

УДК 662.58

# КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦЫ БОРА, ОСНОВАННАЯ НА МЕХАНИЗМЕ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА И $(BO)_n$

В. Ао, Цз.-Х. Чжоу, Цз.-Ч. Лю, В.-Цз. Ян, Ю. Ван, Х.-Р. Ли

Чжэцзянский университет, 310027 Ханчжоу, Китай, yangwj@zju.edu.cn

Разработана модель воспламенения одиночных частиц бора в кислородсодержащей среде, включающей  $O_2$  и  $H_2O$ . Исследованы микрохарактеристики пленки оксида бора на поверхности частиц бора при повышенных температурах. Обнаружены два типа распределения соединений внутри поверхностной оксидной пленки. Первое распределение состояло из трех слоев:  $B_2O_3$ ,  $(BO)_n$  и  $B_2O_3$ , второе — только из двух слоев,  $(BO)_n$  и  $B_2O_3$ , в обоих случаях порядок их расположения от внутреннего к внешнему слою. При разработке модели созданы две субмодели — I и II, соответствующие разным распределениям соединений внутри поверхностной оксидной пленки. В субмодели I предполагалось, что  $(BO)_n$  и  $O_2$  являются основными соединениями, диффундирующими в жидкую оксидную пленку, в то время как в субмодели II основным являлось лишь соединение  $(BO)_n$ . Обе субмодели были объединены в новую VD-модель, состоящую из четырех ключевых кинетических процессов: испарение жидкой оксидной пленки, реакция по всей поверхности между кислородом из окружающей среды и бором, реакция между внутренним ядром бора и кислородом и суммарная реакция бора с парами воды. Время воспламенения, предсказанное моделью, хорошо соответствует полученным ранее экспериментальным данным.

Ключевые слова: бор, воспламенение, диффузия, кинетика, модель.

## ВВЕДЕНИЕ

Бор, как высокоэнергетическое металлическое топливо, имеет существенные преимущества по объемной и массовой теплотворной способности [1]. Продукты горения бора характеризуются низкой точкой кипения и небольшими потерями на двухфазность. Поэтому бор представляет собой практически идеальное горючее для использования в твердых обогащенных топливах. Однако при этом все же возникают некоторые проблемы. Температура воспламенения элементарного бора слишком высока. Теплота сгорания частиц бора не может полностью высвободиться за ограниченный промежуток времени из-за длительной задержки воспламенения и горения. Более того, на этапе воспламенения бора на поверхности его частиц возникает жидкая оксидная пленка, существенно затрудняющая воспламенение. Поэтому так важно изучить механизм воспламенения и горения частиц бора, поскольку он определяет полноту использования его энергии.

Моделирование механизмов и экспериментальные исследования процессов воспламенения и горения частиц бора проводились многими исследователями [2–5]. На данный момент в теоретическом моделировании достигнут существенный прогресс. Кинетические модели воспламенения частиц бора делятся на две группы: полуэмпирические модели, представленные в [6–8], и механизм сложных химических реакций, предложенный в [9]. В отличие от модели сложных химических реакций, полуэмпирическая модель описывает химические процессы одиночной горячей частицы намного проще, всего несколькими глобальными реакциями. Это значительно ускоряет вычисление процесса многофазного горения. Поэтому полуэмпирическая модель наиболее распространена в настоящее время в приложении к реальным камерам сгорания.

Результаты по воспламенению и горению частиц бора и их облаков первым обобщил Кинг [6, 7, 10]. Он проанализировал эксперименты по догоранию борсодержащих топлив, а также отдельных частиц бора и разработал модель для определения толщины оксидной пленки, размера частиц и температуры, что позволило предсказывать время задержки воспламенения. Основным предположением модели является то, что кислород из окружающей среды

© Ao W.<sup>1</sup>, Zhou J. H.<sup>1</sup>, Liu J. Z.<sup>1</sup>, Yang W. J.<sup>1</sup>, Wang Y.<sup>2</sup>, Li H. P.<sup>1</sup>, 2014.

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China. <sup>2</sup>Institute of Advanced Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China.

диффундирует сквозь оксидную пленку к поверхности раздела бор — оксид бора и там реагирует с бором.

Теория Кинга легла в основу многочисленных моделей для одиночных частиц бора. В [11] предложена кинетическая модель определения температуры воспламенения частиц бора. Ее результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [12]. В работе [13] модель воспламенения отдельной частицы, предложенная Кингом, была модифицирована и расширена и довольно точно предсказывала время задержки воспламенения отдельных частиц бора, находящихся под действием окисляющей среды. Позднее модель воспламенения одиночной частицы была обобщена на облака частиц путем учета таких факторов, как межчастичное излучение и конечность объема газа, окружающего каждую частицу. В [14] была предпринята попытка учесть эффекты испарения воды в модели воспламенения одиночной частицы. Сравнение с экспериментальными данными показало хорошее согласие. В работе [15] предложена модель оксидной пленки для описания стадии низкотемпературного горения и воспламенения. В [16] путем аппроксимации экспериментальных данных косвенно была подтверждена корректность предположения Кинга [6] о диффузии кислорода. Авторы [16] первыми предположили, что молярный расход бора ограничивается его диффузией через жидкий слой  $B_2O_3$ , и получили уравнение расхода бора с использованием закона Генри, корреляции Уилки для диффузии газа через жидкость как функции вязкости, закона Аррениуса для вязкости и температуры. Позже [10] Кинг улучшил точность расчетов по своей модели, введя в нее молярный расход бора. Таким образом, хотя механизм диффузии кислорода не был доказан напрямую, предположение о его наличии было обосновано.

Появление высокотехнологичного оборудования расширило возможности изучения процессов воспламенения и горения частиц бора. В работах [2, 3, 8, 17, 18] предложены новые модели воспламенения одиночных частиц бора. В них предполагалось, что бор на стадии воспламенения растворяется на поверхности раздела  $B-B_2O_3(l)$  и диффундирует сквозь жидкий слой; в результате реакции между растворенным бором и расплавленным  $B_2O_3(l)$  формируется стекловидный сложный полимер  $(BO)_n$ , который затем исчезает в процессе ис-

парения и химической реакции на внешней поверхности. Этот химический механизм определенно отличается от модели Кинга. В итоге возникло противоборство представлений о механизме, управляющем диффузией элементов в жидкий слой  $B_2O_3$  на первом этапе горения частиц бора.

В [19] для изучения диффузии частиц бора при повышенных температурах использовали две экспериментальные технологии: средовую сканирующую электронную микроскопию и рентгенодифракционный анализ. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что растворение твердого бора в слое оксида бора вызывает ожигание частиц бора при относительно низких температурах (940 °С). По результатам рентгенодифракционного анализа установлено, что поверхностные характеристики частиц бора меняются от кристаллической к аморфной структуре при нагреве до 940 °С, т. е. слой частиц бора  $B_2O_3(l)$  при повышенных температурах теряет свое изначальное состояние. Химический состав жидкого оксида бора был идентифицирован как стекловидный полимер  $(BO)_n$ , образующийся в реакции между растворенным бором и расплавленным  $B_2O_3(l)$ .

Хотя в [19] и было обнаружено растворение бора и  $(BO)_n$ , но никто не смог четко показать, что на первом этапе горения частиц бора кислород из окружающей среды не проникает через оксидную пленку. В недавних работах [2, 3] разработана расширенная модель горения одиночной частицы бора, основанная на модели [8]. Авторы [2, 3] отметили, что хотя в [19] и была предпринята попытка экспериментально доказать ошибочность концепции Кинга, продемонстрировать это ясно не удалось. Более того, экспериментальные данные [16] косвенно подтвердили корректность предположения Кинга о диффузии кислорода. Все это служит доказательством того, что механизм диффузии кислорода правомочен.

Итак, оба механизма первостадийных реакций признаны правомерными. Мы в своей работе будем полагать, что на первом этапе горения они сосуществуют.

Механизм растворения бора на границе раздела  $B-B_2O_3(l)$  и его диффузия через жидкий слой экспериментально подтверждены. Напротив, тот факт, что кислород из окружающей среды диффундирует через оксидную пленку, экспериментально не доказан. Исхо-

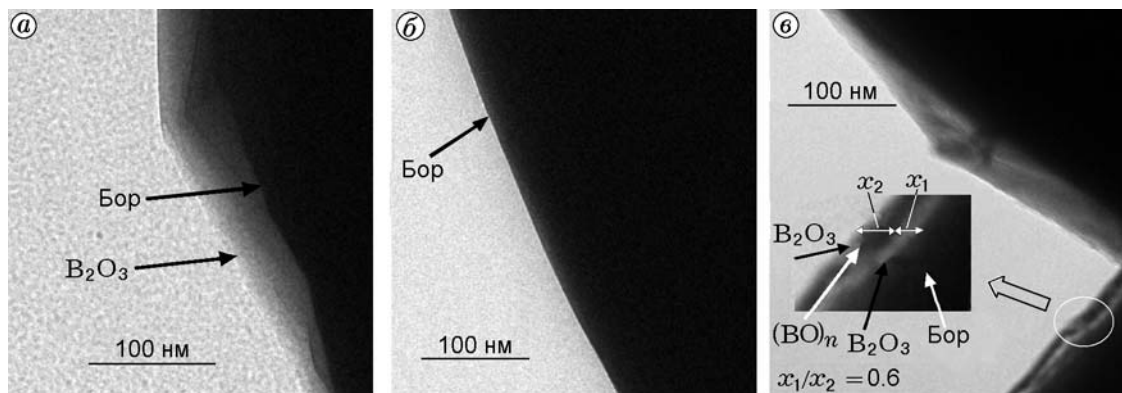


Рис. 1. Микроструктура пленки оксида бора на поверхности кристаллических частиц бора при различных условиях окружающей среды:

*a* —  $T_{\infty} = 298$  К, воздух; *б* —  $T_{\infty} = 773$  К, аргон; *в* —  $T_{\infty} = 773$  К, кислород

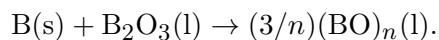
для из этого определены цели данной работы: (1) экспериментальная проверка механизма диффузии в частицах бора при повышенных температурах, особенно механизма диффузии кислорода; (2) разработка полной кинетической модели воспламенения одиночной частицы бора с учетом диффузии как кислорода, так и  $(BO)_n$ , (3) предсказание времени воспламенения частиц бора в насыщенной кислородом среде и сравнение расчетных результатов с экспериментальными.

## 1. ВЕРИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМА ДИФфуЗИИ КИСЛОРОДА

Для наблюдения за микроструктурой слоя оксида бора на поверхности частиц бора и изучения процессов растворения бора и диффузии соединений при повышенных температурах использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM-1200EX. Частицы бора нагревались до 773 К в чистом аргоне или кислороде. Во время эксперимента давление окружающей среды составляло 1 атм. Используемый порошок бора состоял из кристаллических частиц среднего диаметра 49 мкм, чистотой 99.9 % (производитель Hangzhou Aladdin Information Technology Co. Ltd, Китай).

На рис. 1 показана типичная эволюция микроструктуры оксидного слоя бора на поверхности частиц бора при температуре окружающей среды 298 и 773 К. При комнатной температуре на поверхности частицы бора присутствует полупрозрачный бледно-серый слой. Исходя из предварительного анализа было сделано предположение, что исходные ча-

стицы состоят из ядер бора и поверхностных слоев  $B_2O_3$ . Очевидно, что на рис. 1, *a* внутренний черный слой является бором. Таким образом, внешний серый слой — это оксид бора, который полностью представлен  $B_2O_3$ . При повышении температуры до 773 К на поверхности частиц бора в среде аргона наблюдалась существенная перемена. Серый слой с поверхности частиц бора исчезал. Для проверки этого наблюдения было сфотографировано несколько других частиц, и все результаты оказались аналогичными представленному на рис. 1, *б*. Почти невозможно, чтобы весь оксид бора испарился при таких низких температурах. Можно предположить лишь единственное объяснение: слои  $B_2O_3$  вступают в реакцию с бором и теряют изначальную структуру. Согласно механизму [8] такой реакцией является



Следовательно, в среде аргона слой оксида бора на поверхности частиц бора состоит из  $(BO)_n$ . Как видно из рис. 1, *б*, явного различия на границе между  $(BO)_n$  и B не наблюдается, т. е.  $(BO)_n$  имеет ту же структуру, что и B, черную и непрозрачную, и она полностью отличается от  $B_2O_3$ .

Для реакции частицы бора в среде  $O_2$  в предположении, что диффузия кислорода из внешней среды через оксидную пленку отсутствует и  $(BO)_n$  является основным соединением, диффундирующим в жидкий слой  $B_2O_3$  на первой стадии горения, можно заключить, что внутренний слой поверхностной оксидной пленки образован из  $(BO)_n$  в результате реакции

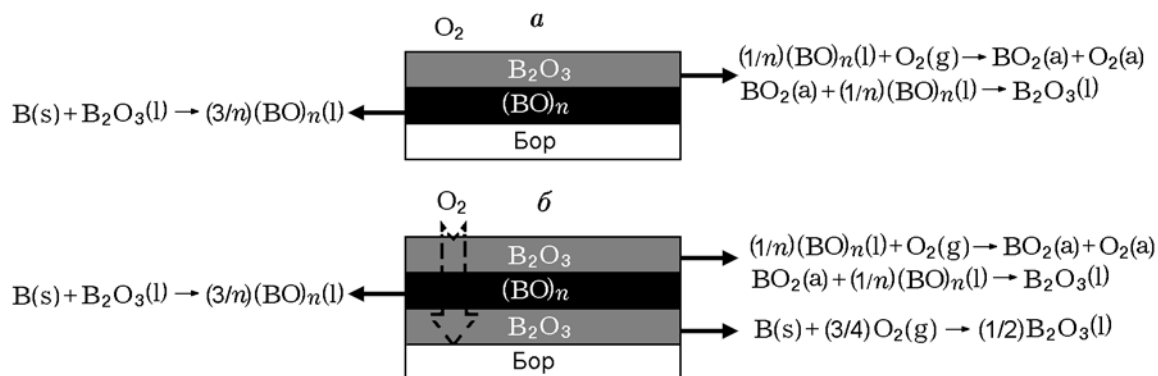
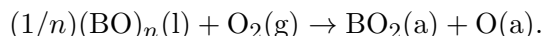


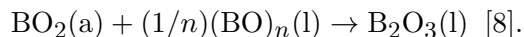
Рис. 2. Схематическая диаграмма распределения компонентов в поверхностном слое оксида при различных механизмах реакций:

*a* — только  $(BO)_n$  является основным соединением, диффундирующим в жидкий слой  $B_2O_3$  на первой стадии горения, без диффузии  $O_2$ ; *б* — и  $(BO)_n$ , и  $O_2$  являются основными соединениями, диффундирующими в жидкий слой  $B_2O_3$

между В и  $B_2O_3$ . В то же время  $(BO)_n$  проникает на поверхность через слой оксида и там реагирует с адсорбированными (обозначены (а)) молекулами кислорода:



Затем образовавшийся  $BO_2$  адсорбируется на поверхности оксидной пленки и быстро реагирует с  $(BO)_n$ :

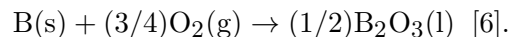


Основываясь на вышеизложенном анализе и учитывая результаты исследования морфологических различий между  $B_2O_3$  и  $(BO)_n$  (см. рис. 1, а, б), приходим к выводу, что компоненты оксидной пленки на поверхности частицы бора в среде кислорода будут распределяться, как показано на рис. 2, а. Таким образом, внутренний слой оксидной пленки (черный) —  $(BO)_n$ , в то время как внешний слой (серый) —  $B_2O_3$ .

Однако, судя по рис. 1, в, распределение компонентов поверхностного оксидного слоя не совсем совпадает с вышеизложенным предположением. Из наблюдений следует, что поверхностную оксидную пленку можно однозначно разделить на три слоя, как показано в нижнем правом углу рис. 1, в. Внутренний (серый) слой — это  $B_2O_3$ , второй (черный) слой —  $(BO)_n$ , внешний (тонкий светло-серый) слой —  $B_2O_3$ . В отличие от результатов расчета в предположении, что  $(BO)_n$  — основное соединение, диффундирующее в жидкий слой  $B_2O_3$ , здесь внутренним слоем является не  $(BO)_n$ , а

$B_2O_3$  и слой  $(BO)_n$  диффундирует по направлению ко второму слою. Это означает, что должны быть другие соединения, кроме  $(BO)_n$ , диффундирующие сквозь жидкий слой  $B_2O_3$ , и, очевидно, таковым является  $O_2$ .

Чтобы подтвердить этот вывод для случая, когда  $(BO)_n$  и  $O_2$  являются основными компонентами, диффундирующими в жидкий слой  $B_2O_3$ , будем считать распределение компонентов в поверхностной оксидной пленке соответствующим представленному на рис. 2, б. Внутренний слой изначально состоит из  $(BO)_n$ . Но поскольку  $O_2$  проникает из внешней среды через оксидную пленку к поверхности раздела В— $(BO)_n$ , полимер  $(BO)_n$  вступает в реакцию:



Таким образом, внутренний (серый) слой будет занят  $B_2O_3$ . В то же время  $(BO)_n$ , изначально присутствующий во внутреннем слое, вытесняется во второй слой, диффундирует на поверхность этого слоя и реагирует с  $O_2$  из окружающей среды. Итак, внешний слой состоит из  $B_2O_3$ . Результаты расчетов (см. ниже) полностью согласуются с экспериментальными данными, показанными на рис. 1, в. До этого момента механизм, предполагающий, что оба соединения ( $(BO)_n$  и  $O_2$ ) выступают в качестве основных в процессе диффузии в жидкий слой  $B_2O_3$ , может быть верифицирован со всей определенностью. Более того, из рис. 1, в видно, что толщина оксидной пленки, образованной посредством механизма диффузии  $O_2$  ( $x_1$ ), меньше, чем через механизм диффузии  $(BO)_n$

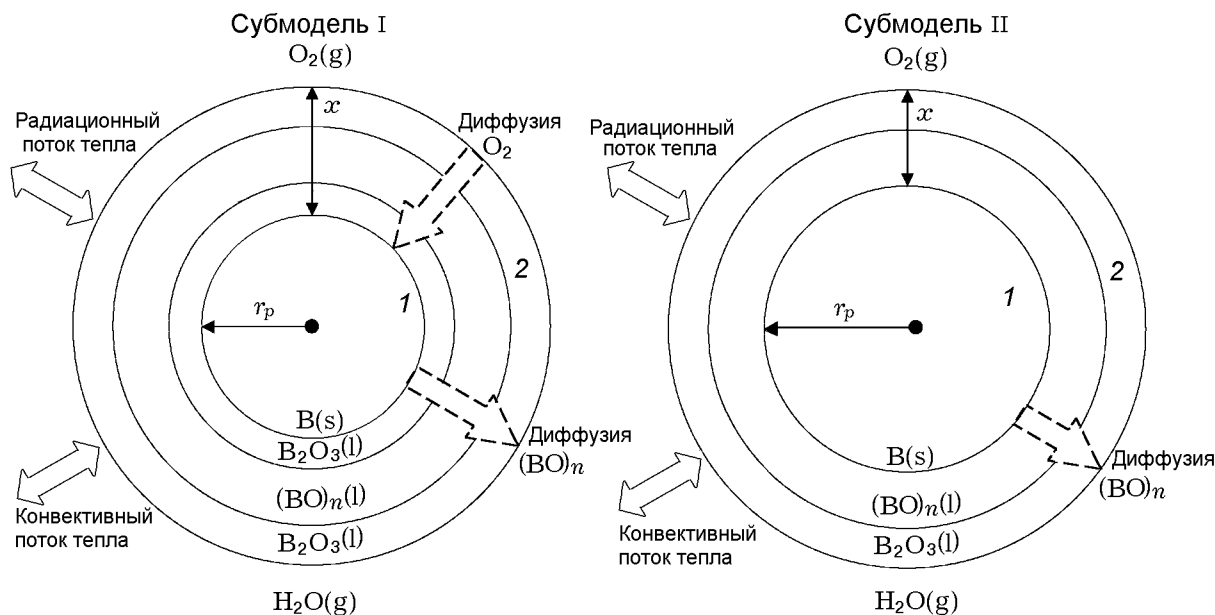


Рис. 3. Модель воспламенения одиночной частицы бора, покрытой слоем оксида:

субмодель I — как  $(BO)_n$ , так и  $O_2$  являются основными соединениями, диффундирующими в жидкий слой оксида; субмодель II — только  $(BO)_n$  является основным соединением, диффундирующим в жидкий слой оксида

$(x_2)$ , и отношение  $x_1/x_2$  равно  $\approx 0.6$ . Это указывает на то, что производство оксида бора на первой стадии горения управляется в основном растворением бора в жидком слое оксида, а не диффузией кислорода к поверхности раздела  $B-B_2O_3$ , что также подтверждено в работе [8].

С другой стороны, не все поверхностные оксидные пленки явно демонстрируют расслоение (см. рис. 1,б). В некоторых местах на поверхности частицы бора наблюдался только один светло-серый слой. Это может быть связано с начальной толщиной оксидной пленки. Из-за неровностей поверхности образца поверхностная оксидная пленка в одних местах довольно толстая, в других — тонкая. Там, где толщина достаточно большая, сопротивление диффузии слишком велико и  $O_2$  не проникает к поверхности раздела  $B-(BO)_n$ . В результате реакция между  $O_2$  и  $B$  не происходит. В этом случае распределение компонентов поверхностной оксидной пленки представляет собой вариант, показанный на рис. 2,а, а не 2,б. Однако, если оксидная пленка достаточно тонкая, сопротивление диффузии будет слабым и  $O_2$  может легко проникнуть к границе раздела  $B-(BO)_n$ . В этом случае распределение компонентов поверхностной оксидной пленки соответствует рис. 2,б. Таким образом, в общем

случае оба варианта (см. рис. 2,а,б) проявятся одновременно, как показано на рис. 1,в.

## 2. РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ

### 2.1. Модельный механизм

В данной работе на основе результатов экспериментальной верификации предложена более полная модель воспламенения (модель первой стадии горения) одиночной частицы бора, покрытой оксидной пленкой. Эта нестационарная модель использует в качестве параметров температуру и радиус частицы бора и толщину оксида, зависящие от времени. Предполагается, что в каждый момент времени частица изотермична. Принимая во внимание, что, по всей видимости, пары воды существенно влияют на воспламенение частиц бора, в модель включены также механизмы реакции водяного пара с бором и оксидом бора. В отличие от кислорода, считается, что реакция с водяным паром протекает на поверхности, без диффузии в жидкий оксидный слой.

В нашей модели учитываются два механизма диффузии в слое оксида бора. В одном механизме основными компонентами, диффундирующими в жидкий оксидный слой, являются  $(BO)_n$  и  $O_2$  — субмодель I (рис. 3,а). В дру-

Таблица 1

## Кинетические реакции субмодели I

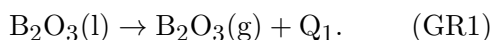
Граница раздела	Реакция	Номер реакции	Описание
1	$B(s) + B_2O_3(l) \rightarrow (3/n)(BO)_n(l)$	R1	Растворение
	$B(s) + (3/4)O_2(g) \rightarrow (1/2)B_2O_3(l)$	R2	Реакция с $O_2(g)$
	$(1/n)(BO)_n(l) + O_2(g) \rightarrow BO_2(a) + O(a)$	R3	
	$BO_2(a) + (1/n)(BO)_n(l) \rightarrow B_2O_3(l)$	R4	
	$O(a) + (1/n)(BO)_n(l) \rightarrow BO_2(g)$	R5	
2	$(1/n)(BO)_n(l) + H_2O(g) \rightarrow HBO_2(g) + H(a)$	R6	Реакция с $H_2O(g)$
	$H(a) + O_2(g) \rightarrow OH(a) + O(a)$	R7	
	$O(a) + H_2O(g) \rightarrow 2OH(a)$	R8	
	$OH(a) + (1/n)(BO)_n(l) \rightarrow HBO_2(g)$	R9	
		$B_2O_3(l) \rightarrow B_2O_3(g)$	R10

гом механизме только  $(BO)_n$  является основным соединением, диффундирующим в жидкий оксидный слой, — субмодель II (рис. 3,б).

В субмодели I предполагается, что кинетические реакции возникают на границах разделов 1 и 2. Как растворение бора в жидком оксиде, так и реакция между бором и  $O_2$ , проникающим из окружающей среды, происходят на поверхности раздела 1. На границе 2 протекают преимущественно реакции  $(BO)_n$  с  $O_2(g)$  и  $H_2O(g)$  из окружающей среды. Кроме того, на этапе воспламенения слой жидкого оксида постоянно отводится за счет испарения в виде  $B_2O_3(g)$ .

Кинетические реакции на различных поверхностях раздела в субмодели I перечислены в табл. 1. Соответственно можно получить четыре окончательные кинетические реакции [8, 18].

Испарение жидкого слоя оксида бора протекает по реакции



Молярную скорость испарения на единицу площади поверхности можно выразить как

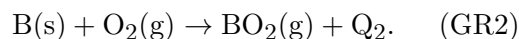
$$\omega_1 = \frac{\alpha_1 v_1 p_{e1}}{1 + \alpha_1 v_1 R_u T_p r_p / D_{B_2O_3}}. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha_1$  — коэффициент испарения  $B_2O_3(g)$ ;  $v_1$  — коэффициент столкновения Герца — Кнудсена для  $B_2O_3(g)$ , моль/(см<sup>2</sup>·атм·с);  $p_{e1}$  — равновесное давление пара  $B_2O_3(g)$ , атм;  $D_{B_2O_3}$  — коэффициент диффузии  $B_2O_3(g)$ ,

см<sup>2</sup>/с;  $R_u$  — универсальная газовая постоянная, см<sup>3</sup>·атм/(моль·К);  $T_p$  — температура частиц, К;  $r_p$  — радиус частицы бора, см.

Согласно модельному механизму, окисление бора частично происходит за счет поверхностной реакции на границе 2 между  $O_2$  из окружающей среды и  $(BO)_n$ , который генерируется за счет растворения бора в  $B_2O_3(l)$  и диффундирует к внешней границе через жидкий слой оксида бора, а частично — за счет реакции на границе 1 между внутренним ядром из бора и  $O_2$ , проникающим к границе раздела  $B-B_2O_3$  через жидкий слой оксида бора.

Комбинация реакций R1 и R3–R5 дает суммарную реакцию на границе 2:



Молярную скорость этой реакции на единицу площади поверхности представим в виде

$$\omega_2 = \frac{X_{BO}^0}{1/(\alpha_2 v_2 p_{O_2}) + x/D_{BO} n}. \quad (2)$$

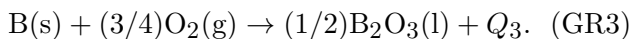
Здесь  $X_{BO}^0$  — равновесная молярная концентрация  $(BO)_n$ ,  $\alpha_2$  — вероятность реакции при соударении  $O_2(g)$  с молекулой  $(BO)_n$ ,  $v_2$  — коэффициент столкновения Герца — Кнудсена для  $O_2(g)$ , моль/(см<sup>2</sup>·атм·с),  $D_{BO}$  — коэффициент диффузии  $(BO)_n$  в жидкую оксидную пленку, см<sup>2</sup>/с,  $n$  — молярная плотность молекул в жидком оксидном слое, моль/см<sup>3</sup>,  $x$  — толщина оксида бора, см.

Реакцию между внутренним ядром из бора и  $O_2$  на границе 1 запишем в следующей форме:

Таблица 2

## Кинетические реакции субмодели II

Граница раздела	Реакция	Номер реакции	Описание
1	$B(s) + B_2O_3(l) \rightarrow (3/n)(BO)_n(l)$	R1	Растворение
	$(1/n)(BO)_n(l) + O_2(g) \rightarrow BO_2(a) + O(a)$	R3	Реакция с $O_2(g)$
	$BO_2(a) + (1/n)(BO)_n(l) \rightarrow B_2O_3(l)$	R4	
	$O(a) + (1/n)(BO)_n(l) \rightarrow BO_2(g)$	R5	
2	$(1/n)(BO)_n(l) + H_2O(g) \rightarrow HBO_2(g) + H(a)$	R6	Реакция с $H_2O(g)$
	$H(a) + O_2(g) \rightarrow OH(a) + O(a)$	R7	
	$O(a) + H_2O(g) \rightarrow 2OH(a)$	R8	
	$OH(a) + (1/n)(BO)_n(l) \rightarrow HBO_2(g)$	R9	
	$B_2O_3(l) \rightarrow B_2O_3(g)$	R10	Испарение



Молярную скорость этой реакции на единицу площади поверхности находим по формуле

$$\omega_3 = 64.8 \cdot 10^{-8} \times \frac{(r_p + x)^2 T_p \exp(-22600/T_p) p_{O_2}}{x}, \quad (3)$$

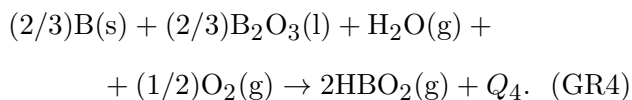
где  $p_{O_2}$  — парциальное давление кислорода, атм.

Скорости реакций (GR2) и (GR3) определяются при учете только одного типа окисления бора, причем оно происходит как на границе 1, так и на границе 2. Поэтому вводится параметр диффузии кислорода  $\theta$  для индивидуальных глобальных реакций  $O_2$  с бором, представляющий собой отношение расхода бора в реакции (GR3) к общему расходу. Модифицированные скорости реакций (GR2) и (GR3) могут быть заданы следующим образом:

$$\omega'_2 = (1 - \theta)\omega_2, \quad (4)$$

$$\omega'_3 = \theta\omega_3. \quad (5)$$

Комбинация реакций R1 и R–R9 дает суммарную реакцию на границе 2:



Молярную скорость этой реакции на единицу площади поверхности можно записать в виде

$$\omega_4 = \frac{X_{BO}^0}{1/(\alpha_3 v_3 p_{H_2O}) + x/D_{BO}n}. \quad (6)$$

Здесь  $\alpha_3$  — вероятность реакции при соударении  $H_2O(g)$  с молекулой  $(BO)_n$ ,  $v_3$  — коэффициент столкновения Герца — Кнудсена для  $H_2O(g)$ , моль/(см<sup>2</sup> · атм · с),  $p_{H_2O}$  — парциальное давление  $H_2O(g)$ , атм.

Значения параметров в уравнениях (1)–(6) даны в [8, 18].

В субмодели II (см. рис. 3) имеет место только процесс растворения бора в жидком оксиде на границе раздела 1. На границе раздела 2 большей частью протекают реакции  $(BO)_n$  с  $O_2(g)$  и  $H_2O(g)$  из окружающей среды. Кроме того, слой жидкого оксида постоянно уменьшается за счет испарения в форме  $B_2O_3(g)$ .

Кинетические реакции в субмодели II на границах различных разделов перечислены в табл. 2. По сравнению с субмоделью I здесь нет реакции R2 на границе 1. Соответственно можно получить три окончательные кинетические реакции [8, 18].

Испарение жидкого слоя оксида бора протекает по реакции (GR1) со скоростью на единицу площади поверхности

$$\omega'_1 = \omega_1. \quad (7)$$

В отличие от субмодели I, в субмодели II окисление бора происходит целиком за счет поверхностной реакции на границе 2 между  $O_2$  из окружающей среды и  $(BO)_n$ , проникающим наружу через жидкий слой оксида, а суммарной является реакция (GR2) со скоростью реакции

$$\omega''_2 = \omega_2. \quad (8)$$

Хотя реакции между внутренним ядром из бора и  $O_2$  на границе 1 не существует, реакция

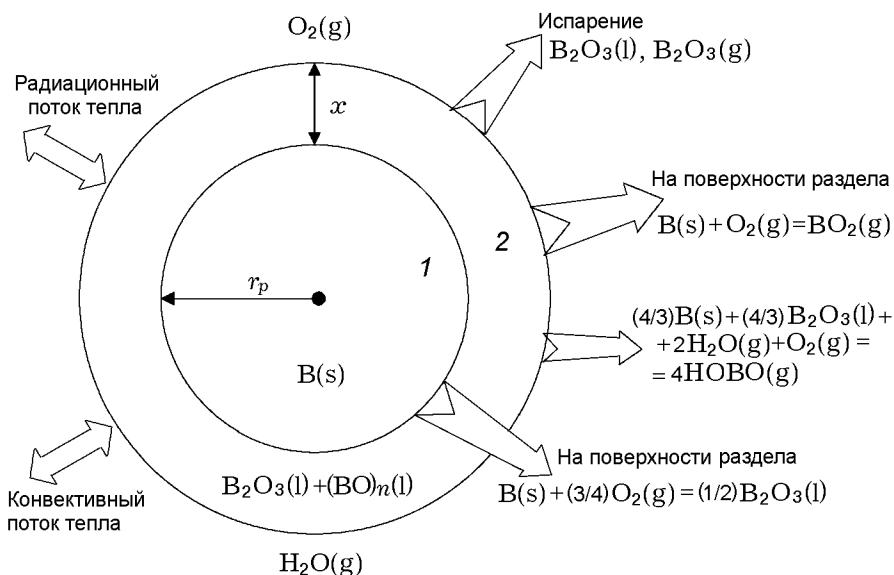


Рис. 4. Механизм реакций в BD-модели, сконструированной путем синтеза субмоделей I и II

(GR3) все же здесь приводится, но очевидно, что ее скорость

$$\omega_3'' = 0. \quad (9)$$

Суммарная реакция  $B(s)$  с  $H_2O(g)$  на границе 2 задается в виде (GR4) со скоростью реакции

$$\omega_4' = \omega_4. \quad (10)$$

Теперь все кинетические реакции и их скорости в субмоделях I и II получены. Однако, согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии, в общем случае для реальной частицы бора при повышенных температурах оба сценария (субмодель I и субмодель II) возникают одновременно. Поэтому субмодели I и II были объединены. В этой комбинированной модели реакции субмоделей I и II сосуществуют в одной и той же среде. Поскольку при одинаковых условиях протекают одинаковые реакции, логично полагать, что скорости соответствующих реакций в двух субмоделях равны. Например, скорость испарения жидкого слоя оксида бора как в субмодели I, так и в субмодели II равна  $\omega_1$ , и в новой модели она равна  $(\omega_1 + \omega_1)/2 = \omega_1$ . Синтезированная модель, как показано на рис. 4, состоит из четырех основных кинетических процессов: испарение жидкого оксидного слоя, суммарная поверхностная реакция на границе 2 между  $O_2(g)$  из окружающей среды и бором, реакция между внутренним ядром из бора и  $O_2(g)$  на границе 1

Таблица 3

Кинетические реакции и их скорости в BD-модели

Кинетический процесс	Реакция	Скорость
Испарение	(GR1)	$\omega_1$
Реакция с $O_2(g)$ на границе раздела 1	(GR2)	$[1 - (1/2)\theta]\omega_2$
Реакция с $O_2(g)$ на границе раздела 2	(GR3)	$(1/2)\theta\omega_3$
Реакция с $H_2O(g)$	(GR4)	$\omega_4$

и суммарная реакция бора с  $H_2O(g)$  на границе 2. Скорости каждой реакции даны в табл. 3. В отличие от предыдущих моделей, синтетическая модель основана на механизме, где как  $(BO)_n$ , так и  $O_2$  проникают сквозь жидкий оксидный слой с двух сторон, поэтому модель названа BD-моделью (bi-direction — двунаправленная).

## 2.2. Основные уравнения BD-модели

Уравнения запишем, основываясь на ранее описанном механизме:

уравнение сохранения массы одиночной частицы бора

$$\frac{dr_p}{dt} = \left[ - \left( 1 - \frac{1}{2} \theta \right) \omega_2 - \frac{1}{2} \theta \omega_3 - \frac{2}{3} \omega_4 \right] \frac{M_B}{\rho_B}, \quad (11)$$

уравнение сохранения массы оксидной пленки бора



$$\frac{dx}{dt} = \left( -\omega_1 + \frac{1}{4} \theta \omega_3 - \frac{2}{3} \omega_4 \right) \frac{M_{B_2O_3}}{\rho_{B_2O_3}}, \quad (12)$$

уравнение баланса энергии

$$\frac{dT_p}{dt} = \left[ -\omega_1 Q_1 - \left( 1 - \frac{1}{2} \theta \right) \omega_2 Q_2 - \frac{1}{2} \theta \omega_3 Q_3 - \omega_4 Q_4 + h(T_\infty - T_p) + \sigma \varepsilon_B (T_\infty^4 - T_p^4) \right] / \left( \frac{1}{3} \pi r_p \rho_B c_{pB} + x \rho_{B_2O_3} c_{pB_2O_3} \right). \quad (13)$$

Здесь  $M_B$  — атомная масса бора, г/моль;  $M_{B_2O_3}$  — молекулярная масса оксида бора, г/моль;  $\rho_B$ ,  $\rho_{B_2O_3}$  — плотность твердого бора и жидкого оксида бора соответственно, г/см<sup>3</sup>;  $h$  — коэффициент теплопередачи газовой фазы, кал/(см<sup>2</sup>·с·К);  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана, кал/(см<sup>2</sup>·с·К<sup>4</sup>);  $\varepsilon_B$  — степень черноты;  $c_{pB}$ ,  $c_{pB_2O_3}$  — теплоемкость твердого бора и жидкого оксида бора соответственно, кал/(г·К);  $T_\infty$  — температура окружающей среды, К;  $t$  — время, с. Значения параметров в уравнениях (11)–(13) приведены в [8].

### 2.3. Численные расчеты

Модель воспламенения связана с исчезновением оксидной пленки, что включает механизм реакций, показанный на рис. 4. При помощи численной модели можно рассчитать некоторые основные параметры в зависимости от времени, такие как изменение радиуса частицы, толщины оксида и температуры частицы. Для наглядного сравнения с экспериментальными данными численная модель всегда используется для расчета времени воспламенения  $t_i$ , которое определяется как сумма интервалов времени от начала воспламенения до момента, когда оксидный слой полностью исчезает, и времени от исчезновения оксида до момента достижения частицей температуры плавления бора 2450 К [20].

На этапе численного расчета для получения решения результирующая система уравнений записана в системе MATLAB. В качестве входных условий использовались следующие величины: начальный радиус частицы  $r_p$ , температура окружающей среды  $T_\infty$ , давление окружающей среды  $p$ , парциальное давление кислорода  $p_{O_2}$ , парциальное давление  $H_2O(g)$

$p_{H_2O}$ , начальная толщина оксидной пленки  $x$ , начальная температура частицы  $T_0$  и параметр диффузии кислорода  $\theta$ . Толщина оксидной пленки  $x$  является критическим параметром в численных расчетах. Однако  $x$  — довольно неопределенная величина и может зависеть от типа бора, размера частицы и способа изготовления. В доступной литературе не обнаружено экспериментальных данных по ее измерению. В данном исследовании результат расчета в сравнении с экспериментальными данными оказался приемлемым при  $x = 0.02$  мкм. Также следует тщательно оценивать начальную температуру частицы  $T_0$ . Ее влияние на время воспламенения изучалось в [6]. Обнаружено, что время воспламенения мелких частиц (2 мкм) довольно нечувствительно к начальной температуре частицы в связи с малой теплоемкостью. Крупные частицы (10 мкм) демонстрируют несколько большую чувствительность к заданной начальной температуре; при повышении начальной температуры частицы от 1600 до 2000 К предсказанное время воспламенения уменьшается примерно на 40 %. В данном исследовании для всех проанализированных экспериментальных данных полагалось  $T_0 = 1900$  К. Параметр  $\theta$  был определен приблизительно равным 0.375 исходя из результатов исследования микрохарактеристик оксидной пленки на поверхности частиц бора. При  $\theta = 0.3 \div 0.4$  для всех рассмотренных экспериментальных данных в расчетах получено приемлемое значение.

После определения всех параметров для решения системы уравнений в частных производных с высокой точностью использовалась схема Рунге — Кутты четвертого-пятого порядка ODE45. Выходные данные включали радиус частиц, толщину слоя оксида и температуру частицы, все параметры зависели от времени. Затем, согласно полученным результатам, рассчитывалось время воспламенения  $t_i$ .

В табл. 4 приведены результаты расчета по VD-модели времени воспламенения в сравнении с экспериментальными данными [8, 12]. Большинство результатов расчета воспламенения находится в хорошем соответствии с экспериментом. Средняя разница между всеми расчетными и измеренными значениями  $t_i$  составляет 7.5 %, что показывает, что настоящая модель успешно предсказывает характеристики воспламенения бора.

Таблица 4  
Сравнение расчетного времени воспламенения  
с экспериментальными данными ( $p = 1$  атм)

$d$ , мкм	$T_{\infty}$ , К	$X_{O_2}$ , %	$X_{H_2O}$ , %	$t_i$ , мс	
				измеренное	ВД-модель
34.5	2400	23.0	0.0	5.0	5.36
34.5	2430	20.0	0.0	4.8	5.37
34.5	2870	23.0	0.0	3.4	4.33
34.5	2240	19.0	16.0	4.0	4.00
34.5	2330	21.0	16.0	3.5	3.50
34.5	2430	19.0	19.0	3.8	2.95
34.5	2640	20.0	21.0	2.6	3.33
44.2	2280	23.0	0.0	5.5	6.55
44.2	2430	20.0	0.0	5.7	6.15
44.2	2870	23.0	0.0	5.0	5.03

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнена экспериментальная верификация механизма диффузии кислорода для частиц бора при повышенных температурах. Предложена полная модель воспламенения одиночной частицы бора с учетом механизма диффузии как кислорода, так и  $(BO)_n$ . Путем наблюдения за микроструктурой пленки оксида бора на поверхности частиц бора при помощи просвечивающего электронного микроскопа впервые обнаружена диффузия кислорода в жидкий оксидный слой. Кроме того, верифицирован механизм, в котором как  $(BO)_n$ , так и  $O_2$  являются основными элементами, диффундирующими в жидкий слой  $B_2O_3$ , что стало веским экспериментальным обоснованием при разработке модели. На основании результатов исследования при помощи просвечивающего электронного микроскопа из субмоделей I и II построена одна общая ВД-модель для описания кинетического процесса первой стадии горения одиночной частицы бора. Предполагается, что полученная модель учитывает четыре ключевых кинетических процесса: испарение жидкого оксидного слоя, суммарную поверхностную реакцию между  $O_2(g)$  из окружающей среды и бором, реакцию между внутренним ядром из бора и  $O_2(g)$ , суммарную реакцию бора с  $H_2O(g)$ . Кинетическая модель записана с использованием системы MATLAB, и численные результаты показали приемлемый результат при сравне-

нии с экспериментальными данными, верифицирующими точность предсказания по настоящей модели.

Данная работа проведена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (проект N 51106135), Исследовательского фонда для Китайского научного общества кандидатов наук (проект N 20110491769) и Фонда фундаментальных исследований центральных университетов (проект N 2012FZA4014).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Devener B. V., Perez J. P. L., Jankovich J., Anderson S. L.** Oxide-free, catalyst-coated, fuel-soluble, air-stable boron nanopowder as combined combustion catalyst and high energy density fuel // *Energy and Fuels*. — 2009. — N 23. — P. 6111–6120.
2. **Hussmann B., Pfitzner M.** Extended combustion model for single boron particles. Part I: Theory // *Combust. Flame*. — 2010. — V. 157, N 4. — P. 803–821.
3. **Hussmann B., Pfitzner M.** Extended combustion model for single boron particles. Part II: Validation // *Combust. Flame*. — 2010. — V. 157, N 4. — P. 822–833.
4. **Young G., Sullivan K., Zachariah M. R., Yu K.** Combustion characteristics of boron nanoparticles // *Combust. Flame*. — 2009. — V. 156, N 2. — P. 322–333.
5. **Ulas A., Kuo K. K., Gotzmer C.** Effects of fluorine-containing species on the ignition and combustion of boron particles: Experiment and theory // *Combust. Energ. Mater.* — 2002. — P. 453–463.
6. **King M. K.** Boron particle ignition in hot gas streams // *Combust. Sci. Technol.* — 1974. — V. 8, N 5-6. — P. 255–273.
7. **King M. K.** Ignition and combustion of boron particles and clouds // *J. Spacecraft and Rockets*. — 1982. — V. 19, N 4. — P. 294–306.
8. **Yeh C. L., Kuo K. K.** Ignition and combustion of boron particles // *Prog. in Energy and Combust. Sci.* — 1996. — V. 22, N 6. — P. 511–541.
9. **Zhou W., Yetter R. A., Dryer F., Rabitz L. H., Brown R. C., Kolb C. E.** Multi-phase model for ignition and combustion of boron particles // *Combust. Flame*. — 1999. — V. 117, N 1-2. — P. 227–243.
10. **King M. K.** Boron ignition and combustion in air-augmented rocket afterburners // *Combust. Sci. Technol.* — 1972. — V. 5, N 4. — P. 155–164.
11. **Meinkohn D.** The ignition of boron particles // *Combust. Flame*. — 1985. — V. 59, N 3. — P. 225–232.

12. **Macek A., Semple J.** Combustion of boron particles at atmospheric pressure // *Combust. Sci. Technol.* — 1969. — V. 1, N 3. — P. 181–191.
13. **Meese R. A., Skifstad J. G.** Ignition and global combustion models for clouds of boron particles // *AIAA Journal.* — 1974. — V. 12, N 1. — P. 71–77.
14. **Гапоненко Л. А., Буйновский С. Н., Тулупов Ю. И., Яковлева Т. А.** Модель воспламенения одиночной частицы бора во влажных средах // *Физика горения и взрыва.* — 1981. — V. 17, N 1. — P. 13–19.
15. **Mohan G., Williams F. A.** Ignition and combustion of boron in O<sub>2</sub>-inert atmospheres // *AIAA Journal.* — 1972. — V. 10, N 6. — P. 776–783.
16. **Talley C. P., Henderson U. V.** Combustion of elemental boron // *Proc. 4th Meeting-JANAF-ARPA-NASA Thermochemical Panel.* — 1961. — P. 107.
17. **Glassman I., Williams F. A., Antaki P.** A physical and chemical interpretation of boron particle combustion // 20th Symp. (Intern.) on Combustion (Ann Arbor, Mich.). — 1984. — P. 2057–2064.
18. **Li S. C., Williams F. A.** Ignition and combustion of boron in wet and dry atmospheres // 23rd Symp. (Intern.) on Combustion (Orleans, France). — 1990. — P. 1147–1154.
19. **Yeh C. L., Kuo K. K., Klimkiewicz M.** Environmental scanning electron microscopy studies of diffusion mechanism of boron particle combustion // *Scanning.* — 1997. — V. 19, N 2. — P. 114–118.
20. **Ulas A., Kuo K. K., Gotzmer C.** Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments // *Combust. Flame.* — 2001. — V. 127, N 1-2. — P. 1935–1957.

*Поступила в редакцию 26/XII 2012 г.,  
в окончательном варианте — 27/V 2013 г.*