

## РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ БОРА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНСТАНТАХ ОКИСЛЕНИЯ

*И. М. Кирьянов, В. И. Малинин, Е. И. Котельникова*  
(Пермь)

Расчетный анализ воспламенения бора в кислородсодержащей среде в настоящее время затруднен отсутствием критериев выбора константы скорости окисления (коэффициента диффузии кислорода в окисле). В литературе приведены три константы окисления, соответствующие параболическому закону окисления.

Энергия активации, кал/моль	Предэкспонент, см <sup>2</sup> /с	Температура в эксперименте, К	Ссылка
44 900	$2,1 \cdot 10^{-6} T^2$	—	[1]
19 800	0,046	900—1300	[2]
8 300	$1,1 \cdot 10^{-7} T$		[3]

Интересно заметить, что значения констант сильно отличаются (энергии активации отличаются более чем в 5 раз). Эти отличия трудно объяснить, если считать во всем диапазоне температур зависимость константы окисления от температуры экспоненциальной. Однако для бора эта зависимость оказывается отнюдь не экспоненциальной. В подтверждение можно сослаться на экспериментальные факты обратной пропорциональности коэффициента диффузии газа в жидкостях коэффициенту вязкости [4] и неэкспоненциальной зависимости вязкости окисла бора от температуры [5]. Зависимость константы окисления бора от температуры экспоненциальна лишь в отдельных интервалах температуры, причем каждому интервалу соответствует свое значение энергии активации и предэкспонента. Поэтому естественно в расчете воспламенения одиночной частицы бора, конгломерата частиц, газозвеси использовать ту константу окисления, которая измерена при температурах, наиболее близких к температурам воспламенения исследуемого объекта.

Следовательно, в расчете воспламенения одиночной частицы бора в качестве константы окисления следует использовать константу из [3], так как она измерена при температурах, наиболее близких к температурам воспламенения (более 1900 К). Однако нельзя исключать и константу из [1]. Автор не сообщает температур, при которых она измерена (может быть, эти температуры еще ближе к температурам воспламенения). Нельзя оставить без внимания и тот факт, что расчет воспламенения бора с использованием константы из [1] указал на хорошую сходимость результатов с экспериментом [6]. Тем не менее нет оснований остановить выбор на константе из [1]. Можно показать, что сходимость результатов расчета с применением любой из указанных выше констант из [1—3] и результатов эксперимента [6] не является доказательством правомерности их использования.

Оказывается, воспламенение в условиях эксперимента [6] не зависит от скорости окисления бора, а результаты расчета характеристик воспламенения в этих условиях не зависят от выбора константы окисления. Объяснение состоит в том, что эксперимент [6] выполнен при атмосферном давлении, а в этих условиях воспламенению бора предшествует квазиравновесный режим окисления (равенство скоростей образования и испарения окисла). Последнее экспериментально подтверждено в [7]. А в [8] показано, что в квазиравновесном режиме характеристики воспламенения определяются не константой окисления, а параметрами испарения окисла (скорость окисления «подстраивается» под скорость испарения окисла).

В отличие от этого случая тогда, когда воспламенению предшествует неравновесный режим окисления, характеристики воспламенения сильно

зависят от константы окисления. Поэтому оценить влияние на воспламенение той или иной константы окисления (в том числе констант из [1, 3]) можно исследованием неравновесного режима окисления бора.

Смена режимов может быть осуществлена в условиях роста давления среды [8]. Поэтому исследование влияния давления среды на воспламенение бора представляет интерес для конкретизации условий смены режимов окисления и может дать ответ на вопрос о применимости той или иной константы окисления.

С этой целью численно интегрировалась на ЭЦВМ система уравнений [1], описывающая воспламенение одиночной частицы бора в кислородсодержащей среде:

уравнение баланса бора

$$\frac{dr}{dt} = - \frac{2W_o M(B)}{\rho(B)}, \quad (1)$$

уравнение баланса окисла

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(W_o - W_n) M(B_2O_3)}{\rho(B_2O_3)}, \quad (2)$$

уравнение баланса энтальпии твердого бора

$$\frac{dT}{dt} = \frac{[W_o Q - W_n \Delta H_n + \alpha(T_\infty - T) + \epsilon \sigma (T_{\text{рад}}^4 - T^4)] (r+x)^2}{1/3 \rho(B) c_p(B_T) r^3 + \rho(B_2O_3) c_p(B_2O_3) r^2 x}, \quad (3a)$$

$$T < 2450 \text{ K}, \quad f = 0,$$

уравнение баланса энтальпии плавящегося бора

$$\frac{df}{dt} = \frac{W_o Q - W_n \Delta H_n + \alpha(T_\infty - T) + \epsilon \sigma (T_{\text{рад}}^4 - T^4)}{1/3 \rho(B) \Delta H_{\text{пл}}}, \quad (3б)$$

$$T = 2450 \text{ K}, \quad 0 < f < 1,$$

уравнение баланса энтальпии жидкого бора

$$\frac{dT}{dt} = \frac{[W_o Q - W_n \Delta H_n + \alpha(T_\infty - T) + \epsilon \sigma (T_{\text{рад}}^4 - T^4)] (r+x)^2}{1/3 \rho(B) c_p(B_{\text{ж}}) r^3 + \rho(B_2O_3) c_p(B_2O_3) r^2 x}, \quad (3в)$$

$$T > 2450 \text{ K}, \quad f = 1,$$

при начальных условиях  $t = 0$ ,  $r = r_0$ ,  $x = x_0$ ,  $T = T_0$ .

Здесь мольная скорость образования окисла бора  $W_o = \frac{K/x}{1 + K/\beta} C_{O_2}$  записана с учетом диффузии кислорода как в газовой среде, так и жидком окисле;  $\beta$  — коэффициент массопереноса;  $K$  — константа окисления (коэффициент диффузии кислорода в жидком окисле);  $C_{O_2}$  — мольная концентрация кислорода в газовой среде. Выражение для мольной скорости испарения окисла  $W_n$  взято из работы [1]:

$$W_n = \frac{1,01 \cdot 10^8 e^{-44000/T}}{\pi \sqrt{T} [1 + 18 \cdot 10^5 \rho (r+x)/(T \cdot Nu)]}.$$

В результате численного интегрирования системы уравнений определены характеристики воспламенения частицы бора в интервале давлений воздуха 0,1—10 МПа. Расчет выполнялся с использованием двух констант окисления (из [1] и [3]). Это позволило проанализировать влияние давления среды на воспламенение частицы и указать подход к отысканию приемлемого значения константы окисления.

Условием воспламенения частицы считали исчезновение окисла, начальная толщина которого принималась равной 0,01 мкм. Расчет выполняли для частиц с начальным радиусом 1,5; 5,0; 17,2 мкм и начальной температурой 300 К. Температура среды варьировалась в интервале 1800—2800 К, радиационная температура среды была принята равной 500 К.

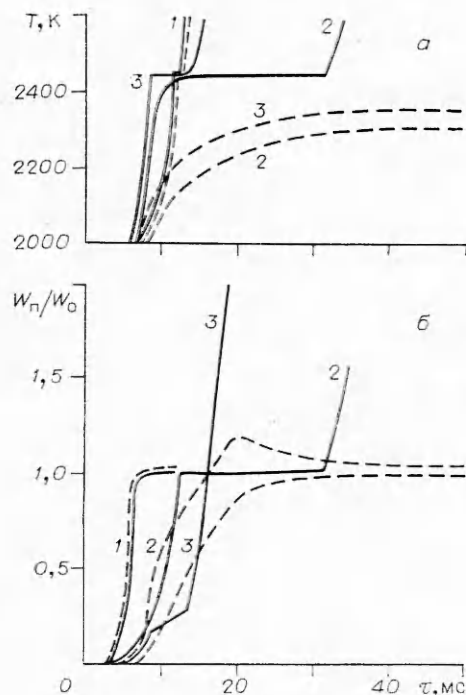


Рис. 1. Изменение во времени температуры частицы бора (а) и отношения скоростей испарения и образования оксида (б) при разных давлениях среды.  
 $p$ , МПа: 1 — 0,1, 2 — 3,0, 3 — 10,0.

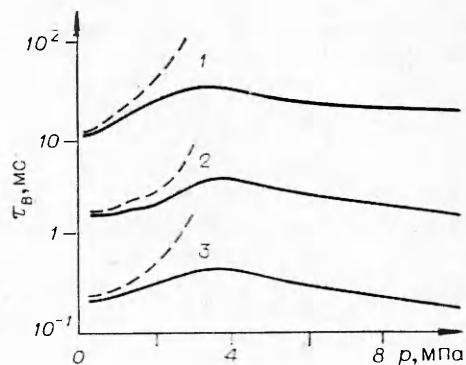


Рис. 2. Зависимость времени задержки воспламенения частицы бора от давления.  
 1 —  $r_0 = 17,2$  мкм,  $T_\infty = 2280$  К; 2 —  $r_0 = 5,0$  мкм,  $T_\infty = 2200$  К; 3 —  $r_0 = 1,5$  мкм,  $T_\infty = 2200$  К.

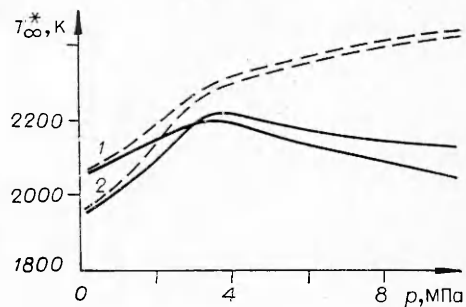


Рис. 3. Зависимость предельной температуры воспламенения частицы бора от давления;  $r_0 = 17,2$  (1) и 1,5 мкм (2).

Результаты расчета иллюстрированы рис. 1—3. Везде сплошные кривые получены с использованием константы окисления из [1], а штриховые — из [3].

Расчет показал, что при давлениях 0,1—10 МПа вклад тепловыделения химической реакции окисления в балансе энтальпии частицы бора существен только при температурах около и более 2000 К. Поэтому на рис. 1, а характер прогрева частицы показан только для температур выше 2000 К. С ростом давления среды характер прогрева частицы качественно меняется, что свидетельствует о возможном изменении режима окисления частицы. Рис. 1, б содержит прямое указание на изменение режима окисления частицы при увеличении давления среды (случай, когда используется константа из [1]). Видно, что если температура частицы превышает 2000 К, скорости испарения и окисления при низком давлении равны, а при высоком — сильно отличаются. Равенство  $W_o = W_n$  свидетельствует о квазиравновесном режиме окисления, а существенное отличие — о неравновесном. Поэтому можно констатировать возможность перехода от квазиравновесного режима к неравновесному при увеличении давления среды и то, что этот переход может происходить при давлениях среды 0,1—10 МПа. В случае, когда в расчете использована константа из [3], отличие скоростей испарения и окисления при росте давления среды тоже возрастает, но даже при высоком давлении указанное отличие не столь существенно, как при использовании константы из [1]. Поэтому переход от одного режима окисления к другому отсутствует. Таким образом, при низком давлении характер прогрева частицы и соответствующее ему изменение отношения скоростей испарения и окисления не зависят от выбора той или иной константы окисления, а при высоких давлениях — существенно зависят.

Расчет влияния роста давления среды на времена задержки воспламенения (см. рис. 2) с использованием константы из [3] показал, что воспламенение происходит только при низких давлениях. При использовании константы из [1] воспламенение имеет место во всем исследованном интервале давлений среды, а зависимость имеет оптимум. Сначала время задержки увеличивается с ростом давления (до 3 МПа), затем уменьшается. Увеличение связано с квазиравновесным режимом окисления частицы (толщина окисла определяется его испарением, а оно уменьшается с ростом давления среды). Уменьшение времени задержки воспламенения объясняется тем, что по мере роста давления (выше 3 МПа) происходит смена режима окисления на неравновесный (скорость окисления в этом режиме пропорциональна давлению окисляющей среды).

Расчет влияния роста давления среды на предельную температуру воспламенения указал, что с использованием константы окисления из [1] зависимость имеет оптимум, а с использованием константы из [3] — монотонно возрастает (см. рис. 3). Оптимум связан с переходом окисления из квазиравновесного в неравновесный режим, а монотонное возрастание — с отсутствием смены режимов. Следует подчеркнуть, что указанные связи  $\tau_b(p)$ ,  $T_\infty^*(p)$  качественно не отличаются для частиц с достаточно широким интервалом размеров (3—35 мкм).

Описанные выше зависимости характеристик воспламенения от давления среды получены расчетом; в зависимости от использованной константы окисления при повышенных давлениях (более 3 МПа) они существенно различаются. Расчетный анализ указывает на вероятность перехода от квазиравновесного режима к неравновесному в условиях роста давления среды.

Истинный характер этих связей может быть установлен экспериментально. Измерение  $\tau_b(p)$  и  $T_\infty^*(p)$  в условиях роста давления среды и сопоставление опытных данных с описанными выше позволит проверить предположение о смене режимов окисления при увеличении давления и сделать выбор константы окисления, необходимой для расчетных оценок при повышенных давлениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. N. King. Comb. Sci. Tech., 1974, 8, 5—6.
2. В. Г. Шевчук, В. И. Полищук, А. П. Золотко и др.— В кн.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 10. Киев, КГУ, 1974.
3. Д. З. Сафанеев, Л. Я. Кашпоров, Ю. М. Григорьев. ФГВ, 1981, 17, 2.
4. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Ленинград: Химия, 1971.
5. Физико-химические свойства окислов. Справочник/Под ред. В. Г. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
6. A. Masek, J. M. Semple. Comb. Sci. Tech., 1969, 1, 3.
7. Ю. М. Григорьев, Д. З. Сафанеев, Л. Я. Кашпоров и др.— В кн.: Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черногоровка, 1980.
8. Ю. М. Григорьев, Д. З. Сафанеев. ФГВ, 1980, 16, 2.

УДК 541

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

*Ю. В. Фролов, Б. Е. Никольский*  
(Москва)

Класс гетерогенных металлизированных смесей чрезвычайно широк как по композиционному составу, так и по техническим областям применения. Использование металлического горючего или соединений металлов в составах, способных к самоподдерживающемуся горению, обусловлено в первую очередь большим энерговыделением в волне горения при окислении (сгорании) металлов.