

## ВОСПЛАМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ И НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ОКСИДНОГО СЛОЯ

Д. Майнкён

Немецкий аэрокосмический центр, 74239 Хардхаузен, Германия, dirk.meinkoehn@dlr.de

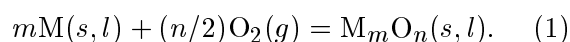
Наличие защитного оксидного слоя, покрывающего частицы металлизированного топлива, препятствует их использованию в качестве высокоэнергетических топливных добавок. Ранее автором рассматривалось удаление оксидной пленки глобальным симметричным воздействием на частицу с помощью примесей активных химических компонентов в окружающей среде, сильного потока радиации или сильного сдвигового потока газа, способного вызывать интенсивное механическое напряжение поверхностного слоя. В настоящей работе показано, что нарушение симметрии приводит к различным сценариями воспламенения. Для жидкой оксидной пленки дестабилизация может быть обусловлена эффектом Марангони, который связан с продольным поверхностным напряжением и, таким образом, нарушает симметрию в продольном направлении. Термодинамическое состояние слоя описывается моделью тонкой пленки в приближении ползущего течения. Показано, что при воспламенении, описываемом на основе эффекта Марангони, происходит распространение трещин и разрывов в оксидном слое, что приводит к утончению слоя или даже его удалению. Для иллюстрации теории выбраны частицы бора, так как известны сложности с их воспламенением, затрудняющие использование бора в качестве топлива в двигателях. Показано, что при температуре окружающей среды ниже 1634 К оксидная пленка может быть приведена в неустойчивое состояние в результате возникновения трещин и разрывов вследствие того, что оксид бора имеет положительные числа Марангони. В предыдущих моделях воспламенения частиц бора принималось условие сохранения симметрии и тем самым исключалось наличие трещин и разрывов. Из-за этого ограничения для воспламенения бора получена критическая температура окружающей среды 1900 К. Так что значение 1634 К дает импульс для исследований и новых подходов к задаче воспламенения.

Ключевые слова: воспламенение, тепловой взрыв, устойчивость, частицы бора.

### ВВЕДЕНИЕ

Характеристики ракетных двигателей можно улучшить, если использовать высокоэнергетические добавки для модернизации состава ракетного топлива. Ожидается, что высокое тепловыделение при горении добавок увеличит температуру в камере сгорания и приведет к увеличению удельного импульса. Металлы, которые могут рассматриваться как потенциальные высокоэнергетические добавки, например, алюминий, магний, бор и другие, находятся в группах I, II, III, IVa периодической таблицы Менделеева. Большая теплота сгорания этих материалов сопровождается присутствием постоянного слоя конденсированного оксида, покрывающего поверхность частиц или капель топлива на некоторых этапах процесса горения, что является большим

недостатком. Сопrotивляемость поверхностного покрытия воздействию вызвана необычайной устойчивостью конденсированных оксидов, которое выражается в крайне низких значениях «давления диссоциации» оксида. Обозначим через  $M$  элементарную высокоэнергетическую добавку, которая может быть в твердом или жидком состоянии. Тогда ее взаимодействие в кислородосодержащей среде описывается реакцией



Получаемый оксид  $M_mO_n$  может быть твердым ( $s$ ) или жидким ( $l$ ). Давление диссоциации  $p_{diss}$  равно равновесному давлению  $p_{O_2}$ , которое связано с константой равновесия  $K_p$  уравнения (1) следующим образом:

$$p_{diss} = p_{O_2} = K_p^{-2/n} = \exp(2\Delta H/nRT). \quad (2)$$

Здесь  $\Delta H$  — энтальпия реакции,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура. Для рассматриваемых металлов величина

D. Meinköhn.  
German Aerospace Center DLR, 74239 Hardthausen,  
Germany.

$\Delta H$  отрицательная, таким образом, равновесие, определяемое уравнением (1), смещается в правую сторону этого уравнения, что приводит к крайне малым значениям  $p_{O_2}$ . Так, для  $Al_2O_3$   $p_{O_2} = 10^{-31}$  атм и для  $B_2O_3$   $p_{O_2} = 10^{-23}$  атм.

Оксидное покрытие располагается между топливом и окислителем и выступает в качестве барьера. Реакция топлива с окислителем включает перенос тепла и химических компонентов через оксидное покрытие, потому его проницаемость оказывает решающее влияние на протекание реакции. В частности, она может определять две существенные стадии реакции. Если покрытие имеет низкую проницаемость, его называют защитным, поскольку оно сильно замедляет горение. Защитный слой связан со стадией, предшествующей воспламенению, когда реакции протекают очень медленно. Напротив, на стадии горения реакция протекает очень быстро. Для этого оксидное покрытие должно обладать высокой проницаемостью и не препятствовать процессам переноса. По определению воспламенением считают переход от стадии, предшествующей воспламенению, к развившемуся горению. Поэтому для металлов воспламенение связано с потерей оксидным слоем защитных свойств, что приводит к резкому повышению проницаемости слоя. Следовательно, для металлов определение воспламенения может быть дано только в понятиях свойств оксидного слоя.

Ранее предпринимались попытки улучшить переход от низкой проницаемости оксидной пленки к высокой. Для этого подробно исследовались различные формы воздействия на слой, в частности химическое [1], радиационное [2, 3] и воздействие сильным сдвигом поверхности. В отличие от таких глобальных воздействий, в настоящей работе сделаны попытки найти способы повысить воспламеняемость на основе анализа детального физического механизма уменьшения слоя, допускающего появление неоднородности поверхности.

Небольшая скорость реакции в период, предшествующий воспламенению, объясняется малой скоростью процессов переноса. По сравнению с последними химические реакции протекают очень быстро, так что поверхность реакции существует там, где реагенты исчезают, пока их потоки находятся в стехиометрическом соотношении. Так как реагенты исчезают на поверхности реакции, она равнодоступна по определению [4]. Чтобы выяснить

особые последствия равнодоступности, поверхность реакции полагаем идентичной поверхности металлической подложки, находящейся под оксидной пленкой. Конечно, могут быть другие варианты для выбора поверхности реакции (см. для бора [2, 5]), и они имеют право на существование, если цель — точно определить последствия равнодоступности. При настоящем подходе металлическая поверхность равнодоступна для кислорода окружающей среды, и эта реакция управляется процессами переноса, с помощью которых поставляется кислород и удаляется тепло от поверхности. Из-за низкой скорости реакции на предвоспламенительной стадии сделано предположение, что расход металлизированного топлива настолько мал, что частица сохраняет форму и массу. Стехиометрическое преобразование потока кислорода на внутренней поверхности оксидного слоя ведет к увеличению толщины слоя, в то время как испарение оксида с внешней поверхности — к его уменьшению. Так как частица топлива должна сохранять форму до воспламенения, внутренняя поверхность оксидного покрытия остается неизменной. Это можно использовать для задания криволинейной системы координат с осями координат в поперечном и продольном направлениях от поверхности металла.

Согласно выдвинутому здесь предположению воспламенение происходит в результате резкого увеличения проницаемости оксидного слоя, которое соответствует сильному уменьшению сопротивления переноса. Такое сильное изменение может быть вызвано нестабильностью слоя. Еще в работе [6] указывалось на термодинамическую неустойчивость как на возможную причину изменения проницаемости, которая может привести к фазовому переходу или в оксидном слое, или в металлической подложке. Но очевидно, что существуют и другие причины. Например, проницаемость оксидного слоя может сильно увеличиться, если слой становится пористым из-за трещин и разрывов [7, 8] или из-за образования системы капилляров и полостей, так что топливо и окислитель вступают в прямой (непосредственный) контакт без взаимодействия с оксидной пленкой, расположенной между ними.

В настоящей работе исследуется гидродинамическая неустойчивость слоев оксидной поверхности, находящихся в жидком состоянии, которая приводит к образованию и распространению пустот и разрывов в жидком оксиде.

Жидкий оксид наблюдается, например, на поверхности как бора, так и алюминия до воспламенения, в то время как эти два металла сильно различаются способом распределения оксида. Поскольку частица бора до воспламенения покрыта защитной пленкой оксида, в которой пустоты и трещины имеют тенденцию к залечиванию, то слой однородной толщины восстанавливается. Жидкий же слой оксида алюминия прорывается легко, что облегчает процесс воспламенения алюминия, но затем оксид алюминия принимает форму, которая долго сохраняется в стадии развитого горения.

Гидродинамическая неустойчивость жидкого слоя ассоциируется с установлением течения внутри него, что сильно интенсифицирует процессы переноса в слое [9]. В контексте горения металлов была сформулирована модель [10], которая позволила получить критерии воспламенения. В данной работе представлен анализ этих критериев воспламенения. Особое внимание уделено нарушению симметрии [11], продемонстрированы возможности улучшения предыдущих моделей, которые были ограничены требованием сохранения симметрии. Показано, что в частном случае воспламенения частицы бора нарушение симметрии приводит к новым сценариям воспламенения.

## 1. О СОХРАНЕНИИ И ПОТЕРЕ СИММЕТРИИ

Предполагается, что на стадии, предшествующей воспламенению, возникает жидкий оксидный слой, рассматриваемый как открытая термодинамическая система, обменивающаяся энергией, импульсом и массой с окружающей средой, а также с металлической подложкой (твердой либо жидкой). Далее полагается, что слой достиг стационарного состояния, так что не осталось ни одной особенности начального состояния. Стационарность слоя возможна исходя из предположения, что форма и масса металлизированного топлива не изменяются на стадии, предшествующей воспламенению. Это предположение сходно с тем, как решают задачу с «холодной границей» [12] при горении в газах. Поскольку стационарные состояния должны быть физическими, они должны быть устойчивыми, и их стационарность подразумевает, что жидкий оксид неподвижен. Термодинамическое состояние слоя задается в терминах переменных его состояния, которые включают в себя его толщину  $h$ , температуру  $T$ , скорость

потока  $\vec{u}$  и концентрацию кислорода  $C$ . Эти переменные состояния зависят от таких параметров, как температура окружающей среды  $T_\infty$ , концентрация кислорода в окружающей среде  $C_g$  и т. д. Это управляющие параметры, которыми экспериментатор может воздействовать на процесс горения. Ради простоты представления будем полагать, что  $T_\infty$  — единственный важный параметр управления. Если стационарный слой устойчив, очень медленное изменение управляющих параметров ведет к соответствующему квазистационарному изменению его стационарного состояния. Начиная с заданного устойчивого стационарного состояния эти квазистационарные процессы можно использовать для конструирования семейства устойчивых стационарных решений, которые распространяются вплоть до границы устойчивости, состоящей из сингулярных стационарных состояний. Некоторые части этой границы могут состоять из бифуркационных точек, так что получается многолистная поверхность состояния. Если есть разные устойчивые ветви стационарного состояния, то они соответствуют различным стационарным режимам горения.

В этой схеме воспламенение реализуется, если квазистационарный процесс сдвигает систему поперек границы устойчивости режима, предшествующего воспламенению. Поэтому система должна начинать неустойчивый процесс перехода, который мог бы в конечном счете закончиться в другом стационарном состоянии, на другой устойчивой ветви либо мог бы закончиться устойчивыми осцилляциями или даже хаотическим поведением. Эти критические значения управляющих параметров, которые определяют границу устойчивости, обеспечивают желаемые критерии воспламенения. Концепция, по которой воспламенение связывается с критическим состоянием, соответствует предположению, выдвинутому ранее в работах [13] и [14]. Поскольку в этой концепции воспламенение определяется в терминах свойств стационарных состояний оксидного поверхностного слоя, который рассматривается как открытая термодинамическая система, воспламенение не зависит от особенностей начальных условий.

Термодинамические состояния слоя определяются как решения ряда сопряженных, существенно нелинейных эволюционных уравнений [10]. Симметрия системы уравнений, как

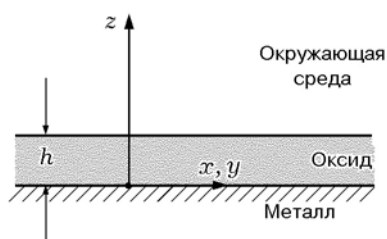


Рис. 1. Система координат в случае плоской поверхности топлива

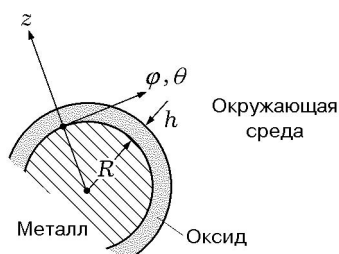


Рис. 2. Система координат в случае сферической поверхности топлива

правило, уменьшает математические сложности, и поэтому в ранних исследованиях авторы ограничивали свое рассмотрение рамками возможной симметрии [1, 2, 15, 16] частиц. Для частиц сферической формы находятся решения, обладающие только сферической симметрией, а для металлических прутков решения строятся в рамках плоской модели. К сожалению, решение нелинейного уравнения может быть не единственным, т. е. может существовать несколько решений, принадлежащих разным ветвям системы стационарных решений. Хорошо известно, что решение наивысшей симметрии может быть неустойчивым. Например, оно может потерять устойчивость в бифуркационной точке, так что устойчивость переносится к решениям ветви с меньшей симметрией. Этот тип потери устойчивости называется «потеря симметрии» [11]. Следовательно, важно исследовать устойчивость стационарных решений, что ранее не было сделано на должном уровне в контексте воспламенения металлических частиц.

На стадии, предшествующей воспламенению, предполагается, что металлизированное топливо сохраняет форму. Это предположение

позволяет ввести координатную систему, в общем случае криволинейную, в которой поверхность топлива служит координатной поверхностью. Если обозначить через  $z$  поперечную координату, поверхность топлива должна определяться уравнением  $z = 0$  и симметрия задается как трансляционная в продольных координатах  $(x, y)$  в случае плоской поверхности топлива (рис. 1) и  $(\varphi, \theta)$  в случае сферической поверхности топлива (рис. 2). Тогда потеря симметрии показывает, что состояние системы становится зависимым от продольных координат.

Если симметрия построена таким образом, что она сохраняется, устойчивость стационарных состояний проверяется только возмущениями, которые сами также симметричны. Поэтому стационарность состояния, которое сферически-симметрично, проверяется путем исследования эволюции возмущений, которые также сферически-симметричны. Но этот подход к устойчивости слишком узок, поскольку исключает эффект возмущений, которые имеют меньшую симметрию. В связи с этим исключением ветви стационарных решений могут содержать области, где решения устойчивы к симметрично сохраняющимся возмущениям, но где эти решения фактически неустойчивы, если также учитывать и возмущения меньшей симметрии. Таким образом, для реальных систем появляются возмущения любой симметрии. Сохранение симметрии может привести к границам устойчивости и, следовательно, условиям воспламенения, которые либо неверны, либо нуждаются в уточнении.

Например, в работах [2, 14, 17] критическая температура окружающей среды  $T_{\infty}^*$  (эквивалентная минимальной температуре окружающего газа для воспламенения [14]), при которой происходит воспламенение отдельной частицы, установлена в диапазоне  $1900 \div 1930$  К. Поскольку эти результаты получены в предположении сохранения симметрии,  $T_{\infty}^*$  означает границу устойчивости для ветви устойчивых стационарных решений, для которых устойчивость проверяется только путем задания сферически-симметричных возмущений. В следующем параграфе будет показано, что определение границы устойчивости для бора нуждается в дополнительном исследовании, если учитываются возмущения более низкой симметрии. Для данного случая частицы бора считаются сферическими. Система сферически-

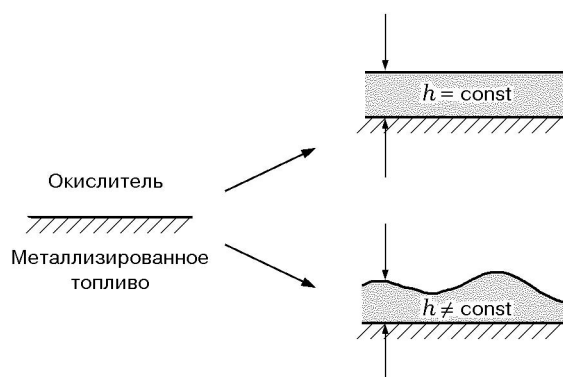


Рис. 3. Сохранение и нарушение симметрии в плоском случае

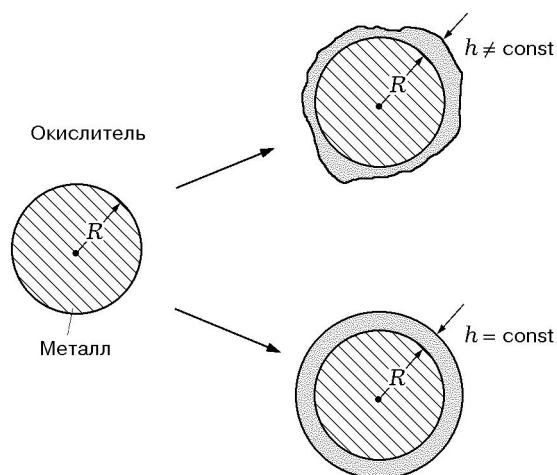


Рис. 4. Сохранение и нарушение симметрии в сферическом случае

симметричных возмущений затем расширяется за счет возмущений, которые только осесимметричны. При таком расширении системы возмущений будет показано, что некоторые из стационарных состояний, которые ранее были определены как устойчивые к воздействию сферически-симметричных возмущений, фактически неустойчивы для осесимметричных возмущений. Это является доказательством того, что потерей симметрии нельзя пренебрегать. На примере бора мы не намеревались определить «настоящую» устойчивость границы, для которой нельзя сделать ограничение по симметрии. Скорее, мы используем только осесимметричные возмущения для того, чтобы было легче проводить математический анализ наших моделей.

Разница между сохранением симметрии и потерей симметрии в случае воспламенения частиц металла соответствует двум разным концепциям эквидоступности (Франк-Каменецкого и Левича), как это показано в [4]. Для обеих концепций термодинамическое состояние на поверхности металлического ядра должно быть продольно-однородным. Для концентрации кислорода, в частности, на поверхности требуется выполнение условия  $C = 0$ . Для эквидоступности, согласно Левичу, весь оксидный слой также должен быть продольно-однородным, так что система слой — ядро сохраняет симметрию металлического ядра. Понятие равноступности, предложенное Франк-Каменецким, допускает неоднородность оксидного слоя в продольном направлении, что может приводить к нарушению симметрии. Различия между этими двумя концепциями иллюстрируют рис. 3, 4.

## 2. ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ ЧАСТИЦЫ БОРА

Нарушение симметрии наблюдалось в достаточном числе экспериментальных исследований. Так, незадолго до воспламенения была выявлена неровность поверхности оксидного слоя на алюминиевых полосках, помещенных в кислород [18] и на поверхностях цилиндрических нитей бора в кислороде [13], а вскоре после воспламенения наблюдалось формирование оксидной пленки с одной стороны частицы («шапочка») с последующим струйным распылом бора [2] или алюминия [19]. Чтобы продемонстрировать применимость принципа нарушения симметрии при моделировании воспламенения металлической частицы, предлагается упрощенная модельная система для исследования действия добавки частиц бора в горючей среде. Данная модель описывает поведение одиночной сферической частицы бора в окислительной среде. На стадии предвоспламенения изменениями массы и формы частицы бора будем пренебрегать, т. е. считаем, что частица остается твердой сферой радиуса  $R$ , в то время как ее поверхность покрывается равномерно или нет жидкой оксидной пленкой переменной толщины  $h$ . Кислород, поступающий из окружающей среды, растворяется в жидкой оксидной пленке и диффундирует к поверхности частицы бора, где и реагирует с бором, образуя дополнительное количество оксида. В результате такой химической реакции толщина оксидной пленки увеличивается, в то вре-

мя как испарение оксида, стремится ее уменьшить. Так как образование оксида представляет собой экзотермическую реакцию, а испарение — эндотермическую, то изменение толщины слоя во времени определяется процессами кинетики и переноса. Данная модель основывается на предположении, что оксидная пленка играет важную роль в процессе горения, и поэтому ее приближенные термодинамические состояния могут использоваться для описания различных режимов горения. В частности, стадия предвоспламенения связывается со стационарными состояниями оксидного слоя равномерной толщины, который в связи с этим имеет форму сферической оболочки. Воспламенение бора обуславливает переход к режиму развитого горения, для которого толщина оболочки оксида пренебрежимо мала, и поэтому воспламенение бора связывается с неустойчивостью асимптотического состояния оксидной оболочки. Для получения модели, которая описывала бы данную неустойчивость, была бы достаточно простой и в то же время учитывала бы особенности воспламенения, вводятся некоторые дополнительные упрощающие предположения.

### 3. МОДЕЛЬ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ОКСИДНОГО СЛОЯ

Развитие во времени системы частица — оболочка будем изучать в сферической системе координат  $(r, \varphi, \theta)$ . Начало координат располагается в центре частицы. Предполагается, что радиус  $R$  ядра частицы бора постоянен, так что радиальная координата  $z$  может быть введена согласно выражению  $r = R + z$ . Внешняя поверхность оксидной оболочки задается как  $z = h(\varphi, \theta, t)$ , где  $t$  — время,  $h$  — толщина оболочки.

Для внутренней поверхности оболочки предполагается, что  $z = 0$  и она не изменяется со временем  $t$ . Наша цель — показать, что результаты [2, 17], полученные с соблюдением требования симметрии, могут быть усовершенствованы. При этом не ставится задача получить наименьшую возможную температуру воспламенения, и потому рассмотрение ограничивается аксиальными симметричными возмущениями стационарной однородной оксидной оболочки, которые нарушают первоначальную симметрию. Преимущество такого подхода заключается в том, что получающиеся уравнения будут достаточно простыми, так как параметры модели не зависят от угла  $\varphi$ .

Докажем, что неустойчивость может быть обусловлена изменением интенсивности переноса вещества и обмена импульсом, а не одними лишь кинетическими эффектами, как следует из [2, 17]. Для этого необходимо задать температурную зависимость соответствующих коэффициентов переноса для жидкой оксидной пленки, а именно коэффициент вязкости материала жидкого оксида  $\nu(T)$  и коэффициент диффузии кислорода  $D(T)$  в жидком оксиде. При этом полагается, что коэффициент термодиффузии остается постоянным,  $k = k_\infty$ . На стадии предвоспламенения предполагается, что температура слоя  $T$  незначительно отличается от температуры окружающей среды  $T_\infty$ , так что зависимости коэффициентов переноса от температуры могут быть линеаризованы по разнице температур  $\Delta T = T - T_\infty$ . Для коэффициентов переноса имеем  $\nu = \nu_0 \exp(T_{visc}/T)$ ,  $D = D_0 \exp(-T_{diff}/T)$ . Здесь  $T_{visc}$  — температура активации переноса импульса, связанного с вязкостью,  $T_{diff}$  — температура активации диффузии кислорода в жидком оксиде бора. В результате линеаризации получаем  $\nu = \nu_\infty(1 - T_{visc}\Delta T/T_\infty^2) = \nu_\infty(1 + \nu_1\Delta T)$ ,  $D = D_\infty(1 + T_{diff}\Delta T/T_\infty^2) = D_\infty(1 + D_1\Delta T)$ , где  $\nu_1 = -T_{visc}/T_\infty^2$ ,  $D_1 = T_{diff}/T_\infty^2$ ,  $\nu_\infty = \nu_0 \exp(T_{visc}/T_\infty)$ ,  $D_\infty = D_0 \exp(-T_{diff}/T_\infty)$ . Для определения основных уравнений размерные переменные приводятся к безразмерному виду и выражаются в терминах  $h_0$  и  $D_\infty$  (характерная толщина пленки  $h_0$  будет задана ниже). Толщина  $h_0$  принимается достаточно малой, а величина  $D_\infty$  мала в соответствии с общим предположением о процессах переноса на стадии предвоспламенения. Переход к безразмерным переменным осуществляется по следующим формулам:  $r = r'/h_0$ ,  $z = z'/h_0$ ,  $t = t'D_\infty/h_0^2$ ,  $u_r = u'_r h_0/D_\infty$ ,  $u_\theta = u'_\theta h_0/D_\infty$ ,  $p = p'h_0^2/\rho_{ox}D_\infty^2$ ,  $T = T'/T_{ox}^b$ ,  $C = C'/HC'_g$ . Здесь  $r'$ ,  $\varphi$ ,  $\theta$  — сферические координаты, причем  $r' = R + z'$ , где  $R$  — постоянный радиус ядра частиц бора;  $t'$  — время;  $\vec{u}' = \{u'_r, u'_\varphi, u'_\theta\}$  — поле скоростей в жидкой оксидной пленке, при этом в случае сферической симметрии, когда возмущения направлены только вдоль аксиального направления,  $u'_\varphi = 0$ ;  $p'$  — поле давления в жидкой оболочке;  $\rho_{ox}$  — плотность жидкого оксида, причем  $\rho_{ox}$  принимается постоянной в согласии с предположением, что в оксидной пленке присутствует лишь незначительное количество растворенного кислорода;  $T'$  — поле

температуры в слое, причем  $T_{ox}^b$  — стандартная температура кипения оксида бора;  $C'_g$  — массовая концентрация кислорода в окружающей среде;  $H$  — постоянная Генри, поэтому  $C' = HC'_g$  — массовая концентрация кислорода в жидком оксиде на внешней поверхности пленки.

Безразмерная радиальная координата  $r$  определяется как  $r = R/h_0 + z$ . Основное предположение данной модели заключается в том, что оксидный слой является тонким. Если говорить более конкретно, то из данного предположения следует, что характерная толщина слоя мала по сравнению с радиусом ядра  $R$  частицы бора. Для того чтобы получить основные уравнения в предположении тонкой пленки, вводится малая величина  $h_0/R = \varepsilon$ , в то время как  $z$  остается величиной порядка  $O(1)$ , что дает  $r = z + 1/\varepsilon \approx 1/\varepsilon$ .

Воспламенение частицы бора исследуется в асимптотическом приближении, в пределе  $\varepsilon \rightarrow 0$ , которое получается из преобразования растяжения в терминах малого параметра  $\varepsilon$ , при этом должны быть растянуты как независимые, так и зависимые переменные. Если растянутые переменные обозначить двумя штрихами, преобразование растяжения определяется следующим образом:  $t = t''/\varepsilon$ ,  $u_r = \varepsilon u_r''$ ,  $u_\theta = u_\theta''$ ,  $p = p''/\varepsilon$ . Далее двойные штрихи опускаются для тех параметров, которые остаются неизменными при применении преобразования растяжения. Производные определяются следующим образом:  $\partial_t = \varepsilon \partial_{t''}$ ,  $\partial_r = \partial_z$ , в то время как  $\partial_\varphi$ ,  $\partial_\theta$  остаются неизменными. В случае осевой симметрии поля переменных не зависят от угла  $\varphi$ , в результате получается  $u_\varphi = 0$ ,  $\partial_\varphi = 0$ . В безразмерных переменных эти уравнения для жидкого слоя имеют вид:

$$\begin{aligned} (\partial_t + \vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} &= \\ &= -\nabla p + \text{Sc}_\infty (1 + \nu_1(T - T_\infty)) \nabla^2 \vec{u} + \\ &+ 2\text{Sc}_\infty \nu_1 (\nabla T \cdot \nabla) \vec{u} + \text{Sc}_\infty \nu_1 (\nabla T \times (\nabla \times \vec{u})), \quad (3) \\ \nabla \cdot \vec{u} &= 0, \\ (\partial_t + \vec{u} \cdot \nabla) T &= \text{Le}_\infty \nabla^2 T, \\ (\partial_t + \vec{u} \cdot \nabla) C &= (1 + D_1(T - T_\infty)) \nabla^2 C + \\ &+ D_1 \nabla T \cdot \nabla C, \end{aligned}$$

первое из которых — уравнение импульсов, второе — уравнение неразрывности, записанное в предположении о несжимаемости жидкого оксида, третье — уравнение энергии,

четвертое — уравнение сохранения компонентов,  $\text{Sc}_\infty = \nu_\infty/D_\infty$  — число Шмидта,  $\text{Le}_\infty = k_\infty/D_\infty$  — число Льюиса. В сферических координатах и в растянутых переменных, введенных выше, уравнения для полей до первого порядка по  $\varepsilon$  дают систему уравнений:

$$\begin{aligned} \partial_z p'' &= 0 \quad (\varepsilon^0), \\ -\partial_\theta p'' + \text{Sc}_\infty (1 + \nu_1(T - T_\infty)) \partial_z^2 u_\theta &= 0 \quad (\varepsilon^1), \\ \partial_z u_r'' + \frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta (u_\theta \sin \theta) &= 0, \quad (4) \\ \partial_z^2 T &= 0, \quad \partial_z^2 C = 0. \end{aligned}$$

Уравнения (4) получены с помощью соотношения  $\partial_z T = 0$ , которое предваряет приведенный ниже результат (7), посредством которого  $\partial_z T \sim \varepsilon$ . Тем не менее такой анализ корректен вплоть до членов первого порядка по  $\varepsilon$ .

Уравнения (4) показывают, что растягивающее преобразование приводит к полевым уравнениям в приближении ползущего течения, если сохранены члены до первого порядка по  $\varepsilon$ , поскольку производные по времени сдвигаются к высшим порядкам. Вплоть до первого порядка зависимость от времени возникает только неявно, посредством наложения граничных условий на поле течения. Они отражают кинематику внешней поверхности жидкой оксидной оболочки, так что получается «нестационарное ползущее течение» [20].

Для формулировки граничных условий для системы (4) используются простые условия переноса. Затем при выполнении простого интегрирования находится решение полевых уравнений. На первом шаге получаются поля концентрации, температуры и компонент скорости  $u_r$ ,  $u_\theta$  как функции толщины оболочки  $h(\theta, t)$ , которая еще подлежит определению. На втором шаге, чтобы явно получить зависимость  $h(\theta, t)$ , интегрируется уравнение неразрывности. После этого полностью определено решение  $C$ ,  $T$ ,  $\vec{u}$ , в которое, в частности, зависимость от времени входит неявно через  $h(\theta, t)$ .

Поскольку  $\partial_z T \sim \varepsilon$  и  $T$  линейна по  $z$  в соответствии с уравнениями полей, поле температуры в нулевом приближении перестает зависеть от  $z$ , так что  $T \equiv T_h$ , где  $T_h$  — температура оксида на внешней поверхности  $z = h$ .

Уравнения поля показывают также, что  $p''$  не зависит от  $z$ , так что «статическое» давление в пределах оксидной оболочки не меняется и  $p'' = p''(\theta)$  равно капиллярному давлению, вызванному средней кривизной внешней поверхности оболочки. С этим результатом уравнение для  $u_\theta$  сводится к линейному обыкновенному дифференциальному уравнению второго порядка по  $z$  с постоянными коэффициентами, которое дает  $u_\theta$  как функцию капиллярного давления  $p''(\theta)$  и граничных условий. На внутренней поверхности  $z = 0$  ставится условие отсутствия скольжения:  $u_\theta = 0$ . Следовательно,  $u_\theta$  получается суперпозицией течения Куэтта с течением Пуазейля. Вклад течения Куэтта определяется термокапиллярным эффектом (термический эффект Марангони) при  $z = h$ , который вызван продольными вариациями поверхностного натяжения  $\sigma$ . Эти изменения возникают вследствие зависимости  $\sigma = \sigma(T_h)$  и изменения температуры поверхности  $T_h$  при возмущениях толщины оболочки  $h$ . Вклад течения Пуазейля определяется продольным градиентом капиллярного давления, который порожден изменением средней кривизны возмущенной внешней поверхности  $z = h$  оболочки. Окончательно компонента скорости  $u_r$  находится интегрированием уравнения неразрывности с граничными условиями, зависящими от кинетики на двух поверхностях оболочки.

#### 4. КИНЕМАТИКА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНОЙ ОБОЛОЧКИ

Уже отмечалось, что кинетика горения бо-ра включает в себя взаимодействие кислорода с бором на внутренней поверхности и испарение оксида на внешней поверхности оболочки, причем обе реакции протекают в условиях локального термодинамического равновесия. Испарение оксида представляется с помощью скорости убывания поверхности  $v'_{vap}$ , а образование оксида — скоростью нарастания поверхности  $v'_{form}$ . Стационарность оксидной пленки, очевидно, требует равенства скоростей:  $v'_{vap} = v'_{form}$ .

Если принимать во внимание перенос оксида в окружающую среду и перенос кислорода в жидкий оксид, то поверхностная кинематика дается следующими безразмерными скоростями:

$$v_{vap} = v'_{vap} \frac{h_0}{D_\infty} = -\varepsilon \frac{D_g \text{Nu}_D V_{ox}}{D_\infty V_g} \times$$

$$\times \left( 1 + \frac{T_{vap}}{T_\infty^2} (T_h - T_\infty) \right) \exp \left( T_{vap} \left( 1 - \frac{1}{T_\infty} \right) \right), \quad (5)$$

$$v_{form} = v'_{form} \frac{h_0}{D_\infty} = -\frac{2}{3} \varepsilon \frac{V_{ox}}{V_g} \frac{n}{\varepsilon h} \times$$

$$\times \left( 1 + \frac{T_{diff}}{T_\infty^2} (T_0 - T_\infty) \right), \quad (6)$$

где  $D_g$  — коэффициент диффузии оксида,  $\text{Nu}_D$  — число Нуссельта для диффузии оксида в окружающую среду,  $T_{vap} = T'_{vap}/T_{ox}^b$  — безразмерная температура активации для испарения оксида,  $V_{ox} = \mu_{ox}/\rho_{ox}$  — удельный объем жидкого оксида,  $V_g = \mu_g/\rho_g$  — удельный объем газообразной среды,  $\rho_g$  — плотность окружающей среды,  $\mu_{ox}$  — молекулярная масса оксида,  $\mu_g$  — молекулярная масса окружающей среды,  $T_0$  — температура поверхности при  $z = 0$ ,  $n = HC'_g V_g \mu_{O_2}$  — безразмерный фактор пре-вращения.

#### 5. ТЕПЛОВЫЙ БАЛАНС НА ПОВЕРХНОСТЯХ ОБОЛОЧКИ

Тепловой баланс на поверхности оболочки учитывает тепловые эффекты испарения и образования оксида, результирующий тепловой поток в оболочку и потери тепла в металлическое ядро и окружающую среду. Эти балансы дают два температурных градиента в жидком слое, один на внутренней поверхности ( $z = 0$ ), другой — на внешней ( $z = h$ ):

$$\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=h} = -\varepsilon \frac{\lambda_g}{\lambda_{ox}} \text{Nu}_T \left[ (T_h - T_\infty) + \right.$$

$$\left. + \alpha q^- \left( 1 + \frac{T_{vap}}{T_\infty^2} (T_h - T_\infty) \right) \right], \quad (7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{2n}{3} \frac{\lambda_g}{\lambda_{ox}} \frac{D_\infty}{\text{Le}_g D_g} \frac{1}{h} \times$$

$$\times \left[ -q^+ \left( 1 + \frac{T_{diff}}{T_\infty^2} (T_0 - T_\infty) \right) + q \right], \quad (8)$$

где  $\lambda_g$  — теплопроводность окружающей среды,  $\lambda_{ox}$  — теплопроводность жидкого оксида,  $\text{Nu}_T$  — число Нуссельта теплопередачи во внешнюю среду,  $D_g$  — коэффициент диффузии паров оксида в окружающую среду,  $\text{Le}_g$  — число Льюиса для внешней среды,  $q^-$  — безразмерная теплота процесса испарения,  $q^+$  —



безразмерная теплота реакции бора с кислородом,  $q$  — безразмерные потери тепла в ядро бора,  $\alpha$  — безразмерный коэффициент,  $\alpha = (\text{Nu}_D/\text{Nu}_T \text{Le}_g) \exp(T_{vap}(1 - 1/T_\infty))$ . Величина  $q$  будет приближаться посредством своей верхней границы в терминах  $D_\infty$ , что приводит к выражению  $q = q_0 \exp(T_{diff}/2T_\infty)$ , где  $q_0$  — численный коэффициент. Градиент температуры (7) при  $z = h$  показывает, что  $\partial_z T \sim \varepsilon$ , и это было использовано в преобразовании полевого уравнения (4).

В соответствии с полевым уравнением для температуры имеем  $\partial_z^2 T = 0 \rightarrow \partial_z T = \text{const}$  внутри оболочки. Таким образом,  $T = c_2 z + c_1 \rightarrow \partial_z T = c_2 = \text{const}$ . Константы интегрирования  $c_1, c_2$  могут быть найдены через  $T_0, T_h$  следующим образом:  $c_1 = T_0, c_2 = (T_h - T_0)/h$ . Поскольку  $T_0 - T_\infty = T_h - T_\infty - c_2 h$ , константа  $c_2$  может быть исключена комбинированием уравнений (7), (8), что дает функциональное соотношение между  $T_h, h$  в виде

$$T_h - T_\infty = \left[ \frac{2n}{3} \frac{1}{\text{Nu}_T \text{Le}_g} \frac{D_\infty}{D_g} (q^+ - q) - \alpha(\varepsilon h) q^- \right] / \left[ \left( 1 + \alpha \frac{T_{vap}}{T_\infty^2} q^- \right) (\varepsilon h) - \frac{2n}{3} \frac{1}{\text{Nu}_T \text{Le}_g} \frac{D_\infty}{D_g} q^+ \frac{T_{diff}}{T_\infty^2} \right]. \quad (9)$$

В этом уравнении «односторонняя модель» [21] может быть использована для пренебрежения вкладом сомножителя  $\lambda_g/\lambda_{ox}$ . По уравнению (9) поле температур оксидной оболочки полностью определено, за исключением параметрической зависимости от толщины слоя, которая еще должна быть найдена.

Воспламенение может возникнуть в виде двух разных режимов. В режиме автовоспламенения существует отток тепла в окружающую среду. В режиме вынужденного воспламенения поток тепла идет из окружающей среды в частицу. Их можно определить следующим образом:

$$\frac{\partial T_h}{\partial(\varepsilon h)} = \begin{cases} < 0, & \text{автовоспламенение,} \\ > 0, & \text{вынужденное воспламенение.} \end{cases} \quad (10)$$

Из уравнения (9) эта производная определяется как

$$\frac{\partial T_h}{\partial(\varepsilon h)} = \left[ \frac{2n}{3} \text{Nu}_T \text{Le}_g \frac{D_g}{D_\infty} S(T_\infty) \right] / \left[ (\text{Nu}_T \text{Le}_g \frac{D_g}{D_\infty} \left( 1 + \alpha \frac{T_{vap}}{T_\infty^2} q^- \right) (\varepsilon h) - \right.$$

$$\left. - \frac{2n}{3} q^+ \frac{T_{diff}}{T_\infty^2} \right)^2], \quad (11)$$

где  $S(T_\infty) = \alpha q^- q^+ \frac{T_{diff} - T_{vap}}{T_\infty^2} + \alpha \frac{T_{vap}}{T_\infty^2} q q^- - q^+ + q$ . Согласно (11) два режима воспламенения можно определить по знаку величины

$$S(T_\infty) = \begin{cases} < 0, & \text{автовоспламенение,} \\ > 0, & \text{вынужденное воспламенение,} \end{cases} \quad (12)$$

$S(T_\infty)$  полностью определяется свойствами системы. Если при некотором значении  $T_\infty$  происходит смена режимов, то это означает, что  $S(T_\infty) = 0$ .

## 6. ТЕЧЕНИЕ В ПЛЕНКЕ ОКСИДА

Вплоть до порядка  $\varepsilon$  уравнение импульсов при  $z = h$  учитывает капиллярное давление (в направлении нормали) и напряжение Марангони (в тангенциальном направлении), что дает  $p = p''/\varepsilon = \sigma \varkappa$  в нормальном направлении и  $\text{Sc}_\infty (1 + \nu_1 (T_h - T_\infty)) \partial u_\theta / 2 \partial z = \varepsilon \partial \sigma / \partial \theta$  — в тангенциальном. Здесь  $\varkappa$  — средняя кривизна поверхности для  $z = h$ . Для оксида бора  $\sigma$  есть функция температуры [22], что позволяет записать  $\partial \sigma / \partial \theta = \text{Ma} \partial T / \partial \theta$ , где  $\text{Ma} = \partial \sigma / \partial T$  — число Марангони. Если поверхность  $z = h$  осесимметрична, то  $\varkappa = 2\varepsilon - \varepsilon^2 (2h + L(h))$ , где  $L(h) = (1/\sin \theta) \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta)$ .

Капиллярное давление (4)  $p''$  в уравнениях вводится с помощью производной  $\partial p'' / \partial \theta$ . Для того чтобы иметь вклад капиллярного давления и напряжений Марангони, должно быть  $\sigma'' = \varepsilon^3 \sigma$ ,  $\text{Ma}'' = \varepsilon \text{Ma}$ , так что в низшем порядке по  $\varepsilon$  выполняется соотношение  $\partial p'' / \partial \theta = -\sigma'' \partial / \partial \theta (2h + L(h))$ . С помощью этого результата уравнения модели могут быть проинтегрированы для  $u_r, u_\theta$ , остающихся по-прежнему функциями  $h$ . Интегрирование уравнения сохранения массы оксида дает уравнение пленки [21] для  $h$ , которое является нелинейным эволюционным параболическим уравнением четвертого порядка:

$$\frac{\partial(\varepsilon h)}{\partial t''} = v_{vap} - v_{form} - \varepsilon \exp \frac{T_{diff} - T_{visc}}{T_\infty} \times \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin \theta \left[ \frac{(\varepsilon h)^3}{3} \sigma^\ddagger \frac{\partial}{\partial \theta} (2\varepsilon h + L(\varepsilon h)) + (\varepsilon h)^2 \text{Ma}^\ddagger \frac{\partial T_h}{\partial(\varepsilon h)} \frac{\partial(\varepsilon h)}{\partial \theta} \right] / [1 + \nu_1 (T_h - T_\infty)] \right\}. \quad (13)$$

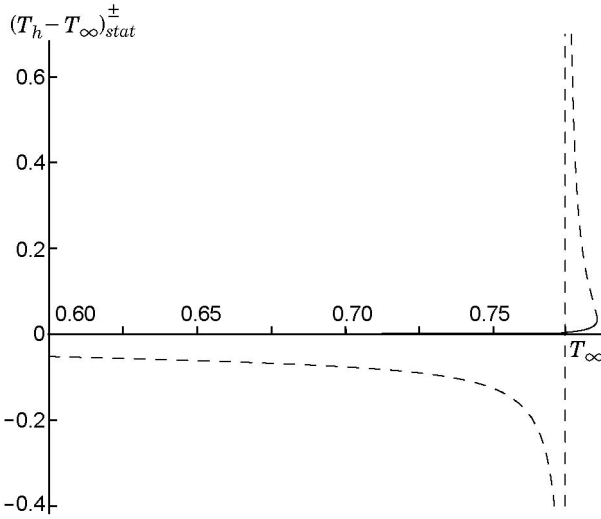


Рис. 5. Две ветви поверхностной температуры  $(T_h - T_\infty)_{stat}^\pm$ : штриховая линия соответствует знаку минус, сплошная — плюс

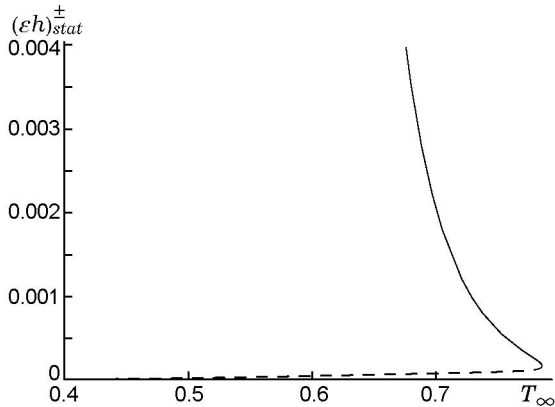


Рис. 6. Две ветви толщины слоя  $(\epsilon h)_{stat}^\pm$ : штриховая линия соответствует знаку минус, сплошная — плюс

Уравнение пленки задано в терминах безразмерных величин, определенных в виде  $\sigma^\ddagger = R\sigma'/\rho_{ox}D_0\nu_0$ ,  $Ma^\ddagger = RT_{ox}^b Ma'/\rho_{ox}D_0\nu_0$ .

## 7. ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ

Стационарные однородные слои оксидов имеют толщину  $(\epsilon h)_{stat}$ , которая не зависит от  $\theta$ ,  $t$ . Согласно (13) толщины слоев соответствуют корням уравнения  $v_{vap} - v_{form} = 0$  (см. (5), (6)). Используя эти корни в уравнении (9), можно найти  $(\epsilon h)_{stat}$  и  $(T_h - T_\infty)_{stat}$  как функции температуры окружающей среды  $T_\infty$ . Значения параметров модели, приведенные в

таблице, соответствуют данным [23–26]. На их основе были установлены две ветви решений  $(\epsilon h)_{stat}^\pm$  и  $(T_h - T_\infty)_{stat}^\pm$ , как показано на рис. 5 и 6. Видно, что два решения имеют точку ветвления  $T_\infty^* = 0.785677$ .

Устойчивость стационарной оксидной оболочки определялась дисперсионным соотношением уравнения пленки. В работах [2, 17] критические данные (на срыве) получены для единичной сферической частицы бора в предположении, что возмущения однородны. Мы привлечем теперь уравнение пленки для доказательства того, что некоторые стационарные решения, которые были устойчивы относительно однородных возмущений, являются фактически неустойчивыми при неоднородных возмущениях. Для этого понизим сферическую симметрию до цилиндрической. Данный вид возмущений зависит только от полярного угла  $\theta$  и может быть разложен в ряд по полиномам Лежандра  $P_k$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$ . Уравнение пленки становится линейным дифференциальным уравнением, если на стационарные однородные решения наложить бесконечно малые возмущения. Вследствие линейности выполняется принцип суперпозиции, и потому достаточно исследовать эволюцию бесконечно малых возмущений, определяемых единичным полиномом Лежандра произвольного порядка  $k$ , а именно  $\epsilon h = (\epsilon h)_{stat} + \zeta \epsilon P_k(\cos(\theta) \exp(\omega t))$ . Здесь  $\zeta$  — бесконечно малая амплитуда,  $\omega$  — частота неоднородного возмущения. Используем это выражение для возмущения решения уравнения пленки (13) и разложим до первого порядка по амплитуде возмущения  $\zeta$ . Это затем позволит получить дисперсионное уравнение. Характерная толщина оболочки оксида  $h_0$ , которая использовалась для определения безразмерных переменных, ранее не была установлена. Сейчас мы ее определим так:  $h_0 = h'_{stat} \rightarrow h_{stat} = h'_{stat}/h_0 = 1$ . Тогда параметр  $\epsilon$  задается соотношением  $\epsilon = h_0/R = h'_{stat}/R$  и дисперсионное соотношение определяется следующим образом:

$$\omega = \frac{h'_{stat}}{R'} \frac{\partial}{\partial(\epsilon h)} \left( \frac{v_{vap} - v_{form}}{\epsilon} \right)_{stat} - \frac{\left( \frac{\sigma^\ddagger}{3} \right) \left( \frac{h'_{stat}}{R'} \right)^4}{1 + \nu_1(T_h - T_\infty)_{stat}} k(k+1)(k(k+1) - 2) \times \exp \frac{T_{diff} - T_{visc}}{T_\infty} + \frac{Ma^\ddagger \left( \frac{h'_{stat}}{R'} \right)^3 \left( \frac{\partial T_h}{\partial(\epsilon h)} \right)_{stat}}{1 + \nu_1(T_h - T_\infty)_{stat}} \times$$

Численные значения параметров модели

$\text{Nu}_T = 2 = \text{Nu}_D$	$\text{Le}_g = 1$	$n = 0.5$
$T_{diff} = 7 \text{ K}$	$T_{vap} = 20 \text{ K}$	$T_{ox}^b = 2316 \text{ K}$
$D_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_g = 8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$	$\nu_0 = 14 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$
$q_0 = 0.1$	$q^+ = 14.5$	$q^- = 4.5$
$V_{ox}/V_g = 10^{-5}$	$T_{visc} = 3.5 \text{ K}$	$\sigma^\ddagger = 30$

$$\times k(k+1) \exp \frac{T_{diff} - T_{visc}}{T_\infty}. \quad (14)$$

Уравнение (14) получено с использованием свойств полиномов Лежандра  $P_k$ , которые являются собственными функциями оператора Лапласа  $L(P_k) = -k(k+1)P_k$ . В (14) имеется три составляющих: первая обуславливает устойчивость по отношению к однородным возмущениям ( $k=0$ ), вторая описывает влияние капиллярного давления, заданное в терминах  $\sigma^\ddagger$ , и последняя возникает вследствие напряжения Марангони, определенного числом  $\text{Ma}^\ddagger$ . Из уравнений (5), (6) находится первая составляющая:

$$\frac{\partial}{\partial(\varepsilon h)} \left( \frac{v_{vap} - v_{form}}{\varepsilon} \right) = \frac{V_{ox}}{q^+ V_g} v_1,$$

где

$$v_1 = -\frac{2n}{3} \frac{q}{(\varepsilon h_{stat})^2} + \text{Nu}_T \text{Le}_g \frac{D_g}{D_{ox}} \times \left( 1 - \alpha \Delta q \frac{T_{vap}}{T_\infty^2} \right) \frac{\partial T_h^{stat}}{\partial(\varepsilon h)}, \quad (15)$$

$\Delta q = q^+ - q^-$ . Первый фактор оказывает, таким образом, стабилизирующее влияние на устойчивость оболочки при  $v_1 < 0$ , что требуется для того, чтобы стационарное однородное состояние оксидной оболочки было устойчивым по отношению к однородным возмущениям, которые соответствуют  $k=0$ . Для значений параметров, приведенных в таблице, непрерывные линии на рис. 5, 6 дают устойчивую ветвь решения. Штриховой линией представлена неустойчивая ветвь. Точка ветвления стационарного решения на этих рисунках является точкой разворота (неустойчивости), поскольку указывает на соединение устойчивых и неустойчивых решений, если возмущения ограничены только классом однородных. Поэтому

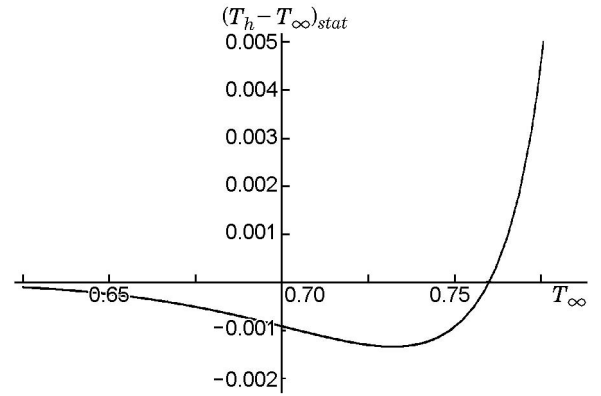


Рис. 7. Переход поверхностной температуры к величине, большей температуры окружающей среды

точка ветвления  $T_\infty^* = 0.785677$  соответствует критической температуре окружающей среды, как определялось ранее в [2, 17]. Для данного набора параметров размерное значение этой температуры  $(T_\infty^*)' = 1820 \text{ K}$ .

Будет или не будет вклад капиллярного давления в (14) стабилизировать процесс, зависит от знака выражения  $1 + \nu_1(T_h - T_\infty)_{stat}$ , поскольку  $\sigma^\ddagger > 0$  и  $k(k+1) - 2 \geq 0$  для  $k \geq 1$ . Даже если выражение  $(T_h - T_\infty)_{stat}$  меняет знак, то, как видно на рис. 7, 8, будет  $1 + \nu_1(T_h - T_\infty)_{stat} > 0$  при  $T_\infty < T_\infty^* = 0.785677$ . Отсюда следует, что вклад капиллярного давления всегда является стабилизирующим.

Вклад напряжения Марангони в (14) может быть стабилизирующим или не стабилизирующим в зависимости от знака величины  $(\text{Ma}^\ddagger \frac{\partial T_h}{\partial(\varepsilon h)})_{stat}$ :

$$(\text{Ma}^\ddagger \frac{\partial T_h}{\partial(\varepsilon h)})_{stat} = \begin{cases} < 0, & \text{стабилизирует,} \\ > 0, & \text{не стабилизирует.} \end{cases} \quad (16)$$

Поскольку для жидкого оксида бора  $\text{Ma}^\ddagger > 0$  [22], напряжение Марангони является дестаби-

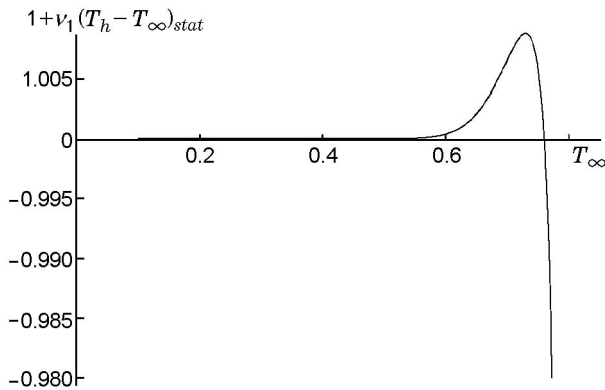


Рис. 8. Стабилизирующий эффект капиллярного давления для температуры окружающей среды  $T_\infty < T_\infty^*$

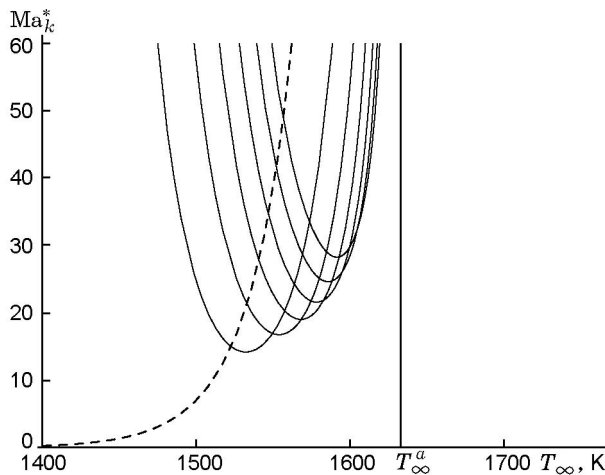


Рис. 9. Граница устойчивости при  $k = 1 \div 7$  (штриховая линия —  $k = 1$ , сплошные —  $k = 2 \div 7$ )

лизирующим, если  $\partial T_h / \partial(\varepsilon h) > 0$ , что указывает на режим воспламенения (см. (10)). Для параметров, приведенных в таблице,  $S(T_\infty) > 0$  при  $T_\infty < T_\infty^a = 0.705309$ , что соответствует значению температуры  $(T_\infty^a)' = 1634$  К.

Эти результаты приводят к заключению, что жидкая оболочка оксида бора неустойчива при температуре окружающей среды ниже критической  $(T_\infty^*)' = 1820$  К. При температуре окружающей среды в интервале  $1634 < T_\infty < 1820$  К капиллярное давление и напряжение Марангони обеспечивают устойчивость оболочки. Это показывает, почему жидкие оболочки оксида наблюдаются экспериментально при  $T_\infty < 1820$  К. Но для  $T_\infty < 1634$  К существует граница устойчивости  $Ma_k^*(T_\infty)$ , вы-

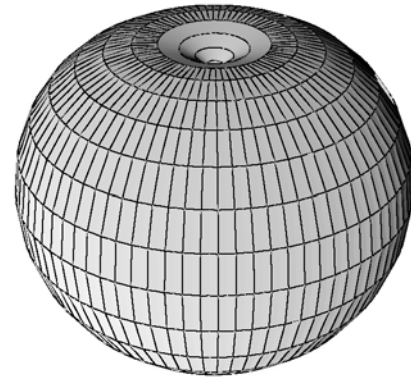


Рис. 10. Образование отверстия в оболочке частицы бора радиусом  $R = 1$  при воздействии возмущения вида  $P_1(\cos \theta)$

ше которой воспламенение возможно в режиме вынужденного воспламенения при пониженных температурах среды по сравнению с указанной выше. Для заданного значения  $k$  величину  $Ma_k^*(T_\infty)$  можно получить из (14), полагая  $\omega = 0$ :

$$Ma_k^*(T_\infty) = - \left[ \frac{1}{q^+} \frac{V_{ox}}{V_g} \frac{(v_1^+)_{stat}}{((h^+)_{stat}/R')^2} \times \frac{1 + \nu_1(T_h^+ - T_\infty)_{stat}}{k(k+1)} \times \exp \frac{T_{diff} - T_{visc}}{T_\infty} \right] \frac{1}{\partial T_h / \partial(\varepsilon h)_{stat}^+} + \frac{1}{3} \sigma^\dagger (k(k+1) - 2) \times \left( \frac{(h^+)_{stat}}{R'} \right) \frac{1}{(\partial T_h / \partial(\varepsilon h)_{stat}^+)}. \quad (17)$$

На рис. 9 показана граница устойчивости  $Ma_k^*(T_\infty)$  для  $k = 1 \div 7$  вместе с областью неустойчивости, расположенной выше этих кривых. Для достаточного номера  $k$  может быть построена огибающая соответствующего семейства кривых  $Ma_k^*(T_\infty)$ , что затем дает общую границу устойчивости для класса возмущений с осевой симметрией [9]. Вертикальной линией на рисунке обозначена некоторая температура  $T_\infty^a$ , при которой  $(\partial T_h / \partial(\varepsilon h)_{stat}^+)$  обращается в нуль. То есть это означает, что происходит переход от вынужденного воспламенения к самовоспламенению.

Рис. 9 иллюстрирует основной смысл этой общей границы устойчивости. В частности, возмущения с  $k = 1$  (штриховая линия) оказываются особо важными, поскольку приводят область неустойчивости в замкнутую окрестность абсциссы на рис. 9. Возмущения вида  $P_1(\cos \theta)$  соответствуют осесимметричному «прокальванию» (рис. 10), тогда как возмущения с  $k \geq 2$  соответствуют более общему разрушению.

### ВЫВОДЫ

Для реальных систем стационарное состояние подвергается возмущениям всех видов, поэтому не должно быть ограничений на симметрию возмущений в проверке его устойчивости. Новые сценарии воспламенения, в частности, возникают, если неустойчивости обнаруживаются в областях стационарных состояний, которые были устойчивыми в рамках моделей, где предполагалось сохранение полной симметрии.

Эти общие положения проверены для частного случая воспламенения частицы бора, для которой показано, что новые сценарии воспламенения существуют при значительно меньших температурах окружающей среды.

### ЛИТЕРАТУРА

- Zhou W., Yetter R. A., Dryer F. L., et al. A comprehensive physical and numerical model of boron particle ignition // 26th Intern. Symp. on Combustion. 1996. P. 1909–1917.
- Mohan G., Williams F. A. Ignition and combustion of boron in  $O_2$ /inert atmospheres // AIAA Journal. 1972. V. 10. P. 776–783.
- Золотко А. Н., Мацко А. М., Полищук Д. И. и др. Воспламенение двухкомпонентной газозвеси частиц металлов // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 1. С. 23–26.
- Frank-Kamenetskii D. A. Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics. New York: Plenum, 1969.
- Glassman I., Williams F. A., Antaki P. A physical and chemical interpretation of boron particle combustion // Proc. 20th Combustion Symp. 1984. P. 2057–2064.
- Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И. Модели воспламенения металлов // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 4. С. 558–570.
- Rozenband V. I., Vaganova N. I. A strength model of heterogeneous ignition of metal particles // Combust. Flame. 1992. V. 88. P. 113–118.
- Ягодников Д. А., Воронецкий А. В. Экспериментально-теоретическое исследование воспламенения и горения аэрозвеси капсулированных частиц алюминия // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 1. С. 60–68.
- Davis S. H. Thermocapillary instabilities // Ann. Rev. Fluid Mech. 1987. V. 19. P. 403–435.
- Meinköhn D. Liquid oxide surface layers in metal combustion // Combust. Theory Modelling. 2004. V. 8. P. 315–338.
- Pismen L. M. Symmetry breaking and pattern selection // Chemical Engineering: Concepts and Reviews / V. Hlavacek (Ed.). (Dynamics of Nonlinear Systems). New York: Gordon and Breach, 1986. P. 47–83.
- Williams F. A. Combustion Theory. 2nd ed. Menlo Park: Benjamin/Cummings, 1985.
- Сафанеев Д. З., Кашпоров Л. Я., Григорьев Ю. М. Кинетика тепловедения при взаимодействии бора с кислородом // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 2. С. 109–114.
- King M. K. Ignition and combustion of boron particles and clouds // J. Spacecraft. 1982. V. 19. P. 294–306.
- Law C. K. A simplified theoretical model for vapor-phase combustion of metal particles // Combust. Sci. Technol. 1973. V. 7. P. 197–212.
- Ulas A., Kuo K. K., Gotzmer C. Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments // Combust. Flame. 2001. V. 12. P. 1935–1957.
- Meinköhn D. The ignition of boron particles // Combust. Flame. 1985. V. 59. P. 225–232.
- Brzustowski T. A., Glassman I. Vapor-phase diffusion flames in the combustion of magnesium and aluminium // Prog. Astronaut. Aeronaut. 1964. V. 15. P. 117–158.
- Salita M. Deficiencies and requirements in modeling of slag generation in solid rocket motors // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11. P. 10–23.
- Happel J., Brenner H. Low Reynolds Number Hydrodynamics. Noordhoff, Leyden, 1973.
- Burelbach J. P., Bankoff S. G., Davis S. H. Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid films // J. Fluid Mech. 1988. V. 195. P. 463–499.
- Shpilrain E. E., Yakimovich K. A., Tsitsarkin A. F. Surface tension of liquid boric oxide at up to 2100 °C // High Temperature (USSR). 1974. V. 12. P. 77–82.
- King M. K. A review of studies of boron ignition and combustion phenomena at Atlantic Research Corporation over the past decade // 2nd Intern. Symp. on Special Topics in Chemical Propulsion: Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels (Boca Raton, 1993) / K. K. Kuo and R. Pein (Eds). CRC Press. P. 1–80.

24. **Золотко А. Н., Клячко Л. А., Копейка К. М. и др.** Критические условия воспламенения газозвеси частиц бора // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 1. С. 38–44.
25. **Григорьев А. И., Григорьева И. Д., Сигимов В. И.** О кинетике окисления бора // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 1. С. 52–56.
26. **Gmelin.** Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 1st suppl. Vol. 1 ed., vol. Syst.-Nr. 13 (Bor). Weinheim, Germany: Verlag Chemie, 1980.

*Поступила в редакцию 6/XII 2004 г.*

---