

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРА И БОРНОГО АНГИДРИДА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Л. А. Коваль, А. В. Флорко, Я. И. Вовчук

Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского национального университета им. И. И. Мечникова, 65026 Одесса, Украина, incomb@ukr.net

Экспериментально определена спектральная излучательная способность бора в процессе его воспламенения и горения в диапазоне длин волн $\lambda = 0.45 \div 6$ мкм. Пространственное разрешение было не хуже 100 мкм. Объектами излучения служили искусственно приготовленные конгломераты частиц аморфного бора размером 2 мм и плотностью ≈ 1.22 г/см³, борные нити диаметром 100 мкм, а также жидкий оксид бора. Установлено, что с повышением температуры поверхности от 1 490 до 2 800 К спектральная излучательная способность бора в исследованном диапазоне длин волн практически линейно понижается в интервале $0.35 \div 0.20$. При температурах $1\,400 \div 2\,100$ К на длине волны 0.65 мкм получено значение коэффициента поглощения жидким оксидом бора 2.2 ± 0.2 см⁻¹.

Ключевые слова: бор, конгломераты, излучательная способность, спектры, коэффициент пропускания.

Механизм воспламенения и горения различных систем бора изучен достаточно подробно. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что температура воспламенения различных борных систем меняется в довольно широком диапазоне: $T = 800 \div 1\,100$ К для крупных конгломератов частиц бора [1], $T = 1\,100 \div 1\,700$ К для газозвесей частиц [2], $T = 1\,850 \div 1\,950$ К для одиночных частиц [3]. Расчеты [4, 5] показывают, что при горении бора температура капли бора может достигать значений в диапазоне $T = 2\,500 \div 3\,500$ К. Поэтому корректное количественное описание воспламенения и горения бора требует учета теплопотерь на излучение. Для этого необходима информация о его излучательных характеристиках в широком диапазоне температур и длин волн, которая в настоящее время практически отсутствует. Такое положение вызвано тем, что арсенал существующих экспериментальных методик, позволяющих проводить измерения динамики изменения излучения в реальном времени при высоких временном, спектральном и пространственном разрешениях, особенно в области высоких температур ($T > 2\,000$ К), довольно ограничен.

Цель настоящей работы — определение спектральной излучательной способности бора

в процессе его воспламенения и горения в диапазоне длин волн $\lambda = 0.45 \div 6$ мкм.

Схема экспериментальной установки, использовавшаяся для исследования динамики изменения спектров излучения поверхности бора ($\lambda = 0.45 \div 6$ мкм) в процессе его воспламенения, приведена на рис. 1.

Объектом излучения служили конгломераты аморфного бора размером $d_c = 2$ мм и плотностью $\rho_c \approx 1.22$ г/см³, приготовленные из частиц диаметром $d_p \approx 0.1$ мкм. Конгломерат, укрепленный на вольфрамовом подвесе, устанавливался вблизи среза электроды, через которую продувалась смесь азота и

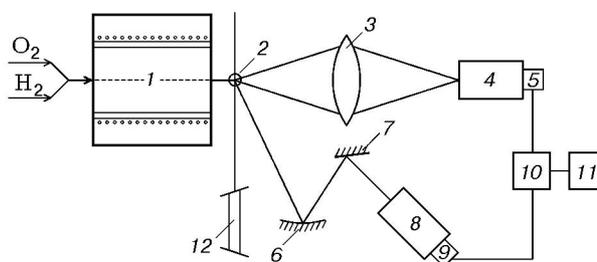


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения спектров излучения бора:

1 — электроды, 2 — конгломерат, 3 — линза, 4 — ИК-спектрометр, 5 — фотосопротивление, 6, 7 — зеркала, 8 — скоростной спектральный прибор на основе интерференционных клиньев, 9 — фотоэлектронный умножитель, 10 — АЦП, 11 — компьютер, 12 — юстировочный лазер

кислорода. Опыты проводились в среде с объемным содержанием кислорода $a = 0.8$ при температуре $T_\infty = 1400$ К, что обеспечивало устойчивое воспламенение и последующее горение конгломератов. Температура газового потока на выходе из печи контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, и конгломерат находился в заданной среде в процессе всего горения. Излучение с помощью линзы фокусировалось в плоскость входной щели скоростного ИК-спектрометра, изготовленного на базе ИКС-12. Спектр излучения сканировался зеркалом Литтрова, укрепленным на оси электромагнитного устройства. Колебания зеркала возбуждались генератором пилообразного напряжения. В качестве приемника излучения использовалось охлаждаемое жидким азотом фотосопротивление ФСГ-23. Малая постоянная времени системы регистрации позволяла записывать спектр в диапазоне длин волн $2 \div 6$ мкм за 10 мс с частотой $1 \div 20$ Гц. Одновременно излучение в диапазоне длин волн $\lambda = 0.45 \div 1.1$ мкм регистрировалось скоростным спектральным прибором на основе интерференционных клиньев (подробное описание этого прибора приведено в работе [6]). Излучение от исследуемого объекта, сфокусированное на входную щель прибора при помощи зеркал, регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62. Изменение скорости вращения клиньев позволяло варьировать количество регистрируемых за одну секунду спектров от 50 до 100. Лазер использовался для юстировки системы и фиксации точки размещения конгломерата. Градуировка по длинам волн производилась с помощью набора интерференционных фильтров по спектру газоразрядной ртутной лампы. Кроме того, в качестве реперов использовались полосы поглощения водяных паров и молекул CO_2 . Сигналы с фотосопротивления ФСГ-23 и фотоумножителя ФЭУ-62 через АЦП типа L-305 поступали и обрабатывались на компьютере. Пространственное разрешение обоих приборов было не менее 100 мкм. Регистрация спектров излучения начиналась одновременно с вводом конгломерата в ядро потока, велась непрерывно в течение инертного прогрева конгломерата, его последующего воспламенения и горения и прекращалась после перегорания подвеса.

Спектральные распределения светимости определялись путем сопоставления значений сигналов от фотоприемников, зарегистриро-

ванных в процессе воспламенения и горения конгломерата частиц бора, и от эталонных источников излучения — банд-лампы СИ 10-300 и шахтной печи как модели абсолютно черного тела. Показания фотоприемников от источников сравнения в исследуемом диапазоне длин волн при различных температурах были определены предварительно.

Величина электрического сигнала α_λ фотоприемника пропорциональна падающему на него световому потоку:

$$\alpha_\lambda = \Delta S B_\lambda \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A(\lambda - \lambda') r_\lambda d\lambda',$$

где r_λ — спектральная светимость источника, ΔS — площадь участка источника, с которого излучение попадает во входную щель спектрального прибора, B_λ — коэффициент пропорциональности, зависящий от геометрии освещения прибора, чувствительности фотоприемника, коэффициентов пропускания клиньев, линз и т. п., $A(\lambda - \lambda')$ — аппаратная функция спектрального прибора на длине волны λ' . Полагая, что в пределах полуширины аппаратной функции светимости источников меняются слабо и условия освещения прибора излучением конгломерата и источника сравнения аналогичны, можно приближенно записать

$$r_\lambda^k = \frac{r_\lambda^e \alpha_\lambda^k}{\alpha_\lambda^e},$$

где α_λ^k и α_λ^e — значения сигналов фотоприемников для излучающих конгломерата и источника сравнения соответственно, r_λ^e — спектральная светимость источника сравнения.

Для примера на рис. 2 представлены полученные таким методом спектральные развертки светимости конгломерата частиц бора, которые соответствуют различным моментам времени в процессе его воспламенения и горения. Видно, что возмущения хода экспериментальных кривых наблюдаются только в области длин волн $\lambda < 0.65$ мкм, что свидетельствует, по-видимому, о проявлении в спектре молекулярных полос газообразных оксидов бора. Те же данные для области длин волн $\lambda = 0.65 \div 6$ мкм в координатах $\ln((r_\lambda^k \lambda^5 C_1^{-1})^{-1} + 1)$, $1/\lambda$ нанесены на рис. 3 и вполне удовлетворительно описываются линейной зависимостью. Следовательно, в этом спектральном ин-

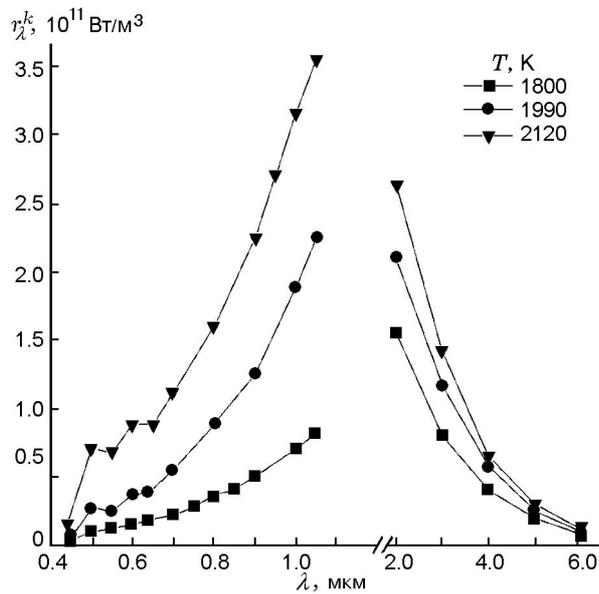


Рис. 2. Спектральная развертка светимости конгломерата частиц бора

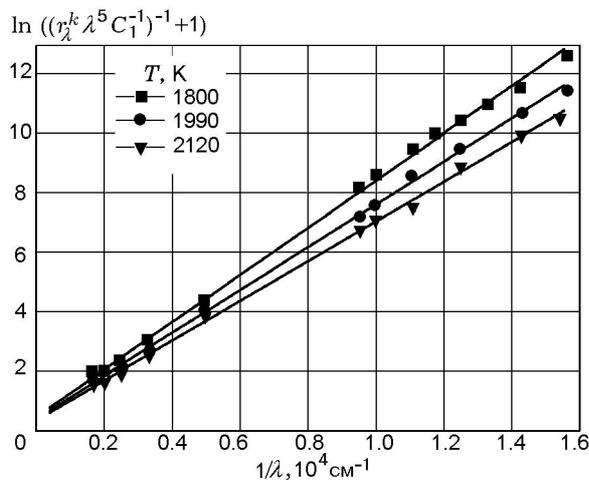


Рис. 3. Зависимость спектральной светимости конгломерата частиц бора от длины волны

тервале источник излучения можно рассматривать как серое тело. Это позволяет использовать функцию Планка $r_\lambda = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp(C_2/\lambda T) - 1}$, где C_1 и C_2 — известные константы, сначала для нахождения температуры излучателя, а затем и спектральной излучательной способности поверхности борного конгломерата $\varepsilon_B = \frac{r_\lambda^k}{r_\lambda^{bb}}$, где r_λ^{bb} — спектральная светимость абсолютно черного тела.

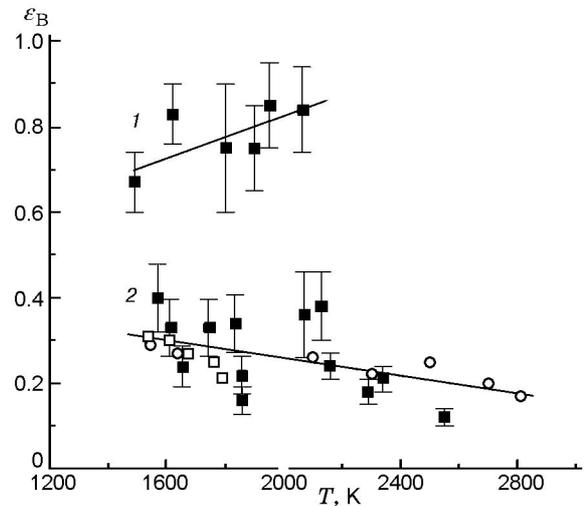


Рис. 4. Зависимость спектральной излучательной способности поверхности бора от температуры:

■ — конгломераты частиц аморфного бора в кислородсодержащей среде, □ — конгломераты частиц бора в вакууме, ○ — борные нити в вакууме

Определение описанным выше способом спектральной излучательной способности поверхности конгломератов частиц бора ε_B при их воспламенении и горении в кислородсодержащей среде для температур поверхности $T < 2100$ К дало при одинаковых условиях проведения эксперимента два существенно различающихся уровня значений излучательной способности поверхности ($\varepsilon_B \approx 0.75$ и $\varepsilon_B \approx 0.3$ — соответственно ветви 1 и 2 на рис. 4). Естественно, этот факт требует объяснения.

По мнению авторов, причинами столь большого расхождения значений ε_B в диапазоне температур $T = 1490 \div 2100$ К могут быть либо частичное поглощение излучения поверхности бора пленкой оксида бора, накапливающегося на поверхности конгломерата в предвоспламенительный период, либо образование микротрещин на этой поверхности при растрескивании конгломерата во время его быстрого разогрева, которое может приводить к увеличению шероховатости поверхности, а потому и светимости объекта. Напомним, что расчет, выполненный в работе [7], показал, что при воспламенении бора конденсированный оксид B_2O_3 полностью превращается в газообразный при температуре поверхности $T \approx 2100$ К.

Для проверки этих гипотез были проведены дополнительные опыты. В этих опытах

излучательная способность поверхности бора определялась в вакууме ($p = 10^2$ Па) с использованием следующих объектов в качестве излучающих: в диапазоне $T = 1500 \div 1800$ К — конгломератов частиц аморфного бора, при $T = 1500 \div 2800$ К — борных проволочек диаметром $d = 100$ мкм, полученных осаждением бора на вольфрамовую нить диаметром 10 мкм. Конгломераты на подвесе помещались внутрь вольфрамовой спирали, которая нагревалась электрическим током, а отрезки борных проволочек длиной 5 см разогревались проходящим через них током. При инертном прогреве вплоть до температуры $T = 2800$ К проволочки не разрушались за время проведения опыта. Вакуумирование использовалось для предотвращения возможности накопления оксида на поверхности бора во время его прогрева.

Поскольку приведенные выше данные по воспламенению борных конгломератов в окислительной среде свидетельствуют о том, что в области длин волн $\lambda = 0.65 \div 6$ мкм излучающую поверхность можно рассматривать как серое тело, в эксперименте, проведенном в вакууме, яркостные температуры поверхностей конгломератов частиц аморфного бора и борных нитей измерялись прецизионным яркостным пирометром ЭОП-66 на длине волны $\lambda = 0.65$ мкм (одновременно измерялась и яркостная температура вольфрамовой спирали). Излучательные характеристики вольфрама, в том числе и значения коэффициента его излучательной способности ε_W , хорошо известны в широком диапазоне температур [8]. В предположении, что истинные температуры бора и вольфрама совпадают при инертном нагревании в вакууме, значения излучательной способности бора ε_B легко найти с использованием виновского приближения формулы Планка в видимом диапазоне длин волн:

$$\varepsilon_B = \frac{\exp(-C_2/\lambda T_b^B)}{\exp(-C_2/\lambda T_r)}.$$

Здесь $T_r = \frac{C_2 T_b^W}{C_2 + \lambda T_b^W \ln \varepsilon_W}$ — истинная температура вольфрама и бора, T_b^W , T_b^B — яркостные температуры вольфрама и бора соответственно, λ — длина волны пропускания светового фильтра пирометра.

Значения излучательной способности поверхности бора, полученные в вакууме при из-

лучении как конгломератов аморфного бора, так и нитей кристаллического бора, нанесены на рис. 4. Как видно из рисунка, эти данные хорошо согласуются с нижней ветвью значений, полученных в опытах по воспламенению борных конгломератов в кислородсодержащей среде.

Кроме того, в интервале $T = 1400 \div 2100$ К на длине волны $\lambda = 0.65$ мкм определялись коэффициенты пропускания и поглощения жидкого оксида бора. Для этого расплавленный оксид бора тонким слоем наносился на участок поверхности вольфрамовой проволочки диаметром 0.5 мм (рис. 5), которая разогревалась электрическим током в вакууме или в среде гелия. Толщина слоя B_2O_3 контролировалась с помощью оптического микроскопа и варьировалась в интервале $l = 0.10 \div 0.15$ мм.

Яркостные температуры вольфрама на открытой поверхности и в области, покрытой B_2O_3 (T_{b1}^W и T_{b2}^W соответственно), измерялись яркостным пирометром ЭОП-66. При обработке результатов принимали, что истинные температуры вольфрама и борного ангидрида равны.

Связь между истинной температурой и яркостными температурами T_{b1}^W и T_{b2}^W можно найти из уравнения

$$\exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T_{b1}^W}\right)\alpha + \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T_r}\right)(1-\alpha) + \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T_r}\right)(1-\alpha)\alpha r = \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T_{b2}^W}\right). \quad (1)$$

Здесь $\alpha = \exp(-\chi l)$ и χ — коэффициенты пропускания и поглощения жидкого оксида бора соответственно, l — толщина пленки B_2O_3 , r — коэффициент отражения вольфрама [8].

Первое слагаемое в левой части уравнения (1) описывает поток излучения от вольфрама с учетом поглощения в слое оксида бо-

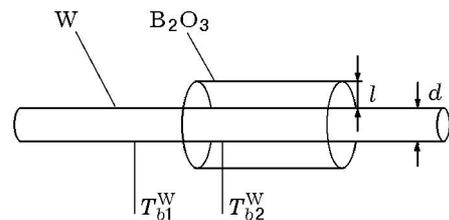


Рис. 5. Вольфрамовая проволочка (W), с нанесенным на нее слоем оксида бора B_2O_3

ра. Второе слагаемое определяет световой поток от B_2O_3 при температуре T_r . И, наконец, третье слагаемое описывает поток излучения от оксида бора, который отразился от поверхности вольфрама и прошел через слой оксида. Правая часть уравнения (1) определяет световой поток при температуре T_{b2}^W . Значения α , а следовательно, и χ легко найти из решения уравнения (1) относительно α при измеренных в эксперименте толщинах нанесенной пленки оксида и соответствующих им значениях T_{b1}^W и T_{b2}^W . Оказалось, что в исследованном интервале температур ($T = 1400 \div 2100$ К) при $\lambda = 0.65$ мкм коэффициент поглощения излучения жидким оксидом бора изменялся очень слабо и составил $\chi = 2.2 \pm 0.2$ см $^{-1}$. Интересно отметить, что полученное значение χ в десять раз превышает величину $\chi = 0.21$ см $^{-1}$, приведенную в работе [9] для длины волны $\lambda = 0.75$ мкм при температуре оксида $T = 1273$ К, и совпадает по порядку величины со значениями коэффициента поглощения, соответствующих полосам поглощения жидкого обезвоженного борного ангидрида. Тем не менее, если учесть, что максимальная толщина пленки оксида бора, которая нарастает на поверхности частиц при воспламенении бора, не превышает 1 мкм [10, 11], с учетом закона Бугера $\alpha = \exp(-\chi l)$ получим, что для оксидной пленки толщиной $l = 1$ мкм при $\chi = 2.2$ см $^{-1}$ коэффициент α отличается от единицы лишь в четвертом знаке. (Для $\chi = 0.21$ см $^{-1}$ [9] это отличие проявляется только в пятом знаке.) Следовательно, с большой степенью вероятности можно ожидать, что на стадии воспламенения бора оксидная пленка является прозрачной для излучения не только при $\lambda = 0.65$ мкм, но и во всем исследованном спектральном интервале.

Согласование значений излучательной способности бора, определенных при проведении эксперимента в вакууме, с нижней ветвью опытных данных, полученных при воспламенении конгломерата частиц аморфного бора в интервале температур поверхности $T = 1490 \div 2090$ К (см. рис. 3, $\epsilon_B \approx 0.2 \div 0.35$), а также слабое поглощение излучения жидкой оксидной пленкой свидетельствуют о том, что высокие значения $\epsilon_B = 0.67 \div 0.85$, определенные из эксперимента по воспламенению и горению конгломератов, не следует связывать с прямым влиянием пленки оксида бора на излучательные характеристики бора.

На наш взгляд, объяснение вариации величины ϵ_B при воспламенении бора заключается в следующем. В части опытов процесс быстрого предвоспламенительного разогрева конгломерата сопровождался растрескиванием его поверхности и образованием на ней микротрещин. Излучение частично «запиралось» внутри возникающих полостей — «микромоделей» абсолютно черного тела, что и увеличивало излучательную способность конгломерата в целом. Так как с повышением температуры скорость испарения борного ангидрида резко возрастает и при достижении температур $T > 2100$ К, как отмечалось выше, оксид полностью удаляется с поверхности, в области высоких температур ветвь 1 на рис. 4 обрывается. (Заметим, что расчет по эмпирической формуле $\epsilon_r = \epsilon[1 + 2.8(1 - \epsilon)^2]$, приведенной в [12], дает значение коэффициента излучения шероховатой поверхности $\epsilon_r = 0.71$, если излучательную способность гладкой поверхности бора принять равной $\epsilon_B = 0.3$ — среднее значение для ветви 1 на рис. 4, что достаточно хорошо согласуется с данными, приведенными на ветви 2 на рис. 4.)

Таким образом, сопоставление всех полученных в работе экспериментальных данных позволяет заключить, что спектральная излучательная способность бора в диапазоне длин волн $\lambda = 0.45 \div 6.0$ мкм с повышением температуры поверхности от 1490 до 2800 К практически линейно понижается в интервале $\epsilon_B = 0.32 \div 0.17$.

Авторы выражают признательность А. Н. Золотко за ценные замечания, сделанные в процессе обсуждения настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевчук В. Г., Золотко А. Н., Полищук Д. И. Воспламенение конгломератов частиц бора // Физика горения и взрыва. — 1975. — Т. 11, № 2. — С. 218–222.
2. Золотко А. Н., Клячко Л. А., Копейка К. М., Полищук Д. И., Шевчук В. Г. Критические условия воспламенения газозвеси частиц бора // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 1. — С. 38–44.
3. Macek A., Semple J. M. Combustion of boron particles at atmospheric pressure // Combust. Sci. and Technol. — 1969. — N 1. — P. 181.
4. Вовчук Я. И., Золотко А. Н., Клячко Л. А., Полищук Д. И. Высокотемпературное горение неподвижной частицы бора в кислородсодержащей среде // Физика горения и взрыва. — 1975. — Т. 11, № 4. — С. 556–563.

5. **Вовчук Я. И., Золотко А. Н., Клячко Л. А., Полищук Д. И., Яковлева Т. А.** Время горения частицы бора с учетом диффузионных и кинетических факторов // 5-й Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Черногоровка: ИХФАН СССР, 1977. — С. 90–93.
6. **Белинский Н. И., Козицкий С. В., Флорко А. В.** Скоростной прибор для исследования продуктов сгорания // Физика аэродисперсных систем. — Киев; Одесса, 1985. — Вып. 28. — С. 54–56.
7. **Гремячкин В. М., Истратов А. О., Лейпунский О. И.** К теории горения частицы бора в кислороде при высоких температурах среды // Физика горения и взрыва. — 1979. — Т. 15, № 6. — С. 5–13.
8. **Малышев В. И.** Введение в экспериментальную спектроскопию. — М.: Наука, 1979.
9. **Рубцов Н. А., Аверков Е. И., Емельянов А. А.** Свойства теплового излучения материалов в конденсированном состоянии. — Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН СССР, 1988.
10. **Клячко Л. А., Полищук Д. И., Золотко А. Н., Вовчук Я. И. и др.** Воспламенение и горение частиц бора в кислородсодержащих средах // Материалы IV Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву, 23–27 сентября 1974 г. — М.: Наука, 1977. — С. 314–328.
11. **King M. K.** A review of studies of boron ignition and combustion phenomena at atlantic research corporation over the past decade // Combustion of Boron — Based Solid Propellants and Solid Fuels / K. K. Kuo, P. Pein (Eds). — Florida: CRC Press, Inc., 1993.
12. **Криксунов Л. З.** Справочник по вопросам инфракрасной техники. — М.: Сов. радио, 1978.

*Поступила в редакцию 15/X 2008 г.,
в окончательном варианте — 31/VII 2009 г.*
