

**К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦЫ БОРА В КИСЛОРОДЕ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ СРЕДЫ**

*B. M. Гремячkin, A. G. Истратов, O. I. Лейпунский
(Москва)*

Особенность горения бора по сравнению с другими металлами, например алюминием, заключается в низкой температуре кипения конденсированного окисла бора (B_2O_3). Поэтому конечные продукты сгорания частиц бора при достаточно высокой температуре среды являются газообразными. Определение механизма горения частиц бора, состава конечных продуктов сгорания и времени сгорания необходимо для решения ряда практических задач.

Экспериментальные исследования горения частиц бора [1—3] обнаружили наличие низкотемпературной и высокотемпературной стадий процесса сгорания. По-видимому, в низкотемпературной стадии горения процесс окисления бора идет через окисную пленку на поверхности частицы [4—5], в высокотемпературной стадии сплошная пленка окисла на поверхности частицы отсутствует.

Вероятно наиболее удачна модель высокотемпературной стадии горения частицы бора, предложенная в [6]. В этой модели предполагается, что в процессе горения происходит образование равновесных продуктов сгорания, так что в каждой точке вокруг частицы бора осуществляется химическое равновесие между продуктами окисления. Однако в [6] приняты некоторые допущения, которые могли повлиять на результаты расчета. Представляется необходимым в развитие работы [6] учесть наличие стефановского потока, что сняло бы ограничение справедливости модели, связанное с тем, что температура частицы превышает температуру кипения бора; учесть все возможные равновесия между газообразными компонентами в газовой фазе и равновесие между газообразными и конденсированными компонентами у поверхности частицы.

В данной работе, как и в [6], предполагается, что химическое равновесие между компонентами в газовой фазе и между конденсированными и газообразными компонентами у поверхности частицы устанавливается быстро, так что в каждой точке вокруг частицы состав продуктов испарения бора равновесный. Такое предположение справедливо, если скорость испарения бора, а также скорости взаимодействия между бором и кислородом на уровне температур порядка температуры кипения бора и окиси бора велики по сравнению со скоростью диффузационного переноса компонентов.

При горении бора в кислороде возможно образование следующих продуктов: атомарного кислорода — O (относительная массовая концентрация z_1), атомарного бора — B (z_2), двухатомного бора — B_2 (z_3), одноокиси бора — BO (z_4), двуокиси бора — BO_2 (z_5), димера окиси

бора — B_2O_2 (z_6), окиси бора — B_2O_3 (z_7), молекулярного кислорода — O_2 (z_8). Уравнения равновесия между этими компонентами в газовой фазе могут быть записаны в виде

$$z_j = \frac{z_1^{n_j} z_2^{m_j} \mu_j}{K_j \mu_1^{n_j} \mu_2^{m_j}} (p_0 \mu_j)^{n_j + m_j - 1}. \quad (1)$$

Здесь n_j — число атомов кислорода в молекуле j -го компонента; m_j — число атомов бора в молекуле j -го компонента; $p_0 \mu$ — произведение среднего молекулярного веса на давление; K_j — константы равновесия, значения которых берутся из [7]; μ_j — молекулярный вес j -го компонента.

При горении частицы бора должны выполняться следующие условия: сохранения атомов кислорода

$$\sum \frac{n_j I_j}{\mu_j} = 3 \frac{I_2^k}{\mu_7}, \quad (2)$$

сохранения атомов бора

$$\sum \frac{m_j I_j}{\mu_j} = \frac{I_2^k}{\mu_2} + 2 \frac{I_7^k}{\mu_7}, \quad (3)$$

теплового баланса

$$I_h + \sum I_j H_j = I_2^k H_2^k + I_7^k H_7^k. \quad (4)$$

Здесь I_h и I_j — потоки тепла и газообразных компонентов; I_2^k и I_7^k — скорости испарения с поверхности частицы конденсированных бора и окисла бора; H_j и H_j^k — энталпии газообразных и конденсированных веществ. В правой части уравнения (4) следовало бы учесть потери тепла излучением с поверхности частицы металла. Однако, как показано в [6], для малых частиц (диаметром меньше 100 мкм) этим членом можно пренебречь.

Выражения для потоков тепла и газообразных веществ могут быть записаны в виде

$$I_h = 4\pi \rho D r_0 (\beta_0 c_p T - \xi^2 d_\xi c_p T), \quad (5)$$

$$I_h = 4\pi \rho D r_0 (\beta_0 z_j T - \xi^2 d_\xi z_j), \quad (6)$$

где r_0 — изменяющийся во времени радиус частицы бора; D — коэффициент диффузии, который предполагается одинаковым для всех веществ и равным коэффициенту температуропроводности газа; ρ — плотность газа; c_p — удельная теплоемкость газа; $\beta_0 = u_0 r_0 / D$ — массовый стефановский поток, который при отсутствии конденсации продуктов сгорания частицы бора не зависит от координаты и времени; $\xi = r/r_0$ — безразмерное расстояние от частицы бора.

Подставляя выражения (5), (6) в уравнения (2) — (4) и интегрируя полученные уравнения (в предположении о постоянстве произведения ρD) с граничными условиями

$$\xi = \infty, \quad z_1 = z_1^\infty, \quad z_2 = z_3 = z_4 = z_5 = z_6 = z_7 = 0, \quad (7)$$

$$z_8 = z_8^\infty, \quad T = T_0,$$

найдем

$$\sum \frac{m_j z_j}{\mu_j} = \left(\frac{I_2^k}{\mu_2} + 2 \frac{I_7^k}{\mu_7} \right) \left(1 - e^{-\frac{\beta_0}{\xi}} \right) / 4\pi \rho D r_0 \beta_0, \quad (8)$$

$$\sum \frac{n_j z_j}{\mu_j} = e^{-\frac{\beta_0}{\xi}} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} + 3I_7^k \left(1 - e^{-\frac{\beta_0}{\xi}} \right) / 4\pi \rho D r_0 \beta_0 \mu_7, \quad (9)$$

$$c_p T + \sum z_j H_j = (c_p T_0 + \sum z_j^\infty H_j) e^{-\frac{\beta_0}{\xi}} + (I_2^k H_2^k + I_7^k H_7^k) \left(1 - \frac{\beta_0}{e^{\frac{\beta_0}{\xi}}}\right) / 4\pi\rho D r_0 \beta. \quad (10)$$

Уравнения (8) — (10) вместе с (1) служат для нахождения распределений температуры и концентраций газообразных продуктов вокруг горящей частицы бора.

Для определения входящих в уравнения (8) — (10) величин I_2^k , I_7^k , β_0 , а также температуры поверхности частицы бора и времени ее сгорания необходимо рассматривать условия равновесия между газообразными и конденсированными веществами у поверхности частицы бора. Процесс испарения частицы бора и состав равновесных продуктов испарения существенно зависят от наличия конденсированного окисла на поверхности частицы. При наличии такового имеют место известные [7] условия равновесия между конденсированными и газообразными бором и окислом бора. Эти условия вместе с условиями равновесия в газе (1) дают возможность рассчитать равновесные концентрации всех продуктов испарения бора у его поверхности в зависимости от температуры частицы. Результаты расчета приведены в табл. 1, где общее давление p_0 равно сумме парциальных давлений всех компонентов у поверхности частицы бора. При данном давлении T_b — температура кипения бора с конденсированным окислом на поверхности.

Условия сохранения атомов бора и кислорода, а также теплового баланса на поверхности частицы бора записываются в виде (8) — (10), где надо положить $z_j = z_j^0$, $T = T_s$, $\xi = 1$. Тогда из уравнений сохранения атомов бора и кислорода на поверхности частицы могут быть определены скорости испарения бора и окиси бора с поверхности частицы бора

$$\frac{I_2^k}{4\pi\rho D r_0} = \mu_2 \frac{\beta_0}{(1 - e^{-\beta_0})} \left[\sum \frac{\left(m_j - \frac{2}{3} n_j\right)}{\mu_j} z_j^0 + \frac{\bar{z}}{3} e^{-\beta_0} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} \right], \quad (11)$$

$$\frac{I_7^k}{4\pi\rho D r_0} = \mu_7 \frac{\beta_0}{3(1 - e^{-\beta_0})} \left[\sum \frac{n_j z_j^0}{\mu_j} - e^{-\beta_0} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} \right]. \quad (12)$$

Подставляя эти выражения в уравнение теплового баланса на поверхности частицы бора, найдем

$$c_p T + \sum z_j^0 Q_j = e^{-\beta_0} (c_p T_0 + \sum z_j^\infty Q_j), \quad (13)$$

где Q_j — тепловые эффекты следующих реакций (в калориях на грамм j -го вещества, написанного в реакциях первым):

$$1) 0 \div \frac{2}{3} B^k = \frac{1}{3} B_2 O_3^k; \quad 2) B = B^k; \quad 3) B_2 = 2B;$$

Таблица 1

Состав равновесных паров бора с окислом на поверхности в зависимости от температуры

| T^* , К | z_1 | z_2 | z_3 | z_4 | z_5 | z_6 | z_7 | z_8 | p_0 |
|-----------|--------------------|-------------------|--------------------|--------|-------------------|--------|--------|--------------------|-------|
| 2200 | $6 \cdot 10^{-10}$ | $9 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-11}$ | 0,0047 | $1 \cdot 10^{-5}$ | 0,7076 | 0,2874 | $3 \cdot 10^{-13}$ | 1,03 |
| 2300 | $1 \cdot 10^{-9}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $7 \cdot 10^{-11}$ | 0,0054 | $2 \cdot 10^{-5}$ | 0,7102 | 0,2845 | $1 \cdot 10^{-12}$ | 2,34 |
| 2400 | $3 \cdot 10^{-9}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-10}$ | 0,0063 | $3 \cdot 10^{-5}$ | 0,7120 | 0,2812 | $3 \cdot 10^{-12}$ | 4,97 |
| 2500 | $5 \cdot 10^{-9}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-10}$ | 0,0073 | $4 \cdot 10^{-5}$ | 0,7140 | 0,2785 | $8 \cdot 10^{-12}$ | 9,90 |
| 2600 | $9 \cdot 10^{-9}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-9}$ | 0,0084 | $6 \cdot 10^{-5}$ | 0,7096 | 0,2821 | $2 \cdot 10^{-11}$ | 18,2 |
| 2700 | $2 \cdot 10^{-8}$ | $6 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | 0,0096 | $9 \cdot 10^{-5}$ | 0,7052 | 0,2852 | $5 \cdot 10^{-11}$ | 31,9 |
| 2800 | $3 \cdot 10^{-8}$ | $9 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-9}$ | 0,0108 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,7013 | 0,2879 | $1 \cdot 10^{-10}$ | 53,5 |

$$4) \text{ BO} = \frac{1}{3} \text{ B}^k + \frac{1}{3} \text{ B}_2\text{O}_3^k; \quad 5) \text{ BO}_2 + \frac{1}{3} \text{ B}^k = \frac{2}{3} \text{ B}_2\text{O}_3^k; \quad 6) \text{ B}_2\text{O}_2 = \text{B}^k + \text{B}_2\text{O}_3^{k*}$$

$$7) \text{ B}_2\text{O}_3 = \text{B}_2\text{O}_3^k; \quad 8) \text{ O}_2 + \text{B}^k = \text{B}_2\text{O}_3^k.$$

Поток инертного газа при горении частицы

$$\beta_0 z_i - \xi^2 \dot{z}_i z_i = 0. \quad (14)$$

Отсюда при условии $\xi = \infty, \dot{z}_i = (1 - \sum z_j^\infty)$ найдем

$$z_i = (1 - \sum z_j^\infty) e^{-\frac{\beta_0}{\xi}}. \quad (15)$$

Сумма относительных концентраций всех газообразных веществ у поверхности частицы $z_i^0 + \sum z_j^0 = 1$. Из этого условия

$$e^{-\beta_0} = \frac{1 - \sum z_j^0}{1 - \sum z_j^\infty}. \quad (16)$$

Уравнения (13), (16) служат для определения стефановского потока β_0 и температуры поверхности частицы T_s . Исключая из этих уравнений стефановский поток β_0 и вводя обозначения $Q_e = \sum z_j^0 Q_j / \sum z_j^0, Q_{ox} = \sum z_j^\infty Q_j / \sum z_j^\infty, \sum z_j^\infty = z_{ox}^\infty$, найдем

$$\sum z_j^0 = \frac{c_{pi}(T_0 - T_s) + z_{ox}^\infty [Q_{ox} + c_{pi}T_s + (c_{p8} - c_{pi})T_0]}{c_{pi}T_0 + Q_e + T_s \sum z_{jb} (c_{pj} - c_{pi}) + z_{ox}^\infty [Q_{ox} - Q_e + (c_{p8} - c_{pi})T_0 - T_s \sum z_{jb} (c_{pj} - c_{pi})]}, \quad (17)$$

где c_{pi} и c_{pj} — удельные теплоемкости инертного газа и остальных газообразных веществ; z_{jb} — относительные массовые концентрации веществ у поверхности частицы при температуре кипения.

Как показывают оценки, величины Q_{ox} и Q_e очень слабо зависят от температуры, поэтому вся правая часть уравнения (17) только слабо (линейно) зависит от температуры. Левая часть является сильной (арениусовского типа) функцией температуры поверхности частицы T_s — такой, что при малом отклонении T_s от температуры кипения T_b , при которой $\sum z_j^0 = 1$, $\sum z_j^0$ существенно отличается от единицы. В этом случае в правой части уравнения (17) можно заменить T_s на T_b .

При горении частицы бора конденсированный окисел на поверхности частицы может как накапливаться, так и испаряться. Условие испарения окисла при горении в кислороде ($I_7^r > 0$) может быть записано в виде

$$z_{ox}^\infty > \frac{c_{pi}(T_b - T_0)}{Q_{ox} + c_{pi}T_b + T_0(c_{p8} - c_{pi}) - [c_{pj}T_b + Q_e + T_b \sum z_{jb}^0 (c_{pj} - c_{pi})] \times \frac{\sum z_j^\infty \cdot \sum n_j z_j^0 / \mu_j}{\sum z_j^0 \cdot \sum n_j z_j^\infty / \mu_j}} \quad (18)$$

Графически это условие в координатах z_{ox}^∞, T_0 представлено на рис. 1 для случая горения частицы бора при давлении 1 атм ($T_b = 2200$ К). Видно, что накопление окисла на поверхности частицы возможно только при низких температурах окружающей среды и достаточно низком содержании кислорода в среде. В [3] обнаружено, что при малых (~ 10%) концентрациях кислорода частицы бора не воспламеняются. Можно полагать, что это обстоятельство связано с накоплением окиси на поверхности частицы, которая может образовать сплошной окисный слой, препятствующий окислению бора.

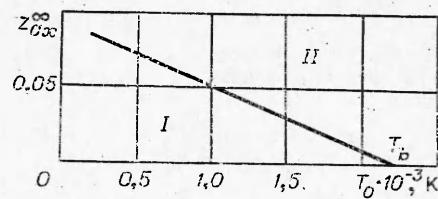


Рис. 1. Области накопления (I) и испарения (II) окисла с поверхности частицы бора при горении.

Особенностью расчета равновесных продуктов испарения частицы бора в отсутствии окиси на ее поверхности по сравнению с рассмотренным случаем горения при наличии окисла на поверхности частицы является отсутствие равновесия между газообразным и конденсированным окислом у поверхности частицы. Поэтому для расчета равновесных продуктов испарения при горении частицы бора требуется привлекать дополнительное условие: равенство нулю скорости испарения окиси бора с поверхности частицы ($I_2^R = 0$). Это условие из уравнения (12) может быть записано в виде

$$\sum \frac{n_j z_j^0}{\mu_j} = e^{-\beta_0} \sum \frac{n_j z_j^{\infty}}{\mu_j}, \quad (19)$$

тогда скорость испарения бора определяется из выражения

$$\frac{I_2^R}{4\pi\rho D r_0} = \mu_2 \frac{\beta_0}{(1 - e^{-\beta_0})} \sum \frac{m_j z_j^0}{\mu_j}. \quad (20)$$

Уравнение теплового баланса после подстановки в него выражения (20) имеет вид

$$c_p T_s + \sum z_j^0 H_j = (c_p T_0 + \sum z_j^{\infty} H_j) e^{-\beta_0} + \mu_2 H_2^R \sum \frac{m_j z_j^0}{\mu_j}. \quad (21)$$

Условие равенства единице суммы относительных массовых концентраций всех газообразных веществ у поверхности частицы сохраняет вид (16).

Исключая из уравнений (16), (19), (21) стефановский поток, найдем

$$\sum z_j^0 \left[1 - \frac{n_j (1 - z_{ox}^{\infty})}{\mu_j \sum \frac{n_j z_j^{\infty}}{\mu_j}} \right] = 1, \quad (22)$$

$$\sum z_j^0 \left[\frac{n_j (c_{p8} T_0 + \sum z_j^{\infty} H_j)}{\mu_j \sum \frac{n_j z_j^{\infty}}{\mu_j}} + \frac{\mu_2 H_2^R m_j}{\mu_j} - H_j - T_s (c_{pj} - c_{pi}) \right] = c_{pi} T_s. \quad (23)$$

Уравнения (22), (23) вместе с условиями равновесия у поверхности частицы (1), в которых z_2^0 — известная функция температуры поверхности частицы бора [7], определяют температуру поверхности частицы бора и состав равновесных продуктов испарения частицы при горении в кислороде в отсутствии конденсированного окисла на поверхности частицы. Расчет T_s при стационарном горении и состав равновесных продуктов испарения при $p_0 = 1$ атм и $T_0 = 2500$ К в зависимости от концентрации кислорода представлен в табл. 2. Зная состав продуктов испарения частицы бора, можно рассчитать величину стефановского потока β_0 и время сгорания частицы.

В соответствии со сказанным процесс сгорания частицы бора в кислороде можно разделить на три этапа. В первом происходит горение частицы с конденсированным окислом на поверхности. Этот этап имеет место после достижения частицей температуры стационарного горения,

Таблица 2

Температура и состав паров частицы бора без окисла на поверхности при стационарном горении в средах с различным содержанием кислорода и давления $p_0 = 1$ атм

| z_{ox}^∞ | $T^*, \text{ К}$ | z_1 | z_2 | z_3 | z_4 | z_5 | z_6 | z_7 | z_8 |
|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------------------|
| 0,2 | 3170 | $2 \cdot 10^{-6}$ | $9 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | 0,135 | $4 \cdot 10^{-5}$ | 0,150 | $3 \cdot 10^{-3}$ | 10^{-10} |
| 0,4 | 3280 | $5 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | 0,255 | $2 \cdot 10^{-4}$ | 0,270 | $4 \cdot 10^{-3}$ | 10^{-10} |
| 0,6 | 3340 | $7 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | 0,345 | $3 \cdot 10^{-4}$ | 0,355 | $5 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ |
| 0,8 | 3380 | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $7 \cdot 10^{-5}$ | 0,375 | $4 \cdot 10^{-4}$ | 0,380 | $6 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-9}$ |
| 1,0 | 3410 | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $8 \cdot 10^{-5}$ | 0,495 | $4 \cdot 10^{-4}$ | 0,495 | $7 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-9}$ |

которая близка к температуре кипения смеси конденсированных бора и окисла бора (2200 К при 1 атм). На этом этапе в процессе горения происходит испарение конденсированного окисла с поверхности частицы. Продолжительность первого этапа горения зависит от количества окисла, накопившегося на поверхности частицы бора в процессе воспламенения, и скорости испарения окисла с поверхности частицы в процессе горения.

На втором этапе горения частицы бора происходит переход от режима горения частицы с окислом на поверхности к режиму горения без окисла. Температура частицы возрастает до температуры стационарного горения бора без окисла на поверхности. Следует заметить, что в случае, если горение происходит при давлениях, при которых стационарная температура горения первого этапа ниже температуры плавления бора (~ 10 атм, см. табл. 1), то на втором этапе происходит плавление частицы бора и температура частицы в течение времени плавления остается постоянной. При давлениях выше 10 атм плавление частицы бора происходит в процессе воспламенения, поэтому период индукции воспламенения при высоких давлениях должен быть больше, чем при низких давлениях. Этот факт экспериментально обнаружен в [3].

На третьем этапе частицы бора горят без окисла на поверхности частицы. Время сгорания частицы бора складывается из времен существования каждого из перечисленных этапов горения.

При расчете скорости горения частицы бора с окислом на поверхности ограничимся рассмотрением случая, когда окисел распределен по поверхности частицы равномерно, но не препятствует ее испарению и окислению. Уравнения, описывающие испарение с поверхности частицы бора и окисла бора, могут быть записаны в виде

$$-r_0 \frac{dr_0}{dt} = 2 \frac{\rho D \mu_2 \beta_0}{\rho_m (1 - e^{-\beta_0})} \left[\sum \frac{\left(\frac{m_j}{\mu_j} - \frac{2}{3} n_j \right)}{\mu_j} z_j^0 + \frac{2}{3} e^{-\beta_0} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} \right], \quad (24)$$

$$\frac{dm_c}{dt} = I_7^\kappa = 4\pi \rho D r_0 \frac{\mu_7 \beta_6}{3 (1 - e^{-\beta_0})} \left[\sum \frac{n_j z_j^0}{\mu_j} - e^{-\beta_0} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} \right]. \quad (25)$$

Интегрируя эти уравнения с начальными условиями: $t = 0$, $r_0 = R_0$, $m_c = m_c^0$, $t = \tau_0$, $r_0 = 0$, $t = \tau_1$, $m_c = 0$ (τ_0 — время сгорания частицы начального радиуса R_0 в режиме с окислом на поверхности частицы, но без учета диффузионного сопротивления окисла, τ_1 — время существования режима горения с окислом на поверхности частицы), можно получить зависимость τ_1 от параметров окружающей среды (рис. 2, 3). Следует заметить, что время сгорания частицы бора с окислом на поверхности (τ_0) очень слабо падает с увеличением температуры окружающей среды.

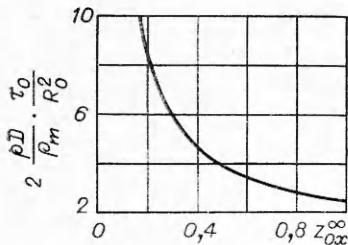


Рис. 2. Зависимость времени сгорания частицы бора в режиме с окислом на поверхности от концентрации кислорода в среде ($p_0 = 1$ атм).

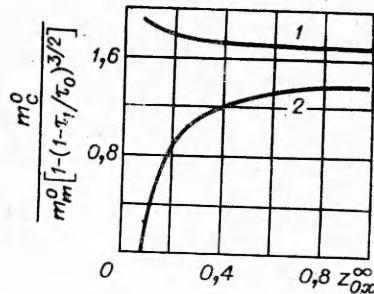


Рис. 3. Зависимость времени τ_1 испарения окисла массы m_c^0 с поверхности частицы бора от концентрации кислорода при горении в среде с температурой 2500 К (1) и 300 К (2) при $p_0 = 1$ атм.

Время существования режима горения частицы бора с окислом на поверхности может быть определено из рис. 2, 3, если известна масса окисла m_c^0 , накопившаяся на поверхности частицы в процессе воспламенения. Например, если $z_{ox}^\infty = 0,2$, $T_0 = 300$ К и $m_c^0/m_m^0 = 0,1$, то $\tau_1/\tau_0 = 0,073$. Радиус частицы бора, оставшийся в конце режима горения с окислом на поверхности частицы, $R_1^2 = R_0^2 \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_0} \right)$.

Время существования второго этапа горения частицы бора равно времени возрастания температуры частицы от температуры кипения смеси конденсированных бора и окисла бора до температуры стационарного горения частицы бора без окисла на поверхности. Уравнение, описывающее изменение температур частицы бора с учетом испарения бора, может быть представлено в виде

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_m \frac{dT_p}{dt} = I_2^\kappa H_2^\kappa - I_h - \sum I_j H_j. \quad (26)$$

Здесь скорость испарения конденсированного бора I_2^κ определяется уравнением (21). При этом изменение размера частицы бора в процессе перехода от режима горения с окислом на поверхности к режиму горения без окисла определяется уравнением

$$\frac{dr_0^2}{dt} = 2 \frac{\rho D}{\rho_m} \mu_2 \frac{\beta_0}{(1 - e^{-\beta_0})} \sum \frac{m_j z_j^0}{\mu_j} = 2 \frac{\rho D}{\rho_m} \bar{\omega}(T_p). \quad (27)$$

Правая часть уравнения (27) зависит от температуры частицы T_p , которая меняется со временем. Таким образом, система уравнений (28), (29) определяет зависимость от времени T_p и радиуса частицы r_0 . Начальные условия для (28), (29): $t = 0$, $T_p = T_{bm}$, $r_0 = R_1$; условие для определения времени существования переходного этапа горения и размера частицы в конце переходного этапа: $dT_p/dt = 0$. Зависимость от температуры частицы стефановского потока β_0 , массовых концентраций веществ у поверхности частицы z_j^0 определяется из уравнений (19), (22) и условий равновесия (1), в которых зависимость от температуры величин K_j и z_2^0 известна [7].

К вычисленному времени существования переходного режима следует добавить время плавления частицы бора, если горение происходит при давлении ниже 10 атм. Время существования переходного режима горения складывается из времен прогрева частицы до температуры плавления бора τ_2 , плавления бора τ_m и времени прогрева до стацио-

нарной температуры T^* частицы при горении в отсутствие окисла на поверхности частицы.

Анализ показывает, что интеграл, возникающий при интегрировании (26), (27) при температуре частицы T^* , расходится. Это означает, что стационарная температура горения достигается только при полном сгорании частицы бора. Однако изменение температуры частицы бора после плавления носит асимптотический характер; в течение всего времени температура частицы близка к T^* за исключением только малого промежутка времени, сразу после плавления частицы. Поэтому время сгорания частицы после плавления можно вычислять из уравнения (27), полагая, что в правой части стоит температура стационарного горения без окисла на поверхности частицы T^* . Тогда время сгорания частицы бора после плавления определяется выражением

$$2 \frac{\rho D}{\rho_m} \cdot \frac{\tau_3}{R_3^2} = \frac{1}{\alpha(T^*)}. \quad (28)$$

Полное время сгорания частицы бора равно сумме времен существования каждого из перечисленных этапов горения: $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_m + \tau_3$.

На рис. 4 представлена зависимость полного времени сгорания частицы бора и времени сгорания частицы бора в режиме без окисла на поверхности частицы от концентрации кислорода в окружающей среде при давлении 1 атм и температуре окружающей среды $T_0 = 300$ К. Экспериментальные точки взяты из [3]. Значение коэффициента диффузии, необходимое для переноса экспериментальных данных в координаты рис. 4, принималось равным $1,6 \cdot 10^{-5}$ кг/(м·с) в соответствии с оценками [6].

При увеличении температуры окружающей среды времена τ_1 , τ_2 , τ_m существенно уменьшаются, в то время τ_3 от температуры среды зависит очень слабо. В соответствии с этим полное время сгорания частицы бора падает с увеличением температуры среды. При $p_0 > 10$ атм полное время сгорания уменьшается на величину времени плавления бора, так как плавление частицы происходит в процессе воспламенения.

Использование результатов данной работы для расчета времени сгорания частицы бора при низкой температуре среды может быть оправдано тем, что процесс конденсации окиси бора происходит на значительных расстояниях от поверхности частицы [6] и не влияет существенно на скорость горения, хотя конечный состав продуктов сгорания частицы бора из-за процесса образования конденсированной окиси должен изменяться.

Продукты сгорания частицы бора при горении в среде, температура которой выше температуры кипения окисла бора, являются газообразными. Состав продуктов сгорания частицы бора может быть определен из условий сохранения (2), (3) и условий равновесия (1). Используя выражения (6) и (1), можно записать уравнение для потоков газообразных веществ

$$I_j = z_j \left[\beta_0 - \xi^2 \left(\frac{m_j dz_2}{z_2 d\xi} + \frac{n_j dz_1}{z_1 d\xi} - \frac{1}{K_j} \frac{dK_j}{dT} \frac{dT}{d\xi} \right) \right]. \quad (29)$$

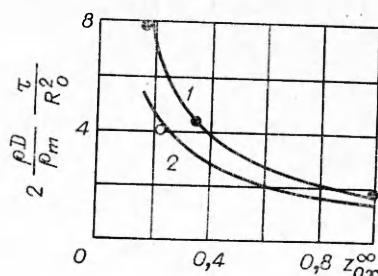


Рис. 4. Зависимость полного времени сгорания частицы бора (1) и времени сгорания частицы бора в режиме без окисла на поверхности частицы (2) от концентрации кислорода в среде.

На бесконечности производные от температуры и концентраций стремятся к нулю. При этом концентрация атомарного бора на бесконечности обращается в нуль ($z_2 \sim 1/\xi$), а концентрация атомарного кислорода и K_j в нуль не обращаются ($z_1 \sim z_1^{\infty} - 1/\xi$). Поэтому в (29) на бесконечности можно пренебречь членами, связанными с изменением температуры и концентрации атомарного кислорода, по сравнению с членом, связанным с изменением концентрации атомарного бора, и записать для потоков борсодержащих веществ ($m_j \neq 0$) на бесконечности выражение

$$I_j = -z_j \xi^2 \cdot m_j / z_2 \cdot dz_2 / d\xi = z_j m_j I_2 / z_2. \quad (30)$$

Отсюда, учитывая условия равновесия (1), найдем

$$I_j = I_2 \frac{m_j \mu_j}{\mu_1^{n_j} \mu_2^{m_j}} (p_0 \bar{\mu})^{n_j + m_j - 1} \frac{z_1^{n_j} z_2^{m_j - 1}}{K_j}. \quad (31)$$

Здесь, как и в (30), значения всех величин берутся на бесконечности.

Поскольку на бесконечности концентрация паров бора равна нулю, то, как можно видеть из (31), от нуля отличны потоки только тех веществ, для которых $m_j = 1$ (B, BO, BO₂).

Поток паров бора I_2 определяется при подстановке выражения (31) в условие (3)

$$I_2 = \frac{\left(\frac{I_2^{\text{E}}}{\mu_9} + 2 \frac{I_2^{\text{K}}}{\mu_7} \right)}{\sum \frac{m_j^2 (p_0 \bar{\mu})^{n_j + m_j - 1}}{\mu_1^{n_j} \mu_2^{m_j}} \cdot \frac{z_1^{n_j} z_2^{m_j - 1}}{K_j}}.$$

Оценки показывают, что основным продуктом сгорания частицы бора в кислороде является двуокись бора. Отношения потоков двуокиси бора и бора и потоков двуокиси бора и одноокиси бора на бесконечности определяются из выражений

$$\frac{I_5}{I_2} = \frac{\mu_5 (p_0 \bar{\mu}) K_8}{\mu_1 \mu_8 K_5} z_8; \quad \frac{I_5}{I_4} = \frac{\mu_5 (p_0 \bar{\mu})^{1/2} K_8^{1/2} K_4}{\mu_4 \mu_8^{1/2} K_5} z_8^{1/2}.$$

При изменении температуры от 2000 до 4000 К I_5/I_2 меняется от величины порядка 10^{15} до 10^5 , а I_5/I_4 от 10^4 до величины порядка единицы. Таким образом, заметное присутствие одноокиси бора в продуктах сгорания частицы бора имеет место только при очень высоких температурах.

Поступила в редакцию
18/VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Macek, I. M. Semple. Comb. Sci. and Techn., 1969, 1.
2. A. Macek, I. M. Semple. 13-th Symposium (International) on Combustion, Pittsburg, 1971.
3. A. Macek. 14-th Symposium (International) on Combustion. Pittsburg, 1973.
4. M. Kinny. Comb. Sci. and Techn., 1973, 5, 4.
5. G. Mohan, F. A. Williams. AIAA J., 1972, 10, 6.
6. Я. И. Вовчук, А. Н. Золотко и др. ФГВ, 1975, 11, 4.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.