

XVII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «Забабахинские научные чтения»

СЕКЦИЯ №4:

Свойства веществ при высокоинтенсивных процессах

V.G. Shevchenko, D.A. Eselevich, V.N. Krasilnikov A.V. Konyukova

Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Study of phase formation processes during oxidation of amorphous boron and modified by hydrogel of vanadium pentoxide

В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, В.Н. Красильников, А.В. Конюкова

Исследование процессов фазообразования в ходе окисления аморфного бора и модифицированного гидрогелем пентаоксида ванадия

E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

ФГУП «РФЯЦ – ВНИИФ
им. академ. Е.И.
Забабахина»)
в год своего **70-летия**
проводит



ЗНЧ

ЗАБАБАХИНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ

2025

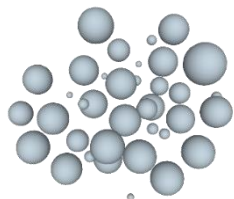


19-23 мая 2025 г. Снежинск

Федеральное
государственное бюджетное
учреждение
науки Институт химии
твердого тела Уральского
Отделения Российской
академии наук,
620990, Екатеринбург, ГСП,
ул.Первомайская, 91

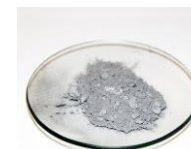
ЛАБОРАТОРИЯ ФИЗИКО-
ХИМИИ ДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМ ¹

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ГОРЮЧИЕ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И БОРА.



- разработка фундаментальных физико-химических основ управления реакционной активностью дисперсных и плёночных материалов на основе алюминия и бора для направленного синтеза перспективных металлических горючих, композиционных материалов и порошков для лазерного сплавления.

- установление фундаментальных закономерностей и рекомендаций по синтезу и практическому применению металлических горючих на основе алюминия и бора и порошков на их основе, для синтеза новых функциональных материалов путём спекания и лазерного сплавления.

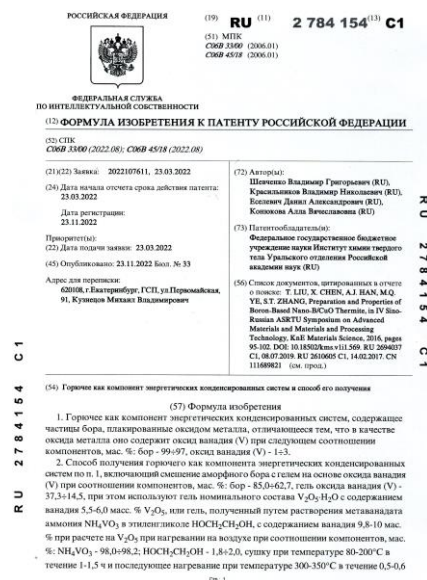


С привлечением современных методов физико-химических исследований и, в частности, рентгеновского дифракционного анализа с использованием источника синхротронного излучения непосредственно в ходе нагрева порошков в воздушной среде, изучена динамика фазообразования и особенности механизма процесса окисления.



В качестве твердого топлива в составе ЭКС наиболее широкое применение нашли порошки алюминия

По энергетическим возможностям бор является более перспективным и предпочтительным горючим.

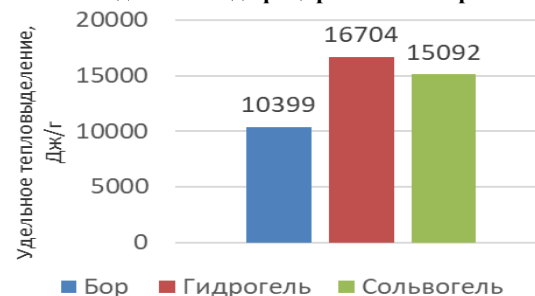


Перед авторами стояла задача разработать дешевый и простой по технике исполнения, воспроизводимости и аппаратурному оформлению способ активирования порошка бора, обеспечивающий при малых концентрациях активатора более высокую степень полноты сгорания по сравнению с не модифицированным порошком.

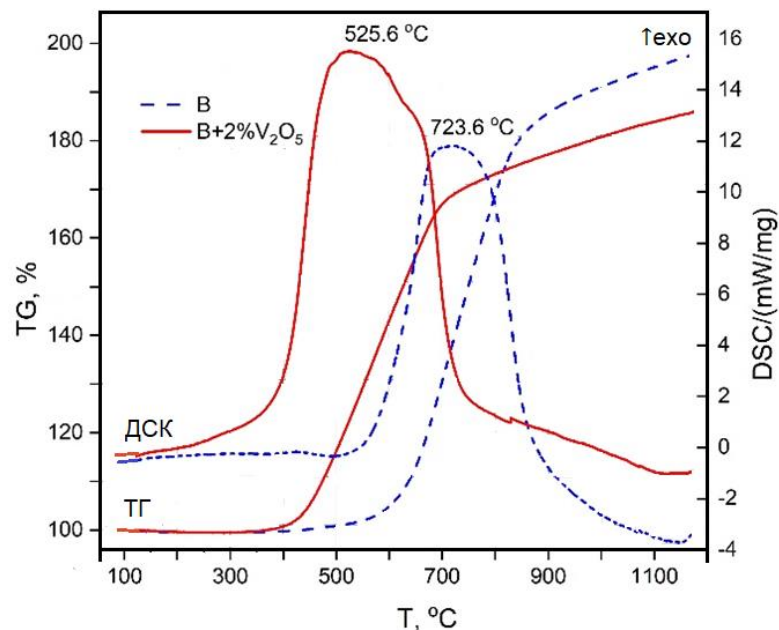
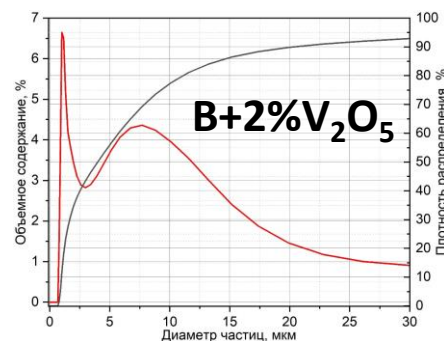
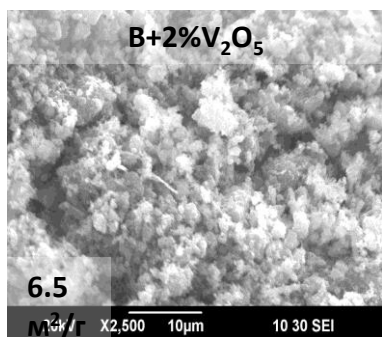
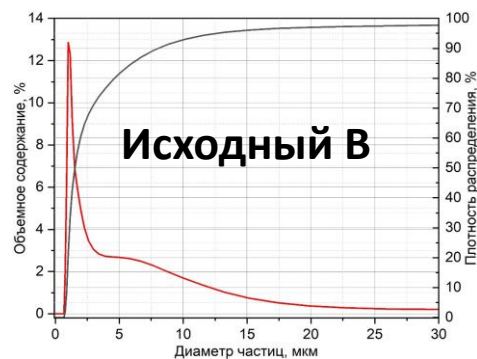
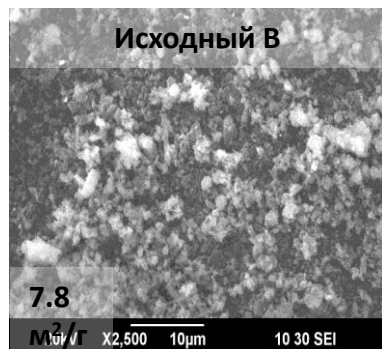
Поставленная задача активирования порошков бора была решена в предлагаемом способе, отличающемся тем, что введение активатора осуществляется путем смешения порошка с небольшими количествами гидро- или сольвогеля соединения ванадия, с последующей термообработкой полученной массы.

Было разработано два варианта способа активирования порошка бора, включающих смешение исходного порошка с гидро- или сольвогелем на основе оксидного соединения ванадия.

Диаграмма удельного тепловыделения исходного и модифицированного бора



✓ Ранее установлено:



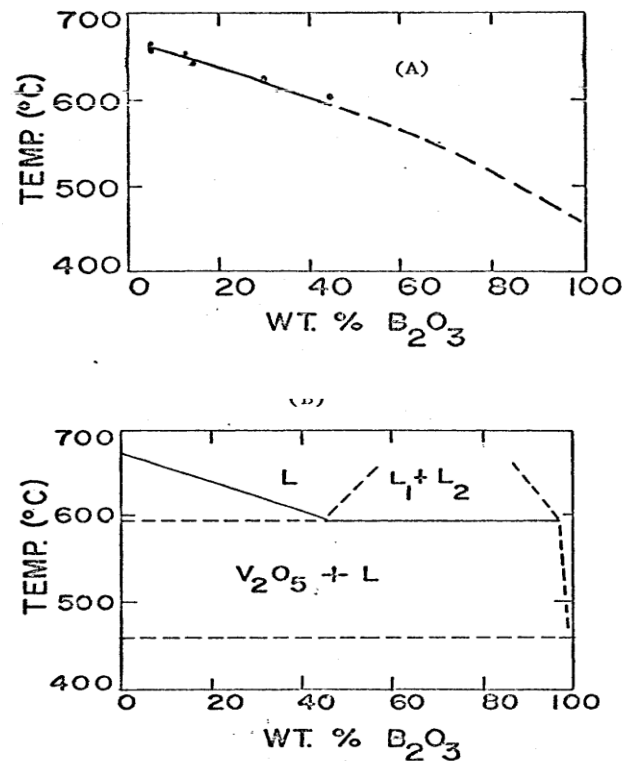
✓ V_2O_5 приводит к интенсификации процесса окисления при снижении на ~ 200 °C температуры начала интенсивного тепловыделения и значительном росте удельной теплоты реакции с 17267 Дж/г для В до 21570 Дж/г для $B+2\%V_2O_5$

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $B_2O_3 - V_2O_5$ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ДИФфуЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ B_2O_3

Установлено смещение начальной фазы взаимодействия В с кислородом воздуха в низкотемпературную область на 200 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. до 1200 °С.

Высказано предположение о конкурирующем характере процессов образования газовой и конденсированной фаз на поверхности частиц бора.

По мнению авторов-причиной ускорения окисления бора, модифицированного V_2O_5 , является отсутствие взаимодействия между оксидами бора и ванадия, что приводит к снятию диффузных ограничений в оксидном слое на поверхности частиц, за счет V_2O_5 , обеспечивающего доставку окислителя к поверхности бора



B. Nador, "Phase Diagram of the System $B_2O_3 - V_2O_5$ Nature, 188, 139, (1966)

FIG. 7 PHASE DIAGRAM OF $B_2O_3 - V_2O_5$ SYSTEM

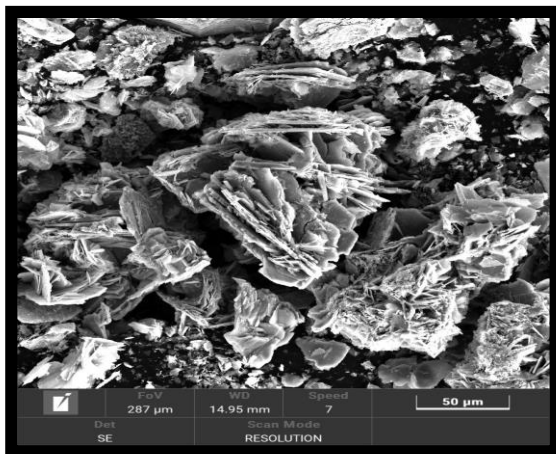
(A) FROM REF. 27

(B) MODIFIED PHASE DIAGRAM

Electrical conductivity characteristics and phase relationships in vanadium oxide-boric oxide system.

T. K. Vaidyanathan
University of Windsor

Адсорбционно-структурные характеристики бора модифицированного V_2O_5

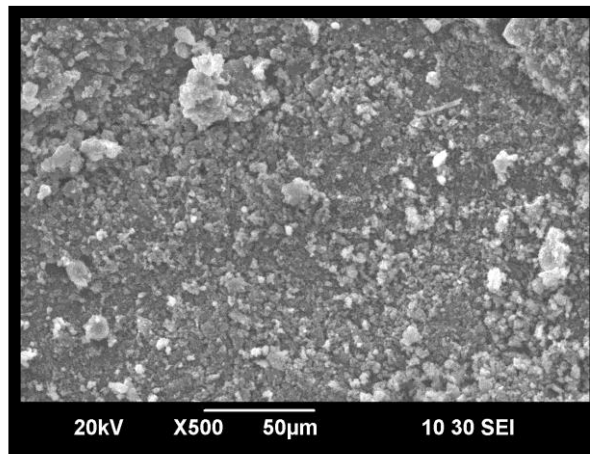


Морфология частиц высушенных при 300С

Полости структуры в значительной мере «захлопнуты».

Форма частиц игольчато-пластинчатая.

Водная дисперсионная среда в гидрогеле пентаоксида ванадия выпаривается при нагревании.

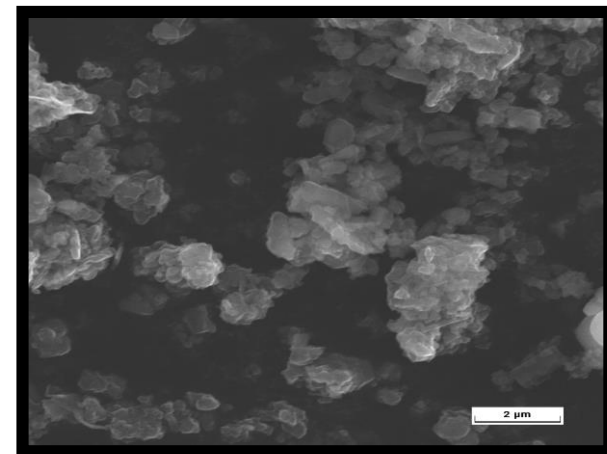


Морфология частиц бора

У образца бора, также, слоистая пластинчато-игольчатая форма.

Видны конгломераты из частиц разной формы и размера.

Наблюдаемые агрегаты состоят из частиц, размер которых не превышает 1 мкм.

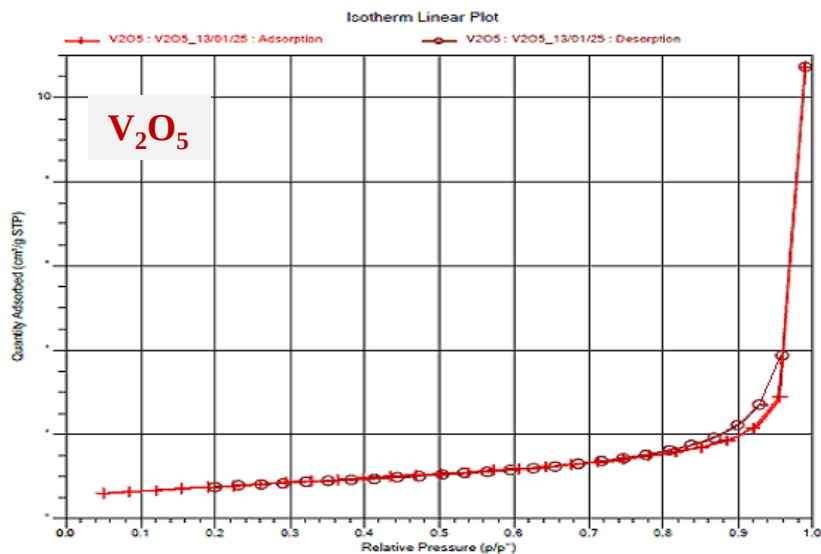
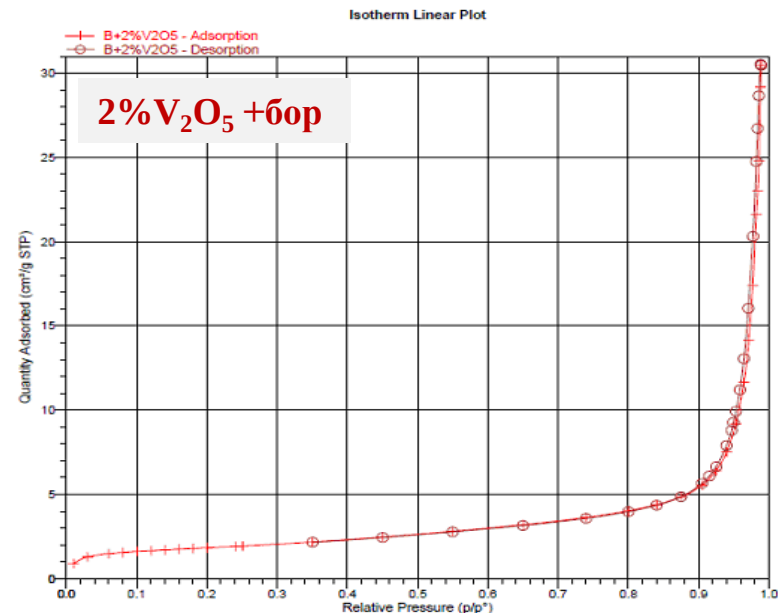
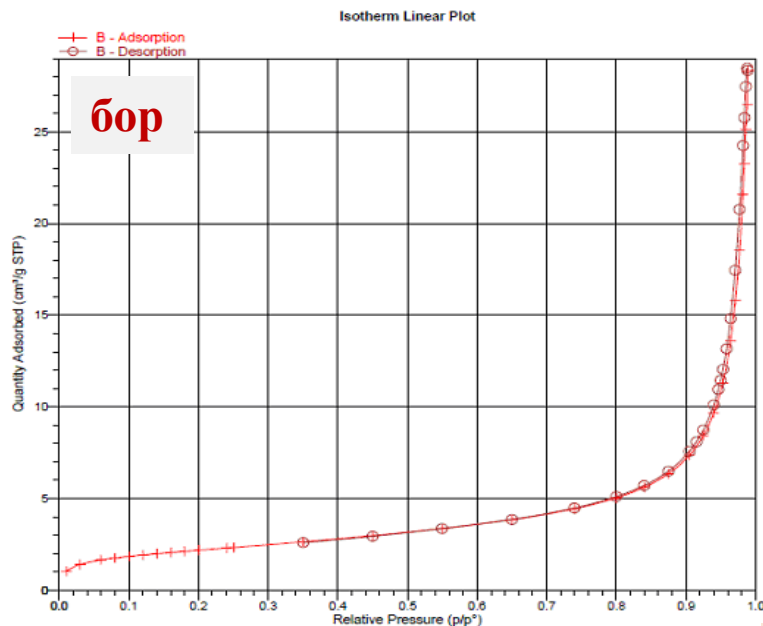


Морфология частиц бора модифицированного $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Гель образует на поверхности частиц наноструктурированный слой, пропитанный $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Частичная окисленность поверхности частичек, даже наиболее чистых образцов аморфного бора, обуславливает значительную гидрофильность его порошков.

Изотермы адсорбции образцов



*Изотермы адсорбции во всех случаях обратимы в мономолекулярной области, изотермы аморфного бора и модифицированного имеют слабо выгнутый характер в начальной области изотермы при малых относительных давлениях - в мономолекулярной области, что говорит о преобладании взаимодействия **адсорбат-адсорбент**.*

*Для V₂O₅ характерен пологий характер кривой в мономолекулярной области - преобладает взаимодействие **адсорбат-адсорбат***

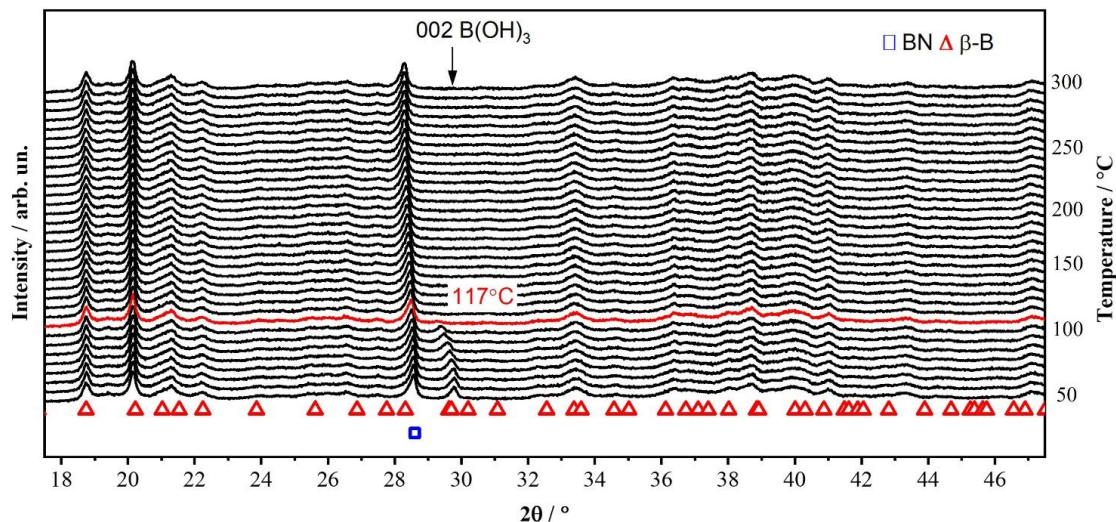
Гидрофильный характер поверхности аморфного бора способствует увеличению оксидного слоя при взаимодействии с гидрогелем ванадия во время нагрева и высушивания на воздухе при **300С**.

Сильные ковалентные связи способствуют образованию слоистой направленной структуры бора, и как следствие - преобладанию щелевидных пор.

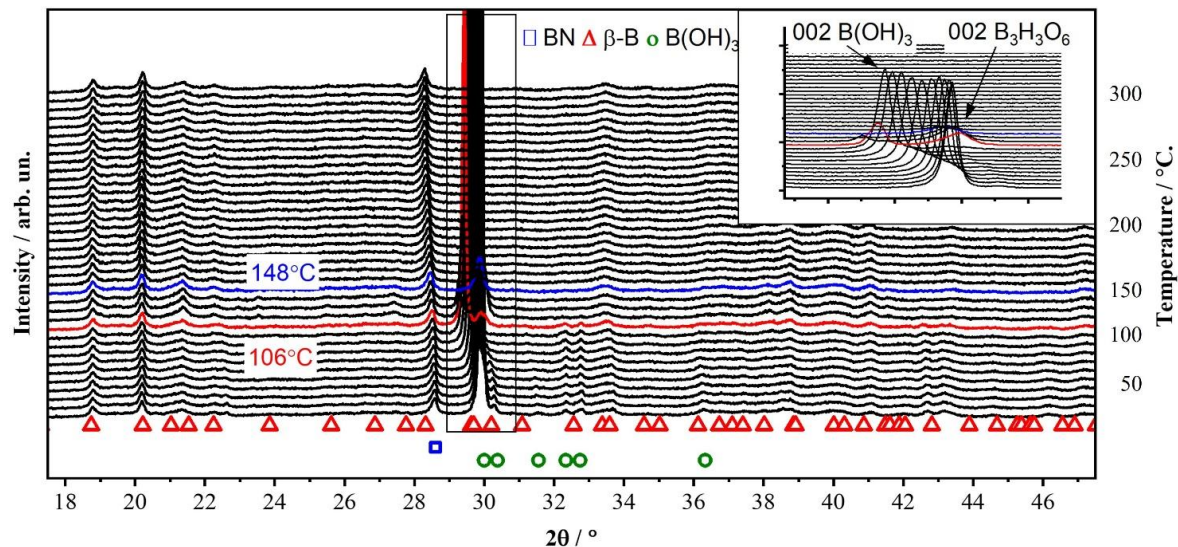
Удельная поверхность исходного **В** составляет 7,81 м²/г, модифицированного V₂O₅ – 6,54м²/г.

Средний размер частиц, близких по форме к сферической, для **В** равен 4,68 мкм, а для **В+2% V₂O₅** равен 9,23мкм

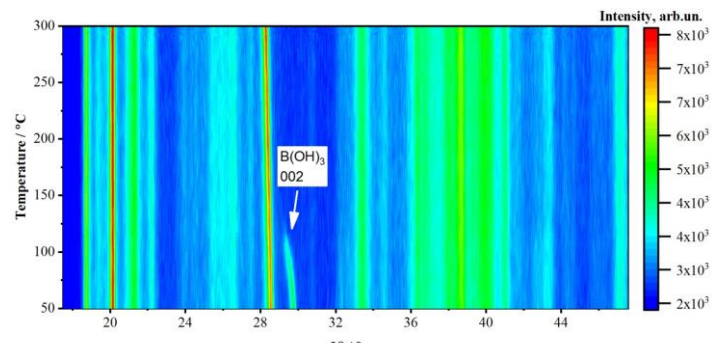
Использование источника синхротронного излучения непосредственно в ходе неизотермического нагрева в воздушной среде со скоростью 10 °С/мин. порошков В и В+V₂O₅



Дифрактограммы образца В при нагреве до 300 °С со скоростью 10 °С/мин. в потоке синтетического воздуха.



Дифрактограммы образца В+V₂O₅ при нагреве до 300 °С со скоростью 10 °С/мин. в потоке синтетического воздуха.

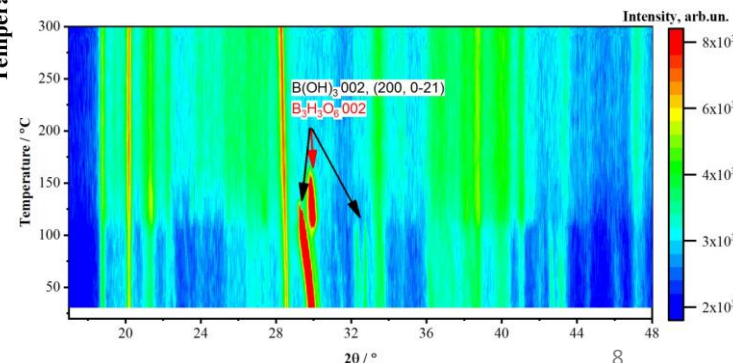


- оба образца содержат в составе β-В, ВN и В(ОН)₃

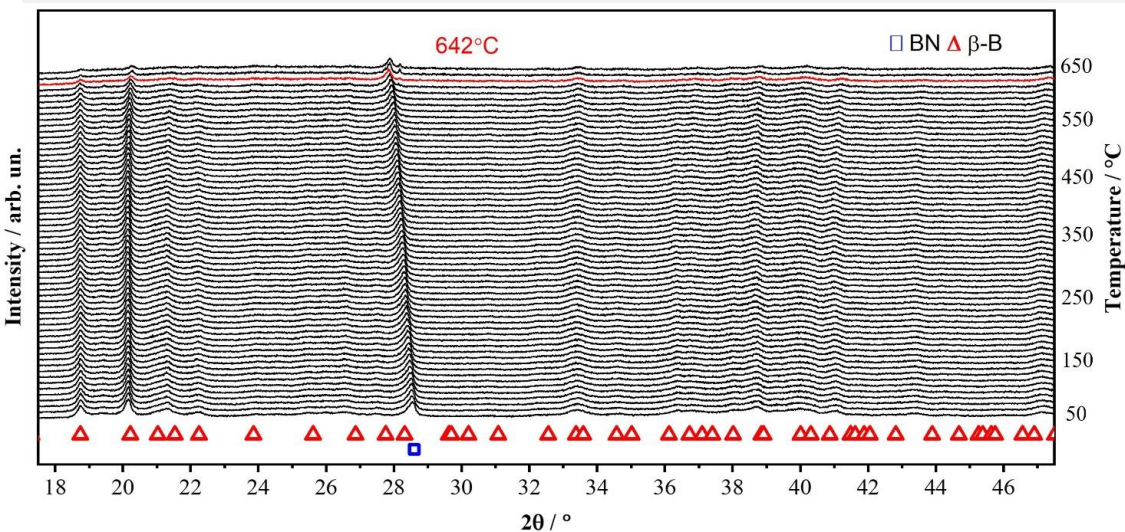
- в порошке исходного бора, В(ОН)₃

разлагается в интервале температур до 117 С

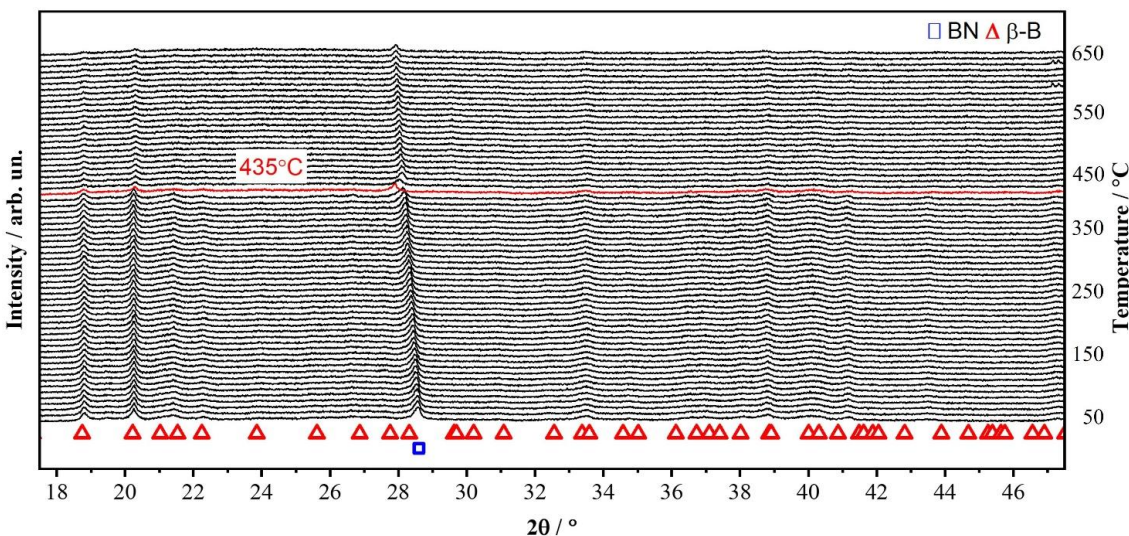
- в образце В+V₂O₅ наблюдается переходная форма В₃Н₃О₆ в диапазоне 106-148 °С



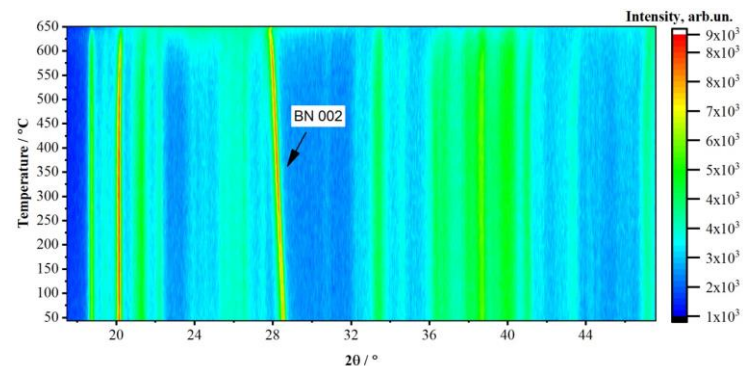
Результаты изучения фазообразования в образцах В и В+V₂O₅ непосредственно в ходе
неизотермического нагрева
в воздушной среде со скоростью 10 °С/мин. после предварительного нагрева до 300 °С



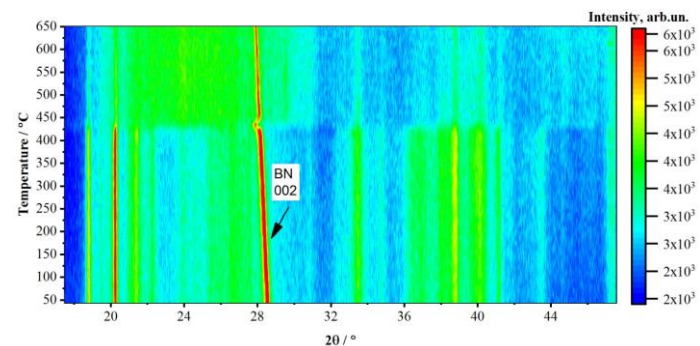
Дифрактограммы образца В при нагреве до 650 °С со скоростью 10 °С/мин. в потоке синтетического воздуха.



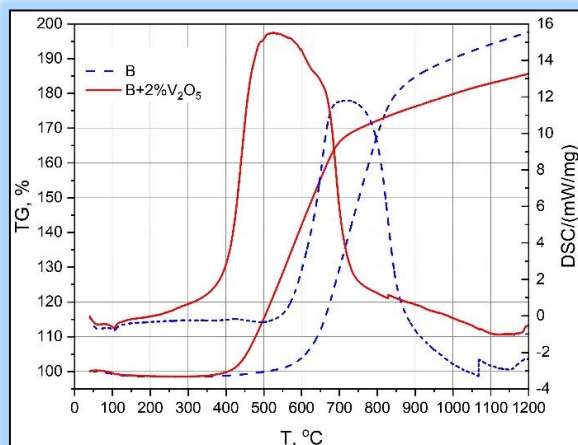
Дифрактограммы образца В+V₂O₅ при нагреве до 650 °С со скоростью 10 °С/мин. в потоке синтетического воздуха.



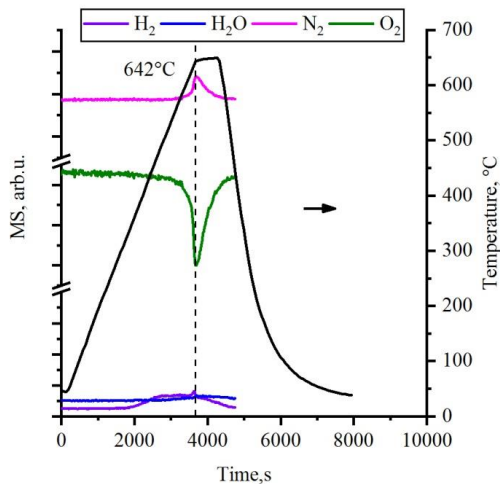
Основное отличие состоит в температурах перехода β-В в рентгено-аморфное состояние (для исходного бора эта температура составляет **642 °С**, а для модифицированного пентоксидом ванадия – **435 °С**



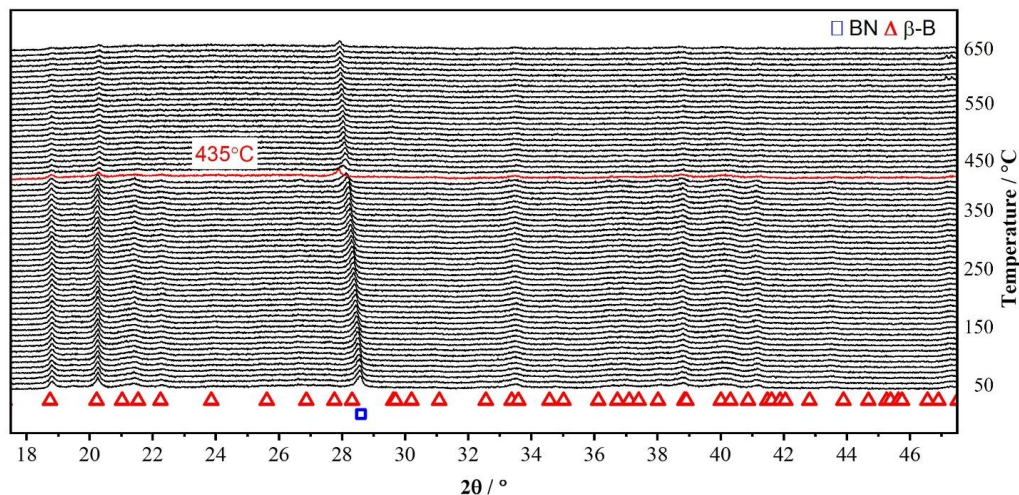
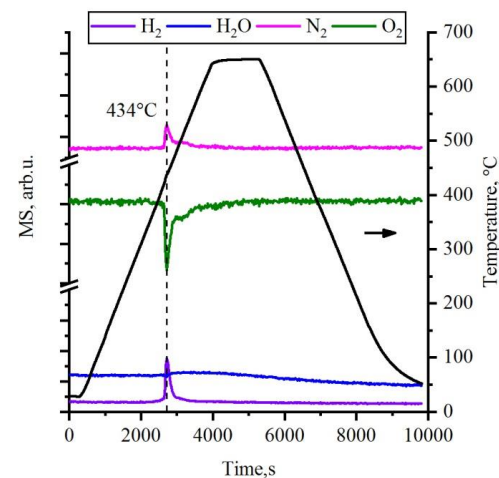
Реакционная активность бора модифицированного пентоксидом ванадия



Кривые ТГ и ДСК образцов бора и $B+2\%V_2O_5$



Данные масс-спектрометрии для образцов В (а) и $B+V_2O_5$ (б) при нагреве до 650 °С со скоростью 10°С/мин в потоке синтетического воздуха



Дифрактограммы образца $B+V_2O_5$ при нагреве до 650 °С со скоростью 10 °С/мин. в потоке синтетического воздуха.

Данные масс-спектрометрии газовой смеси на выходе из реакционного объема свидетельствуют о значительном поглощении кислорода при 642 °С для исходного и 435 °С для модифицированного бора.

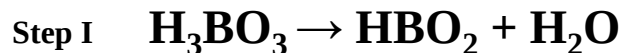
Эти температуры совпадают с температурами исчезновения рефлексов β -В в исходном и модифицированном порошке бора и соответствуют началу интенсивного окисления порошков.

Основные процессы и реакции в ходе нагрева порошков исходного и модифицированного бора в воздушной среде.

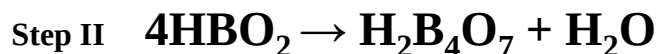
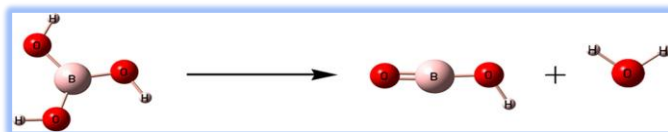
В ходе нагрева

H_3BO_3 в три ступени теряет воду:

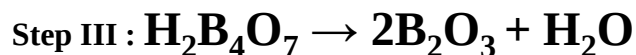
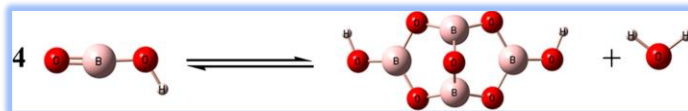
Процессы на границах раздела фаз



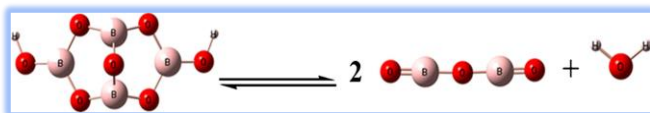
Mass loss/% = 28:8



Mass loss/% = 7:42



Mass loss/% = 7:65



Sevim F., Demir F., Bilen M. [et all]. Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data // Korean J. Chem. Eng., 2006. – V. 23. – P. 736-740.

Rotaru A. Thermal and kinetic study of hexagonal boric acid versus triclinic boric acid in air flow// J. Therm. Anal. Calorim., 2016. – V. 127. – P. 755-763.

Aghili S., Panjepour M., Meratian M. Kinetic analysis of formation of boron trioxide from thermal decomposition boric acid under non-isothermal conditions // J. Therm. Anal. Calorim., 2018. – V. 131. – P.

2443-2455.

B - B_2O_3 - $\text{B}(\text{OH})_3$ - V_2O_5 :

- плавление B_2O_3 – 642 °C

- плавление $\text{B}(\text{OH})_3$ - 170 °C

- диссоциация V_2O_5 :



где x – функция температуры среды

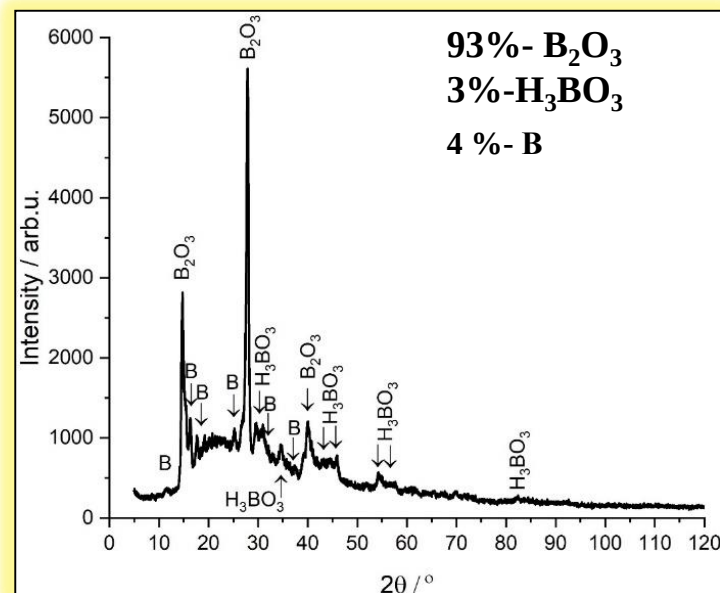
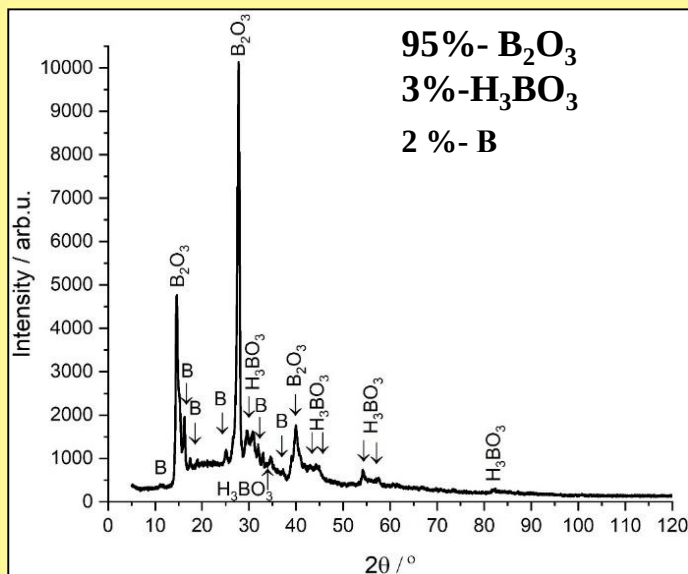
-растворение

V_2O_{5-x} в расплаве B_2O_3

способствует переносу электронов кислорода к поверхности В, который в случае модификации, при температуре

около
430 °C становится рентгено-аморфным

Реакционная активность бора модифицированного пентоксидом ванадия



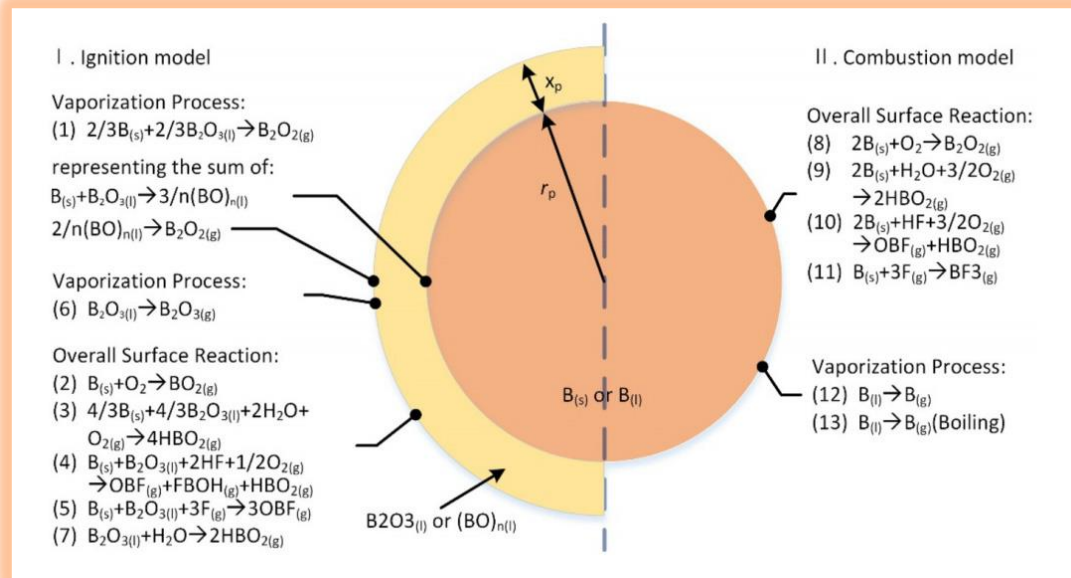
Дифрактограммы исходного (а) и модифицированного (б) бора, нагретого до 1000 °С

Результат сопоставления полученных данных свидетельствует о практически равном содержании фаз в продуктах окисления порошков.

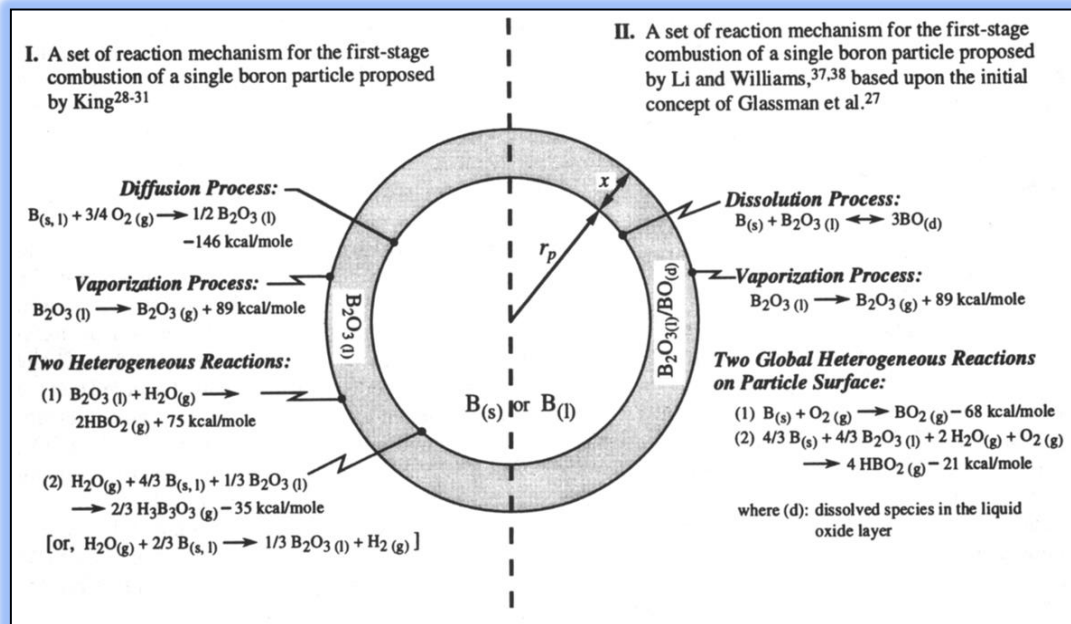
Содержание в них В составляет 3-4%, что свидетельствует о практически полном его окислении и (или) переходе бора в рентгеноаморфное состояние.

Прибыль массы при этом составляет 90-100%, что не соответствует полному окислению исходной навески.

Модели окисления и горения частиц бора



Chen, B.; Xia, Z.; Huang, L.; Hu, J.
 Ignition and combustion model of a single boron particle. *Fuel Proc. Technol.* **2017**, 165, 34–43.



Prog. *Energy Combwl.* Sri Vol. 22. pp. 51 I-W, 19%

© 1997 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Printed in Great Britain.

0360-1285/98 929.00

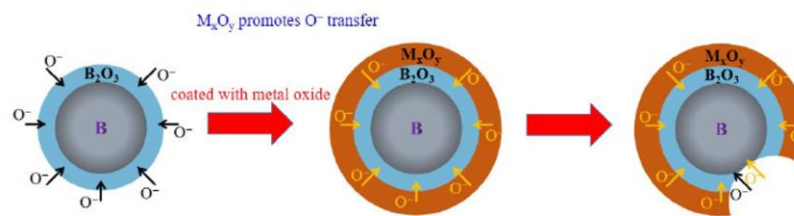
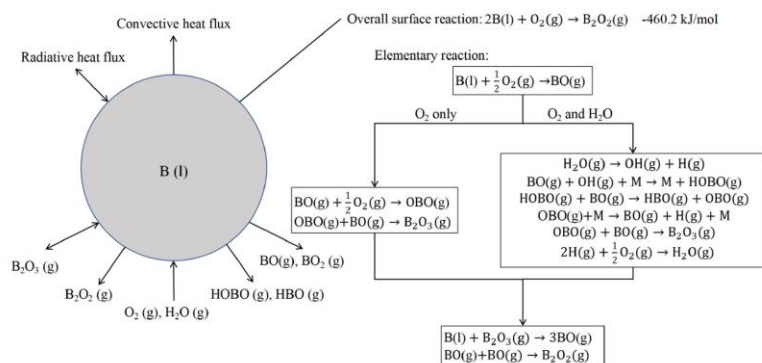
IGNITION AND COMBUSTION OF BORON PARTICLES

C. L. Yeh and K. K. Kuo

*Department of Mechanical Engineering,
 The Pennsylvania State University,
 University Park, PA 16802, U.S.A.*

High Calorific Values Boron Powder: Ignition and Combustion Mechanism, Surface Modification Strategies and Properties

Yang Liu, Yinglei Wang, Yuezhou Liu, Baodong Zhao, Weixiao Liu, Qilong Yan and Xiaolong Fu



The reaction mechanism of $B@M_xO_y$

Reaction mechanism of boron particle combustion in the Y-K model *

* Yeh C.L., Kuo K.K. Ignition and combustion of boron particles // Prog. Energy Combust. Sci. 1996. V. 22. P. 511-541.

Модифицирование порошка бора V_2O_5
позволяет повысить кислородную проводимость B_2O_3
за счет диссоциации V_2O_5 в расплаве B_2O_3 на поверхности
окисляющихся частиц бора.

Этот процесс снижает температуру начала активного окисления на 200°C

Доклад закончен. Благодарю за внимание!



Контактная информация:

Почтовый адрес:



Телефон/:

8-982-632-50-20

E-mail:

shevchenko@ihim.uran.ru

**заведующий лабораторией физико-химии дисперсных систем
Главный научный сотрудник**