

УДК 546.45,536.468

## НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ БЕРИЛЛИЕВОЙ ПЫЛИ

Д.А. Давыдов, О.В. Холопова (ВНИИИМ им. А.А. Бочвара, Москва, Россия), Б.Н. Колбасов  
(Институт физики токамаков РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия)

Бериллиевая пыль будет образовываться при взаимодействии плазмы с бериллиевым защитным покрытием первой стенки реактора ИТЭР. Экзотермические реакции между этой пылью и водяным паром или воздухом, которые могут проникнуть в вакуумную камеру при некоторых авариях, представляют опасность для реактора. В данной статье даётся обзор результатов исследований воспламенения и горения бериллия, в основном мелких бериллиевых частиц (пыли). Химически активная среда и повышенная температура являются предпосылками для их воспламенения. Оксидные плёнки, создающие диффузионный барьер на поверхности бериллиевых частиц при окислении, предшествующем горению, затрудняют воспламенение. Температура, при которой начинается горение частиц, зависит от температуры пламени, размера частиц, состава горючей смеси, скорости подвода тепла и других факторов. В смесях, обогащённых горючим компонентом, температура пламени, необходимая для воспламенения отдельных частиц, близка к температуре кипения бериллия.

**Ключевые слова:** бериллиевая пыль, окисление, воспламенение, горение, оксидная плёнка.

SOME CHARACTERISTICS OF FINE BERYLLIUM PARTICLE IGNITION AND COMBUSTION. D.A. DAVYDOV, O.V. KHOLOPOVA, B.N. KOLBASOV. Beryllium dust will be produced under plasma interaction with beryllium armor of the first wall in ITER. Exothermal reaction of this dust with water steam or air, which can leak into the reactor vacuum chamber in some accidents, gives concern in respect to reactor safety. Results of studies devoted to ignition and combustion of fine beryllium particles are reviewed in this paper. A chemically active medium and elevated temperature are prerequisite to the ignition of beryllium particles, which is hampered by oxide films, forming a diffusion barrier on the particle surface as a result of pre-flame oxidation. The temperature to initiate combustion of particles depends on flame temperature, particle size, composition of combustible mixture, heating rate and other factors. In mixtures enriched with combustible, the flame temperature necessary to ignite individual particles approaches the beryllium boiling temperature.

**Key words:** beryllium dust, oxidation, ignition, combustion, oxide film.

### ВВЕДЕНИЕ

Предполагается, что бериллий (Be) будет применяться в сооружаемом во Франции Международном термоядерном экспериментальном реакторе ИТЭР в качестве защитного покрытия первой стенки, площадь которого около 700 м<sup>2</sup>. При эрозии этого покрытия под действием плазмы будет образовываться значительное количество пыли [1]. При аварии с потерей вакуума эта пыль может быть вынесена за пределы вакуумного корпуса, создавая токсическую и радиационную опасность для персонала, а возможно, и для населения.

При анализе потенциальных аварий рассматривается возможность разрушения трубок системы охлаждения дивертора и первой стенки за пределами вакуумного корпуса, а затем по мере перегрева до нескольких тысяч градусов потерявших охлаждение компонентов и со стороны вакуумной камеры (так называемый «влажный байпас»). В этом случае возможны попадание воды в вакуумную камеру и экзотермическая реакция водяных паров с пылью и материалами обращённых к плазме поверхностей, приводящая к образованию водорода. Через открытую с двух концов трубку для водного теплоносителя в вакуумную камеру может также проникнуть воздух, что чревато опасностью взрыва гремучей смеси и пыли. Такой взрыв, если его не предотвратить, может создать ударную волну с давлением в вакуумном корпусе, превышающим проектное и максимально допустимое.

Информация о воспламенении, горении и детонации бериллия весьма скудна. Главным препятствием, затрудняющим экспериментальные работы в этом направлении, и тормозом в деле широкого практического применения Be является токсичность бериллиевой пыли и его продуктов сгорания [2]. При экспериментальных исследованиях воспламенения, горения и детонации бериллия существует опасность загрязнения им помещений. Поэтому число таких исследований намного меньше числа аналогичных исследований с нетоксичными металлами.

Исследования, относящиеся к бериллиевой безопасности термоядерных реакторов, проведённые в России, США, Японии и Казахстане [3—15] в рамках международного проекта ИТЭР, в основном были посвящены химическому взаимодействию Be с воздухом и водяным паром при относительно низких (<1570 К) температурах. В этой области температур основную опасность представляет образование взрывоопасного водорода при химической реакции Be с водяным паром. В настоящей статье мы эти процессы рассматривать не будем.

В данной работе основное внимание обращается на исследования воспламенения бериллиевых частиц при более высоких температурах (до 2900 К) и влияния на него оксидной плёнки, температуры пламени, размера частиц, состава горючей смеси, скорости подвода тепла, химической активности среды и теплообмена частиц Be с окружающей средой.

## ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕРИЛЛИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЕГО ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

С энергетической точки зрения бериллий является одним из наиболее химически активных металлов. Наряду с алюминием он относится к разряду «летучих металлов» [16]. Его температура плавления  $T_{пл} = 1556$  К. Температура кипения бериллия ( $T_{кип} = 2750$  К) ниже температуры кипения его стабильного оксида BeO ( $T_{кип BeO} = 4393$  К) и немного ниже температуры плавления этого оксида ( $T_{пл BeO} = 2843 \pm 25$  К) [17—19].

## РОЛЬ ОКСИДНОЙ ПЛЁНКИ В ОКИСЛЕНИИ И ГОРЕНИИ БЕРИЛЛИЯ

Для большинства металлов характерно наличие на их поверхности оксидной плёнки, свойства которой могут быть различными в разных средах и температурных диапазонах.

В частном случае бериллия такая плёнка образуется на поверхности частиц при окислении, предшествующем воспламенению, и служит диффузионным барьером, подавляющим его химическую активность.

Скорость окисления металлов зависит не только от температуры и концентрации окислительного реагента, но и от защитных свойств оксидной плёнки, а также от характеристик среды: влажности, давления, скорости потока газа, его ионизации. Особые трудности возникают при интерпретации результатов окисления металлов в воздухе, состав которого зависит от многих факторов и изменяется в широких пределах.

Защитные свойства оксидных плёнок, образующихся на поверхности металлических частиц, приблизительно характеризуются коэффициентом Пиллинга—Бэдворса  $\beta = M\rho/nA\rho_{ок}$ , где  $M$  — молекулярный вес оксида,  $\rho$  — плотность металла,  $n$  — число атомов металла в молекуле оксида,  $A$  — атомный вес металла и  $\rho_{ок}$  — плотность оксида.

Согласно очень упрощённой интерпретации правила Пиллинга—Бэдворса [20, 21], если объём оксида металла, образующегося при реакции металла и кислорода, меньше объёма прореагировавшего металла ( $\beta < 1$ ), плёнка оксида металла может иметь несплошную ячеистую структуру и не может надёжно защитить металл от дальнейшего высокотемпературного окисления. Если же объём оксида металла превышает объём прореагировавшего металла ( $\beta > 1$ ), плёнка оксида покрывает металл сплошным слоем и свободно растёт с внешней стороны. Такая плёнка служит эффективной преградой окислению при условии, что температура кипения оксида достаточно велика.

Для бериллия  $M = 25$ ,  $n = 1$ ,  $A = 9$ , при 300 К  $\rho_{ок} = 3,03$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho = 1,85$  г/см<sup>3</sup>, отношение объёма оксида (BeO) к объёму прореагировавшего металла  $\beta = 1,68$ . Для другой температуры нужно внести поправку, учитывающую тепловое расширение. Кроме  $\beta$ , на защитные характеристики оксидной плёнки влияют прочность и пластичность оксида, его адгезия к металлу, способность оксида отслаиваться и его растворимость в металле. При высоких температурах основными термическими свойствами оксидов являются температура плавления, коэффициент теплового расширения, теплоёмкость, излучательная способность и теплопроводность.

При окислении бериллия в кислороде и воздухе следует различать две температурные области: ниже 970 К, когда образуются защитные оксидные плёнки, и выше 1020 К, когда через некоторое время после начала окисления наступает потеря защитных свойств оксидной плёнки.

Потеря защитных свойств (разрушение) оксидной плёнки является необходимым условием для воспламенения бериллиевых частиц. Большая разница между коэффициентами теплового расширения и плотностями бериллия и его оксида ( $\rho_{ок}/\rho = 1,6$ ) вызывает сжимающие напряжения в BeO и растрескивание плёнки. Эти напряжения растут с течением времени при увеличении толщины оксидной плёнки  $h$  и температуры. Поэтому оксидная плёнка теряет свои защитные свойства со временем. Чем меньше температура, тем больше времени требуется для разрушения плёнки. При температуре ниже 1000 К в воздухе или кислороде трещины могут «залечиваться», в то время как при температуре выше 1200 К растрескивание становится доминирующим и плёнки теряют свои защитные свойства. Проникновение газов через трещины к металлической поверхности, не покрытой оксидом или покрытой очень тонким слоем, ускоряет скорость реакции.

Максимальная «переходная» температура, при которой оксидная плёнка теряет свои защитные свойства, близка к температуре кипения бериллия, которая ниже температуры плавления его оксида. Поэтому воспламенение частиц бериллия в неблагоприятных тепловых условиях происходит при высокой (около 2700 К) температуре.

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Воспламенение бериллия возможно только в химически активной среде при повышенной температуре. Разрушение оксидной плёнки является обязательным условием воспламенения металлов с  $\beta > 1$ , в частности бериллия. По своей природе процесс воспламенения является гетерогенным. При неконтролируемом горении происходит нарушение теплового равновесия и наблюдается самоускоряющийся рост температуры частиц. Саморазогрев частиц бериллия за счёт тепловыделения при химической реакции высокотемпературного окисления играет более заметную роль, чем в случае алюминия.

Кроме оксидной плёнки, на процесс воспламенения частиц бериллия оказывают влияние много других факторов: размер частиц, концентрация частиц («коллективный эффект»), скорость нагрева частицы, состав и давление окислительной среды и др. Поэтому воспламенение бериллия является сложным физико-химическим процессом. Полное время горения металла складывается из времени собственно горения и времени задержки воспламенения (периода индукции воспламенения)  $\tau_{\text{ин}}$ .

При горении в пламени конденсированной системы длительность  $\tau_{\text{ин}}$  определяется в основном величиной  $\Delta T = T_0 - T_{\text{всп}}$ , где  $T_0$  — температура окружающей среды;  $T_{\text{всп}}$  — температура воспламенения частицы, а также размером частиц. Длительность  $\tau_{\text{ин}}$  уменьшается с уменьшением  $T_{\text{всп}}$  и соответственно с ростом  $T_0$  [22—24]. В ряде случаев  $\tau_{\text{ин}}$  может превышать время собственно горения [22, 23, 25]. Длительность периода индукции определяет место горения металла в пламени, т.е. температурные условия горения, а следовательно, влияет на механизм горения металла.

Процесс воспламенения бериллия выражен менее чётко, чем у алюминия. Если у последнего переход к стационарному горению сопровождается внезапным многократным увеличением яркости свечения частицы, то частица бериллия начинает довольно интенсивно светиться задолго до наступления парофазного горения.

В среде с содержанием кислорода менее 16% переход от индукционного периода к горению не имеет ярко выраженной границы и практически не различим. Это накладывает некоторую неопределённость на установление количественных параметров воспламенения частиц бериллия.

Поскольку скорость реакции, а следовательно, и тепловыделение при прочих равных условиях зависят от концентрации окислителя и температуры, то сильная зависимость  $\tau_{\text{ин}}$  от активности среды и температуры, а также свечение частицы в индукционный период объяснимы.

Количественные параметры воспламенения частиц Ве определены в специфических условиях пламени газовой горелки (полное давление  $P = 100$  кПа, парциальное давление кислорода  $P_{\text{O}_2} = 16—43$  кПа, парциальное давление углекислого газа  $P_{\text{CO}_2} = 42—46$  кПа, температура  $T = 2400—2900$  К) [26].

В таблице приведены значения экспериментально измеряемого (так называемого «условного») периода индукции  $\tau'_{\text{ин}}$  и периода индукции  $\tau_{\text{ин}}$  с учётом поправки (согласно общей картине воспламенения) на скоростное отставание от газового потока. Для частиц диаметром 32 мкм такая поправка невелика и составляет 10—20%. Возможная ошибка, связанная с неточностью таких параметров, как вязкость газа в пограничном слое частицы и скорость газа  $V_0$ , для Ве гораздо менее существенна, чем для алюминия.

Согласно исследованиям Кюла [22] каждая бериллиевая частица проходит три стадии нагрева: нагрев до температуры плавления; изотермическое плавление; нагрев расплавленной капельки до температуры воспламенения (рис. 1). Скорость горения вычислялась с применением квази-

Значения «условного» периода индукции  $\tau'_{\text{ин}}$  и периода индукции  $\tau_{\text{ин}}$  с учётом поправки на скоростное отставание газового потока для частиц Ве со средним размером  $d = 32$  мкм [26]

Парциальное давление кислорода $P_{\text{O}_2}$ , кПа	$\tau'_{\text{ин}}$ , мс	$\tau_{\text{ин}}$ , мс	$T_{\text{всп}}$ , К
16	11,2	13,2	2590
23	12,4	14,4	2600
36	11,4	13,4	2510
43	10,4	12,4	2400

стационарной диффузионной теории парофазового горения металлических частиц при следующих предположениях: нагрев осуществляется за счёт теплообмена с окружающей средой; химическая реакция не учитывается; скорость движения частицы отличается от скорости газового потока на постоянную величину; влияние этой разности скоростей на теплообмен не является пренебрежимо малым; изменение

диаметра и плотности частицы при плавлении также не является малым. Результаты расчёта изменения температуры частиц во времени и длительности периода индукции при нагревании частиц до заданной температуры показаны на рис. 1 и 2. Эти расчёты носят иллюстративный характер.

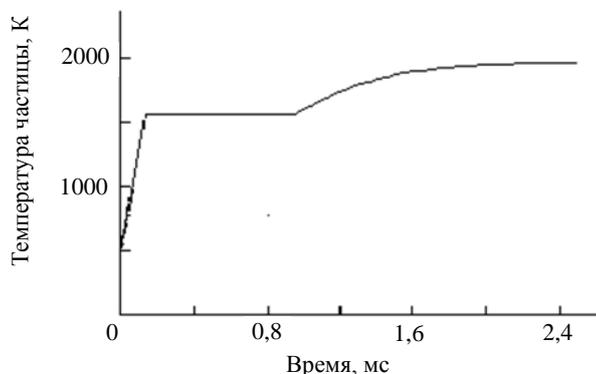


Рис. 1. Изменение температуры частицы Ве размером  $d = 20$  мкм при исходной температуре  $T_1 = 500$  К и  $T_{всп} = 2000$  К в зависимости от времени  $t$  [22]

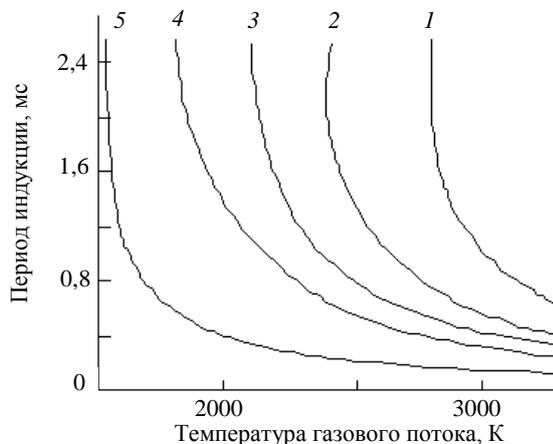


Рис. 2. Период индукции воспламенения  $\tau_{ин}$  в зависимости от температуры газового потока: разность между скоростью частицы и скоростью газового потока  $\Delta V = 58-61$  м/с [22];  $T_{всп}$ : 1 — 2820 К; 2 — 2400 К; 3 — 2100 К; 4 — 1800 К; 5 — 1500 К

В пламени конденсированной системы воспламенение частиц бериллия происходит при температуре, близкой к его температуре кипения [16], на значительном удалении от поверхности горения. При горении бериллия выделяется  $15$  Мкал/кг =  $63$  МДж/кг.

**Влияние концентрации окислителя и химической активности окружающей среды.** Минимальная температура среды, обеспечивающая воспламенение находящихся в ней частиц бериллия, определяется химической активностью и свойствами среды (рис. 3).

Впервые экспериментальные данные по горению бериллия были приведены в статьях Мачека, Фридмана и Сэмпла [16, 27, 28]. Исследовалось горение одиночных бериллиевых частиц и порошков бериллия размером от 30 до 45 мкм в горючих газах известного состава и температуры (рис. 4).

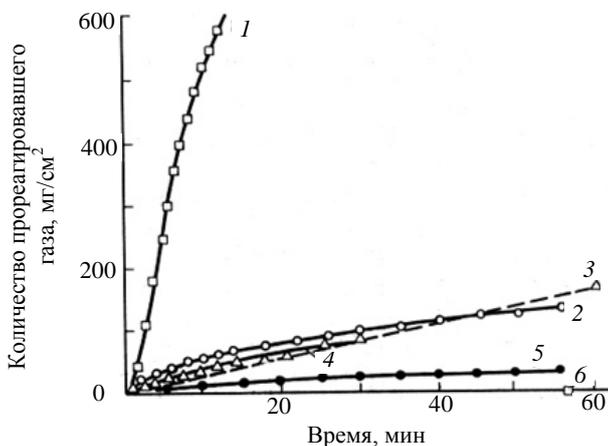


Рис. 3. Количество прореагировавшего газа при окислении образца Ве длиной 12 и диаметром 4 мм при 1870 К в различных средах: 1 —  $O_2$  ( $P = 30-63$  кПа); 2 —  $N_2$  ( $P = 40-51$  кПа); 3 —  $CO_2$  ( $P = 83-87$  кПа); 4 —  $CO$  ( $P = 54-60$  кПа); 5 —  $NO$  ( $P = 43-47$  кПа); 6 —  $H_2$  ( $P = 66$  кПа)

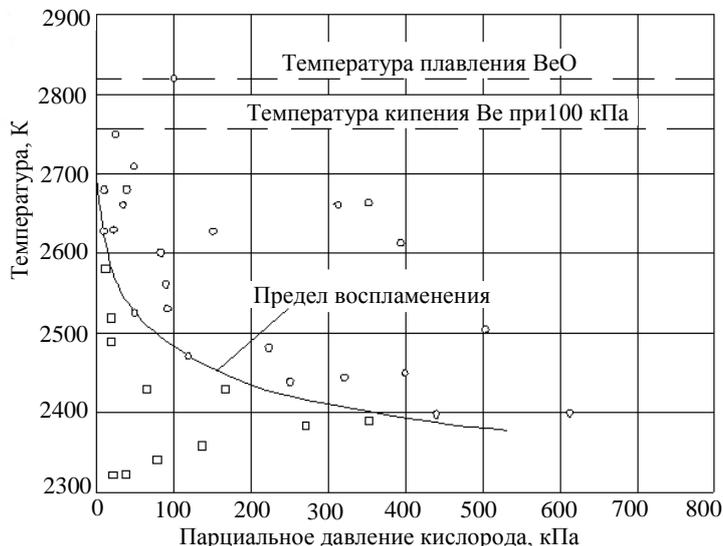


Рис. 4. Температура пламени при воспламенении бериллиевых частиц в зависимости от парциального давления кислорода; □ — воспламенения нет; ○ — воспламенение происходит

В смесях, обогащенных горючим, при малом (до  $\sim 10$  кПа) парциальном давлении кислорода температура пламени, при которой происходит воспламенение мелкодисперсных бериллиевых частиц, как и в случае алюминия, приближается к температуре кипения металла [16, 27, 29]. Так как температура кипения бериллия ( $T_{кип} = 2750$  К) несколько выше температуры кипения алюминия (2720 К), то и температура воспламенения бериллия выше соответствующей температуры для алюминия. Однако число частиц (размером 30—35 мкм), воспламенившихся в интервале 2600—2800 К, не превышает 30%. При 2900 К в

атмосфере водород—кислород частицы бериллия воспламеняются практически на 100%. При повышении парциального давления кислорода до 500—600 кПа температура пламени, при которой происходит воспламенение частиц, снижается до 2380 К, но даже если концентрация кислорода в пламени превышает 20%, строго говорить о существовании предельной критической температуры среды, как это имело место с алюминием, нельзя.

В сухой атмосфере при прочих равных условиях общий процент воспламенения выше, чем в присутствии водяного пара [26]. Реализовать режим парофазового горения бериллия в атмосфере водяного пара или по крайней мере повысить температуру таких образцов до 2200 К в атмосфере водяного пара невозможно. В то же время окисление бериллия в этой среде идёт весьма активно и сопровождается образованием окисла, который имеет сложную структуру: верхний слой — толстый и пористый, нижний — тонкий и плотный, предохраняющий частицу от окисления.

Объяснение заключается в том, что при реакции Ве с парами воды образуется свободный водород. Его выделение рыхлит верхний слой оксида и подавляет (за счёт снижения скорости тепловыделения, диффузии окислителя и увеличения теплоотвода) реакцию парофазового горения.

Температура воспламенения бериллия может быть снижена нагреванием металла в инертной атмосфере с последующим его контактом с окислительной средой, например, нагреванием бериллиевого порошка в аргоне перед вводом окислителя [30], разрывом нагретых бериллиевых проволок в окислительной атмосфере [31] или подачей горячих бериллиевых паров в окислительный газ [32].

При окислении бериллия в воздухе, кислороде и углекислом газе примеси азота и водорода практически не влияют на кинетику процесса.

**Влияние размера частиц, их концентрации и теплообмена с окружающей средой.** Температура воспламенения бериллиевых частиц зависит от их размера.

Для металлов со слабо защищающей оксидной плёнкой, характеризующихся линейным законом окисления, действует обычное условие гетерогенного воспламенения [33]: более крупные частицы, из-за меньшей скорости теплоотвода воспламеняются при более низкой температуре (рис. 5,  $a = 0$  (показатель степени, характеризующий закон окисления)).

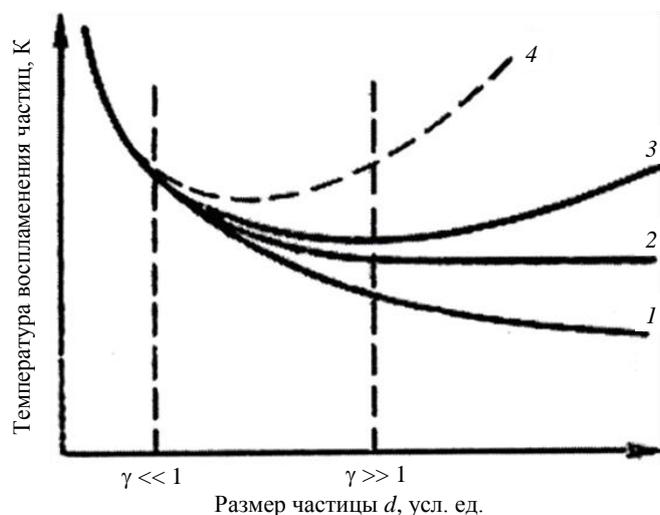
При наличии защищающей оксидной плёнки начинает действовать другой фактор: растущая плёнка уменьшает скорость окисления. Поэтому более крупные частицы воспламеняются при более высокой температуре [34].

При параболическом законе окисления ( $a = 1$ ) оба фактора могут прийти в равновесие и в некотором интервале размеров температура воспламенения оказывается не зависящей от размера частицы. При сильно защищающих свойствах оксидной плёнки, соответствующих кубическому ( $a = 2$ ) и логарифмическому ( $a = 3$ ) законам окисления, в области достаточно крупных частиц температура воспламенения растёт с укрупнением частиц. Вся зависимость температуры воспламенения от размера металлической частицы  $d$  в этом случае выражается кривой с минимумом (см. рис. 5) [34—36].

Химическая активность и свойства среды вместе с физическими свойствами оксидной плёнки ВеО объясняют более сильную, чем квадратичная, зависимость  $\tau_{\text{ин}}$  от размера частиц.

Рис. 5. Температура воспламенения частиц в зависимости от их размера для различных законов окисления:  $\gamma = dcRT_o^2/(6h_1EQ)$ , где  $c = 1,88$  кДж/(кг·К) — теплоёмкость Ве;  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) — газовая постоянная;  $E$  — энергия активации окисления (при  $T = 600—1200$  К  $E = 210$  Дж/моль = 50,3 ккал/моль);  $Q$  — тепловой эффект реакции на 1 г оксида, умноженный на отношение плотности оксида к плотности металла;  $h_1$  — толщина оксидной плёнки при  $t = 0$ ; 1 соответствует  $a = 0$ , 2 —  $a = 1$ , 3 —  $a = 2$ , 4 —  $a = 3$  [34]

Если частица до воспламенения получает тепло от окружающего газа только за счёт теплопроводности и затем сгорает дотла в парофазном диффузионном режиме, время горения ( $\tau_{\text{гор}}$ ) и индукционный период воспламенения ( $\tau_{\text{ин}}$ ) должны быть пропорциональны  $d^2$  [23, 25, 28]. Эта зависимость согласуется с соотношением между размерами частиц и временем их нагрева. Однако измеренные значения  $\tau_{\text{ин}}$  оказались пропорциональными приблизительно  $d^{2.5}$ . Это отклонение может быть объяснено потерями тепла в результате радиации, которые вследствие высокой излучательной способности бериллия не являются пренебрежимо малыми [26].



Чем больше концентрация частиц металла, тем ниже температура их воспламенения из-за так называемого «коллективного эффекта». Это снижение температуры воспламенения проявляется сильнее для более мелких частиц, так как при больших концентрациях вещества теплоотвод интенсифицируется с уменьшением размера частиц. В результате повышается температура среды, окружающей частицы, и вокруг каждой частицы создаётся подобие адиабатической оболочки [37]. Поэтому при достаточно больших концентрациях частиц температура воспламенения мелких частиц оказывается ниже температуры воспламенения крупных частиц, даже для металлов со слабо защищающей оксидной плёнкой.

В случае, если частицы очень малы, их концентрация велика, окислителя много, скорость подвода тепла высока, а потери тепла от частиц, покрытых оксидом, достаточно малы, воспламенение частиц бериллия может происходить при температуре пламени ниже 1300 К [38]. В этом случае благодаря экзотермической реакции температура частиц значительно превышает температуру пламени.

Важную роль в процессе воспламенения играют теплофизические свойства среды (теплоёмкость и теплопроводность). В той области температур, где начинается интенсивный самоподогрев частиц в результате химической реакции и температура частиц становится выше температуры среды, последняя выполняет по отношению к частицам роль стока тепла. Интенсивность потерь будет определяться коэффициентом теплоотдачи и излучательной способностью  $\text{BeO}$  (0,35), которая выше излучательной способности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,30). В среде аргона охлаждение бериллиевого образца идёт примерно в 3 раза быстрее, чем в воздухе.

**Влияние скорости нагрева.** Температура воспламенения бериллиевых частиц также сильно зависит от скорости их нагрева, которая определяет толщину и плотность оксидной плёнки. При медленном нагреве образуется плотная защитная плёнка. Трещины «заживляются» вновь образующимся оксидом. Происходит «залечивание» дефектов. В результате температура воспламенения частиц достигает максимальных значений. Поэтому металлические частицы воспламеняются быстрее при высоких скоростях нагрева [39—41]. При большой скорости нагрева в плёнке возникают деформации, вызванные разницей в тепловом расширении металла и оксида при агрегатных превращениях и фазовых переходах, которые не успевают «залечиваться» [21]. Эти процессы облегчают воспламенение.

**Некоторые особенности воспламенения компактного бериллия.** Интересные результаты были получены при наблюдении за воспламенением тонкой бериллиевой фольги, нагреваемой лампой-вспышкой [42] в среде кислород (20%)—аргон.

В первый момент в фольге появляются отдельные отверстия. Причиной их появления, по-видимому, является наличие в фольге активных примесей, которые с повышением температуры становятся локализованными центрами химической реакции. Затем вокруг отверстий на подложке появляется ореол из субдисперсного оксида, который обычно свидетельствует о протекании парофазной реакции. Интенсивность образования субдисперсных частиц и свечение фольги, особенно по краям отверстий, на этом этапе даже выше, чем на последующих стадиях горения. По достижении температуры плавления бериллия из куска фольги образуется сферическая частица, покрытая слоем оксида. Если окружающая среда не содержит паров воды, оксид является весьма прочным и обладает повышенной отражательной способностью. При наличии в среде влаги оксидная оболочка состоит из двух слоёв. Факт существования субдисперсного оксида при температурах, немного ниже температуры плавления металла, примечателен. Это означает, что уже в этом состоянии  $\text{Be}$  обладает весьма заметной упругостью пара и худшими по сравнению с алюминием защитными свойствами оксидной оболочки. Плотность оксидного покрытия является функцией не только состава среды, в которой происходит окисление  $\text{Be}$ . Она зависит также от способа обработки и степени чистоты поверхности исходного материала.

На рис. 6 показана зависимость температуры воспламенения тонких бериллиевых проволочек от процентного соотношения состава среды  $\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{O}_2$ .

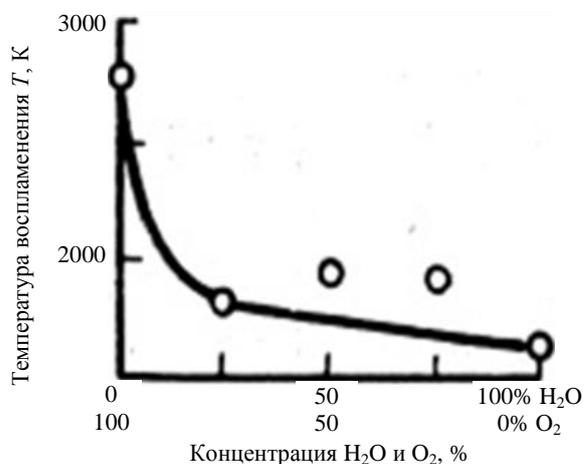


Рис. 6. Температура воспламенения тонких бериллиевых проволочек в среде  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{O}_2$  при  $P = 700$  кПа

## ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Особенности воспламенения частиц металлов, которые определяются своеобразием кинетики окисления металлов, изучались Б.И. Хайкиным и его коллегами [34].

Условия воспламенения сферических металлических частиц можно определить при совместном решении уравнений теплового баланса

$$\frac{1}{6}c\rho d \frac{dT}{dt} \approx Q\rho \frac{dh}{dt} - \frac{\lambda \text{Nu}(T - T_0)}{d} \quad (1)$$

и кинетического закона окисления

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k_a C_{\text{ок}}^m}{h^a} \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где  $c$  — теплоёмкость металла;  $Q$  — тепловой эффект реакции на 1 г оксида, умноженный на отношение плотности оксида к плотности металла;  $\lambda$  — теплопроводность газа;  $\text{Nu}$  — число Нуссельта;  $k_a$  — предэкспоненциальный множитель;  $C_{\text{ок}}$  — концентрация окислителя у поверхности частицы;  $m$  — порядок реакции по окислителю в соответствующем законе окисления металла.

Показатель степени  $a$  определяет зависимость скорости окисления от толщины оксидной плёнки  $h$ , т.е. характер закона окисления (при  $a = 0$  закон окисления имеет линейный характер, при  $a = 1$  — параболический, при  $a = 2$  — кубический и т.д.). Авторы ограничивают свой анализ только степенными зависимостями окисления, предполагая, что отличительной чертой логарифмических (более сильных) законов является более сильная зависимость скорости окисления от толщины оксидной плёнки. При этом остальные закономерности, влияющие на окисление, подобны тем, которые наблюдаются при больших значениях показателя степени  $a$ .

Условия воспламенения частицы металла определяются тепловыделением за счёт реакции окисления и скоростью отвода тепла от частицы к окружающему газу при следующих начальных условиях: при  $t = 0$ ,  $T = T_1$  и  $h = h_1$ . Для мелких частиц, т.е. при малых числах Рейнольдса ( $\text{Re}$ ),  $\text{Nu} \approx 2$ .

Заменой переменных рассматриваемые уравнения приводятся к безразмерному виду. В этом виде формально они похожи на систему уравнений, описывающих тепловой взрыв [43]:

$$d\theta/d\tau = \varphi(\eta)\exp[\theta/(1 - \zeta\theta)] - \theta/\kappa; \quad (3)$$

$$d\eta/d\tau = \gamma \varphi(\eta)\exp[\theta/(1 + \zeta\theta)]; \quad (4)$$

$$\varphi(\eta) = (1 + \eta)^{-a}. \quad (5)$$

Здесь  $\eta = (h - h_1)/h_1$ ;  $\theta = E(T - T_0)/RT_0^2$ ;  $\tau = 6tQE k_a C_{\text{ок}}^m \exp(-E/RT_0)/cRT_0^2 d h_1^a$ ;  $\kappa = Q\rho E d k_a C_{\text{ок}}^m \exp(-E/RT_0)/2 h_1^a RT_0^2 \lambda$ ;  $\zeta = RT_0/E$ ;  $\gamma = dcRT_0^2/6h_1EQ$ . При  $\tau = 0$   $\eta = 0$  и  $\theta = -\theta_1 = E(T_1 - T_0)/RT_0^2$ .

Основное отличие этой системы уравнений от системы уравнений, описывающих тепловой взрыв, заключается в виде функции  $\varphi(\eta)$ . В теории теплового взрыва  $\varphi(\eta) = (1 - \eta)^{-a}$ , где  $\eta$  — выгорание вещества. Решение этой системы уравнений возможно только при  $\gamma < 1$ .

В рассматриваемой задаче параметр  $\eta$  характеризует относительный прирост толщины оксидной плёнки. Характер решения системы уравнений в значительной степени определяется величиной параметра  $\gamma$ . При  $\gamma \ll 1$  вид функции слабо влияет на критические условия воспламенения частиц, и они определяются критическим параметром  $\kappa_{\text{кр}} = 1/e$ . При этом критическая температура воспламенения частиц металла падает с ростом их размера. Условие  $\gamma \ll 1$  в рассматриваемой задаче выполняется для достаточно мелких частиц, покрытых толстой оксидной плёнкой.

Более реальным для металлов является случай  $\gamma \gg 1$ . Для исследования критических условий воспламенения частиц при  $\gamma \gg 1$  делается замена переменных  $\eta = \gamma z - 1$ , и уравнения преобразуются к виду

$$d\theta/d\tau = \frac{1}{z^a} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \zeta\theta}\right) - \frac{\theta}{\Omega}; \quad (6)$$

$$dz/d\tau' = \frac{1}{z^a} \exp \frac{\theta}{1+\zeta\theta}. \quad (7)$$

Здесь  $z = 6hEQ/dcRT_o^2$ ;  $\tau' = \tau/\gamma^a = t k_a C_{ок}^m (6EQ/cdRT_o^2)^{a+1} \exp(-E/RT_o)$ ;  $\Omega = \kappa/\gamma^a = (6EQ/cRT_o^2)^{a+1} c_p k_a C_{ок}^m / 12\lambda d^{a-1} \exp(-E/RT_o)$ . При  $\tau' = 0$   $z = 1/\gamma$  и  $\theta = -\theta_1$ .

Приняв в качестве начального условия  $z = 1/\gamma = 0$ , получим решение в виде

$$\Omega_{кр} = [(6EQ/cRT_o^2)^{a+1} c_p k_a C_{ок}^m / 12\lambda d^{a-1}] \exp(-E/RT_o) = \text{const}. \quad (8)$$

Величина константы  $\Omega_{кр}$  получена численным методом: при  $a = 1$   $\Omega_{кр} = 1,57$ , если  $\theta_1 = 0$ ,  $\Omega_{кр} = 2,33$ , если  $\theta_1 \gg 1$ ; при  $a = 2$   $\Omega_{кр} = 7,45$ , если  $\theta_1 = 0$ ,  $\Omega_{кр} = 18$ , если  $\theta_1 \gg 1$ .

Для линейного закона окисления ( $a = 0$ ) уравнение (8) сводится к обычной зависимости для гетерогенного воспламенения, в которой  $T_{всп}$  уменьшается с увеличением размера частицы. Если интенсивность окисления соответствует параболическому закону ( $a = 1$ ), противоположные факторы могут сбалансировать друг друга. В этом случае в некотором диапазоне размеров  $T_{всп}$  не зависит от размера частиц. Если скорость окисления зависит от толщины оксидной плёнки сильнее, чем в случае параболической зависимости (например, если зависимость интенсивности окисления от  $h$  является кубической или логарифмической,  $a > 1$ ),  $T_{всп}$  достаточно больших частиц увеличивается с ростом размера частиц, а зависимость  $T_{всп}$  от размера металлической частицы описывается кривой, имеющей минимум (см. рис. 5).

Если критические условия воспламенения не выполнены, то температура частицы проходит через максимум, а затем стремится к температуре окружающего газа. Однако если в процессе разогрева температура частицы превысила температуру, при которой плёнка теряет свои защитные свойства, то это ведёт к смене кинетического закона окисления. В этом случае воспламенение частицы может произойти.

Полученные решения с физической точки зрения можно интерпретировать следующим образом: скорость теплоотвода у крупной частицы меньше, чем у малой. Однако для её нагрева требуется больше времени и тепла, выделение которого связано с ростом оксидной плёнки. При слабой зависимости скорости окисления от толщины плёнки ( $a < 1$ ) доминирует первый фактор и температура воспламенения убывает с ростом размера частицы. При сильной зависимости скорости окисления от  $h$  ( $a > 1$ ) преобладает второй фактор и температура воспламенения увеличивается с размером частицы.

Учёт тепловых потерь излучением в уравнении теплового баланса приводит к критерию  $k_R = d\varepsilon\sigma ET_o^2/R\lambda Nu$ . Здесь  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>) — постоянная Стефана—Больцмана. При  $k_R \ll 1$  теплопередачей излучением можно пренебречь по сравнению с теплопроводностью.

Для малых частиц ( $d < 30$  мкм) при  $\lambda = 2,4 \cdot 10^{-4}$  кал/(см·с·К),  $T_o = 2300$  К,  $E = 50$  кал/моль, излучательной способности частицы  $\varepsilon = 0,4$  и  $Nu = 2 k_R \approx 0,45$ , т.е. теплопередача излучением носит поправочный характер, даже при высоких значениях температуры окружающей среды.

Для больших частиц температура воспламенения с учётом излучения оказывается возрастающей функцией размера частиц, даже при параболическом законе окисления.

## ВЫВОДЫ

Так же, как и на алюминии, на бериллии образуется оксидная плёнка, препятствующая дальнейшему окислению металла. Для воспламенения и горения бериллия необходимо разрушение этой плёнки. Максимальная «переходная» температура, при которой эта плёнка разрушается, близка к температуре кипения бериллия (2750 К), которая ниже температуры плавления BeO (2843 К). Поэтому при неблагоприятных тепловых условиях бериллиевые частицы воспламеняются при высокой температуре (~2700 К) бериллия. Однако бериллиевые частицы могут воспламениться и при температуре ниже 1300 К, если они очень малы, их концентрация велика, окислителя много, потери тепла частицами малы, а скорость подвода тепла большая.

Бериллиевые частицы воспламеняются только в химически активных средах при повышенных температурах. В среде с малой концентрацией кислорода (<16%) переход от периода индукции к горению не имеет чётко выраженных границ. Это обстоятельство затрудняет количественное определение параметров воспламенения бериллиевых частиц.

Температура окружающей среды, при которой происходит воспламенение частиц Be, зависит от концентрации окислителя. При концентрации кислорода менее 20% и температуре водородно-кислородного пламени, не превышающей 2600 К, частицы Be размером 30—35 мкм практически не воспламеняются. В смесях, обогащённых горючим (с меньшей концентрацией свободного кислорода), критическая температура пламени, необходимая для воспламенения отдельных бериллиевых частиц, повышается, постепенно приближаясь к  $T_{\text{крит}} = 2750$  К. Однако даже при высокой концентрации кислорода в пламени ( $O_2 > 20\%$ ), строго говоря, не существует предельной критической температуры окружающей среды, при которой воспламеняется бериллий, как это имеет место в случае алюминия. При температуре 2600—2800 К воспламеняется не более 30% частиц. При прочих одинаковых условиях в сухой атмосфере воспламеняется больше бериллиевых частиц, чем в присутствии воды. В водородно-кислородной атмосфере при 2900 К воспламеняются практически 100% частиц. Если парциальное давление кислорода ( $P_{O_2}$ ) больше 400—600 кПа, частицы Be начинают воспламеняться при  $\sim 2380$  К. При уменьшении концентрации кислорода в пламени воспламенение бериллиевых частиц затрудняется. Если  $P_{O_2} < 10$  кПа, воспламенение может не произойти даже при температуре 2650 К.

При сжигании бериллиевых образцов в атмосфере водяного пара невозможно осуществить режим парофазового горения. Тем не менее окисление металлов в этой среде идёт весьма активно и сопровождается образованием сложной двухслойной оксидной плёнки. Верхний слой — толстый и пористый, нижний — тонкий и плотный, защищающий частицу от дальнейшего окисления.

Рассмотрена физическая модель воспламенения и горения металлических частиц. Требуемые условия для сферических частиц определяются из совместного решения уравнения теплового баланса и кинетического уравнения для скорости окисления.

## REFERENCES

1. **Xiao J., Travis J.R., Breitung W., Jordan T.** Analysis of Hydrogen Risk Mitigation Measures for ITER. — In: IAEA, 3rd TM «First Generation of Fusion Power Plants: Design and Technology». Vienna, Austria, 13—15 July 2009; 9th TM «Fusion Power Plant Safety». Vienna, Austria, 15—17 July 2009, CD-ROM proceedings, Thursday-2009-07-16.
2. **Darvin Dzh., Baderri Dzh.** — Beryllium. — M., 1962 (in Russian).
3. **Yoshida H., Ashibe K., Ono K., Enoeda M.** Measurements of breakaway reaction between beryllium and water vapor for ITER blanket design. — Report of Japan Atomic Energy Research Institute, Naka, Japan. JAERI — M92-083, 1992.
4. **Davydov D.A., Gorokhov V.A., Kapyshev V.K., Sorokin S.I.** Investigation of the interaction of a compact and porous beryllium with air and water steam from the point of view of problem of beryllium safety of the ITER reactor. — VANT. Ser. Materialovedenie i novye materialy (Problems of Atomic Science and Technol. Ser. Material authority and new materials), 1995, issue 1(52), pp. 74—81 (in Russian).
5. **Davydov D.A., Kononov Yu.V., Gorokhov V.A., Levin V.B., Chekhlatov G.M.** Study of the chemical interaction between the beryllium powders of different particles size and the air in the temperature range 500—1000 °C from the viewpoint of ITER safety. — In: Proc. of the 3rd IEA Intern. Workshop on Beryllium Technology for Fusion. Mito, Japan, 22—24 October 1997, JAERI-Conf. 98-001, pp. 322—328.
6. **Davydov D.A., Gorokhov V.A., Kononov Yu.V., Levin V.B., Sorokin S.I., Chekhlatov G.M.** Beryllium-air and beryllium-stream chemical interaction study from the viewpoint of ITER safety. — In: Proc. of 20th Symp. on Fusion Technology. Marseille, France, 7—11 September 1998, pp. 1605—1608.
7. **McCarthy K., Anderl R., Petti D., Smolik G., Bartels H.-W., Morozov S., Davydov D., Kolbasov B., Shestakov V., Tazhibaeva I., Vurim A., Chekhonadskikh A.** Beryllium interaction with steam and air in ITER under accident conditions. — In: Fusion Energy-1998, Proc. of 17th Intern. Conf. Yokohama, Japan, 19—23 October 1998, C&S Papers Series № 1/C, IAEA-F1-CN-69/ITERP1/20, IAEA, Vienna, 1999; CD-ROM file EX8/1 and <http://www.iaea.org/programmes/ripc/physics/fec1998/html/fec1998.htm>.
8. **Petti D.A., Smolik G.R., Anderl R.A.** On the mechanisms associated with the chemical reactivity of Be in steam. — In: 9th Intern Symp. on Fusion Reactor Materials. Colorado-Springs, Co, USA, October 10—15, 1999.

9. **Kolbasov B.N., Biryukov A.Yu., Davydov D.A., Guseva M.I., Khripunov B.I., Korshunov S.N., Martynenko Yu.V., Romanov P.V., Vasiliev V.I.** Fusion Safety Studies in Russia from 1996 to 2000. — *Fusion Eng. Des.*, 2000, vol. 54, pp. 451—464.
10. **Anderl R.A., Pawelko R.J., Smolik G.R., Scaffidi-Argentina F., Davydov D.A.** Steam chemical reactivity of beryllium pebbles and beryllium powder. — *Fus. Technol.*, 2000, vol. 38, № 3, pp. 283—289.
11. **Sorokin S.I., Davydov D.A.** Investigation of the rate reaction constant at the oxidation by water vapor of compact and porous beryllium and beryllium powder. — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2002, issue 3—4, pp. 102—117 (in Russian).
12. **Davydov D.A., Biryukov A.Yu., Chekhatov G.M.** Chemical interaction of beryllium dust in the crevices and on a flat surface with water vapor. — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2002, issue 3—4, pp. 118—125 (in Russian).
13. **Sorokin S.I., Davydov D.A.** Study of the oxidation kinetics and heat processes in the chemical reaction between water vapor and compact, porous and powder beryllium. — *Plasma Dev. Oper.*, 2003, vol. 11, № 4, pp. 257—277.
14. **Sorokin S.I., Davydov D.A.** Simulation of chemical interaction between steam and beryllium armor in closed cavity. — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2004, issue 1, pp. 10—20 (in Russian).
15. **Sorokin S.I., Davydov D.A.** Modelling of beryllium-steam chemical interaction in a beryllium-covered closed chamber. — *Plasma Dev. Oper.*, 2004, vol. 12, № 4, pp. 259—270.
16. **Machek A., Fridman R., Sempl Dzh.** Research methods of burning process of beryllium and aluminium particles. — In book: *Heterogeneous combustion. Translation from Engl. Edited by V.A. Il'inskiy.* — M.: Mir (World), 1967, p. 21 (in Russian).
17. **Kingery W.** *Property Measurements at High Temperatures.* — Academic Press, New York, 1959.
18. **Investigations at high temperatures.** — M., 1962, p. 128 (in Russian).
19. **Ol'shanskiy Ya.I.** — *Reports of USSR AS*, 1948, vol. 59, p. 1105 (in Russian).
20. **Chemical encyclopaedia.** Edited by Knunyants I.L. Vol. 1. — M.: Sovetskaya entsiklopediya (Soviet encyclopaedia), 1988 (in Russian).
21. **Pilling N.B., Bedworth R.J.** — *Instr. Metals*, 1923, vol. 29, № 4, p. 529.
22. **Kyul D.K.** — *Raketnaya tekhnika i kosmonavtika (Rocket engineering and cosmonautics)*, 1965, № 12, p. 83 (in Russian).
23. **Belyaev A.F., Frolov Yu.V., Korotkov A.I.** — *Fizika goreniya i vzryva (Physics of combustion and explosion)*, 1968, vol. 4, № 3, p. 323 (in Russian).
24. **Devis A.** — *Combust. and Flame*, 1963, vol. 1, № 4, p. 359.
25. **Gurevich M.A. et al.** — *Fizika goreniya i vzryva (Physics of combustion and explosion)*, 1969, vol. 5, № 3, p. 441 (in Russian).
26. **Macek A., Semple J.** — In: *12th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburg, USA, 1969*, p. 14.
27. **Il'inskiy V.A.** An introductory article of the Russian edition editor. — In book: *Heterogeneous combustion. Translation from Engl. Edited by V.A. Il'inskiy.* — M.: Mir (World), 1967, pp. 5—20 (in Russian).
28. **Machek A.** — *Voprosy raketnoy tekhniki i kosmonavtiki (Problems of rocket engineering and cosmonautics)*, 1968, № 12, p. 22 (in Russian).
29. **Macek A.** — In: *11th Intern. Symp. on Combustion. Combustion Institute, Pittsburg, 1967*, p. 203.
30. **Arabey B.G., Salibekov S.E., Levinskiy Yu.V.** — *Poroshkovaya metallurgiya (Powder metallurgy)*, 1964, № 3, p. 109 (in Russian).
31. **Littman F.E., Church F.M., Kinderman E.M., Less J.** — *Common Metals*, 1961, vol. 3, p. 367.
32. **Markstein G.H.** — In: *9th Intern. Symp. on Combustion. New York—London, 1963*, p. 137.
33. **Frank-Kamenetskiy D.A.** Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. — M.: Nauka (Science), 1967 (in Russian).
34. **Khaykin B.I., Bloshenko V.I., Merzhanov A.G.** — *Fizika goreniya i vzryva (Physics of combustion and explosion)*, 1970, vol. 6, № 4, p. 474 (in Russian).
35. **Alekseeva T.I., Gurevich M.A., Ozerov E.S.** — In coll.: *Proceedings of the Leningrad Polytechnical Institute, 1967*, vol. 280, p. 98 (in Russian).
36. **Gurevich M.A., Ozerov E.S., Stepanov A.M.** — *Fizika goreniya i vzryva (Physics of combustion and explosion)*, 1970, vol. 6, № 3, p. 326 (in Russian).
37. **Rumanov E.N., Khaykin B.I.** — *Fizika goreniya i vzryva (Physics of combustion and explosion)*, 1969, vol. 5, № 1, p. 129 (in Russian).
38. **Mal'tsev V.M., Mal'tsev M.I., Kashporov L.Ya.** The main characteristics of combustion. — M.: Khimiya (Chemistry), 1977 (in Russian).
39. **Popov E.I., Breyter L.D., Poyarkov V.G.** — In coll.: *Materials of the 11-th All-Union conference on evaporation, combustion and gas dynamics of dispersed systems.* — Odessa: Pub. house of Odessa State University, 1972, p. 51 (in Russian).
40. **Popov E.I., Breyter L.D., Финаев Ю.А.** — In book.: *Heat- and mass transfer.* — Minsk: Pub. house of Heat- and mass transfer Institute of BSSR AS, 1972, vol. 2, part 2, p. 337 (in Russian).
41. **Popov E.I., Breyter A.L.** — *Poroshkovaya metallurgiya (Powder metallurgy)*, 1973, № 5, p. 101 (in Russian).
42. **Crump J.E., Prentice J.L., Kraentle K.** — *Combustion Science and Technology*, 1969, vol. 1, p. 205.
43. **Papirov I.I., Tikhinskiy G.F.** *Physical metallography of beryllium.* — M.: Atomizdat, 1968 (in Russian).

**AUTHORS**

**Davydov D.A.** Public JSC «A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials», Rogova ul. 5a, 123060 Moscow, Russia

**Kholopova O.V.** Public JSC «A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials», Rogova ul. 5a, 123060 Moscow, Russia

**Kolbasov B.N.** NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Kolbasov\_BN@nrcki.ru

Received 12 January 2010  
Problems of Atomic Science and Technology  
Ser. Thermonuclear Fusion, 2010, issue 1, pp. 32—41.