

УДК 534.272.2

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПАРОВ ОКСИДА БОРА В СОПЛАХ ЛАВАЛЯ

А. М. Савельев, Д. И. Бабушенко, В. И. Копчёнов, Н. С. Титова

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва
amsavelev@ciam.ru

Разработана модель нестационарной гомогенной нуклеации паров оксида бора в химически реагирующих газовых смесях. С ее помощью выполнено численное исследование гомогенной нуклеации паров оксида бора в соплах Лавалля разной геометрии. Определены характерные значения размеров ядер конденсации оксида бора и их концентрации. Оценены значения потенциального барьера нуклеации, скорости нуклеации и времени задержки нуклеации. Выявлены важные качественные особенности развития гомогенной нуклеации по длине сопла. На основе полученных данных сформулированы рекомендации по применению модели и ее развитию.

Ключевые слова: оксид бора, наночастицы, конденсация, нуклеация, кластеры.

DOI 10.15372/FGV20210104

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы, благодаря быстрому прогрессу в нанотехнологиях, были исследованы свойства и определены области потенциального применения наночастиц разнообразных химических соединений. Важное место среди них занимают наночастицы оксида бора, уникальные свойства которых делают их ценным сырьем для производства материалов нового поколения: абразивов, керамики, стекловолокон и нанокompозитов [1–3]. Для освоения производства таких материалов в промышленных масштабах необходимы эффективные методы синтеза наночастиц оксида бора, сочетающие в себе, с одной стороны, высокую производительность, а с другой — приемлемую себестоимость. В наибольшей степени этим требованиям отвечают методы газофазного синтеза. Эти методы основаны на конденсации пересыщенного пара и отличаются друг от друга, главным образом, способом его получения: лазерной абляцией, испарением сырья в плазме дугового разряда, термическим разложением комплексных соединений в газовых или жидких средах, химическими реакциями восстановления или окисления в высокотемпературной плазме, электрическим взрывом проводников и другими методами [4–6]. Ключевую роль в газофаз-

ном синтезе наночастиц играет процесс нуклеации пересыщенного пара. Это связано с тем, что для повышения степени дисперсности нанопорошка необходимо высокое пересыщение пара, а в условиях высокого пересыщения эволюция системы пар — наночастицы определяется в первую очередь скоростью нуклеации [7, 8]. Поэтому для разработки эффективных методов газофазного синтеза наночастиц оксида бора необходим детальный анализ кинетики нуклеации его паров.

Анализ кинетики нуклеации паров оксида бора актуален и в связи с тем интересом, который проявляется в настоящее время к борсодержащим жидким и твердым энергоносителям [9–14]. Удельная теплота сгорания борсодержащих энергоносителей существенно больше, чем теплота сгорания углеводородов [9]. Однако эта теплота включает в себя теплоту конденсации оксида бора, который ввиду значительной упругости своих паров способен конденсироваться в высокотемпературных продуктах горения лишь при давлении в несколько десятков и даже сотен атмосфер [15]. Если горение борсодержащего энергоносителя происходит в условиях более низкого давления, то оксид бора не конденсируется и тепловой эффект реакции горения уменьшается примерно на величину теплоты его конденсации. Эта теплота составляет $15 \div 20$ МДж на 1 кг бора, поэтому если содержание бора в энергоносителе велико, то потери тепла, обусловленные невозможностью конденсации оксида бо-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-08-00476-а, 20-08-00299-а).

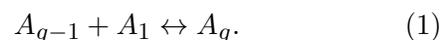
© Савельев А. М., Бабушенко Д. И., Копчёнов В. И., Титова Н. С., 2021.

ра, могут быть значительными. Однако эти потери могут частично или даже полностью компенсироваться, если в процессе расширения продуктов сгорания, например при совершении ими технической работы, пары оксида бора становятся пересыщенными и происходит их конденсация. Данный релаксационный процесс во многом аналогичен выделению тепла при рекомбинации радикалов. Однако, в отличие от реакций рекомбинации, которые, как правило, протекают безбарьерно, процесс нуклеации, инициирующий конденсацию, имеет потенциальный барьер, обусловленный появлением межфазной границы. Наличие барьера нуклеации приводит к задержке конденсации. Для количественной оценки потерь тепла, обусловленных задержкой конденсации, необходимо исследовать процесс неравновесной конденсации, и в том числе построить ее теоретические модели. Однако, несмотря на важность разработки таких моделей, они развиты пока в недостаточной мере. Связано это в первую очередь с тем, что неравновесная конденсация оксида бора протекает параллельно с химическими реакциями, в том числе с теми, в которых формируется или разрушается газообразный оксид бора, поэтому последовательная математическая модель неравновесной конденсации оксида бора должна базироваться прежде всего на реакционном механизме, описывающем газофазные химические реакции. Но разработка таких реакционных механизмов до сих пор сдерживается недостатком данных о кинетике газофазного окисления борсодержащих систем. Поэтому в моделях конденсации оксида бора, предложенных к настоящему времени, расширение продуктов горения рассматривается либо без учета химических реакций, т. е. по сути рассматривается химически «замороженное» расширение (см., например, [16]), либо предполагается, что газофазные химические реакции протекают бесконечно быстро, вследствие чего газовая фаза находится в состоянии локального химического равновесия [15]. В последнее время, благодаря развитию методов вычислительной квантовой химии, появились принципиально новые возможности построения реакционных механизмов, что позволило разработать новые механизмы горения борсодержащих энергоносителей (например, [17]) или уточнить созданные ранее (например, [18, 19]). Новые данные по кинетике борсодержащих систем открывают перспективы и для разработки моде-

лей неравновесной конденсации оксида бора, в которых учитывается конечная скорость газофазных химических реакций. Обычно скорость расширения продуктов сгорания в соплах или сопловых аппаратах очень велика, благодаря чему в них возникает значительное пересыщение пара, и нуклеация становится тем фактором, от которого в первую очередь зависит скорость неравновесной конденсации. В связи с этим описанию процесса нуклеации при разработке модели неравновесной конденсации оксида бора в соплах и сопловых аппаратах должно быть уделено первостепенное внимание. Целью настоящей работы является построение модели гомогенной нуклеации паров оксида бора в химически неравновесных продуктах горения борсодержащих энергоносителей и численное исследование гомогенной нуклеации паров оксида бора в соплах Лаваля.

МОДЕЛЬ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПАРОВ ОКСИДА БОРА

Большинство предложенных к настоящему времени моделей нуклеации пересыщенных паров базируется на тех представлениях о процессе нуклеации, которые были сформулированы в работах Фольмера, Бекера, Дёринга, Френкеля и Зельдовича и легли в основу классической теории нуклеации (КТН) (см., например, [20–24]). Согласно КТН основным механизмом образования ядер конденсации в пересыщенном паре является последовательное присоединение к кластерам одной молекулы пара — мономера. Предполагается, что концентрация мономеров много больше концентрации образующихся кластеров, поэтому коагуляцию кластеров можно не учитывать. Не учитываются в КТН и процессы изомеризации. Считается, что при росте кластеров образуются лишь самые устойчивые в термодинамическом смысле изомеры. В КТН это жидкие капли сферической формы. Пусть A_g — кластер, состоящий из g молекул, тогда принятый в КТН механизм роста кластеров можно записать в виде цепочки бимолекулярных обратимых реакций:



Кластеры, образующиеся в реакции (1), находятся в возбужденном состоянии. Предполагается, что в системе присутствует буферный газ, который стабилизирует возбужденные кластеры, благодаря чему в системе всё время поддерживается энергетическое равновесие.

Таким буферным газом могут быть и молекулы мономеров, если их концентрация достаточно велика. Условие ударной стабилизации возбужденных кластеров имеет вид $\tau_l > \tau_c$, где τ_l — время жизни возбужденного кластера, τ_c — время его свободного пробега.

В процессе роста кластеров меняется свободная энергия системы. Пусть $\Delta\Phi_g$ — изменение энергии Гиббса при образовании одного кластера A_g . Так как рост кластеров сопровождается образованием поверхности, то на зависимости $\Delta\Phi_g(g)$ появляется максимум. Размер кластера g^* , соответствующий этому максимуму, называется в КТН критическим. Химический потенциал молекул, содержащихся в кластере критического размера, очевидно, равен химическому потенциалу пересыщенного пара, поэтому кластеры критического размера находятся в равновесии с пересыщенным паром. Докритические кластеры, т. е. кластеры размером $g < g^*$, по отношению к пару неустойчивы и в основном испаряются. Кластеры размером $g > g^*$ также неустойчивы, но они, наоборот, имеют тенденцию к росту, поскольку их химический потенциал уменьшается с увеличением g . Если кластер в процессе роста достигает критического размера, то в дальнейшем он превращается в каплю. Таким образом, кластеры критического размера и являются ядрами конденсации. Благодаря максимуму на кривой зависимости $\Delta\Phi_g(g)$, в пересыщенном паре с течением времени формируется стационарное распределение докритических кластеров. Одним из важнейших в КТН является допущение о том, что время задержки нуклеации, т. е. время, в течение которого формируется стационарное распределение докритических кластеров, очень мало по сравнению с характерным временем конденсации, поэтому нуклеация в КТН рассматривается как квазистационарный процесс, в ходе которого докритические кластеры все время находятся в стационарном состоянии. Однако время задержки нуклеации, применительно к парам оксида бора в соплах, необходимо сравнивать прежде всего с временем пребывания паров в сопле. По данным работы [25] время задержки нуклеации паров оксида бора в системе В—О—Н по порядку величины может быть сопоставимо с временем пребывания продуктов сгорания в сопле или даже превышать его, поэтому нуклеацию паров оксида бора в соплах следует рассматривать как нестационарный процесс, скорость ко-

торого определяется всей совокупностью реакций (1). Скорость реакции (1) равна

$$I_g = \beta_{g-1} f_1 f_{g-1} - \alpha_g f_g, \quad (2)$$

здесь f_g, f_{g-1} — концентрации кластеров A_g и A_{g-1} соответственно, β_{g-1} — константа скорости роста кластера A_{g-1} , α_g — константа скорости диссоциации кластера A_g . Изменение концентраций кластеров по времени t в процессе их роста описывается системой уравнений

$$\begin{aligned} \frac{df_1}{dt} &= -I_2, \\ \frac{df_2}{dt} &= I_2 - I_3, \\ &\dots \\ \frac{df_g}{dt} &= I_g - I_{g+1}, \end{aligned} \quad (3)$$

решение которой позволяет определить распределение кластеров по размерам в любой момент времени, если известны константы скоростей роста β_g и диссоциации кластеров α_g , а также их начальное распределение. В КТН принято, что потенциальный барьер реакций роста кластеров равен нулю, и их скорость определяется только частотой столкновений кластеров с мономерами. В этом случае константа скорости роста кластеров определяется радиусом кластера и тепловой скоростью мономеров:

$$\beta_g = \pi r_g^2 (8k_B T / \pi m_1)^{1/2}, \quad (4)$$

где r_g — радиус кластера A_g , m_1 — масса мономера, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. В КТН кластеры рассматриваются как жидкие сферические капли с такой же плотностью, как и у макроскопических объемов жидкости. Радиус кластера в рамках такой модели определяется формулой

$$r_g = r_l g^{1/3}, \quad (5)$$

где $r_l = (3v_l/4\pi)^{1/3}$ — радиус Вигнера — Зейтса, v_l — объем молекулярной ячейки в жидкой фазе. Константа скорости диссоциации кластеров α_g может быть найдена с помощью принципа детального равновесия:

$$\alpha_g = \beta_g \frac{1}{K_g} \frac{p_0}{k_B T}, \quad \ln K_g = -\frac{\varphi_g - \varphi_{g-1} - \varphi_1}{k_B T}, \quad (6)$$

Таблица 1

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
3 004.371	-4.225	$5.262 \cdot 10^{-3}$	$-3.513 \cdot 10^{-5}$	$1.217 \cdot 10^{-8}$	$-1.716 \cdot 10^{-12}$

где K_g — константа равновесия реакции (1), φ_{g-1} , φ_g — стандартный химический потенциал кластеров A_{g-1} и A_g соответственно, φ_1 — стандартный химический потенциал молекулы оксида бора в газовом состоянии, p_0 — стандартное давление. Для расчета константы равновесия по формуле (6) необходимо знать стандартные химические потенциалы кластеров. Выражение для стандартного химического потенциала небольшой сферической капли получено недавно в [8]:

$$\varphi_g = \varphi_1 + (g - 1)\varphi_l + 4\pi r_l^2 \sigma (g^{2/3} - 1), \quad (7)$$

здесь φ_l — стандартный химический потенциал вещества в жидком или расплавленном состоянии, σ — поверхностное натяжение жидкости или расплава. Как показано в [8], определение констант скоростей диссоциации кластеров через стандартный потенциал (7) приводит к предложенной в [20] модификации КТН, основанной на самосогласованном распределении докритических кластеров. Потенциальный барьер нуклеации в этой модификации КТН определяется выражением

$$\Delta\Phi_g = -(g - 1)k_B T \ln S + 4\pi r_l^2 \sigma (g^{2/3} - 1), \quad (8)$$

где S — пересыщение пара.

Итак, моделирование нестационарной нуклеации сводится к решению системы кинетических уравнений (3), описывающей процесс кластеризации молекул пересыщенного пара. Так как молекула B_2O_3 образуется или разрушается в газофазных химических реакциях, то система (3) должна быть дополнена кинетическими уравнениями, описывающими изменение химического состава газовых продуктов за счет неравновесных химических реакций.

Процесс кластеризации сопровождается значительным тепловыделением, поэтому в общем балансе тепла необходимо учитывать энтальпию кластеров. Энтальпию кластеров, а также другие их термодинамические функции (ТДФ) легко определить через стандартный химический потенциал кластеров. Стандартная энергия Гиббса моля кластеров равна

$$\Phi_g^0 = N_A \varphi_g, \quad (9)$$

где N_A — число Авогадро. Энтропия S_g^0 и энтальпия H_g^0 кластеров выражаются через G_g^0 известными термодинамическими соотношениями:

$$S_g^0 = -\left(\frac{\partial\Phi_g^0}{\partial T}\right)_{p_0} = -N_A \left(\frac{\partial\varphi_g}{\partial T}\right)_{p_0}, \quad (10)$$

$$H_g^0 = G_g^0 - T \left(\frac{\partial\Phi_g^0}{\partial T}\right)_{p_0} = N_A \mu_g^0 - N_A T \left(\frac{\partial\varphi_g}{\partial T}\right)_{p_0}.$$

Другие свойства кластеров могут быть найдены аналогично. Для расчета ТДФ кластеров по формулам (7)–(10) необходимы температурные зависимости поверхностного натяжения и плотности расплавленного оксида бора. В настоящей модели использовались опытные данные о поверхностном натяжении оксида бора из работы [26]. Эти данные охватывают интервал $T = 500 \div 2\,100$ °С, что достаточно для построения модели, так как при более высоких температурах нуклеация возможна лишь при очень высоких давлениях, которые в настоящей работе не рассматривались. Измерение плотности расплавленного оксида бора при $T = 598 \div 1\,673$ К выполнено в [27]. Полученные в [27] данные для плотности аппроксимировались в настоящей работе полиномом 5-й степени, коэффициенты которого приведены в табл. 1. При $T > 1\,673$ К плотность расплавленного оксида бора ρ_{ox} определялась в нашей модели с помощью экстраполяционной функции

$$\ln(1\,498/\rho_{ox}) = \alpha_{ox}(T - 1\,673), \quad (11)$$

здесь α_{ox} — температурный коэффициент объемного расширения расплавленного оксида бора при температуре $T = 1\,673$ К, равный $3.34 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ [27]. Построенная таким образом зависимость плотности от температуры приведена на рис. 1 (линия) вместе с экспериментальными данными из [27] (точки). Для расчета стандартных химических потенциалов φ_1 и φ_l использовалась база данных термодинамических свойств ИВТАН [28]. На рис. 2 в

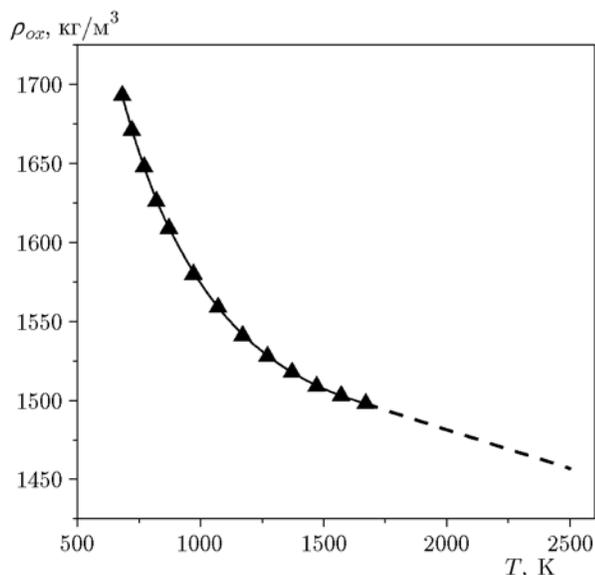


Рис. 1. Плотность расплавленного оксида бора в зависимости от температуры:

точки — эксперимент [27], сплошная линия — аппроксимация, штриховая — экстраполяционная функция (11)

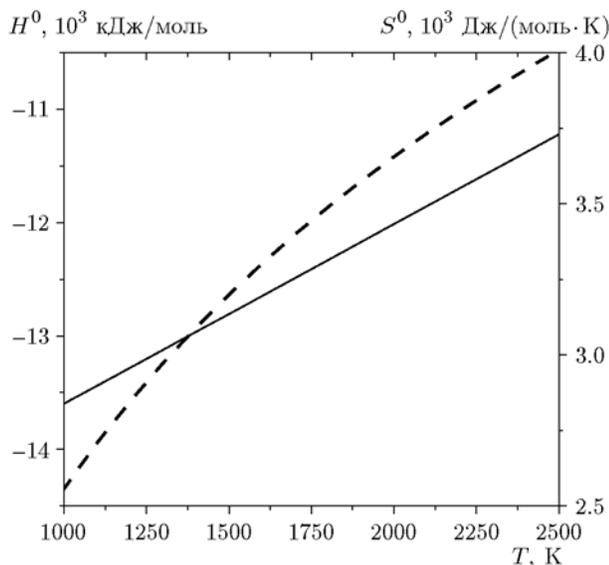


Рис. 2. Зависимости энтальпии (сплошная линия) и энтропии (штриховая линия) кластера $(\text{B}_2\text{O}_3)_{12}$ от температуры

качестве примера показаны энтальпия и энтропия кластера $(\text{B}_2\text{O}_3)_{12}$, полученные описанным выше способом. На рис. 3 представлена зависимость молярного теплового эффекта ΔH_g реакции (1) от размера кластеров при $T = 1500$ К, вычисленная с помощью ТДФ кластеров. Видно, что с ростом размера кластера

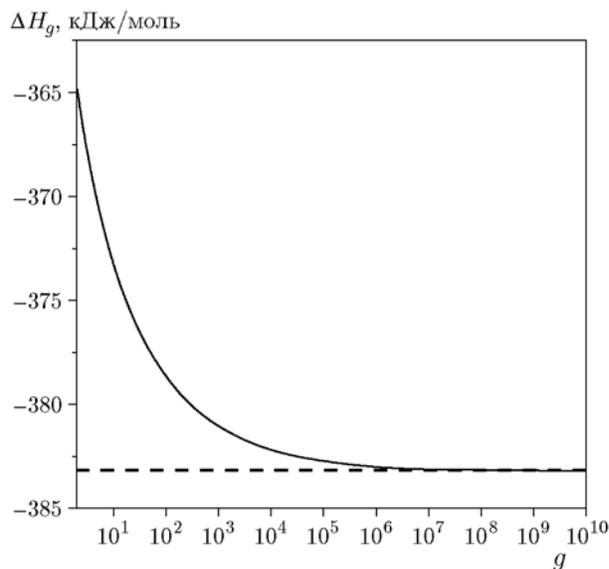


Рис. 3. Тепловой эффект реакции (1) в зависимости от размера кластеров g при $T = 1500$ К (сплошная линия) в сравнении с тепловым эффектом конденсации паров оксида бора (штриховая линия)

теплота стремится к тепловому эффекту конденсации оксида бора при $T = 1500$ К, равному 383.1 кДж/моль. Для кластеров с $g < 10^6$, что соответствует наночастицам размером примерно 100 нм, тепловой эффект реакций кластеризации меньше, чем тепловой эффект конденсации, вследствие избыточной энергии кластеров.

Как уже отмечалось выше, при течении паров в соплах обычно возникают значительные пересыщения S . Так как $g^* \sim (\ln S)^{-3}$, то большим пересыщениям паров соответствуют малые размеры ядер конденсации. Поэтому при исследовании процесса кластеризации молекул B_2O_3 можно ограничиться небольшим ансамблем кластеров. Сами кластеры при этом можно интерпретировать как большие молекулы. В этом случае моделирование нуклеации паров оксида бора значительно упрощается и сводится к моделированию течения газовой смеси с неравновесными химическими реакциями, включая и реакции кластеризации (1). В настоящей работе рассматривается течение в сопле Лавала многокомпонентной реагирующей газовой смеси, соответствующей продуктам сгорания борсодержащего энергоносителя, без учета эффектов вязкости, теплопроводности и диффузии. Такое течение описывается системой уравнений Эйлера, включающей в себя урав-

нения сохранения отдельных компонентов смеси и соответствующие источниковые слагаемые в правой части. Система уравнений Эйлера, записанная для осесимметричной постановки в цилиндрической системе координат, может быть представлена в следующем виде:

$$\frac{\partial \vec{U}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{F}}{\partial x} + \frac{\partial \vec{G}}{\partial r} + \frac{\vec{J}}{r} = \vec{Q}, \quad (12)$$

$$\vec{U} = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho v \\ \rho E \\ \rho \vec{z} \end{pmatrix}, \quad \vec{F} = \begin{pmatrix} \rho u \\ p + \rho u^2 \\ \rho uv \\ \rho u H \\ \rho u \vec{z} \end{pmatrix},$$

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} \rho v \\ \rho uv \\ p + \rho v^2 \\ \rho v H \\ \rho v \vec{z} \end{pmatrix}, \quad (13)$$

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} \rho v \\ \rho uv \\ \rho v^2 \\ \rho v H \\ \rho v \vec{z} \end{pmatrix}, \quad \vec{Q} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vec{\omega} \end{pmatrix},$$

где \vec{U} — вектор консервативных переменных, \vec{F} , \vec{G} , \vec{J} — векторы потоков, а \vec{Q} — правая часть, p — давление, ρ — плотность, u , v — компоненты вектора скорости, h — удельная энтальпия, e — удельная внутренняя энергия, E , H — полные внутренняя энергия и энтальпия,

$$H = h + \frac{u^2 + v^2}{2}, \quad E = e + \frac{u^2 + v^2}{2}. \quad (14)$$

Размеры векторов \vec{z} и $\vec{\omega}$ совпадают с числом N компонентов в смеси, а элементами являются соответственно массовые концентрации компонентов и химические источники для компонентов:

$$\vec{z} = \begin{pmatrix} z_1 \\ \vdots \\ z_k \\ \vdots \\ z_N \end{pmatrix}, \quad \vec{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \vdots \\ \omega_k \\ \vdots \\ \omega_N \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Здесь ω_k — химический источник для k -го компонента, записываемый, согласно закону действующих масс, в следующей форме:

$$\omega_k = \mu_k \sum_{l=1}^{m_r} \Delta v_{kl} r_l = \mu_k \sum_{l=1}^{m_r} (v'_{kl} - v_{kl}) r_l; \quad (16)$$

$$k = 1, 2, \dots, N,$$

где

$$r_l = k_{+l} \rho^{v_l} \prod_{j=1}^N \left(\frac{z_j}{\mu_j} \right)^{v_{jl}} - k_{-l} \rho^{v'_l} \prod_{j=1}^N \left(\frac{z_j}{\mu_j} \right)^{v'_{jl}};$$

$$v_l = \sum_{j=1}^N v_{jl}, \quad v'_l = \sum_{j=1}^N v'_{jl};$$

μ_k , v_{kl} , v'_{kl} , k_{+l} , k_{-l} , m_r — соответственно молекулярная масса компонента, стехиометрические коэффициенты, константы скоростей прямых и обратных реакций, число реакций. Для обратимых реакций, для которых отсутствуют данные о константе скорости реакции в обратном направлении, эта константа определяется из принципа детального равновесия.

Система уравнений (12)–(16) дополняется calorическим уравнением состояния

$$h = \sum_{i=1}^N z_i h_i, \quad (17)$$

и термическим уравнением состояния

$$P = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad \mu^{-1} = \sum_{i=1}^N z_i \mu_i^{-1}. \quad (18)$$

Здесь h_i — энтальпия i -го компонента, μ_i — молекулярная масса i -го компонента, μ — молекулярная масса смеси. Замыкание системы (12)–(18) осуществляется с помощью реакционного механизма, описывающего элементарные газофазные химические реакции, протекающие в продуктах, в том числе и реакции кластеризации (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанная модель была применена для численного исследования нестационарной нуклеации паров оксида бора в осесимметричном и плоском соплах Лавала. Геометрия осесимметричного сопла показана на рис. 4. Сопло состоит из входной цилиндрической секции радиусом R_0 и двух конических секций. Первая

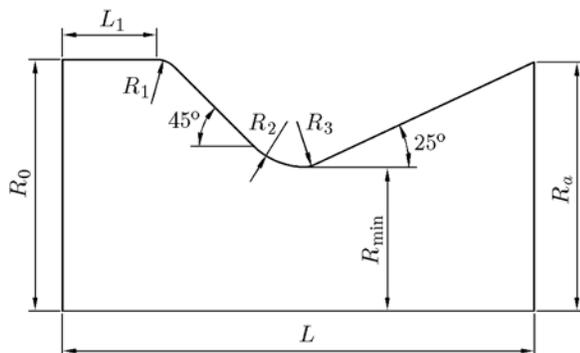


Рис. 4. Геометрия осесимметричного сопла Лаваля

из них с полууглом раствора 45° образует дозвуковую часть сопла, вторая с полууглом раствора 25° — сверхзвуковую часть сопла. Конические секции сопрягаются друг с другом, а также с входной цилиндрической секцией поверхностями вращения, образованными дугами радиусов R_1 , R_2 , R_3 . Радиус горла сопла R_{\min} , радиус выходного сечения сопла R_a , а также радиусы дуг R_1 , R_2 , R_3 и длина входной цилиндрической секции сопла L_1 связаны с радиусом R_0 и геометрической степенью расширения F_a сопла соотношениями

$$\begin{aligned} R_{\min} &= 0.7R_0, & R_a &= R_{\min}\sqrt{F_a}, \\ R_1 &= 0.1R_0, & R_2 &= 0.5R_{\min}, \\ R_3 &= 3.25^{-1}R_2, & L_1 &= 0.5R_0. \end{aligned} \quad (19)$$

Геометрическая степень расширения сопла выбрана в настоящем исследовании равной 16. В сопле данной геометрии рассматривалось течение продуктов сгорания смеси бор/воздух с коэффициентом избытка воздуха 2. Полные давление и температура продуктов сгорания на входе в сопло заданы равными 4.83 атм и 2583 К соответственно.

С целью упрощения принято, что продукты сгорания на входе в сопло находятся в состоянии химического равновесия. Для определения параметров химического равновесия продуктов сгорания во входном сечении сопла, в критическом сечении сопла, а также в сечениях сверхзвуковой части сопла с заданной геометрической степенью расширения выполнен термодинамический расчет процесса равновесного изоэнтропического расширения продуктов сгорания. Расчет состоял из нескольких этапов. Вначале для заданных полных температуры и

давления продуктов сгорания на входе в сопло вычислялись равновесные полная энтальпия и энтропия продуктов. Затем определялись параметры равновесного состояния продуктов в критическом сечении сопла. При этом использовались полученные ранее данные об энтропии и полной энтальпии. На следующем этапе осуществлялся расчет равновесных параметров в сечениях сверхзвуковой части сопла, соответствующих геометрическим степеням расширения 2, 4, 8 и 16. Для краткости эти сечения в дальнейшем обозначаются a , b , c , d (сечение d совпадает с выходным сечением сопла). И в завершение определялись параметры равновесного состояния продуктов на входе в сопло. При этом учитывалось, что площадь входного сечения связана с площадью горла первым соотношением (19). Описанный термодинамический расчет был выполнен с помощью авторского программного кода СНЕМИХ, разработанного в ЦИАМ и предназначенного для термодинамического моделирования высокотемпературных равновесных процессов в многофазных химических реагирующих системах.

В табл. 2 приведены результаты расчета температуры и давления продуктов, а также их равновесный химический состав, включая массовую долю конденсированного оксида бора $B_2O_3(l)$. Концентрации газовых компонентов в табл. 2 даны в долях относительно общей массы газовых продуктов. Как следует из приведенных результатов, массовая доля конденсированного оксида на входе в сопло равна нулю и, следовательно, на входе в сопло его конденсация невозможна. Невозможна она и в горле сопла. Однако уже за горлом в сечении a образуется более 5 % конденсированного оксида бора в случае равновесного расширения продуктов. В выходном сечении сопла его содержание достигает уже почти 16 %, что превышает массовую долю паров оксида бора на входе в сопло на несколько процентов. Следовательно, в ходе расширения продуктов сгорания равновесие в них сдвигается в сторону увеличения массовой доли оксида бора. Это еще раз подчеркивает необходимость учета газофазных химических реакций, за счет которых и происходит перестройка химического равновесия в расширяющихся продуктах сгорания. Таким образом, выполненный термодинамический анализ показывает, что в сопле заданной геометрии реализуются условия для конденсации оксида бора.

При численном решении системы уравне-

Таблица 2

Параметр	Вход в сопло	Критическое сечение	Сечение сверхзвуковой части сопла			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
<i>p</i> , атм	4.47	2.66	0.62	0.24	0.097	0.039
<i>T</i> , К	2 550	2 330	1 983	1 850	1 701	1 487
O ₂	1.03 · 10 ⁻¹	1.06 · 10 ⁻¹	1.15 · 10 ⁻¹	1.23 · 10 ⁻¹	1.28 · 10 ⁻¹	1.3 · 10 ⁻¹
O	1.42 · 10 ⁻³	5.99 · 10 ⁻⁴	1.30 · 10 ⁻⁴	7.18 · 10 ⁻⁵	2.73 · 10 ⁻⁵	3.32 · 10 ⁻⁶
B	4.1 · 10 ⁻¹³	1.05 · 10 ⁻¹⁴	0	0	0	0
BO	1.65 · 10 ⁻⁴	4.09 · 10 ⁻⁵	2.53 · 10 ⁻⁶	6.23 · 10 ⁻⁷	6.43 · 10 ⁻⁸	4.48 · 10 ⁻¹⁰
BO ₂	2.66 · 10 ⁻²	1.72 · 10 ⁻²	6.27 · 10 ⁻³	3.24 · 10 ⁻³	1.04 · 10 ⁻³	7.58 · 10 ⁻⁵
B ₂ O ₂	1.68 · 10 ⁻⁵	4.32 · 10 ⁻⁶	2.08 · 10 ⁻⁷	3.31 · 10 ⁻⁸	1.79 · 10 ⁻⁹	3.29 · 10 ⁻¹²
B ₂ O ₃	1.37 · 10 ⁻¹	1.45 · 10 ⁻¹	1.03 · 10 ⁻¹	5.37 · 10 ⁻²	1.59 · 10 ⁻²	8.37 · 10 ⁻⁴
N ₂	7.18 · 10 ⁻¹	7.18 · 10 ⁻¹	7.61 · 10 ⁻¹	8.05 · 10 ⁻¹	8.39 · 10 ⁻¹	8.53 · 10 ⁻¹
Ar	1.33 · 10 ⁻²	1.33 · 10 ⁻²	1.41 · 10 ⁻²	1.49 · 10 ⁻²	1.56 · 10 ⁻²	1.58 · 10 ⁻²
B ₂ O ₃ (l)	0	0	5.73 · 10 ⁻²	1.09 · 10 ⁻¹	1.45 · 10 ⁻¹	1.58 · 10 ⁻¹

Таблица 3

Реакция	$k = AT^b \exp(-E_a/T)$, (см ³ /моль) ^{<i>n</i>-1} · с ⁻¹		
	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>E_a</i> , К
B + O + M = BO + M	1.10 · 10 ¹⁵	0	-1 990
2BO + M = B ₂ O ₂ + M	3.63 · 10 ¹³	0	-1 990
B ₂ O ₂ + BO ₂ = B ₂ O ₃ + BO	6.03 · 10 ¹²	0	0
2BO ₂ = B ₂ O ₃ + O	6.03 · 10 ¹⁰	0	9 940
BO + BO ₂ + M = B ₂ O ₃ + M	7.24 · 10 ¹³	0	-1 990
BO + O ₂ = BO ₂ + O	7.96 · 10 ¹²	0	0
O ₂ + M → O + O + M	5.40 · 10 ¹⁸	-1	59 400
AR/0.7/			
O + O + M → O ₂ + M	6.00 · 10 ¹³	0	-900
AR/0.7/			
Реакции кластеризации			
(B ₂ O ₃) _{<i>g</i>-1} + B ₂ O ₃ = (B ₂ O ₃) _{<i>g</i>} , <i>g</i> = 2 ÷ 35	$\pi r_g^2 (8k_B / \pi m_1)^{1/2}$	0.5	0

ний (12)–(18) граничные условия были следующими. На входе в сопло задавались полное давление и температура продуктов сгорания, а также их химический состав в соответствии с данными, указанными в табл. 2. В выходном сечении сопла, ввиду сверхзвукового истечения, какие-либо условия на поток не накладывались. На стенках сопла задавалось условие непротекания, на оси сопла — условие осевой

симметрии. Как уже отмечалось выше, для замыкания системы уравнений (12)–(18) необходим реакционный механизм, описывающий элементарные химические реакции, идущие в продуктах. В настоящей работе в качестве такого механизма использовался блок В—О газофазных реакций из кинетической модели [19]. Он включает в себя 8 реакций с участием O, O₂, B, BO, BO₂, B₂O₂ и B₂O₃. Реакции приведены

в табл. 3 вместе с коэффициентами A , b и E_a в формуле Аррениуса $k = AT^b \exp(-E_a/T)$ для констант скоростей бимолекулярных ($n = 2$) и тримолекулярных ($n = 3$) реакций. В реакционный механизм включены и реакции кластеризации (1). Ансамбль кластеров ограничен в настоящем исследовании кластером $(\text{B}_2\text{O}_3)_{35}$. Его диаметр примерно равен 1.7 нм.

Стационарное решение системы уравнений (12) находилось методом установления по времени. Для этого применялась неявная схема метода конечных объемов, которая обеспечивала второй порядок точности по пространственным переменным при выходе на стационарное решение. При построении неявной схемы использовалась аппроксимация первого порядка по времени, а конвективные потоки через границы ячейки определялись по параметрам на новом временном слое. Источниковые слагаемые в правой части системы уравнений, которые описывают скорости образования компонентов, также аппроксимировались неявным образом. Разностные соотношения записываются через приращения по времени основных переменных в центрах ячеек. Для определения потоков на границах ячеек на старом временном слое использовалось решение задачи Римана о распаде произвольного разрыва, как и в оригинальной схеме С. К. Годунова. При этом для достижения второго порядка точности стационарного решения по пространственным переменным на старом временном слое принимались кусочно-линейные распределения параметров по ячейкам. Параметры в центрах граней ячеек при подходе слева и справа от соответствующей грани, которые использовались в качестве начальных условий для задачи о распаде произвольного разрыва, находились с помощью принципа минимальных приращений. В результате для определения приращений по времени параметров в центрах ячеек была получена блочная пятидиагональная линейная система алгебраических уравнений. Эта система уравнений решалась итерационным поточечным методом Гаусса — Зейделя с последовательной реализацией прямого и обратного проходов.

Описанная выше математическая модель была реализована в авторском программном комплексе, разработанном в ЦИАМ и предназначенном для численного моделирования сложных ламинарных и турбулентных газовых течений с неравновесными химическими

реакциями для трехмерных [29] (программа FNAS3D) и двумерных задач [30] (программа FNAS2D). К настоящему времени программы протестированы на большом количестве экспериментальных данных, включая результаты экспериментов по модельным камерам сгорания для высокоскоростных летательных аппаратов. Этот программный комплекс использовался также для решения нестационарных задач запуска воздухозаборников, воспроизведения нестационарного течения в камерах сгорания, моделирования детонационных волн.

Поскольку в разработанной модели предполагается, что возбужденные кластеры, образующиеся в реакции (1), быстро релаксируют за счет столкновений с молекулами буферного газа, было проверено условие ударной стабилизации для димера $(\text{B}_2\text{O}_3)_2$. Время жизни τ_l возбужденного димера оценивалось с помощью модели Кимбалла — Касселя [31, 32], в которой получено следующее выражение для времени жизни возбужденных многоатомных молекул, формирующихся в бимолекулярных реакциях рекомбинации и ассоциации:

$$\tau_l = 2^q \pi^{q/2} \Gamma\left(\frac{q+2}{2}\right) \left(\frac{D}{k_{\text{BT}}}\right)^{q/2} \prod_i^q c_i / \left[\nu \left(\frac{q+1}{2}\right)^{q-1/2} \right]. \quad (20)$$

Здесь q — число колебательных степеней свободы в возбужденной молекуле, на которые распределяется избыточная энергия, ν — характерная частота внутримолекулярных колебаний, D — теплота реакции, c_i — коэффициенты, квадраты которых определяют долю избыточной энергии, приходящейся на i -ю моду колебаний. Для расчетов по формуле (20) необходимо знать распределение избыточной энергии кластера по его колебательным степеням свободы. Поскольку данных о распределении избыточной энергии в кластере $(\text{B}_2\text{O}_3)_2$ при его образовании за счет ассоциации молекул B_2O_3 нет, была сделана грубая оценка, основанная на предположении, что избыточная энергия равномерно распределяется по всем колебательным степеням свободы кластера $(\text{B}_2\text{O}_3)_2$. В этом случае коэффициенты c_i определяются из условия $c_i^2 = 1/q$. Характерное значение частоты ν принято равным 10^{14} c^{-1} , после чего были вычислены времена жизни димера по формуле (20) в тех сечениях сопла, для которых вы-

Таблица 4

Параметр	Вход в сопло	Критическое сечение	Сечение сверхзвуковой части сопла			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
τ_l, c	$7.45 \cdot 10^{-9}$	$2.03 \cdot 10^{-8}$	$1.17 \cdot 10^{-7}$	$2.47 \cdot 10^{-7}$	$6.00 \cdot 10^{-7}$	$2.45 \cdot 10^{-6}$
τ_c, c	$9.25 \cdot 10^{-11}$	$1.48 \cdot 10^{-10}$	$5.89 \cdot 10^{-10}$	$1.46 \cdot 10^{-9}$	$3.48 \cdot 10^{-9}$	$8.1 \cdot 10^{-9}$

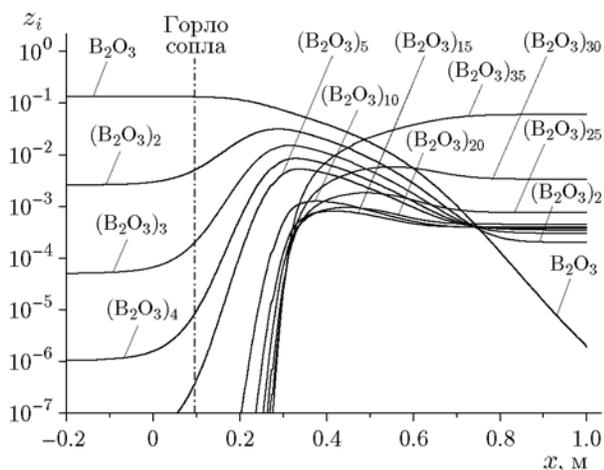


Рис. 5. Изменение концентраций (в массовых долях) кластеров оксида бора вдоль оси сопла ($R_0 = 200$ мм, $F_a = 16$)

ше выполнен термодинамический расчет. Полученные значения τ_l приведены в табл. 4. Время свободного пробега кластера определялось по формуле $\tau_c = \lambda/\hat{v}$, где λ — длина свободного пробега димера, \hat{v} — средняя тепловая скорость газовых молекул в продуктах. При расчете длины свободного пробега димера его столкновительный диаметр принят равным $\sigma = \sigma_1(2)^{1/3}$, здесь σ_1 — столкновительный диаметр мономера, равный 4.16 Å [19]. Полученные таким путем значения τ_c приведены в табл. 4. Их сравнение с τ_l показывает, что условие ударной стабилизации $\tau_l > \tau_c$ выполнено для всех сечений рассматриваемого сопла. Проверять условие ударной стабилизации для более крупных кластеров нет необходимости, так как энергия связи в них больше, чем в димере, кроме того, у них больше и число колебательных степеней свободы, и, следовательно, избыточная энергия кластера может распределяться на большее число степеней свободы.

Рассмотрим результаты моделирования кластеризации молекул B_2O_3 в сопле с $R_0 = 200$ мм и $F_a = 16$. На рис. 5 показано, как развивается кластеризация вдоль струйки тока,

совпадающей с осью сопла. Видно, что мелкие кластеры, такие как димер $(B_2O_3)_2$ или тример $(B_2O_3)_3$, образуются непосредственно на входе в сопло. Причем вплоть до входа в сужающуюся часть сопла концентрация этих кластеров практически не меняется. Это означает, что хотя конденсация оксида бора при тех условиях, которые заданы на входе в сопло, невозможна, однако возможна ассоциация молекул оксида бора. Причем протекает она с высокой скоростью, благодаря чему в продуктах очень быстро устанавливается ассоциативное равновесие кластеров. Это равновесие перестраивается в сужающейся части сопла в сторону образования более тяжелых кластеров. Скорость образования тяжелых кластеров значительно увеличивается после прохождения горла сопла, и на расстоянии 100 ÷ 200 мм за горлом процесс кластеризации приобретает уже лавинообразный характер. Лавинообразный рост кластеров локализован в сравнительно узкой зоне протяженностью примерно 100 мм, что составляет приблизительно 1/10 длины сверхзвуковой части сопла. За зоной лавинообразного роста следует область релаксации, в которой скорость образования кластеров резко снижается. Ее протяженность достигает 300 ÷ 400 мм, что составляет примерно 1/3 длины сверхзвуковой части сопла. На выходе из зоны релаксации кластеры находятся в химическом равновесии. Как видно из рис. 5, кластер $(B_2O_3)_{35}$ играет роль своеобразного накопителя молекул оксида бора. Следовательно, вдоль струйки тока, совпадающей с осью сопла, $g^* < 35$. На рис. 6 показан радиальный профиль концентраций (в массовых долях) кластеров в выходном сечении, из которого следует, что и в радиальном направлении концентрация кластеров $(B_2O_3)_{35}$ много больше концентраций других кластеров. Таким образом, по всему выходному сечению сопла $g^* < 35$.

Для количественной оценки g^* и других характерных параметров процесса нуклеации в сечениях *a*, *b*, *c*, *d* сверхзвуковой части сопла был выполнен следующий анализ. По полу-

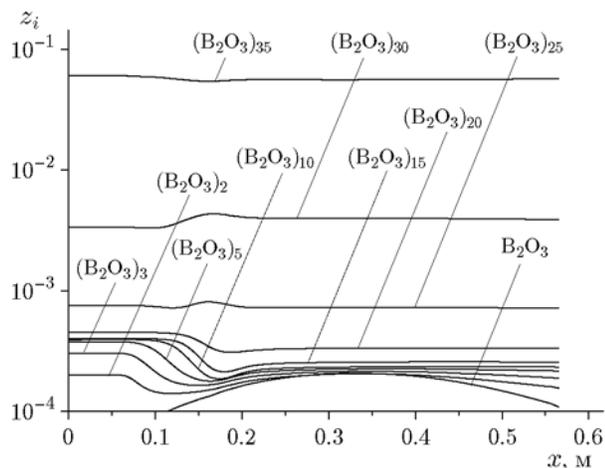


Рис. 6. Радиальный профиль концентраций (в массовых долях) кластеров оксида бора в выходном сечении сопла ($R_0 = 200$ мм, $F_a = 16$)

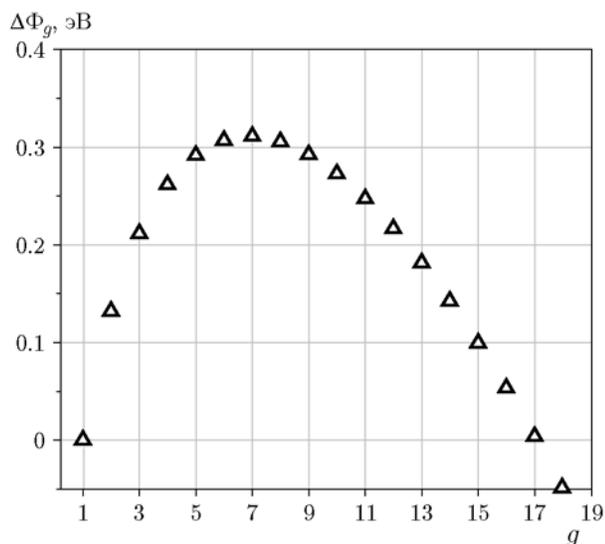


Рис. 7. Работа образования кластеров $(B_2O_3)_g$ в выходном сечении сопла ($R_0 = 200$ мм, $F_a = 16$)

ченным в ходе моделирования радиальным распределением параметров определялись средние по сечению температура, давление и объемная доля газообразного оксида бора. Затем вычислялись пересыщение газообразного оксида бора S и работа образования кластеров $\Delta\Phi_g$. На рис. 7 в качестве примера показана зависимость $\Delta\Phi_g(g)$, полученная таким путем в сечении d (видно, что в соответствии с самосогласованным распределением докритических кластеров $\Delta\Phi_g(1) = 0$). Затем определялись потенциальный барьер нуклеации (он соответствует максимуму на зависимости $\Delta\Phi_g(g)$) и критиче-

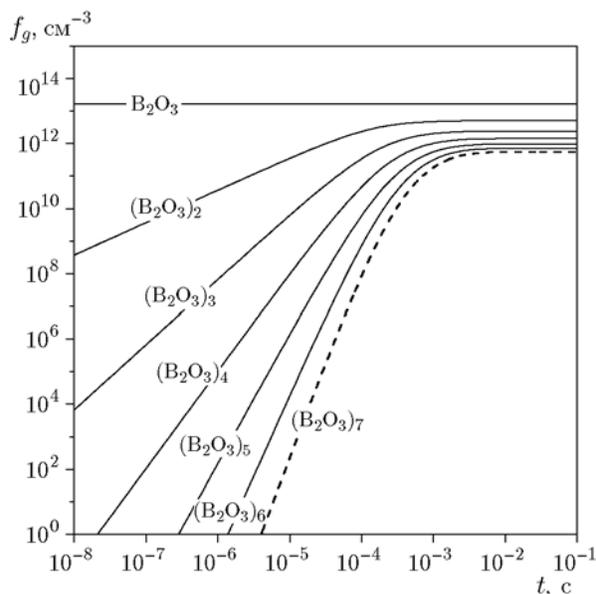


Рис. 8. Изменение во времени концентраций докритических кластеров в процессе установления их квазистационарного распределения (выходное сечение сопла, $R_0 = 200$ мм, $F_a = 16$)

ский размер кластеров g^* . После этого вычислялась средняя по сечению концентрация кластеров критического размера. И в завершение оценивалось время задержки нуклеации τ , т. е. время установления стационарного распределения докритических кластеров. Для этого решалась система (3) с начальными условиями

$$f_1(t \geq 0) = Sp_e(T)/k_B T, \quad f_{g>1}(t = 0) = 0,$$

здесь $p_e(T)$ — равновесное давление пара при температуре T , и определялось время перехода системы в стационарное состояние. На рис. 8 в качестве примера показаны результаты решения системы (3) для сечения d . Полученные таким путем осредненные по площадям сечений характерные значения параметров нуклеации для $R_0 = 200$ мм приведены в табл. 5. Видно, что ядра конденсации очень малы и содержат не более нескольких десятков молекул B_2O_3 . В выходном сечении сопла $g^* < 10$. Энергетические барьеры нуклеации достигают десятых долей электронвольта, что сопоставимо с энергией активации химических реакций. Концентрации ядер конденсации, т. е. кластеров размером g^* , равны $10^{12} \div 10^{13}$ cm^{-3} . Время пребывания продуктов в рассматриваемом сопле $\tau_r \sim 10^{-3}$ с. Следовательно, скорости нуклеации в сопле со-

Таблица 5

R_0 , мм	Параметр	Сечение a	Сечение b	Сечение c	Сечение d
200	S	2.28	2.94	3.91	5.39
	g^*	32	17	10	7
	$\Delta\Phi_g^*/k_B T$	10.24	5.98	3.75	2.68
	f^* , см ⁻³	$1.92 \cdot 10^{13}$	$2.29 \cdot 10^{13}$	$9.85 \cdot 10^{12}$	$3.25 \cdot 10^{12}$
	τ , с	$5 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$
400	S	2.28	2.93	3.81	4.94
	G^*	33	17	11	8
	$\Delta\Phi_g^*/k_B T$	10.31	6.05	3.98	3.21
	f^* , см ⁻³	$2.11 \cdot 10^{13}$	$2.28 \cdot 10^{13}$	$7.5 \cdot 10^{12}$	$1.59 \cdot 10^{12}$
	τ , с	$5.3 \cdot 10^{-6}$	$1.18 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$
800	S	2.27	2.92	3.73	4.67
	g^*	33	17	11	9
	$\Delta\Phi_g^*/k_B T$	10.42	6.09	4.16	3.58
	f^* , см ⁻³	$2.26 \cdot 10^{13}$	$2.3 \cdot 10^{13}$	$7.27 \cdot 10^{12}$	$8.69 \cdot 10^{11}$
	τ , с	$7 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$

ставляют $\approx 10^{15} \div 10^{16} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. Как видно из табл. 5, время задержки нуклеации τ за горлом сопла много меньше, чем τ_r . Однако вниз по потоку время τ возрастает, и в выходном сечении сопла оно уже сравнивается по порядку величины с временем пребывания. Это означает, что сделанный в [25] вывод о необходимости рассматривать нестационарную нуклеацию оксида бора относится лишь к соплам с большой степенью расширения. В соплах с малой степенью расширения при расчете нуклеации процесс образования ядер можно считать квазистационарным.

Для проверки сеточной сходимости все численные расчеты выполнялись на двух сетках. Первая содержала 24 564 ячейки, вторая — 54 502 ячейки. На рис. 9 показано изменение вдоль оси массовых долей кластеров $(\text{В}_2\text{О}_3)_5$ и $(\text{В}_2\text{О}_3)_{35}$, полученное на грубой сетке (точки) и мелкой сетке (сплошная линия). На рис. 10 показаны радиальные профили массовой доли кластера $(\text{В}_2\text{О}_3)_{35}$ в сечениях a и b . Видно, что решения на грубой и мелкой сетках практически полностью совпадают. Такое же совпадение получено и для остальных параметров, что свидетельствует о достижении сеточной сходимости.

Нуклеация зависит от времени пребывания

паров в сопле, а следовательно, от его линейных размеров. Чтобы оценить, как влияет линейный размер сопла на развитие нуклеации, были рассмотрены сопла с $R_0 = 400$ и 800 мм. Полученные для этих сопел результаты также приведены в табл. 5. Из них следует, что с увеличением размеров сопла степень метастабильности паров уменьшается, что проявляется в уменьшении пересыщения. Уменьшение пересыщения, очевидно, вызвано тем, что с увеличением размеров сопла возрастает путь между сечениями и на этом пути успевает образоваться большее количество кластеров. В количественном отношении влияние размеров сопла на развитие нуклеации в нем достаточно слабое — увеличение размеров сопла в четыре раза не приводит к изменению порядка величин характерных параметров, которые мы рассмотрели выше. Интересно отметить, что положение зоны лавинообразного образования кластеров в безразмерных координатах почти не зависит от размеров сопел — она располагается между сечениями со степенями расширения 1.7 и 2. Зона лавинообразного роста кластеров представляет собой своеобразный размытый скачок конденсации. Его наличие в сопле определяет, успеет или не успеет завершиться нуклеация паров в сопле. Независимость зо-

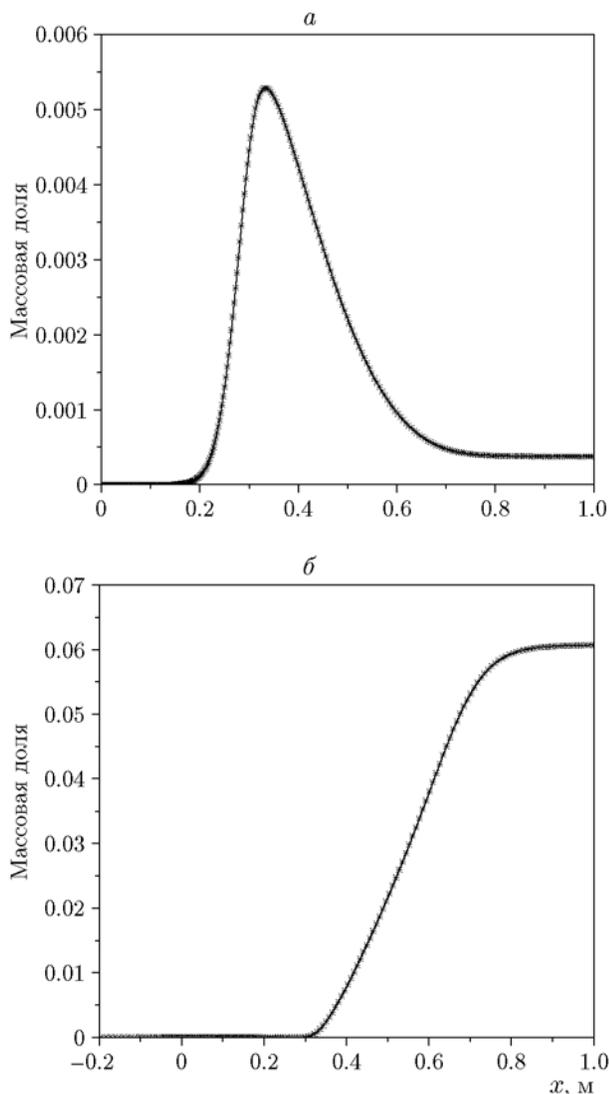


Рис. 9. Изменение массовых долей кластеров $(\text{B}_2\text{O}_3)_5$ (а) и $(\text{B}_2\text{O}_3)_{35}$ (б) вдоль оси сопла:

точки — расчетная сетка с 24 564 ячейками, линия — расчетная сетка с 54 502 ячейками

ны лавинообразного роста кластеров от его размеров делает обоснованным использование геометрически подобных уменьшенных моделей сопел при натурных исследованиях нуклеации оксида бора.

Из результатов, полученных для осесимметричного сопла, видно, что наиболее благоприятные условия для нуклеации складываются в соплах с большой степенью расширения. Представляет интерес вопрос, насколько близко к равновесному количеству конденсата, образующегося в таких соплах. Решение этой задачи с помощью предложенной здесь модели

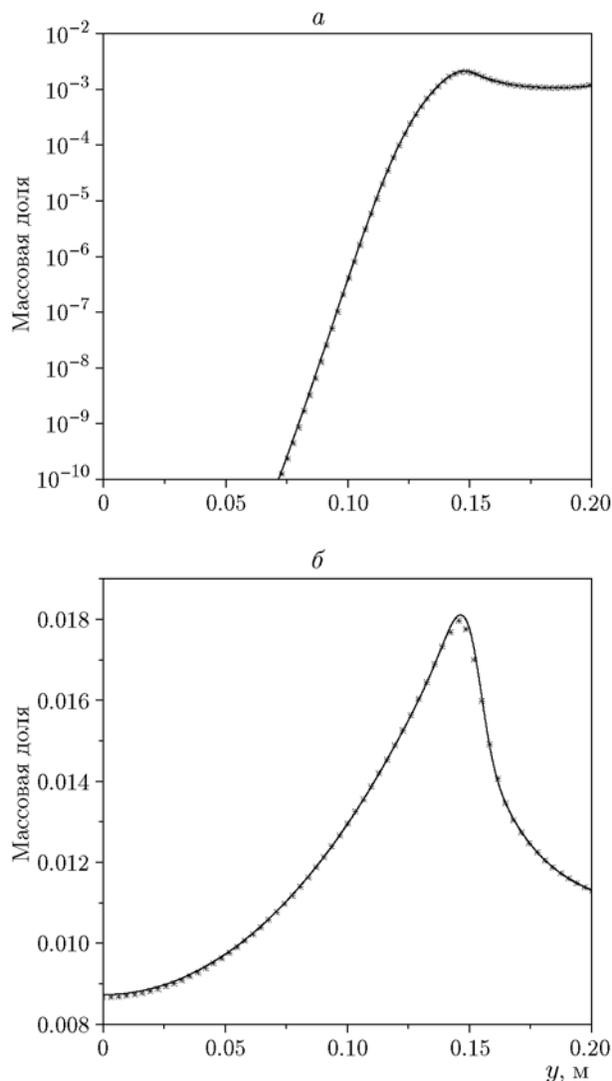


Рис. 10. Изменение массовой доли кластера $(\text{B}_2\text{O}_3)_{35}$ в радиальном направлении в сечениях а (а) и б (б):

точки — расчетная сетка с 24 564 ячейками, линия — расчетная сетка с 54 502 ячейками

невозможно, так как она не описывает в полной мере конденсационный рост кластеров. Однако возможно приближенное решение поставленной задачи путем определения суммарной массовой доли кластеров с $g > g^*$, т. е. тех кластеров, которые преодолели потенциальный барьер и представляют собой маленькие капли. Такая задача была решена для плоского сопла с $F_a = 12$. Общая схема сопла показана на рис. 11,а, геометрия его дозвуковой части — на рис. 11,б. В рассмотренном нами сопле $H_0 = 200$ мм, $R_1 = 20$ мм, $R_2 = 70.1$ мм, $H_{\min} = 140$ мм, $H_a = 1680$ мм. Сверхзвуковая

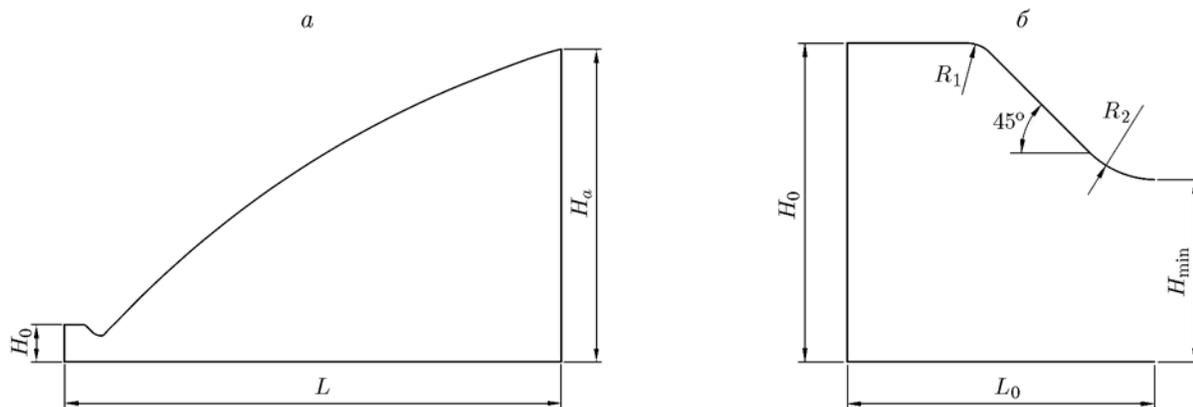


Рис. 11. Общий вид плоского сверхзвукового сопла с $F_a = 12$ (а) и геометрия его дозвуковой части (б)

Таблица 6

x/H_{\min}	0	0.07	0.11	0.50	1.28	2.90	3.73	4.57	5.44	8.13	11.96	12.95	17.65
y/H_{\min}	1.00	1.01	1.05	1.46	2.26	3.78	4.50	5.20	5.87	7.71	9.81	10.26	12.00

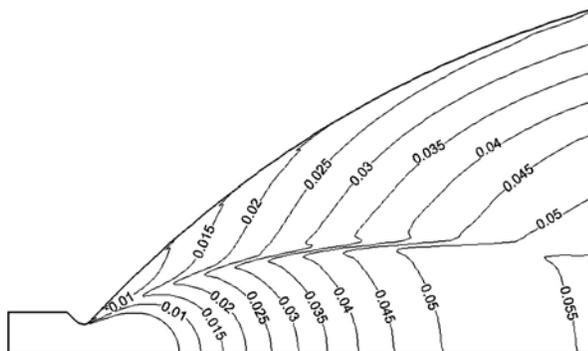


Рис. 12. Поле концентраций (в массовых долях) кластера $(B_2O_3)_{35}$ в плоском сопле с $F_a = 12$

часть сопла представляет собой сопло с «угловым входом». Методика построения такого сопла описана в [33]. Профиль сверхзвуковой части сопла приведен в виде табличной функции в табл. 6. На рис. 12 показано полученное поле концентраций кластера $(B_2O_3)_{35}$ в сопле такой геометрии. Хотя поле формируется под воздействием «висячего» скачка уплотнения, возникающего в сверхзвуковой части сопла из-за локального перерасширения потока, тем не менее видно, что и в плоском сопле возникает зона лавинообразного роста кластеров. На это, в частности, указывает тот факт, что расстояние между изолиниями, на которых удваиваются значения массовой доли кластера $(B_2O_3)_{35}$, вниз по потоку возрастают в несколько раз.

Применяя описанный выше анализ, мы получили для данного сопла суммарную массовую долю кластеров с $g > g^*$ в выходном сечении, равную 13.5 %. В то же время равновесная массовая доля конденсированного оксида для данного сопла составляет 15.5 %. Следовательно, за счет кластеризации выделяется примерно 87 % всего конденсированного оксида бора. Таким образом, можно ожидать, что потери тепла из-за задержки конденсации будут минимальными в соплах с большой степенью расширения.

В заключение остановимся на следующем важном вопросе. В продуктах горения борсодержащих энергоносителей могут содержаться инородные дисперсные частицы конденсированных продуктов сгорания, которые теоретически могут быть центрами конденсации оксида бора. В этом случае нуклеация паров оксида бора будет протекать не только гомогенно, но и гетерогенно. Борсодержащие энергоносители могут включать в себя алюминий и углеводороды [34]: алюминий — для иницирования горения бора [9], а углеводороды — как полимерное связующее [34]. Следовательно, в продуктах сгорания таких энергоносителей могут присутствовать дисперсные частицы оксида алюминия и сажи. Возможность конденсации паров на инородных частицах определяется, как известно, краевым углом смачивания [35]. К настоящему моменту времени достоверных данных об угле смачивания на

границе жидкий оксид бора — сажа и жидкий оксид бора — оксид алюминия в литературе нет, следовательно, нельзя сделать вывод о возможности или невозможности гетерогенной нуклеации паров оксида бора на саже или на оксиде алюминия. Однако, даже если такая конденсация возможна, ее роль в процессе образования конденсированного оксида бора может быть значимой лишь при условии, что концентрация центров гетерогенной конденсации, как минимум, не меньше, чем концентрация ядер конденсации, формирующихся гомогенно. Измерения дисперсного состава конденсированного оксида алюминия в продуктах горения алюминизированных энергоносителей выполнялись в целом ряде работ (см., например, [36, 37]). Из них следует, что распределение частиц по размерам многомодально и включает в себя моду ультрадисперсных частиц размером ≈ 1 мкм и одну или две моды более крупных частиц. Основываясь на этих данных, можно показать, что даже в том гипотетическом случае, когда весь конденсированный алюминий будет ультрадисперсным при типичных температурах и давлениях продуктов сгорания борсодержащих энергоносителей ($T = 2000 \div 3500$ К, $p = 0.1 \div 10$ МПа), концентрация частиц оксида алюминия не может быть больше 10^8 см $^{-3}$, что на несколько порядков меньше тех концентраций ядер конденсации, которые мы получили выше. Сажа может образоваться в процессе газификации газогенераторных составов с полимерной углеводородной матрицей. При горении продуктов газогенерации в бедных смесях с воздухом практически вся сажа выгорает. Тем не менее некоторое ее количество может оставаться даже в продуктах горения бедных смесей. Образованию сажи посвящено большое число как экспериментальных, так и теоретических работ. Число дымности продуктов диффузионного сгорания бедных углеводородовоздушных смесей не превышает 35, что соответствует массовой концентрации сажи $\approx 10^{-5}$ кг/м 3 [38]. Типичные размеры первичных частиц сажи — сферул находятся в пределах $20 \div 40$ нм [38]. Отсюда для концентрации частиц сажи получаем оценку $10^8 \div 10^9$ см $^{-3}$, что также много меньше по сравнению с концентрациями центров гомогенной нуклеации. Таким образом, наиболее вероятно, что гомогенная нуклеация будет ведущим механизмом зарождения центров конденсации оксида бора и в том случае, когда продукты

горения борсодержащего энергоносителя включают в себя сажу или дисперсный оксид алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель нестационарной гомогенной нуклеации паров оксида бора в химически реагирующих смесях. Процесс зарождения ядер конденсации в предложенной модели рассматривается как бимолекулярная реакция захвата кластерами оксида бора молекул газообразного оксида бора. Следуя КТН, кластеры интерпретируются как небольшие капли. С помощью разработанной модели выполнено численное исследование гомогенной нуклеации паров оксида бора в соплах разных геометрий.

Результаты исследования показали, что кластеризация молекул B_2O_3 происходит по всей длине сопла. В дозвуковой части сопла она носит характер ассоциации и ограничивается образованием лишь простейших кластеров — димера и тримера. Равновесие в системе таких кластеров достигается очень быстро. За горлом сопла рост кластеров ускоряется и приобретает лавинообразный характер. Зона лавинообразного роста кластеров локализована в узкой области длиной примерно $1/10$ длины сверхзвуковой части сопла.

Получены первые количественные данные о параметрах нуклеации оксида бора в химически неравновесных продуктах горения. Потенциальные барьеры нуклеации довольно велики и достигают десятых долей электронвольта. Концентрация ядер конденсации достигает значений $10^{12} \div 10^{13}$ см $^{-3}$. Это означает, что и при наличии инородных дисперсных частиц гомогенная нуклеация, скорее всего, будет оставаться ведущим механизмом образования ядер конденсации оксида бора.

Оценено время задержки нуклеации. В соплах с небольшой степенью расширения оно много меньше, чем время пребывания продуктов в сопле. Поэтому при расчете нуклеации оксида бора в соплах с небольшой степенью расширения можно считать, что процесс нуклеации протекает квазистационарно. В то же время в соплах с большой степенью расширения, в которых как раз и достигаются наилучшие условия для конденсации оксида бора, время задержки нуклеации по порядку величины равно времени пребывания. В связи с этим для расчета нуклеации в таких соплах должны быть привлечены модели нестационарной

нуклеации. Ядра нуклеации, согласно полученным результатам, состоят из нескольких десятков молекул B_2O_3 . Расчеты, выполненные для геометрически подобных сопел разного размера, показывают, что в рассмотренных примерах процесс роста кластеров слабо зависит от размеров сопел.

Предложенная модель может быть использована для расчета нестационарной гомогенной нуклеации паров в соплах, в сопловых аппаратах, в установках газофазного синтеза наночастиц оксида бора и других технических устройствах, рабочий процесс которых основан на расширении продуктов сгорания борсодержащих энергоносителей. В будущем при развитии модели целесообразно включить в нее более адекватное описание малых кластеров, как это сделано, например, в [39].

Авторы выражают благодарность за помощь в оформлении статьи и полезное обсуждение В. А. Савельевой.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ramachandran R., Jung D., Bernier N. A., Logan J. K., Waddington M. A., Spokoyny A. M.** Sonochemical synthesis of small boron oxide nanoparticles // *Inorg. Chem.* — 2018. — V. 57. — P. 8037–8041.
2. **Grabis J., Rašmane D., Krūmiņa A., Patmalnieks A.** Preparation of boron suboxide nanoparticles and their processing // *Mater. Sci.* — 2012. — V. 18. — P. 72–74.
3. **Tsierkezos N. G., Ritter U., Thaha Y. N., Downing C.** Application of multi-walled carbon nanotubes modified with boron oxide nanoparticles in electrochemistry // *Ionics.* — 2015. — V. 21. — P. 3087–3095.
4. **Swihart M. T.** Vapor-phase synthesis of nanoparticles // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* — 2003. — V. 8. — P. 127–133.
5. **Gas-phase synthesis of nanoparticles** / Y. Huttel (Ed.). — Weinheim: Wiley-VCH, 2017, 416 p.
6. **Бернер М. К., Зарко В. Е., Талавар М. Б.** Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2013. — Т. 49, № 6. — С. 3–30.
7. **Sutugin A. G., Fuchs N. A.** Formation of condensation aerosols at high vapor supersaturation // *J. Colloid Interface Sci.* — 1968. — V. 27, N 2. — P. 216–228.
8. **Savel'ev A. M., Starik A. M.** An improved model of homogeneous nucleation for high supersaturation conditions: aluminum vapor // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2017. — V. 19, N 1. — P. 523–538.
9. **Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей** / под ред. Л. С. Яновского. — М.: Физматлит, 2009.
10. **Савельев А. М., Брайнин Б. И., Старик А. М.** Анализ энергетической эффективности использования комбинированных углеводородных топлив с включением неметаллических и металлических наноконпонентов в реактивных двигателях // *Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения* / под ред. А. М. Старика. — М.: Торус Пресс, 2011.
11. **Ягодников Д. А., Воронежский А. В., Сарбьев В. И.** Воспламенение и горение пиротехнических составов на основе микро- и наночастиц диборида алюминия в воздушном потоке в двухзонной камере сгорания // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 51–58.
12. **Арефьев К. Ю., Воронежский А. В., Прохоров А. Н., Яновский Л. С.** Экспериментальное исследование полноты сгорания двухфазных продуктов газификации борсодержащих энергоемких конденсированных составов в высокоэнтальпийном воздушном потоке // *Физика горения и взрыва.* — 2017. — Т. 53, № 3. — С. 42–52.
13. **Boron-Based Fuel-rich Propellant: Properties, Combustion, and Technology Aspects** / W. Pang (Ed.). — Boca Raton: CRC Press, 2019.
14. **Коротких А. Г., Архипов В. А., Сорокин И. В., Селихова Е. А.** Зажигание и горение высокоэнергетических материалов, содержащих алюминий, бор и диборид алюминия // *Хим. физика и мезоскопия.* — 2018. — Т. 20, № 1. — С. 5–13.
15. **Тишин А. П.** Особенности течения двухфазных продуктов в сопле // *Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания.* — Изд-во АН СССР, 1971. — Т. 1.
16. **Balas S., Natan B.** Boron oxide condensation in a hydrocarbon-boron gel fuel ramjet // *J. Propul. Power.* — 2016. — V. 32. — P. 967–974.
17. **Zhang P., Ding X.-Y., Hong Y.-J., Shen S.-Y.** Chemical kinetics analysis for combustion of gas-phase boron // *J. Propul. Technol.* — 2015. — V. 36. — P. 1582–1587.
18. **Savel'ev A. M., Savelieva V. A.** Features of gas-phase kinetics of diborane oxidation // *Nonequilibrium Processes in Physics and Chemistry (1)* / A. M. Starik, S. M. Frolov (Eds.). — Moscow: Torus Press, 2018.
19. **Савельев А. М., Кулешов П. С., Луховицкий Б. И., Пелевкин А. В., Савельева В. А., Шарипов А. С.** О кинетическом механизме воспламенения диборана в смесях с воздухом // *Физика горения и взрыва.* — 2020. — Т. 56, № 3. — С. 3–22.
20. **Girshick S. L., Chiu C. P.** Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated

- vapor // J. Chem. Phys. — 1990. — V. 93. — P. 1273–1277.
21. **Nadykto A. B., Yu F.** Simple correction to the classical theory of homogeneous nucleation // J. Chem. Phys. — 2005. — V. 122. — P. 104511(1-4).
 22. **Старик А. М., Савельев А. М.** Динамика образования сульфатных аэрозолей в струях реактивных двигателей // Изв. РАН. МЖГ. — 2001. — Т. 1. — С. 108–117.
 23. **Wasai K., Kaptay G., Mukai K., Shinozaki N.** Modified classical homogeneous nucleation theory and a new minimum in free energy change: 1. A new minimum and Kelvin equation // Fluid Phase Equilib. — 2007. — V. 254, N 1-2. — P. 67–74.
 24. **Корценштейн Н. М., Самуйлов Е. В., Ястребов А. К.** Новый метод моделирования объемной конденсации пересыщенного пара // Теплофизика высоких температур. — 2009. — Т. 47. — С. 89–100.
 25. **Courtney W. G.** Condensation in nozzles // 9th Symp. (Int.) on Combust. — 1963. — P. 799–810.
 26. **Шпильрайн Э. Э., Якимович К. А., Цицаркин А. Ф.** Поверхностное натяжение жидкой окиси бора при температурах до 2100 °C // Теплофизика высоких температур. — 1974. — Т. 12, вып. 1. — С. 77–82.
 27. **Napolitano A., Macedo P. B., Hawkins E. G.** Viscosity and density of boron trioxide // J. Am. Ceram. Soc. — 1965. — V. 48. — P. 613–616.
 28. **Gurvich L. V., Iorish V. S., Chekhovskoi D. V., Yungman V. S.** IVTANTHERMO — A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. — Boca Raton: CRC Press, Inc., 1993.
 29. **Bouchez M. P., Perillat V., Avrashkov V. I., Korpchenov V. I.** Numerical and experimental scientific investigation of combustion in a translating cowl dual-mode ramjet // 17th AIAA Int. Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conf. — 2011. — AIAA-2313.
 30. **Гуськов О. В., Копченев В. И.** Численное исследование структуры течения в канале при сверхзвуковых условиях на входе // Аэромеханика и газ. динамика. — 2001. — Т. 1. — С. 28–39.
 31. **Kimball G. E.** Bimolecular association reactions // J. Chem. Phys. — 1937. — V. 5, N 5. — P. 310–313.
 32. **Kassel L. S.** Bimolecular association reactions // J. Chem. Phys. — 1937. — V. 5, N 11. — P. 922–924.
 33. **Основы теории и расчета жидкостных ракетных двигателей: в 2 кн.: учеб. для авиац. спец. вузов / А. П. Васильев, В. М. Кудрявцев, В. А. Кузнецов и др. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1993. — Кн. 1.**
 34. **Обносов Б. В., Сорокин В. А., Яновский Л. С.** Конструкция и проектирование комбинированных ракетных двигателей на твердом топливе. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2012.
 35. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. — М.: Физматлит, 2015.
 36. **Laredo D., McCrorie J. D., II, Vaughn J. K., Netzer D. W.** Motor and plume particle size measurements in solid propellant micro-motors // J. Propul. Power. — 1994. — V. 10, N 3. — P. 410–418.
 37. **Глотов О. Г.** Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. II. Эволюция частиц при удалении от поверхности горения // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 4. — С. 66–78.
 38. **Бакиров Ф. Г., Захаров В. М., Полещук И. З., Шайхутдинов З. Г.** Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив. — М.: Машиностроение, 1989.
 39. **Savel'ev A. M., Starik A. M.** The formation of $(Al_2O_3)_n$ clusters as a probable mechanism of aluminum oxide nucleation during the combustion of aluminized fuels: Numerical analysis // Combust. Flame. — 2018. — V. 196. — P. 223–236.

Поступила в редакцию 11.12.2019.

После доработки 05.02.2020.

Принята к публикации 19.02.2020.