

15. Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Шамонин В. Г. и др. О взаимосвязи барического показателя нормальной скорости горения газозвушных смесей и кинетики тримолекулярных реакций во фронте пламени // ФГВ.— 1991.— 27, № 2.— С. 46—49.

г. Балашиха

Поступила в редакцию 27/IX 1991,
после доработки — 10/1 1993

УДК 536.46

А. В. Флорко, В. В. Головки

ОСОБЕННОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ И УСЛОВИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ОКСИД ПРИ ГОРЕНИИ МАГНИЯ

В диапазоне $p = 10^4 \div 10^5$ Па исследованы излучательные характеристики зоны горения частиц MgO. Определены факторы эффективности поглощения Q_a частиц MgO для различных длин волн и температур. Определена глубина залегания уровней в запрещенной зоне $E_g = 3,3 \pm 0,4$ эВ, обуславливающих высокие значения величин Q_a . Исследован состав зоны реакции, определяющей возникновение дефектов кристаллической решетки MgO и влияющей на режим конденсации.

Влияние внешнего давления и температуры на оптические характеристики дисперсных продуктов сгорания магния. В работе [1] показано, что излучение конденсированной фазы продуктов сгорания частиц Mg существенно несерое. Это объясняется зависимостью факторов эффективности поглощения Q_a субмикронных частиц MgO от длины волны и связывается с размерными эффектами [2]. Полученные величины на 2—3 порядка отличаются от рассчитанных в [3] и не могут быть объяснены только температурной зависимостью собственной проводимости кристаллов MgO. В связи с этим цель настоящей работы — выяснение механизма, обеспечивающего высокие значения факторов Q_a , а также изучение условий зарождения и роста субмикронных частиц оксид магния.

Эксперименты проводились с частицами Mg радиусом 1—3 мкм в диапазоне давлений $p = 10^4 \div 10^5$ Па на установке, описанной в [4]. Сплошной спектр излучения регистрировался скоростным спектральным прибором, изготовленным на основе интерференционных клиньев [1]. Молекулярный и атомарный спектры исследовались с помощью сканирующего дифракционного прибора, позволяющего регистрировать до 100 спектров в секунду. В качестве эталонного источника использовалась светоизмерительная лампа СИ-10-300.

На рис. 1 приведены зависимости спектральной светимости r_λ зоны конденсации горящих частиц Mg от длины волны λ . Все кривые для $p > 10^4$ Па имеют локальный пепиновский максимум, что свидетельствует о несерости источника излучения. Сильная зависимость r_λ от p обусловлена уменьшением концентрации частиц оксид магния и температуры в зоне горения с понижением внешнего давления. По данным рис. 1 и температурам, приведенным в работе [5], рассчитаны спектральные коэффициенты черноты $\epsilon_\lambda = r_\lambda/r_{\lambda,b}$, где $r_{\lambda,b}$ — спектральная светимость абсолютно черного тела.

На рис. 2 представлены зависимости ϵ_λ зоны конденсации от λ^2 для различных давлений. Видно, что ход зависимостей при всех давлениях среды подобен, однако абсолютные значения существенно отличаются. Значение температуры в зоне реакции хорошо аппроксимируется функцией

$$T = 2630 + 87 \ln \left(\frac{p}{10^5} \right).$$

© А. В. Флорко, В. В. Головки, 1993.

2 Физика горения и взрыва № 5. 1993 г.

17

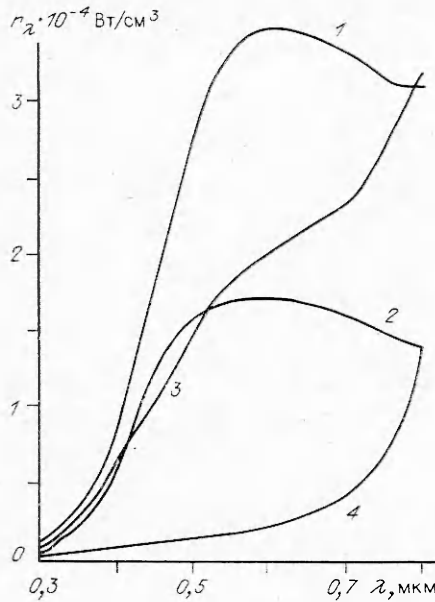


Рис. 1. Спектральная светимость зоны конденсации горячей частицы магния r_λ (1, 2) и $r_\lambda \cdot 10$ (3, 4) при различных давлениях. p , Па: 1 — 10^5 , 2 — $5 \cdot 10^4$, 3 — $2 \cdot 10^4$, 4 — 10^4 .

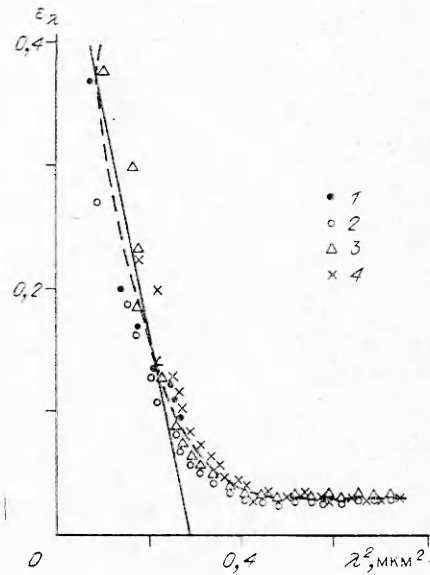


Рис. 2. Спектральный коэффициент черноты ϵ_λ зоны конденсации. 1 — ϵ_λ , $p = 10^5$ Па; 2 — ϵ_λ , $p = 5 \cdot 10^4$ Па; 3 — $10 \cdot \epsilon_\lambda$, $p = 2 \cdot 10^4$ Па; 4 — $100 \cdot \epsilon_\lambda$, $p = 10^4$ Па.

При определении ϵ_λ исключался вклад в результирующий световой поток излучения поверхности горячей частицы магния. С понижением внешнего давления роль поверхности становится все более существенной и при $p = 10^4$ Па для $\lambda > 0,7$ мкм определяющей. Обращает на себя внимание резкое увеличение ϵ_λ в области коротких длин волн. Такая зависимость $\epsilon_\lambda(\lambda)$, как отмечалось в [6], объясняется размерными эффектами в рамках теории Мак-Грегора [7]. В соответствии с результатами этой теории, объемная плотность излучения внутри частицы ρ_λ связана с объемной плотностью абсолютно черного тела $\rho_{\lambda,b}$ соотношением

$$\rho_\lambda = \rho_{\lambda,b} (1 - a\lambda^2),$$

где $a = 3/(8\pi l^2)$ для частиц кубической формы с ребром l , $a = (2\pi^2 d^2)^{-1}$ для сферических частиц с диаметром d . Полагая, что выражение в круглых скобках определяет зависимость $\epsilon_\lambda(\lambda)$, график $\epsilon_\lambda(\lambda^2)$ должен представлять собой прямую, причем по точке ее пересечения с осью абсцисс легко оценить характерный размер излучающих частиц окиси магния в зоне горения. Как видно из рис. 2, в области $\lambda < 0,5$ мкм экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, единую для всех p . Это свидетельствует о слабой зависимости дисперсности частиц окиси магния от величины внешнего давления.

Фактически продукты сгорания имеют некоторое распределение по размерам. Поэтому изложенный выше подход позволяет определить некоторый эффективный размер. Действительно, спектральная светимость зоны конденсации для изотермического случая с учетом функции распределения $f(l)$ субмикронных частиц оксида определяется соотношением

$$r_\lambda = \frac{3LN}{2} \int_0^\infty l^2 f(l) r_{\lambda,b} \epsilon_\lambda dl, \quad (1)$$

где N — концентрация частиц; L — эффективная протяженность зоны конденсации.

Несложно убедиться, что если применим закон Кирхгофа к излучению индивидуальных частиц, то ϵ_λ равна фактору эффективности поглощения $Q_{a\lambda}$. Получим

$$\epsilon_\lambda = Q_a \sim l. \quad (2)$$

Приимая во внимание (1) и (2), имеем

$$\epsilon_\lambda = A \left(1 - a\lambda^2 \frac{\langle l \rangle}{\langle l^2 \rangle} \right).$$

Таким образом, из графика зависимости $\epsilon_\lambda(\lambda^2)$ можно получить эффективный размер частиц

$$l_{\text{эфф}} = \sqrt{\langle l^2 \rangle}.$$

По данным рис. 2, $l_{\text{эфф}} = (0,18 \pm 0,03)$ мкм. Проведенный при горении частиц магния отбор проб дисперсных продуктов сгорания и последующий их анализ с помощью электронного микроскопа показал, что $l_{\text{эфф}} \approx 0,16$ мкм и близок к среднекубическому размеру. Таким образом, особенности излучения к-фазы позволяют определить по спектрам излучения характерный размер частиц, близкий к среднекубическому.

Обратимся к результатам исследований температурной зависимости коэффициентов эффективности поглощения Q_a отдельными конденсированными частицами окиси магния. Методика проведения экспериментов не отличалась от описанной в [2], однако в качестве регистрирующего прибора использовался сканирующий дифракционный монохроматор, обладающий более высокой разрешающей способностью ($R \sim 5 \cdot 10^3$). При $T \approx 2600$ К и $\lambda = 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7$ и $0,8$ мкм имеем соответственно $Q_a = 0,4, 0,06, 0,025, 0,011, 0,008$ и $0,007$.

Зависимость $Q_a(T)$ изучалась на длине волны, близкой к резонансной линии Mg. Это давало возможность одновременно регистрировать интенсивности сплошного спектра и резонансной линии Mg, по которой рассчитывалась температура пламени. Погрешность определения T не превышала 0,5%. В процессе горения частиц Mg температура в зоне горения менялась от 2380 до 2640 К. Именно в этом интервале температур и были определены значения Q_a . Полагая, что коэффициенты эффективности поглощения Q_a зависят от T экспоненциально, т. е. $Q_a \sim \exp(-E_g/(2kT))$, график зависимости $\ln Q_a$ от $1/T$ позволил определить величину $E_g = (3,3 \pm 0,4)$ эВ (рис. 3). Как известно, ширина запрещенной зоны кристаллов MgO составляет 7,3 эВ, поэтому полученное экспериментальное значение $E_g = 3,3$ эВ можно интерпретировать как глубину залегания уровней в запрещенной зоне, способных обеспечить достаточно высокую проводимость кристаллов MgO, а следовательно, и значительные величины Q_a . По-видимому, возникновение этих уровней связано с дефектами кристаллической решетки, тип которых можно установить с помощью дополнительных экспериментов по люминесценции кристаллов. Такие опыты описаны в работе [8]. Авторами обнаружены широкие люминесцентные полосы в видимой ($\lambda = 0,53$ мкм) и ближней ($\lambda = 0,39$ мкм) ультрафиолетовых областях, что соответствует $E_g = 2,11$ и $3,2$ эВ. Первую из них связывают с F -центрами, вторую — с F^+ -центрами. Величина $E_g = 3,2$ эВ в пределах ошибок совпадает с данными настоящей работы. В связи с этим можно предположить, что за температурную зависимость коэффициентов эффективности поглощения

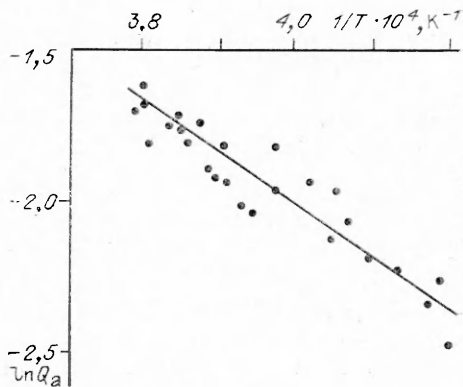


Рис. 3. Зависимость логарифма фактора эффективности поглощения от обратной величины температуры.

$p \cdot 10^{-5}$, Па	$N_{Mg} \cdot 10^{-24}$, 1/м ³	$N_{MgO}^{эксп} \cdot 10^{-22}$, 1/м ³	$N_{MgO} \cdot 10^{-22}$, 1/м ³	$N_h \cdot 10^{-15}$, 1/м ³	z	z_1	$N_{O_2} \cdot 10^{-15}$, 1/м ³
0,1	0,15	0,3	0,5	2	70—30	100	1
0,2	0,4	0,5	0,9	15	100—50	70	10
0,5	1,3	1,0	1,2	250	33—15	40	300
1,0	2,3	2,0	1,7	500	30—10	30	1000

частиц окиси магния ответственны F^+ -центры. Возникновение дефектов кристаллической решетки связано с условиями зарождения и роста частиц MgO.

Условия зарождения и роста кристаллов окиси магния. Для выяснения возможного механизма зарождения конденсированной окиси магния необходима информация о концентрациях реагентов в зоне горения. Концентрация атомов N_{Mg} определялась по полуширине резонансной линии и по абсолютным интенсивностям линий, расположенных вблизи $\lambda \approx 5180 \text{ \AA}$ ($4^3S - 3^3P$). Их осредненные величины приведены в таблице. Концентрация молекул MgO измерялась по абсолютным интенсивностям I полос секвенции $\Delta v = 0$ перехода $B'\Sigma^+ \rightarrow X'\Sigma^+$

$$\bar{I} = \frac{4\Delta x}{L} \frac{d\lambda}{dx} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} r_{\lambda} \frac{\alpha_{\lambda}}{\beta_{\lambda}} d\lambda,$$

где r_{λ} — спектральная светимость банд-лампы; $\frac{d\lambda}{dx} \approx 10 \text{ А/мм}$ — обратная линейная дисперсия спектрального прибора; Δx — ширина выходной щели; L — протяженность источника, определяемая пз радиальных распределений интенсивности полос MgO по схеме, описанной в [2]; α_{λ} и β_{λ} — показания прибора при регистрации излучения исследуемого источника и банд-лампы, соответственно. В предположении бальцовановского распределения в системе электронно-колебательных уровней концентрация молекул MgO связана с интенсивностью секвенции полос соотношением

$$N_{MgO} = I \left[\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \sum_{\Delta v=0} \exp\left(-\frac{E_{v'}}{kT}\right) A_{v'v''} h\nu_{v'v''} \right]^{-1},$$

где $h\nu$ — энергия колебательного кванта основного электронного состояния; E_0 — энергия терма $B'\Sigma^+$ от уровня минимума; $E_{v'}$ — колебательная энергия состояния $B'\Sigma^+$; $A_{v'v''}$ — вероятности перехода; $\nu_{v'v''}$ — частота кванта полосы. Суммирование производится по всем полосам секвенции $\Delta v = 0$; v — колебательное квантовое число. Необходимые атомные константы заимствовались из работы [9]. Вероятности переходов рассчитывались в соответствии с данными [10].

Результаты измерений представлены в таблице. Там же для сравнения приведены равновесные значения концентрации MgO, рассчитанные по формуле [11]:

$$\ln p = 29,7 - \frac{59\,640}{T}.$$

Как видно из таблицы, концентрация молекул MgO в пределах ошибок, достигающих 50—100 %, близка к равновесной. В то же время концентрация атомов Mg существенно превышает равновесные значения N_p . Действительно, по данным [12], для нормальных условий при $T = 2600 \text{ К}$ $N_p = 9 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Таким образом, естественно предположить, что зарождение и рост конденсированной фазы происходит в условиях с избытком атомов Mg. Это может привести к росту нестехиометрических кристаллов, имеющих окрашивающие центры, оказывающие влияние на оптические характеристики к-фазы.

Обсудим теперь один из возможных механизмов конденсации. Как известно, процесс образования новой фазы подразделяется на две стадии: образование зародышей критического размера и рост конденсированной фазы. Радиус критического зародыша обратно пропорционален пересыщению пара, и при малых пересыщениях становится выгодной гетерогенная конденсация на ионах. При температурах горения концентрация электронов может достигать $\sim 10^{19} \text{ м}^{-3}$, поэтому процесс образования молекулярных ионов кислорода становится весьма существенным. Энергия сродства O_2^- к электрону равна 0,44 эВ [9], что обеспечивает их относительную стабильность. По нашему мнению, ионы кислорода могут образовываться вне зоны реакции, захватывая свободные электроны, возникающие в результате термоэлектронной эмиссии с поверхности субмикронных частиц MgO. Электроны покидают зону реакции благодаря амбиполярной диффузии. Ионы O_2^- увлекаются электрическим полем, формирующимся в процессе горения частицы, и движутся в область зоны горения. Указанный механизм конденсации будет возможен, если концентрация O_2^- не меньше концентрации частиц MgO. В работе [13] определена константа равновесия, которая для $T = 2600 \text{ К}$ равна 10^{26} м^{-3} :

$$K = \frac{N_e N_{\text{O}_2}}{N_{\text{O}_2^-}} = 1,88 \cdot 10^{25} \left(\frac{T}{300} \right)^{2/3} \exp \left(- \frac{5000}{T} \right),$$

где N_e — концентрация электронов. Принимая во внимание условие квазинейтральности $N_e = z N_k$ (z — средний положительный заряд частиц MgO, N_k — концентрация частиц MgO), имеем

$$N_{\text{O}_2^-} = \frac{z N_k N_{\text{O}_2}}{K}.$$

Таким образом, для определения $N_{\text{O}_2^-}$ необходима информация о величинах z и N_k . Для оценок предполагаем, что z и N_k в области образования молекулярных ионов равны соответствующим значениям в зоне реакции. В таблице представлены результаты измерений N_k по методике, описанной в работе [2]:

$$N_k = \epsilon_\lambda \frac{2}{3e^2 Q_a L}.$$

В расчетах учитывалась температурная зависимость факторов эффективности поглощения. Используя приведенные выше значения Q_a и величину E_g , можно получить, например для $\lambda = 0,7 \text{ мкм}$, температурную зависимость Q_a :

$$Q_a(\lambda = 0,7) = 12 \exp \left(- \frac{19\,140}{T} \right).$$

Из таблицы видна сильная зависимость N_k от внешнего давления, обуславливающая изменение на порядки величин светимости продуктов конденсации (см. рис. 1). Средние заряды z частиц MgO при различных p измерялись по методике [14] и представлены в таблице. Здесь же приведены величины z_1 , полученные расчетным путем согласно теории [15]. Согласно результатам z и z_1 свидетельствует о справедливости рассматриваемого механизма образования заряженных частиц в зоне реакции.

Резюмируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы. Факторы эффективности поглощения дисперсных продуктов сгорания существенно зависят как от длины волны, так и от температуры. Первая зависимость при всех давлениях связана с размерными эффектами, вторая — при температурах горения обуславливается дефектами кристаллической решетки, связанными с избыточным содержанием атомов магния в зоне горения. Высокие температуры горения приводят к

интенсивным процессам образования электронного компонента, обеспечивающего существенную концентрацию ионов O_2^- , которые могут быть центрами конденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флорко А. В., Белинский Н. И., Козицкий С. В. Скоростной спектральный прибор для исследования излучательных характеристик дисперсных продуктов сгорания // Физика аэродисперсных систем.— Киев; Одесса: Высш. шк., 1985.— Вып. 28.— С. 38.
2. Флорко А. В., Головки В. В., Скогарев В. Г. Коэффициенты эффективности рассеяния и поглощения частиц MgO при температурах горения // ФГВ.— 1989.— 25, № 3.— С. 28.
3. Plass G. N., Mie. Scattering and absorption cross sections for aluminum oxide and magnesium oxide // Appl. Opt.— 1964.— 3, N 7.— P. 867.
4. Флорко А. В., Козицкий С. В., Писаренко А. Н. Исследование горения одиночных частиц магния при пониженных давлениях // ФГВ.— 1986.— 22, № 2.— С. 25.
5. Флорко А. В., Головки В. В., Охрименко Н. А. и др. Структура зоны горения частиц магния // Там же.— 1991.— 27, № 1.— С. 37.
6. Флорко А. В., Золотко А. Н. Исследование механизма горения частиц металлов спектральными методами // Тепло- и массообмен в реагирующих системах.— Минск, 1989.— Ч. 2.— С. 87.
7. Петров Ю. И. Физика малых частиц.— М.: Наука, 1982.— 359 с.
8. Williams G. P., Rosenblatt Jr. G. H., Ferry M. J. et al. Time resolved luminescence and absorption spectroscopy of defects in MgO and Al_2O_3 // J. Lumin.— 1988.— 40, 41.— P. 339.
9. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике.— М.: Атомиздат, 1982.— С. 237.
10. Кузнецов Л. А., Кузьменко Н. С. и др. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул.— М.: Наука, 1980.
11. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений.— М.: Metallurgia, 1969.
12. Гремякин В. М., Истратов А. Г., Лейпунский О. И. Физические проблемы при горении.— М.: Атомиздат, 1980.— С. 4.
13. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме.— М.: Атомиздат, 1974.
14. Головки В. В., Флорко А. В. и др. Электрическое поле горячей одиночной частицы магния // ФГВ.— 1985.— 21, № 4.— С. 25.
15. Маренков В. И., Чесноков М. Н. Физические модели плазмы с конденсированной дисперсной фазой.— Киев, 1989.— С. 187.

г. Одесса

Поступила в редакцию 5/VI 1990,
после доработки — 25/XII 1992

УДК 536.46

К. О. Сабденов

К ТЕОРИИ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ (СООБЩЕНИЕ II)

Излагается теория ламнарного пламени с условием минимума производства энтропии. Получено уравнение температурного пограничного слоя при $Le = 0$ и найдено его общее решение. Показано, что механизм распространения ламнарного пламени можно трактовать с точки зрения стационарного теплового взрыва в цилиндрическом сосуде радиуса 2 как критический режим, где учитывается выгорание в необычной форме.

В предлагаемой работе на нескольких примерах продолжается изложение теории ламнарного пламени с дополнительным условием минимума производства энтропии [1].

Рассмотрим случай $Le = D/\kappa = 0$ (D — коэффициент диффузии, κ — температуропроводность). Постановка задачи имеет вид, где обозначения

© К. О. Сабденов, 1993.