi r^2 \frac{D}{RT} \frac{P}{P - (1 - v_{B_2O_3}/v_{O_2}) P_{O_2}} \frac{dP_{O_2}}{dr}. \quad (4)$$

Здесь D — коэффициент диффузии; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; P — полное давление, P_{O_2} — парциальное давление окислителя.

Интегрирование системы уравнений (1) — (4) проводилось с использованием выражений для полных энталпий металла, окислителя и продуктов реакции в виде:

$$\begin{aligned} H_B(T_k) &= H_B(T_{пл}^B + c_{p_B}(T_k - T_{пл}^B)); \\ H_{O_2}(T) &= H_{O_2}(T_\infty) + c_{p_{O_2}}(T - T_\infty); \\ H_{B_2O_3}(T) &= H_{B_2O_3}(T_\infty) + c_{p_{B_2O_3}}(T - T_\infty), \end{aligned}$$

где c_p — молярная теплоемкость; $T_{пл}^B$ — температура плавления бора, при следующих граничных условиях:

$$\begin{aligned} r &= r_k, \quad T = T_k, \quad p_{O_2} = 0; \\ r &\rightarrow \infty, \quad T = T_\infty, \quad p_{O_2} = p_{O_2}, \quad p_{B_2O_3} = 0. \end{aligned}$$

В результате интегрирования находим температуру частицы (температуру горения) и величину потока окислителя.

¹ Предполагается, что температура частицы превышает температуру кипения окиси бора, поэтому бор находится в жидкком состоянии.

Приравняв изменение массы капли бора массовому расходу реагирующего в единицу времени бора M_B ($M_B = \mu_B \frac{v_B}{v_{O_2}} I_{O_2}$) и проинтегрировав полученное уравнение, определим время горения капли

$$\tau_r = \frac{\rho_B d_{k0}^2}{8\mu_B \frac{v_B}{v_{O_2}} \frac{P}{R} \left(\frac{\bar{D}}{T} \right) \frac{1}{1 - v_{B_2O_3}/v_{O_2}} \ln [P - (1 - v_{B_2O_3}/v_{O_2}) p_{O_2\infty}]},$$

где ρ_B — плотность расплавленного бора; μ_B — молекулярный вес бора; d_{k0} — начальный диаметр капли бора. Величина D/T усреднялась по температуре между T_∞ и T_k .

Поскольку в литературе отсутствуют данные о значениях коэффициентов переноса для паров окиси при высоких температурах, то коэффициенты теплопроводности и диффузии определялись расчетным путем с использованием методики, изложенной в [11], в предположении, что потенциалом взаимодействия молекул является потенциал Леннард — Джонса.

На основании проведенных расчетов выбраны следующие значения коэффициентов переноса при $T=273$ К и $P=1,013 \cdot 10^5$ Н/м² для горения частиц бора в смесях O_2+N_2 : $D_0=0,185 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $\lambda_0=0,22 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м·с·град). Зависимость коэффициентов диффузии и теплопроводности от температуры описывалась формулами $D=D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,75}$ и $\lambda=\lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{0,75}$ соответственно. Значения полных энталпий и теплоемкостей брались из [12].

Оценка влияния излучения на время горения частицы бора (степень черноты поверхности капли бора принималась $\epsilon=0,7$) показала, что для мелких частиц ($d \leq 100$ мкм) этим влиянием в первом приближении можно пренебречь, что существенно упрощает выполнение расчета.

Перейдем к результатам расчета и сопоставлению их с экспериментальными данными. Расчеты показали, что даже при относительно низких значениях температуры среды ($T_\infty=500$ К) и концентрации окислиителя (смесь $0,2O_2+0,8N_2$) температура на поверхности капли превышает температуру кипения бора, равную при атмосферном давлении 3900 К и, следовательно, предположение о протекании на поверхности капли бора гетерогенной реакции с образованием B_2O_3 не согласуется с результатами расчета температуры горения. При столь высоких значениях температуры горения должна также наблюдаться сильная диссоциация B_2O_3 .

В связи с этим целесообразно рассмотреть более сложную схему процесса горения частицы бора, в которой учитывается образование не только высших, но и низших окислов.

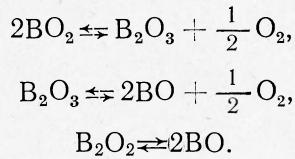
Горение частицы бора с образованием газофазного пламени

Предположим, что при горении бора образуются не только конечные, но и промежуточные окислы и состав продуктов реакции в каждой точке определяется термодинамическим равновесием. Тогда можно воспользоваться методом расчета, аналогичным предложенному Сполдингом [13] для горения частицы углерода.

Решение задачи о горении бора с образованием газофазного пламени сильно осложнено необходимостью учитывать изменение состава газовой смеси во всей области вокруг капли. Кроме отмеченных выше

упрощающих предположений, целесообразно ввести дополнительно следующие:

1) в каждой точке поля вокруг капли устанавливается термодинамическое равновесие, определяемое реакциями:



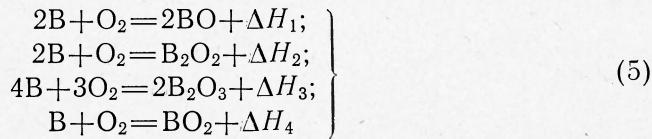
Выбор именно этих реакций вытекает из сравнения термодинамических констант равновесия всех возможных реакций;

2) на поверхности капли бора идут реакции с образованием только низших окислов (BO и B_2O_2);

3) в связи с тем, что вблизи от поверхности капли давление паров B_2O_3 ниже давления насыщения, конденсацией этого окисла будем пренебрегать (см. ниже);

4) поскольку в процессе реагирования число молей изменяется не сильно, то при записи уравнений диффузии будем пренебрегать стефановским потоком;

5) тепловые эффекты ΔH , реакций образования окислов из элементов:



будем считать не зависящими от температуры, т. е. будем пренебрегать различием в удельных теплоемкостях газов, диффундирующих к капле и от нее. С учетом этих допущений запишем систему уравнений, описывающих процесс горения капли бора. Уравнение теплового баланса для любой точки поля вокруг капли имеет вид

$$-4\pi r^2 \lambda \frac{dT}{dr} = \frac{1}{2} I_{\text{BO}} \Delta H_1 + I_{\text{B}_2\text{O}_2} \Delta H_2 + \frac{1}{2} I_{\text{B}_2\text{O}_3} \Delta H_3 + I_{\text{BO}_2} \Delta H_4. \quad (6)$$

В соответствии с проведенной оценкой, при записи уравнения теплового баланса пренебрегаем теплопотерями на излучение (для мелких частиц).

Из условия стехиометрии потоков получаем уравнения материального баланса по кислороду и бору:

$$I_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} I_{\text{BO}} + I_{\text{B}_2\text{O}_2} + \frac{3}{2} I_{\text{B}_2\text{O}_3} + I_{\text{BO}_2} = 0; \quad (7)$$

$$I_{\text{B}} = I_{\text{BO}} + 2I_{\text{B}_2\text{O}_2} + 2I_{\text{B}_2\text{O}_3} + I_{\text{BO}_2}. \quad (8)$$

Потоки газообразных компонент находим из уравнений диффузии:

$$\left. \begin{array}{l} I_{\text{O}_2} = -4\pi r^2 \frac{D}{RT} \frac{dp_{\text{O}_2}}{dr}; \\ I_{\text{BO}} = -4\pi r^2 \frac{D}{RT} \frac{dp_{\text{BO}}}{dr}; \\ I_{\text{B}_2\text{O}_2} = -4\pi r^2 \frac{D}{RT} \frac{dp_{\text{B}_2\text{O}_2}}{dr}; \\ I_{\text{B}_2\text{O}_3} = -4\pi r^2 \frac{D}{RT} \frac{dp_{\text{B}_2\text{O}_3}}{dr}; \\ I_{\text{BO}_2} = -4\pi r^2 \frac{D}{RT} \frac{dp_{\text{BO}_2}}{dr}. \end{array} \right\} \quad (9)$$

Здесь p_i — парциальные давления компонентов смеси.

Уравнения термодинамического равновесия:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= \frac{p_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{BO}_2}^2}; \\ k_2 &= \frac{p_{\text{BO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{B}_2\text{O}_3}}; \\ k_3 &= \frac{p_{\text{BO}}^2}{p_{\text{B}_2\text{O}}}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где k — известные функции температуры [12].

Система уравнений (5) — (10) интегрировалась при следующих граничных условиях:

$$\begin{aligned} r = r_k, \quad T = T_k, \quad p_{\text{O}_2} = p_{\text{B}_2\text{O}_3} = p_{\text{BO}_2} = 0, \quad p_{\text{BO}} = p_{\text{BO}_k}, \quad p_{\text{B}_2\text{O}_2} = p_{\text{B}_2\text{O}_{2k}}; \\ r \rightarrow \infty, \quad T = T_\infty, \quad p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2\infty}, \quad p_{\text{BO}} = p_{\text{B}_2\text{O}_2} = p_{\text{B}_2\text{O}_3} = p_{\text{BO}_2} = 0. \end{aligned}$$

Интегрирование уравнений (6) и (7) с учетом k_3 дает

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{\bar{D}}{R\bar{T}} \bar{p}_{\text{BO}_k} \Delta H_1 + \frac{\bar{D}}{R\bar{T}} \frac{p_{\text{BO}_k}^2}{k_3} \Delta H_2 &= \bar{\lambda} (T_k - T_\infty); \\ -\frac{1}{2} \frac{\bar{D}}{R\bar{T}} p_{\text{BO}_k} + \frac{\bar{D}}{R\bar{T}} \frac{p_{\text{BO}_k}^2}{k_3} &= \frac{\bar{D}}{R\bar{T}} p_{\text{O}_2\infty}. \end{aligned} \quad (11)$$

Из этих уравнений определяем температуру и парциальное давление BO , а следовательно, и B_2O_2 на поверхности капли.

Величину потока бора при $r=r_k$ получаем, интегрируя уравнение (8) с учетом (11):

$$I_{\text{B}} = 8\pi r_k \frac{\bar{D}}{R\bar{T}} p_{\text{O}_2\infty}.$$

Приравняв изменение массы частицы полному потоку бора и проинтегрировав полученное уравнение, определяем время горения капли:

$$\tau_r = \frac{\rho_B d_{k0}^2}{16\mu_B \frac{\bar{D}}{R\bar{T}} p_{\text{O}_2\infty}}.$$

Интегрирование системы уравнений (5) — (10) позволяет также найти распределение парциальных давлений компонентов газовой смеси и температуры во всем поле вокруг капли.

Обратимся к результатам расчета. На рис. 1 представлены распределения температуры и парциальных давлений кислорода и окислов бора вокруг капли для различных значений температуры среды. Как видим, пространство вокруг капли «разделено» на две области зоной, в которой диффундирующие от поверхности капли BO и B_2O_2 окисляются и образуют B_2O_3 и BO_2 . В этой зоне достигается максимальное значение температуры.

Изменение температуры среды существенным образом влияет на состав продуктов сгорания вдали от капли. Если при $T_\infty=500$ К основным продуктом сгорания является B_2O_3 , то при $T_\infty=2500$ К в продуктах сгорания в примерно равных долях содержатся B_2O_3 и BO_2 . Учет образования промежуточных окислов дает резкое снижение температуры горящей капли бора.

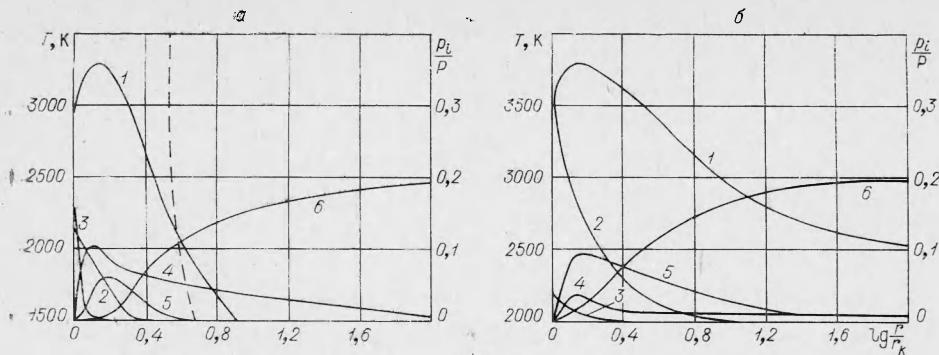


Рис. 1. Распределения температуры и парциальных давлений вокруг сферической частицы бора с учетом образования газофазного пламени при горении в смеси $0,2 \text{ O}_2 + 0,8 \text{ N}_2$; $\bar{P} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.

a) $T_\infty = 500 \text{ K}$; b) $T_\infty = 2500 \text{ K}$.
 1 — T ; 2 — BO_2 ; 3 — B_2O_2 ; 4 — B_2O_3 ; 5 — BO_2 ; 6 — O_2 .

На рис. 1, а штрихом показано давление насыщения паров B_2O_3 при температурах, соответствующих кривой 1 (для рис. 1, б при $T_\infty = 2500 \text{ K}$ давление насыщения паров выше полученного в расчете). Как видим, давление насыщения паров ниже расчетного значения при $\lg \frac{r}{r_k} > 0,62$, т. е. при $r > 4,2 r_k$, и, следовательно, процесс конденсации B_2O_3 начинается лишь на значительных удалениях от поверхности капли бора. Это обстоятельство делает оправданным введенное выше допущение о пре-небрежении конденсацией борного ангидрида.

На рис. 2 и 3 представлено сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными [9], так как в этой работе опыты проводились со сфероидизированными частицами бора, что позволяло точно определить их размеры и исключить влияние неправильности формы частиц на время горения. Расчетные зависимости как по характеру, так и по абсолютной величине хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Как видно из рис. 2, расчет, выполненный с учетом реакций, протекающих в объеме, дает несколько большие значения скорости горения по сравнению с чисто гетерогенным горением, когда образуется только B_2O_3 . Причина увеличения скорости горения состоит в том, что кислород вступает в реакцию не только на поверхности капли, но и на значительном удалении от нее. Отметим, что при расчете времени горения по

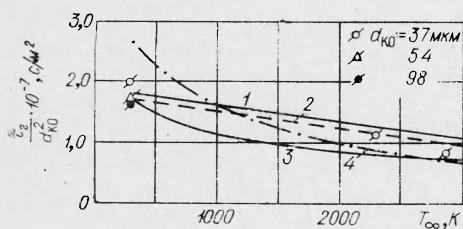


Рис. 2. Зависимость относительного времени горения τ_r/d_{k0}^2 частицы бора от T_∞ ($p_{02\infty}/p = 0,23$).

1 — расчетная зависимость по гетерогенной модели; 2 — расчетная зависимость по гетерогенной модели с учетом образования газофазного пламени; 3, 4 — расчетные зависимости [10] при $\lambda = \text{const}$ и $\lambda = \lambda(\bar{T})$ соответственно.

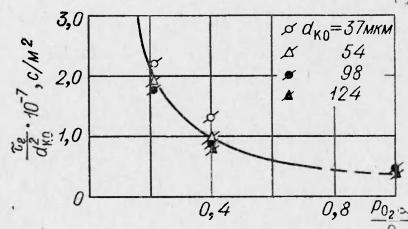


Рис. 3. Зависимость относительного времени горения τ_r/d_{k0}^2 частицы бора от $p_{02\infty}/p$ ($T_\infty = 300 \text{ K}$).

чисто гетерогенной модели формально использовались значения температур горения, значительно превышающие температуру кипения бора. Значения коэффициентов переноса в обоих случаях рассчитывались при $\bar{T} = \frac{T_k + T_\infty}{2}$.

Как было отмечено выше, приближенный метод расчета времени горения частицы бора дан в работе [10], авторы которой исходят из аналогии между высокотемпературным горением бора и горением капли углеводородного топлива. При этом произвольно полагается, что на поверхности капли бора идет реакция $B + B_2O_3 \rightarrow \frac{3}{2}B_2O_2$ и капля окружена бесконечно тонким фронтом горения, где B_2O_2 окисляется до B_2O_3 . Кроме того, принимается, что температура капли бора не зависит от температуры и состава окружающего газа и равна 2500 К, а коэффициент теплопроводности имеет постоянное значение, выбранное из соображений согласования с экспериментальными данными [7].

Из сопоставления результатов расчета с экспериментом, представленного на рис. 2, следует, что хорошее согласование обеспечивается только при постоянном значении коэффициента теплопроводности. Если же учесть изменение коэффициента теплопроводности в зависимости от $\bar{T} = \frac{T_\infty + 2500}{2}$, то при $T_\infty = 300$ К теоретическое значение времени горения значительно превышает экспериментальное.

Представляет интерес сравнить времена горения равноразмерных частиц бора, алюминия и магния. Воспользовавшись данными работы

[6], находим, что при горении в воздухе ($T_\infty = 1200$ К) время горения частицы бора превосходит время горения частиц алюминия и магния приблизительно в 2,5 и 8 раз соответственно. Такое превышение связано с меньшим, чем у Al и Mg, молекурным весом и тем обстоятельством, что горение алюминия и магния протекает в паровой фазе.

Развитая в настоящей статье теория позволяет определить область применения принятой схемы процесса высокотемпературного горения бора: эта область ограничена с одной стороны равенством температуры капли температуре кипения самого бора. Указанная область представлена на рис. 4

Rис. 4. Область применимости схемы горения с образованием газофазного пламени ($P = 1,013 \times 10^5$ Н/м²).

1 — $T_k = T_{\text{кип}}^B$; 2 — $T = T_{\text{кип}}^{B_2O_3}$.

в координатах ρ_{O_2}/P , T_∞ (при атмосферном давлении $T_{\text{кип}}^{B_2O_3} \approx 2400$ К, $T_{\text{кип}}^B \approx 3900$ К).

Из рассмотрения рис. 4 следует, что при $T_\infty = 300$ К (для этого значения температуры приведены экспериментальные и расчетные данные на рис. 3) область ограничена значениями $0,145 \leq \rho_{O_2}/P \leq 0,77$.

Таким образом, при $\rho_{O_2}/P > 0,77$ уже нельзя пользоваться принятой схемой горения (расчетная кривая для этих значений ρ_{O_2}/P приведена на рис. 3, 2) и необходимо, следовательно, рассматривать режим парофазного горения частицы бора.

Поступила в редакцию
17/X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Тайлор. Aero/Space Engineering, 1959, 18, 37.
2. К. Талли. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М., ИЛ, 1963.
3. Т. Бражустовский, И. Глассмен. В сб. Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 59.

4. У. Хендерсон, Х. Вудс, Ж. Поплин. В сб. Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 207.
 5. Т. Бржустовский, И. Глассмен. В сб. Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 91.
 6. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3
 7. А. Масек, Дж. М. Семпл. Combustion Science and Technology, 1969, 1.
 8. А. Масек, Дж. М. Семпл. Thirteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, 1971.
 9. А. Масек. Fourteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, 1973.
 10. Г. Монат, Ф. А. Уильямс. AIAA J., 1972, 10, 6.
 11. Д. Гиршфельдер, У. Кертис, Я. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
 12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. II. М., Изд-во АН СССР, 1962.
 13. Д. В. Спэйдинг. Fuel, 1951, 30, 6.
-

УДК 541.124

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ АЗОТИРОВАНИИ ЦИРКОНИЕВЫХ НИТЕЙ

А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян,
Л. Б. Машкинов, Ж. С. Вартанян
(Черноголовка)

Для построения количественной теории воспламенения и горения металлов в газообразном окислителе, а также для понимания макроскопического механизма образования тугоплавких соединений в СВС-процессах [1] необходимо знание кинетических законов реагирования металлов с газами. Здесь особый интерес представляют законы выделения тепла при больших скоростях протекания процесса (сравниваемых со скоростями превращений в волне горения). Тем не менее этот вопрос в литературе практически не освещается, что связано прежде всего с методическими трудностями получения кинетической информации о быстропротекающих высокотемпературных процессах. Отметим также, что данные по кинетике газопоглощения или роста слоев продуктов реакции (как это обычно делается [2]), трудно переносить на кинетику тепловыделения. Последнее особенно существенно для случаев, если вследствие реакции образуются неоднодофазные продукты с широкими областями гомогенности и разными тепловыми эффектами в каждой фазе.

В работе [3] получение кинетической информации было основано на использовании решения обратной задачи теории воспламенения [4]. В настоящей работе для решения этой задачи применен быстродействующий проволочный калориметр, представляющий собой усовершенствованную электротермографическую установку [5, 6], на основе которой проведено изучение кинетики тепловыделения при азотировании циркониевых нитей в диапазоне температур $1300 \div 1850^\circ\text{C}$ и временах реагирования металла с газом $t_r \leq i \text{ с.}$

Методика эксперимента

Отличие используемой в настоящей работе экспериментальной установки от ранее описанных вариантов заключается в осуществлении специального закона нагрева нити. Нить исследуемого металла, находящаяся в поперечном потоке газообразного окислителя, при помощи