

УДК 536.46

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КАРБОНАТА КАЛИЯ К ПОРОШКУ АЛЮМИНИЯ НА ДИСПЕРСНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ $Al_2O_3$ , ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ЛАМИНАРНОМ ПЫЛЕВОМ ФАКЕЛЕ

Н. И. Полетаев, Ю. А. Дорошенко

Институт горения и нетрадиционных технологий, Одесский национальный университет  
им. И. И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина, incomb@ukr.net

Приведены результаты исследования влияния добавок  $K_2CO_3$  на дисперсность продуктов горения газозвеси частиц Al (средний диаметр частиц 4.8 мкм) в ламинарном диффузионном факеле. Экспериментально обнаружен экстремальный характер зависимости среднего размера частиц  $Al_2O_3$  от концентрации добавки. При концентрации добавки  $K_2CO_3$  0.5 % средний диаметр частиц  $Al_2O_3$  составлял 30 нм, при концентрации добавки 5 % средний размер возрастал до 67 нм. Показано, что изменение среднего размера частиц  $Al_2O_3$  в зависимости от концентрации легкоионизируемой добавки обусловлено взаимодействием пылевой и ионной подсистем плазмы продуктов горения в зоне реагирования в факеле. При высокой концентрации ионов (более  $10^{20} \text{ м}^{-3}$ ) это взаимодействие приводит к увеличению скорости коагуляции частиц  $Al_2O_3$ .

Ключевые слова: факел алюминия, газодисперсный синтез, легкоионизируемые добавки, дисперсность продуктов горения, скорость коагуляции, пылевая плазма.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых задач метода газодисперсного синтеза [1–3] нанопорошков оксидов разных металлов является разработка способов целенаправленного управления дисперсным составом продуктов синтеза. В работе [3] показано, что вариация массовых концентраций горючего и окислителя, дисперсности частиц металла, вида несущего газа, способа организации сжигания газозвеси частиц (диффузионный или предварительно перемешанный факел) оказывает влияние в основном на ширину функции распределения частиц по размерам при мало изменяющемся (в пределах  $10 \div 15$  %) модовом размере частиц. Стабильность дисперсных характеристик продуктов синтеза по отношению к вариации параметров пылевого пламени является достоинством метода газодисперсного синтеза, так как не предъявляет жестких требований к стабильности параметров пылевого пламени. Однако необходимо искать другие решения задачи управления дисперсностью целевых продуктов синтеза. Одно из таких решений — введение в состав горючего специально подобранных легкоионизируемых добавок, роль которых заключается в воздействии на две основные стадии конденсации газообразных продуктов горения металлов —

на образование центров конденсации (нуклеацию) и коагуляцию растущих частиц [3].

Основная идея этого подхода состоит в том, что при высоких температурах ( $1700 \div 3500 \text{ K}$ ), которые развиваются при горении одиночных частиц металлов и их газозвесей, происходит термическая ионизация газовой и конденсированной фаз. Газовая фаза может быть ионизована при наличии в ней атомов и молекул, обладающих высокой энергией сродства к электрону (образуются отрицательные ионы) или низким потенциалом ионизации (положительные ионы). Взвешенные в газе частицы конденсированной фазы (исходное горючее, конденсированные продукты сгорания) вследствие взаимодействия с электронами и ионами газовой фазы, а также из-за различных эмиссионных процессов приобретают электрические заряды, величина и знак которых зависят от состава и размера частиц, их концентрации и межфазного обмена зарядами. В результате образуется комплексная плазма, содержащая заряженные частицы конденсированного вещества, электроны, положительные и отрицательные ионы и нейтральный газ.

Взаимодействие зародышей конденсированной фазы с электронами газовой фазы [4, 5], а также гетерогенная нуклеация на ионах [6–8] приводят к изменению свободной энергии за-

родышей конденсированной фазы, которая играет фундаментальную роль в процессах фазообразования. Поэтому кинетика конденсации в сильно ионизированных средах может существенно отличаться от конденсации в электрически нейтральных системах. В частности, возможна безбарьерная нуклеация на ионах при невысоких степенях пересыщения конденсирующихся паров [6], а также прекращение коагуляции образовавшихся частиц после приобретения ими электрического заряда, так как контакт между одноименно заряженными частицами становится невозможным. Очевидно, что изменение кинетики конденсации продуктов горения и скорости коагуляции образовавшихся частиц должно в большей или меньшей степени повлиять на дисперсный состав продуктов горения.

Цель настоящей работы — выявить влияние концентрации легкоионизируемой добавки (атомов калия) к алюминию на дисперсные характеристики наночастиц  $Al_2O_3$ . Поскольку добавка химических соединений к горючему может привести к загрязнению продуктов синтеза, изучалось также влияние введенной добавки на фазовый и элементный составы продуктов горения алюминия в ламинарном пылевом факеле.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ламинарный диффузионный пылевой факел частиц алюминия получали с помощью пылевой горелки [1, 3]. Использовался промышленный порошок алюминия АСД-4 (среднеарифметический диаметр частиц  $d_{10} = 4.8$  мкм, среднеповерхностный  $d_{20} = 5.2$  мкм, среднеобъемный  $d_{30} = 5.7$  мкм). В качестве легкоионизируемой добавки брали карбонат калия ( $K_2CO_3$ ) в количестве (по массе) 0.1, 0.5, 1.0 и 5.0 %. Добавку вводили следующим образом: необходимое количество соли  $K_2CO_3$  растворяли в дистиллированной воде, после чего в раствор вводили порошок алюминия. Полученную суспензию помещали в сушильный шкаф при температуре  $80^\circ C$ . Водный раствор карбоната калия имеет сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза  $K_2CO_3 + H_2O = KHCO_3 + KOH$ . На стадии сушки бикарбонат калия  $KHCO_3$  разлагается на гидроксид калия и углекислый газ ( $KHCO_3 \rightarrow KOH + CO_2 \uparrow$ ). Поэтому сушка суспензии сопровождалась сильным газовыделением. Оксид алюми-

ния, который находится в виде тонкой защитной пленки на поверхности частиц алюминия, вступает в реакцию с  $KOH$  с образованием гидроксиалюмината калия ( $Al_2O_3 + 2KOH + 3H_2O = 2K[Al(OH)_4] + H_2 \uparrow$ ) [9]. Если присадки достаточно много и вся оксидная пленка растворяется, то свободный от пленки  $Al$  также реагирует с  $KOH$  с выделением водорода ( $2Al + 2KOH + 6H_2O = 2K[Al(OH)_4] + 3H_2 \uparrow$ ). Таким образом в процессе подготовки порошка оксид алюминия, а возможно, и некоторое количество металлического алюминия замещалось гидроксиалюминатом калия  $K[Al(OH)_4]$ . Углерод удалялся вместе с  $CO_2$ . Высушенный порошок тщательно измельчали в ступке и просеивали через сито.

Порошок алюминия распылялся азотом. Обдув факела осуществлялся чистым кислородом. Расход несущего газа устанавливался равным  $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ , окисляющего —  $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ . Массовая концентрация горючего определялась аспирацией порошка на фильтр Петрянова. Во всех случаях концентрация поддерживалась в пределах  $C_f = 0.35 \div 0.40 \text{ кг}/\text{м}^3$ . При указанных концентрациях алюминия факел легко стабилизируется без использования газового поддерживающего пламени. Визуально факел с добавками ничем не отличается от факела частиц чистого алюминия. Пробы продуктов горения ( $5 \div 10 \text{ г } Al_2O_3$ ) отбирались на тканевый фильтр.

По известной температуре в зоне реагирования в факеле  $T_g = 3150 \pm 100 \text{ К}$  [10], по концентрациям горючего и добавки в газозвеси оценивались средние по зоне горения счетные концентрации частиц алюминия ( $n_p = \frac{3C_f}{4\pi r_p^3 \rho_p} \frac{300}{T_g}$ , где  $r_p$ ,  $\rho_p$  — радиус и плотность частиц металла), оксида алюминия ( $N_c = n_p \frac{r_p^3 \rho_p \xi}{r_c^3 \rho_c}$ , где  $r_c$ ,  $\rho_c$  — радиус и плотность частиц оксида,  $\xi = \frac{\nu_c \mu_c}{\nu_p \mu_p}$  — стехиометрический коэффициент,  $\nu_c$ ,  $\nu_p$  — стехиометрические коэффициенты для оксида и металла в реакции окисления алюминия,  $\mu_c$ ,  $\mu_p$  — молекулярная масса оксида и металла соответственно, и атомов легкоионизируемой примеси ( $n_A = \frac{2aC_f}{\mu_{K_2CO_3}} \frac{300}{T_g}$ , где  $a$  — массовая доля  $K_2CO_3$  в смеси,  $\mu_{K_2CO_3}$  — молекулярная масса  $K_2CO_3$ ).

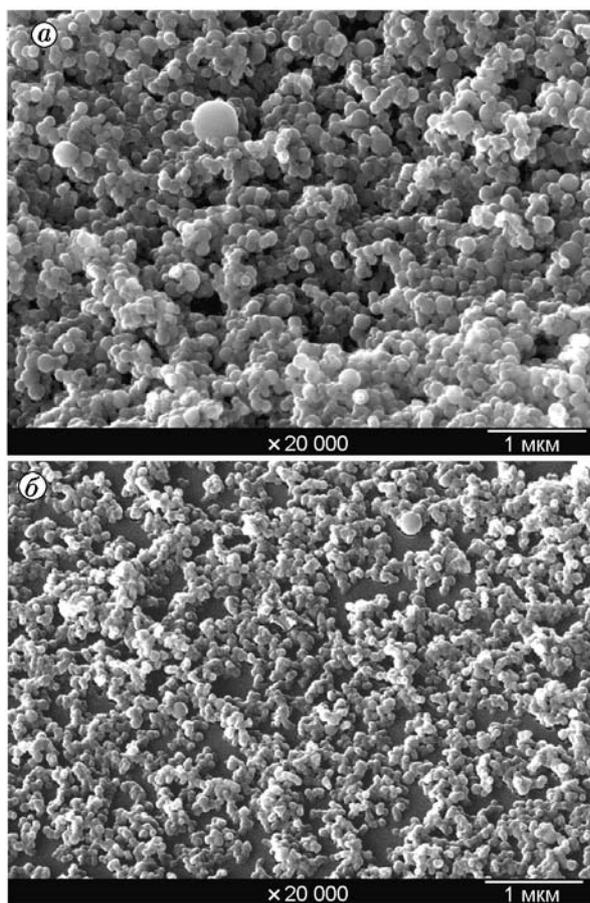


Рис. 1. Микрофотографии порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные методом сканирующей микротметрии:

*a* —  $\text{Al} + 5\% \text{K}_2\text{CO}_3$ , *б* —  $\text{Al} + 0.5\% \text{K}_2\text{CO}_3$

Отобранные образцы исследовались с помощью сканирующего и трансмиссионного электронных микроскопов. В лаборатории физико-химических исследований Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины были получены микрофотографии образцов продуктов горения с трансмиссионного электронного микроскопа Philips EM-400 при увеличении в 100 000 раз и микрофотографии образцов продуктов горения со сканирующего электронного микроскопа, который включен в состав оже-микронзонда JEOL JAMP-9500-F с полевой эмиссией. Исследуемые порошки обладают диэлектрическими свойствами и под действием электронного пучка приобретают заряд, который экранирует пучок и тем самым снижает разрешение сканирующего микроскопа. Для снятия заряда с частиц проводилось напыление атомов углерода на образцы. Раз-

решение сканирующего микроскопа для образцов с напыленным проводящим слоем составляло несколько десятков нанометров, поэтому на фотографии (рис. 1) видны только частицы, диаметр которых превышает  $30 \div 40$  нм, что не позволяет с приемлемой точностью провести дисперсный анализ порошков. В связи с этим дисперсный анализ продуктов горения алюминия с добавками  $\text{K}_2\text{CO}_3$  проводили по микрофотографиям, полученным с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 2).

Методика дисперсного анализа основана на прямом измерении размеров частиц по фотографиям с трансмиссионного электронного микроскопа. Измерению подлежала каждая частица, периметр которой на фотографии виден более чем наполовину. Общее количество измеренных частиц для каждого образца составляло не менее 1000. Обработку данных выполняли в соответствии с ГОСТ прикладной статистики (ГОСТ 11.008-74 [11] и ГОСТ 11.009-79 [12]). Относительная погрешность определения характерных размеров частиц не превышала 10%. Установлено, что для продуктов горения алюминия с разной концентрацией добавки распределение по размерам наночастиц оксидов металлов подчиняется логарифмически-нормальному закону. Результаты дисперсного анализа представлены в таблице: среднеарифметический, среднеповерхностный и среднеобъемный диаметры  $d_{10}$ ,  $d_{20}$ ,  $d_{30}$ , дисперсия распределения  $D^2 = d_{20}^2 - d_{10}^2$ , коэффициент вариации  $A = D/d_{10}$ , мода  $d_m$  и медиана  $d_{50}$  распределения, параметр ширины распределения  $\sigma$ , удельная поверхность порошка  $S_c$ . Параметры  $d_m$ ,  $d_{50}$ ,  $\sigma$ ,  $S_c$  определены по методике, подробно описанной в работе [3].

По данным дисперсного анализа (см. таблицу) построена зависимость среднего размера частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от концентрации добавки к горючему (рис. 3).

Высокие концентрации добавки могут приводить к загрязнению наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  атомами примеси, а также оказывать влияние на фазовый состав оксида алюминия. Для технологических приложений вопрос о химической чистоте продуктов синтеза имеет принципиальное значение. Для образца с наибольшим содержанием добавки (5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) проведен энергодисперсионный микроанализ продуктов горения алюминия на оже-микронзонде JEOL JUMP-9500F, оборудованном рентгеновским спектрометром INCA PentaFETx3

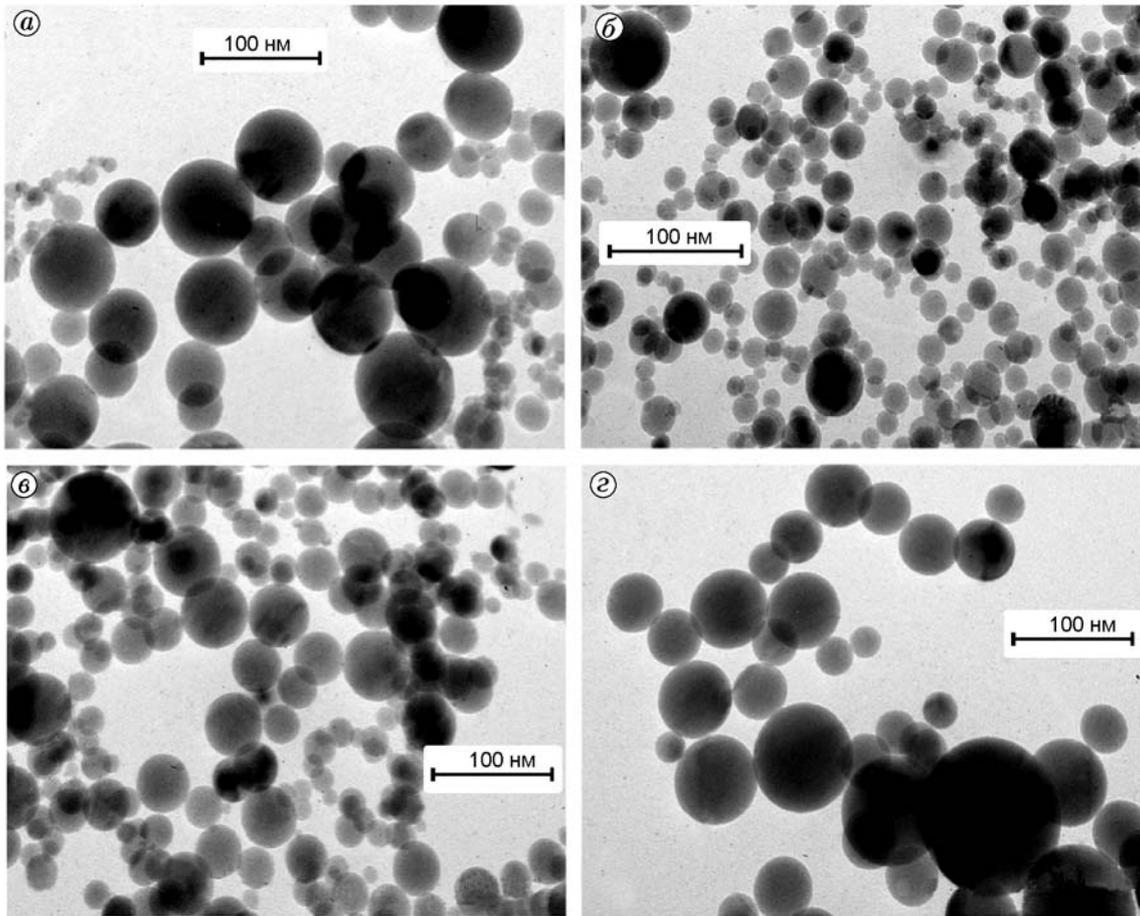


Рис. 2. Микрофотографии частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (увеличение  $\times 100\,000$ ) при содержании  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в исходном горючем 0.1 (а), 0.5 (б), 1.0 (в), 5.0 % (г)

Параметры распределения частиц оксида алюминия по размерам

$d_{10}$ , нм	$d_{20}$ , нм	$d_{30}$ , нм	$D$ , нм	$\sigma$	$d_{50}$ , нм	$d_m$ , нм	$S_c$ , $10^{-4}$ м <sup>2</sup> /кг	$A$	Концентрация $\text{K}_2\text{CO}_3$ , %
103	126	150	73	0.62	77	62	2.1	0.71	0 [3]
50	53	60	26	0.59	36	26	5	0.55	0.1
30	32	34	11	0.4	27	28	6.1	0.36	0.5
40	42	46	16	0.39	34	32	4.8	0.39	1.0
67	71	75	24	0.43	61	60	2.7	0.36	5.0

(Oxford Instruments, Великобритания) с разрешением по энергии 126 эВ на  $\text{MnK}\alpha$ . Образцы обстреливались электронным пучком с ускоряющим напряжением 10 кВ. При таком напряжении область генерации рентгеновских квантов составляет в диаметре  $\approx 1$  мкм (т. е. спектр осреднялся по большому количеству наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Установлено, что в исследуемом образце содержатся Si (11.85 масс. %), C (17.33

%), Al (35.52 %) и  $\text{O}_2$  (35.30 %). Наличие в спектре исследуемого образца спектральных линий Si и C связано с тем, что образец  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наносился на кремниевую подложку и для снятия заряда покрывался сверху тонким слоем углерода. Поэтому ничего нельзя сказать о загрязнении оксида алюминия атомами углерода, которые входят в состав  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Есть основания считать, что углерод удаляется из систе-

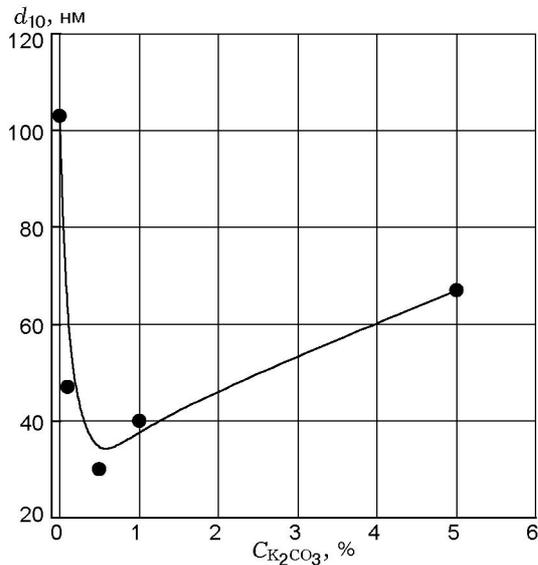


Рис. 3. Зависимость среднего размера частиц оксида алюминия от концентрации добавки  $K_2CO_3$  в исходном горючем:

точки — эксперимент; сплошная линия — аппроксимация

мы вместе с  $CO_2$  на стадии подготовки порошка алюминия с добавками  $K_2CO_3$  (см. выше). В то же время в спектре (чувствительность спектрального прибора  $0.2 \div 0.5$  масс. % для разных элементов) отсутствует линия калия. Учитывая, что его массовое содержание в исходном горючем  $\approx 2.8$  % (для 5 %  $K_2CO_3$ ), можно предположить, что некоторая доля атомов калия не попадает в состав  $Al_2O_3$ , а удаляется из системы (возможные механизмы удаления калия из конденсированных продуктов горения еще не изучены и требуют дополнительных исследований).

Фазовый состав образцов  $Al_2O_3$  определялся на рентгеновском дифрактометре XRD Rigaku. Во всех случаях продуктами сгорания алюминия с добавками является смесь  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз  $Al_2O_3$  (рис. 4). Пиков алюминия, калия, углерода, а также их соединений на рентгенодифрактограмме не обнаружено.

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

По мнению авторов работы, основным ее результатом является обнаружение экстремальной зависимости среднего размера частиц  $Al_2O_3$  от концентрации  $K_2CO_3$  ( $C_{K_2CO_3}$ ). Уменьшение характерного размера частиц с увеличением концентрации атомов калия было

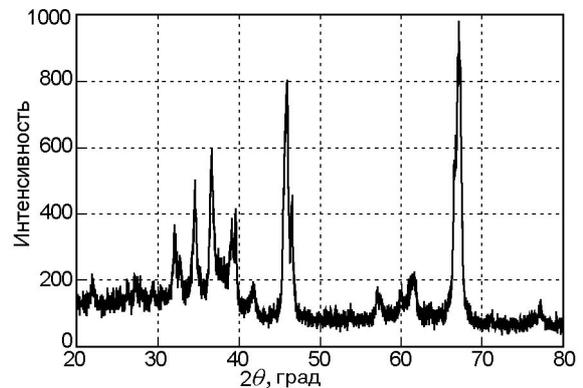


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма нанопорошка  $Al_2O_3$  (5 %  $K_2CO_3$ )

ожидаемым [3, 10] и связано с повышением концентрации ионов  $K^+$ , которые участвуют в образовании центров конденсации продуктов парофазного или газофазного горения алюминия. Причину увеличения среднего размера частиц  $Al_2O_3$  с ростом концентрации легкоионизируемой добавки ( $C_{K_2CO_3} > 0.5$  %), по-видимому, следует искать во взаимодействии электрически заряженных компонентов сильно ионизированной двухфазной среды в зоне горения факела. Другая возможная причина увеличения размера частиц — уменьшение температуры горения при высоком содержании добавки, что способствует укрупнению продуктов горения [2]. Однако согласно термодинамическим оценкам [13] увеличение содержания добавки от 0 до 5 % дает изменение температуры в зоне горения на 30 К. Такое изменение температуры не может привести к наблюдающемуся в эксперименте увеличению размера частиц  $Al_2O_3$ . Поэтому для объяснения полученных результатов основное внимание было уделено анализу влияния концентрации добавок легкоионизируемых атомов на электрические характеристики зоны горения и на взаимодействие конденсированной и газовой подсистем в пылевой плазме продуктов горения.

## Ионизационное равновесие в зоне горения факела частиц алюминия

Газовая фаза в зоне горения пылевого факела содержит инертный газ (обычно азот), кислород, продукты испарения и горения частиц металла (атомы металла, газообразные оксиды и субоксиды металла) и взвешенные в газе частицы горючего и продуктов горения.

При температурах горения Al ( $T_g > 3000$  К) происходит ионизация двухфазной среды. Источником положительных ионов обычно является термическая ионизация атомов с низким потенциалом ионизации. Источником отрицательных ионов в зоне горения могут быть электроотрицательные газы, молекулы которых обладают высокой энергией сродства ( $\varepsilon$ ) к электрону. Например, молекулы  $O_2$  ( $\varepsilon_{O_2} = 0.44$  эВ) и газообразные продукты сгорания алюминия ( $\varepsilon_{AlO} = 2.6$  эВ,  $\varepsilon_{AlO_2} = 4.23$  эВ [14]) могут захватывать электроны, уменьшая их концентрацию в газовой фазе. Частицы конденсированной фазы приобретают положительные или отрицательные заряды в результате термо- и фотоэмиссии и обмена зарядами с электронами и ионами газовой фазы. Величина и знак заряда зависят от физико-химических свойств металла и оксида металла, размеров частиц, их концентрации, температуры и др. Учет всех факторов, влияющих на ионизационное равновесие двухфазной химически реагирующей системы, в общем случае представляет собой сложную задачу, поэтому мы ограничимся анализом только основных компонентов газовой и конденсированной фаз — кислорода, азота, частиц Al и  $Al_2O_3$ .

Как показывают оценки, полученные с помощью уравнения Саха, при температуре  $T_g \approx 3200$  К можно пренебречь термической ионизацией молекул  $N_2$  и  $O_2$ . Появление в системе электронов в результате эмиссионных процессов с поверхности частиц конденсированной фазы и термической ионизации атомов легкоионизируемой примеси приводит к ионизации электроотрицательных газов (молекул кислорода). Молекулы азота, имеющие нулевую энергию сродства к электронам, по такому механизму не ионизируются. Поэтому можно считать, что в зоне горения справедливы следующие соотношения для концентраций ионов:  $n_{O_2^-} \gg n_{O_2^+} \approx 0$  и  $n_{N_2^-} \cong n_{N_2^+} \approx 0$ . Роль фотоэлектронной эмиссии в ионизации частиц  $Al_2O_3$  в пылевых пламенах исследуемого масштаба незначительна, так как зона горения факела является оптически прозрачной в видимой области [15]. Так как радиус  $r_c$  наноразмерных частиц  $Al_2O_3$  в наших экспериментальных условиях существенно меньше длины свободного пробега электронов ( $r_c \ll l_e = k_B T_g / (\sqrt{2} \sigma_e) > 1$  мкм,  $\sigma_e$  — сечение столкновения электронов с молекулами газа,  $k_B$  — постоянная Больцмана), их зарядовые числа можно

оценить в приближении ограниченных орбит (orbit motion limited theory) [16]

$$Z_c = \frac{4\pi\varepsilon_0 r_c k_B T_g}{e^2} \ln \frac{n_{es}}{n_e}, \quad (1)$$

где  $n_{es} = \nu_e \exp\left(-\frac{W}{k_B T_g}\right)$  — концентрация электронов на поверхности частицы оксида металла,  $n_e$  — концентрация электронов в межчастичном пространстве,  $W$  — работа выхода электрона,  $\nu_e = 2\left(\frac{2\pi m_e k_B T_g}{h^2}\right)^{3/2}$  — плотность состояний электронов,  $m_e$  — масса электрона,  $h$  — постоянная Планка. Для изотермической плазмы температуры ионов и электронов равны ( $T_i = T_e = T_g$ ) и коэффициент диффузии электронов много больше коэффициента диффузии ионов ( $D_e \gg D_i$ ). В этом случае выражение (1) применимо также для определения заряда микроразмерных частиц алюминия ( $Z_p$ ) [17] и отношение зарядов частиц составляет  $Z_p/Z_c \sim r_p/r_c$ . Тогда отношение зарядов частиц алюминия в единице объема к заряду частиц  $Al_2O_3$  существенно меньше единицы:  $\frac{n_p Z_p}{N_c Z_c} \sim \frac{r_c^2}{r_p^2} \approx 10^{-4}$ . На этом основании будем пренебрегать вкладом капель металла в ионизационное равновесие по сравнению с вкладом наноразмерного оксида металла и уравнение квазинейтральности среды запишем в виде

$$n_e \approx \sum_j Z_{ij} n_{ij} + Z_c N_c, \quad (2)$$

где  $Z_{ij}$  и  $Z_c$  — зарядовые числа ионов и частиц конденсированной фазы. В нашем случае источником ионов являются электроотрицательные молекулы кислорода ( $Z_{iO_2} < 0$ ) и ионизированные атомы калия ( $Z_{iK} > 0$ ). В предельном случае термоэмиссионной плазмы концентрация ионов пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией термоэлектронов и уравнение квазинейтральности принимает вид  $n_e \approx Z_c N_c$ .

В предположении существования локального термодинамического равновесия в зоне горения концентрации основных заряженных компонентов в зависимости от концентрации атомов добавки  $n_A$  можно оценить из решения системы уравнений ионизационного равновесия:

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{2g_i}{g_a} \nu_e \exp\left(-\frac{I}{k_B T_g}\right),$$

$$\frac{n_e(n_{O_2}^0 - n_{O_2}^-)}{n_{O_2}^-} = \frac{2g_{O_2}}{g_{O_2}^-} \nu_e \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_g}\right), \quad (3)$$

$$Z_c = \frac{4\pi\varepsilon_0 r_c k_B T_g}{e^2} \ln \frac{n_{es}}{n_e},$$

$$n_e = n_i - n_{O_2}^- + Z_c N_c,$$

где  $n_a = n_A - n_i$  — концентрация неионизированных атомов добавки,  $n_{O_2}^0$  — концентрация молекул кислорода в исходной газовой смеси,  $n_{O_2}^-$  — концентрация электроотрицательных ионов кислорода,  $I = 4.34$  эВ — потенциал ионизации атомов калия,  $\varepsilon = 0.44$  эВ — энергия сродства молекул кислорода к электронам,  $g_{O_2}$  и  $g_{O_2}^-$  — степень вырождения для молекулы и иона  $O_2$ ,  $g_i$  и  $g_a^-$  — степень вырождения для ионов и атомов легкоионизируемой добавки. Первое и второе уравнения системы представляют собой уравнения Саха для ионизации атомов примеси и молекул кислорода соответственно. Третье уравнение системы — уравнение (1) для зарядовых чисел частиц. Четвертое уравнение системы — уравнение квазинейтральности (2).

Решение системы уравнений (3) для зоны реагирования в ламинарном пламени частиц алюминия с концентрацией металла  $C_f = 0.4$  кг/м<sup>3</sup> при  $r_c = 0.05$  мкм,  $T_g = 3150$  К приведено на рис. 5. Отношения степеней вырождения принимались равными единице. Штриховыми вертикальными линиями на рис. 5 выделена область концентраций атомов калия, которая была исследована экспериментально ( $n_A = 3.3 \cdot 10^{20} \div 1.7 \cdot 10^{22}$  м<sup>-3</sup>).

Для концентраций атомов примеси  $n_A < 10^{17}$  м<sup>-3</sup> концентрация электронов (кривая 1) определяется термоэлектронной эмиссией ( $n_e \gg n_i$ ) и на несколько порядков превышает концентрацию электроотрицательных ионов кислорода (кривая 2). Поэтому уравнение квазинейтральности (2) может быть записано в виде  $n_e \approx Z_c N_c$ . В этом случае частицы конденсированной фазы заряжены положительно (кривая 3) и их зарядовые числа можно получить из решения трансцендентного уравнения

$$Z_c = \frac{4\pi\varepsilon_0 r_c k_B T_g}{e^2} \ln \frac{n_{es}}{Z_c N_c}. \quad (4)$$

При дальнейшем увеличении концентрации атомов добавки  $n_A$  концентрация ионов  $n_i$

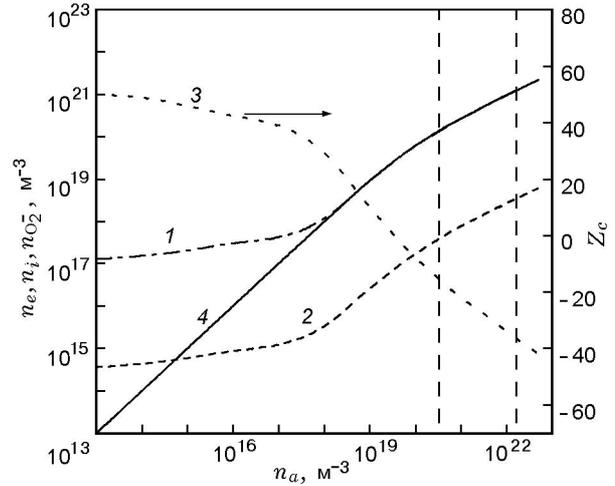


Рис. 5. Зависимости концентраций заряженных компонентов в зоне реагирования факела частиц Al от концентрации атомов калия ( $C_f = 0.4$  кг/м<sup>3</sup>,  $T_g = 3150$  К,  $r_c = 0.05$  мкм): 1 — концентрация электронов  $n_e$ , 2 — концентрация ионов кислорода  $n_{O_2}^-$ , 3 — зарядовые числа частиц  $Al_2O_3$  ( $Z_c$ ), 4 — концентрация ионов калия  $n_i$ , между вертикальными штриховыми линиями — область концентраций атомов калия, исследованная экспериментально

(кривая 4) становится сопоставимой с концентрацией электронов ( $n_e \approx n_i$ ). В этих условиях  $n_e$  определяется уже не эмиссией электронов, а ионизацией атомов калия. Когда концентрация электронов в межчастичном пространстве становится больше, чем вблизи поверхности частицы ( $n_e > n_{es}$ ), возникает поток электронов к поверхности частицы и в результате заряд изменяет знак с положительного на отрицательный. Величина отрицательного заряда растет с увеличением концентрации атомов добавки. При  $n_A > 10^{18}$  м<sup>-3</sup> частицы конденсированной фазы практически не влияют на ионизационное равновесие в зоне реагирования в факеле (рис. 5, кривые 1, 4).

Применим результаты расчета ионизационного равновесия для анализа влияния заряженных компонентов в зоне горения на рост частиц конденсированной фазы в факеле.

### Коагуляция заряженных частиц

Температура частиц  $Al_2O_3$  в зоне реагирования в факеле ( $T_c \approx T_g = 3150$  К) значительно превосходит температуру плавления  $Al_2O_3$  ( $T_m \approx 2400$  К), поэтому при столкновении капель  $Al_2O_3$  происходит их слияние (ко-

агуляция) и образуется сферическая капля оксида алюминия более крупного размера. Наличие у частиц электрического заряда оказывает влияние на скорость коагуляции и обычно приводит к завершению этой стадии конденсации газофазных продуктов горения.

Для электрически заряженных частиц сферической формы радиусом  $r_{c1}$  и  $r_{c2}$  решение задачи о нахождении их сечения столкновения в поле с заданным центрально-симметричным потенциалом может быть записано в виде

$$\sigma_{c1,c2} = \pi R_{\min}^2 \left( 1 - \frac{2U(R_{\min})}{\mu v^2} \right),$$

где  $\mu = \frac{m_{c1}m_{c2}}{m_{c1} + m_{c2}}$  — приведенная масса,

$U(R_{\min}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{c1}Z_{c2}e^2}{R_{\min}}$  — энергия электростатического взаимодействия частиц с зарядовыми числами  $Z_{c1}$  и  $Z_{c2}$ ,  $R_{\min} = r_{c1} + r_{c2}$  — минимальное расстояние, на которое сближаются частицы,  $v$  — относительная скорость частиц. Константу скорости коагуляции двух частиц разных размеров можно определить осреднением по относительным скоростям частиц. Предполагая распределение частиц по скоростям  $f(v)$  максвелловским с температурой  $T_g$ , константу коагуляции для одноименно и разноименно заряженных частиц можно записать следующим образом [18, 19]:

$$k = \begin{cases} k_0 \left( 1 - \frac{U}{k_B T_g} \right), & \text{sign} Z_{c1} \neq \text{sign} Z_{c2}, \\ k_0 \exp \left( -\frac{U}{k_B T_g} \right), & \text{sign} Z_{c1} = \text{sign} Z_{c2}, \end{cases} \quad (5)$$

где  $k_0$  — константа скорости коагуляции незаряженных частиц [20–22].

Из (5) следует, что в случае притяжения частиц разного знака скорость коагуляции возрастает линейно с ростом модуля  $U$ . Для одноименно заряженных частиц эта скорость экспоненциально падает. На рис. 6 (кривая 1) приведена зависимость относительной скорости коагуляции ( $k/k_0$ ) для одноименно заряженных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $C_f = 0.4 \text{ кг/м}^3$ ,  $r_c = 0.05 \text{ мкм}$ ,  $T_g = 3150 \text{ К}$ ), из которой следует, что заряд частиц препятствует их контактам и коагуляция заряженных частиц становится невозможной.

Оценим размер и заряд частиц, при которых их рост прекращается в результате кулоновского отталкивания. В качестве критерия

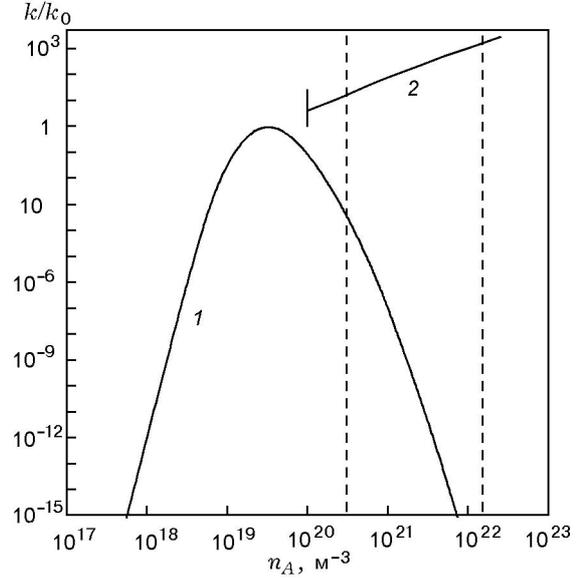


Рис. 6. Зависимость относительной константы скорости коагуляции от концентрации атомов калия:

1 — скорость коагуляции для заряженных частиц, 2 — скорость коагуляции с учетом поляризационного механизма взаимодействия частиц в плазме [19]

остановки коагуляции выберем условие  $k/k_0 \sim 1/e$ . Тогда для частиц одинакового размера ( $r_c$ ) из уравнения (5) следует условие прекращения коагуляции частиц:

$$k_B T_g = \frac{Z_c^2 e^2}{2r_c}. \quad (6)$$

Для термоэмиссионной плазмы, решая систему уравнений (4) и (6) при  $C_f = 0.4 \text{ кг/м}^3$  и  $T_g = 3150 \text{ К}$ , получаем, что коагуляция прекращается, когда частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достигают размера  $r_c = 23 \text{ нм}$ , а их заряд  $Z_c$  становится равным трем элементарным зарядам. Это значение находится в хорошем согласии с экспериментальными данными работы [3] для моды распределения частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по размерам ( $r_m \approx 25 \div 35 \text{ нм}$ ).

Оценим также время  $t$ , за которое частица вырастет до размера  $r_c = 23 \text{ нм}$ . Для этого воспользуемся известным в теории коагуляции выражением для зависимости среднего размера кластера от времени [21]:

$$\bar{N}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3.5(k_c N_{\text{Al}_2\text{O}_3} t)^{6/5}, \quad (7)$$

где  $k_c = \pi r_W^2 \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}}$  — константа,  $r_W =$

$\left(\frac{3m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{4\pi\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}}\right)^{1/3}$  — радиус Вигнера — Зейтса,  
 $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\xi C_f}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \frac{300}{T_g}$  — плотность связанных молекул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в кластерах,  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  — масса молекулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\xi = \frac{\nu_{\text{Al}_2\text{O}_3} \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\nu_{\text{Al}} \mu_{\text{Al}}}$  — стехиометрический коэффициент. Используя связь  $r_c = \bar{N}_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{1/3} r_w$ , из уравнения (7) получаем  $t \cong 1$  мс. Согласно [23] время горения частиц алюминия радиусом  $2 \div 3$  мкм в ламинарном диффузионном факеле составляет  $\approx 5$  мс. Таким образом, коагуляционный рост заряженных кластеров продолжается около 20 % времени горения частиц Al. В течение остального времени происходит формирование функции распределения частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по размерам на стадии коалесценции. Взаимодействие пара и жидких частиц ведет к испарению малых частиц и росту больших, так что со временем число частиц уменьшается, а их средний размер увеличивается. Очевидно, что чем больше время пребывания частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зоне высоких температур, тем большее влияние оказывает эта стадия роста частиц на их конечный размер.

Для термоэмиссионной пылевой плазмы электростатическое взаимодействие частиц конденсированной фазы является основным механизмом взаимодействия. Добавка к горючему легкоионизируемых атомов приводит к уменьшению роли эмиссионных процессов по сравнению с термической ионизацией атомов добавки. При достаточно высоких концентрациях добавки частицы конденсированной фазы перезаряжаются (их заряд становится отрицательным, рис. 5, кривая 3), уравнение квазинейтральности принимает вид  $n_e \approx n_i \gg N_c Z_c$ . В этом случае с электростатическим отталкиванием униполярных частиц конденсированной фазы начинают конкурировать другие виды взаимодействия между компонентами плазмы, что в итоге может привести к притяжению одноименно заряженных частиц и тем самым способствовать увеличению скорости их коагуляции [24–28].

Наиболее известным является теневое (или лесежеское) притяжение пылевых частиц [24, 25], суть которого заключается в следующем. Для одиночной пылевой частицы поток ионов и электронов на поверхность частицы сферически-симметричен. Но при наличии второй частицы, перехватывающей часть по-

тока, симметрия нарушается. Поток, направленный на одну из них, экранируется другой частицей, и давление потока с внешней стороны по отношению к области, определяемой по направлению между частицами, становится большим. Это приводит к притяжению двух частиц — так называемый эффект Лесажа. Энергию взаимодействия макрочастиц, связанную с экранировкой потоков, можно записать в виде [25]

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{3r_{c1}r_{c2}}{4\lambda_{Di}^2} \right) \frac{Z_{c1}Z_{c2}e^2}{r}, \quad (8)$$

где  $\lambda_{Di} = \sqrt{\epsilon_0 k_B T / (n_i e^2)}$  — дебаевский радиус экранирования по ионному компоненту. Потенциал взаимодействия (8) отличается от кулоновского потенциала  $U_c(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{c1}Z_{c2}e^2}{r}$

множителем  $a = 3r_{c1}r_{c2}/(4\lambda_{Di}^2)$ . Для наноразмерных частиц и невысокой концентрации ионов  $\lambda_{Di} \gg r_c$ , следовательно,  $a \ll 1$  и сила электростатического отталкивания значительно больше силы теневого притяжения. Тем не менее при больших расстояниях между частицами сила притяжения может быть больше силы кулоновского отталкивания. Это объясняется тем, что экранированный плазмой потенциал электрического поля, создаваемого заряженной частицей радиусом  $r_{c1}$  ( $\varphi(r) \sim (eZ_{c1}/r) \exp(-r/\lambda_{Di})$  для  $r \sim \lambda_{Di}$  и  $\varphi(r) \sim r^{-2}$  для  $r \gg \lambda_{Di}$  [16]), убывает быстрее, чем кулоновский потенциал  $\varphi_c(r) \sim eZ_{c1}/r$ , и в результате потенциал взаимодействия двух частиц  $U_c(r) = eZ_{c2}\varphi(r)$  убывает при увеличении расстояния между частицами. Однако если частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приближаются друг к другу достаточно близко, накопленный ими заряд становится практически не экранированным и перекрытие плазменных потоков соседней частицей не способно более компенсировать кулоновское отталкивание. С увеличением концентрации ионов роль теневой силы во взаимодействии частиц возрастает ( $\lambda_{Di}^2 \sim n_i^{-1}$ ). Однако в исследованном диапазоне концентраций  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $0.1 \div 5.0$  %) ( $n_A = 3.3 \cdot 10^{20} \div 1.7 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ) концентрация ионов составляет  $n_i \approx (1.4 \div 12) \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ , дебаевский радиус экранирования  $\lambda_{Di} \approx (1.1 \div 3.3) \cdot 10^{-7} \text{ м}$ , фактор  $a < 1$ . По этой причине теневое притяжение хотя и препятствует отталкиванию частиц, но, по-видимому, не может ускорить их коагуляцию.

В работах [19, 28] предложен поляризационный механизм взаимодействия наноразмерных частиц в плазме. Как и в случае теневого притяжения пылевых частиц, основной причиной притяжения является асимметрия потока ионов и электронов плазмы на поверхность пылевой частицы. Помещенная во внешнее электрическое поле частица поляризуется. Избыток отрицательного пылевого заряда на одной ее стороне создает дополнительный поток ионов на эту сторону, тогда как с противоположной стороны частицы формируется такой же поток электронов. Так как сумма зарядов, приносимых избыточными потоками заряженных частиц на поверхность пылинки, равна нулю, заряд пылевой частицы остается постоянным во времени. При этом импульс, передаваемый частице оксида ионами, значительно превосходит импульс, который приносят с собой электроны. Поэтому на пылевую частицу во внешнем электрическом поле помимо электростатической силы действует дополнительная сила со стороны плазменных потоков (сила ионного увлечения или ионный ветер), направление которой совпадает с вектором электрического поля. Результирующая сила равна сумме сил, действующих на частицу со стороны внешнего поля и со стороны плазменных потоков [19].

Следуя работе [19], будем считать, что электрическое поле создается монодисперсными заряженными частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Заряды частиц сильно экранируются ( $\varphi(r) \sim (eZ_c/r) \exp(-r/\lambda_D)$ ) плазмой на расстояниях порядка  $\lambda_D = \sqrt{2\epsilon_0 k_B T_g / (n_i e^2)} \approx (2 \div 5) \cdot 10^{-7}$  м. Однако на больших расстояниях (среднее расстояние между частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зоне горения  $l_c = 1/N_c^{1/3} \approx 2 \cdot 10^{-6}$  м и  $l_c > \lambda_D$ ) асимптотическое поведение потенциала в окрестности сферических частиц соответствует выражению  $\varphi(r) \sim r^{-2}$  [16, 25], т. е. при  $r > \lambda_D$  потенциал заряженной частицы в плазме убывает сильнее, чем кулоновский потенциал  $\varphi(r) \sim r^{-1}$ , но не экспоненциально, как потенциал Дебая — Хюккеля.

Задача о взаимодействии двух заряженных частиц в плазме эквивалентна задаче о движении частицы в центрально-симметричном поле с потенциальной энергией взаимодействия [19]:

$$U(r) = -\chi U_c(r), \quad (9)$$

где  $U_c(r)$  — энергия электростатического от-

талкивания частиц (кулоновский потенциал), а параметр  $\chi$  для частиц радиусом  $r_c$  дается выражением

$$\chi = \left( \frac{n_i(1 - n_e/n_i)}{N_c} \right)^2 \left( \frac{r_c}{r_c^*} - 1 \right). \quad (10)$$

Здесь  $n_i$ ,  $n_e$  — концентрации однозарядных ионов и электронов вдали от частицы,  $r_c^* = \sqrt{\frac{n_0 \sigma_0 (1 - n_e/n_i)}{\pi N_c}} \sqrt{\zeta} \exp\left(-\frac{1}{2\zeta}\right)$ , где  $\sigma_0$  — сечение взаимодействия ионов с атомами нейтрального газа,  $n_0$  — концентрация атомов нейтрального газа, параметр  $\zeta \leq 1$  введен в [19] для учета кинетической энергии ионов, набираемой в поле частицы.

Из выражения (9) следует, что по сравнению со случаем чисто электростатического взаимодействия в задаче появляется дополнительный множитель, параметрически учитывающий вклад плазмы в парное взаимодействие. При расчете константы коагуляции этот параметр оказывается определяющим, так как он фактически управляет характером эффективного взаимодействия частиц. Если  $\chi > 0$ , частицы притягиваются, если  $\chi < 0$  — отталкиваются. С учетом выражения (9) константу скорости коагуляции (5) можно переписать в виде

$$k = \begin{cases} k_0 \left( 1 + \chi \frac{U_c}{k_B T_g} \right), & \chi \geq 0, \\ k_0 \exp\left(-\frac{U_c}{k_B T_g} |\chi|\right), & \chi < 0. \end{cases} \quad (11)$$

Соотношение (9) представляет собой основной фактор, управляющий скоростью коагуляции частиц. Если радиус пылевой частицы меньше некоторого критического значения  $r_c^*$ , то величина  $\chi$  отрицательна и константа скорости коагуляции, согласно (11), будет экспоненциально убывать с ростом  $U_c/k_B T_g$ . Однако как только размер частицы становится выше критического значения, величина  $\chi$  принимает положительные значения и скорость коагуляции одноименно заряженных частиц начинает возрастать. Результаты расчетов относительной константы скорости коагуляции в зависимости от концентрации атомов калия в области, где  $n_e/n_i < 1$  [19], приведенные на рис. 6 (кривая 2), качественно согласуются с экспериментальными данными настоящей работы.

Притяжение одноименно заряженных частиц в результате коллективных эффектов в пылевой плазме [26] может наблюдаться для больших размеров частиц ( $r_c > 1$  мкм) и значений  $N_c Z_c / n_i \approx 1$ , что не соответствует условиям наших экспериментов и здесь не обсуждается. Следует заметить, что известные в литературе подходы к описанию притяжения одноименно заряженных частиц не противоречат друг другу, и поэтому мы не исключаем возможности их совместного действия (например, частицы могут сближаться на расстояния порядка  $\lambda_D$  с помощью теневых сил, после чего взаимодействовать по поляризационному механизму и т. п.).

Коагуляции частиц в пылевой плазме кроме кулоновских сил могут препятствовать силы отталкивания другой природы. В работах [29, 30] рассмотрены силы, возникающие в результате соударения и обмена электрическими зарядами атомов буферного газа и ионов, ускоренных электрическим полем частицы конденсированной фазы (рекомбинационные силы). Ионы превращаются в нейтральные атомы с высокой кинетической энергией и в случае достаточно большой длины свободного пробега действуют на другие частицы конденсированной фазы. Это приводит к возникновению между частицами сил отталкивания, убывающих, как и теневая сила, обратно пропорционально квадрату расстояния (эффект Лесажа наоборот). В нашем случае термической плазмы атмосферного давления и наноразмерных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  высокая частота столкновения нейтральных молекул и ионов ( $\nu > 10^6$  с $^{-1}$ ) способствует выравниванию их кинетических энергий (температур). Кроме того, длина свободного пробега атомов в буферном газе ( $l < 1$  мкм) значительно меньше расстояния между частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\approx 5$  мкм). По этим причинам рекомбинационные силы взаимодействия частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно не учитывать.

Из приведенного анализа следует, что минимум на зависимости среднего размера частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от концентрации легкоионизируемых атомов появляется в результате конкуренции процессов, отвечающих за увеличение дисперсности продуктов горения (увеличение количества центров гетерогенной конденсации на ионах при росте  $\text{C}_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ ), и процессов, приводящих к росту частиц при высоких концентрациях ионов добавки (коагуляция растущих частиц). Рост константы скорости коа-

гуляции частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с увеличением концентрации ионов ( $n_i$ ) обусловлен преобладанием сил увлечения ионами частиц конденсированной фазы (ионный ветер) над силами электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц. Увлечение частиц ионами может возникнуть в результате теневого эффекта (сила Лесажа) и/или поляризации частиц во внешнем электрическом поле.

Оценим концентрацию ионов, при которой сила ионного увлечения частиц конденсированной фазы становится сопоставимой с кулоновскими силами. Предположим, что движение отрицательно заряженной частицы и однозарядных положительных ионов происходит во внешнем электрическом поле напряженностью  $E$  (это может быть поле, создаваемое другой частицей конденсированной фазы, или поле заряженной капли металла, в окрестности которой образуются частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Силу  $F_i = m_c \nu_{ci} u_i$  ( $\nu_{ci}$  — частота столкновений ионов с частицей конденсированной фазы,  $u_i = b_i E$  — дрейфовая скорость ионов в электрическом поле), действующую со стороны ионов на частицу конденсированной фазы, можно записать в виде [31]

$$F_i = \frac{8\sqrt{2\pi}}{3} r_c^2 n_i m_i \nu_{Ti} u_i \left(1 + \frac{\rho_0}{2r_c}\right),$$

где  $\rho_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|Z_c|e^2}{m_i \nu_{Ti}^2}$  — параметр, характеризующий кулоновское рассеяние ионов на частицах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $m_i$  и  $n_i$  — масса иона и концентрация ионов,  $\nu_{Ti} = \sqrt{8k_B T_g / \pi m_i}$  — тепловая скорость ионов. Подвижность однозарядных ионов равна  $b_i = e / m_i \nu_{in}$ , где  $\nu_{in} = \sqrt{2} n_n \sigma_{in} \nu_{Ti}$  — частота столкновений ионов с нейтральными молекулами,  $\sigma_{in}$  — сечение столкновения ионов с нейтральными атомами. Так как кулоновская сила, действующая на частицу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $F_c = Z_c e E$ ), и сила ионного увлечения ( $F_i$ ) пропорциональны напряженности электрического поля, то их отношение не зависит от  $E$ :

$$\frac{F_i}{F_c} = \frac{8\sqrt{\pi} r_c^2 n_i}{3 n_n \sigma_{in} Z_c} \left(1 + \frac{\rho_0}{2r_c}\right).$$

Оценим, при каких концентрациях ионов сила ионного увлечения сопоставима с силой кулоновского взаимодействия ( $F_i / F_c \cong 1$ ). Для оценок примем  $\sigma_{in} = 5 \cdot 10^{-19}$  м $^2$ ,  $Z_c = -20$ ,  $T_g = 3150$  К,  $m_i = 6.6 \cdot 10^{-26}$  кг,  $r_c = 5 \cdot 10^{-8}$  м.

Тогда  $F_i/F_c \sim 4 \cdot 10^3 \cdot (n_i/n_n)$  и для приведенных условий ионное увлечение частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сопоставимо с кулоновским отталкиванием при условии  $n_i \approx (10^{-3} \div 10^{-4})n_n$ . Поскольку концентрация нейтральных атомов равна  $n_n = P/k_B T_g \approx 10^{24} \text{ м}^{-3}$  ( $p \approx 0.1$  МПа), влияние ионов на взаимодействие субмикронных частиц в электрическом поле будет заметным при концентрации ионов  $n_i > 10^{20} \text{ м}^{-3}$ . По данным эксперимента рост среднего размера частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается при массовых концентрациях  $\text{K}_2\text{CO}_3$  больше 0.5 %. Этому значению соответствует счетная концентрация атомов калия в зоне горения порядка  $2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$  и (при температуре  $T_g = 3150 \text{ К}$ ) концентрация ионов калия  $n_i \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ .

Таким образом, наблюдавшееся экспериментально увеличение размера частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наиболее вероятно обусловлено ростом скорости коагуляции одноименно заряженных частиц оксидов при таких концентрациях ионов калия, когда силы ионного увлечения частиц становятся сопоставимыми или больше сил кулоновского взаимодействия между частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В заключение отметим, что в зоне горения ламинарного пылевого факела (ширина зоны  $1 \div 2$  мм,  $T \approx 3000 \text{ К}$ , время пребывания частиц — миллисекунды) происходит образование только первичных сферических частиц продуктов горения. Покинув высокотемпературную зону факела, частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристаллизуются ( $T < 2400 \text{ К}$ ), и в результате броуновской коагуляции и электрического взаимодействия кластеров из первичных частиц могут образоваться сложные агломераты, обладающие фрактальной топологией, фрактальные цепочки или плотные, напоминающие кочан капусты образования из первичных частиц [32]. Данные об эволюции наноразмерного аэрозоля продуктов горения частиц алюминия в воздухе, о динамике образования, размерах и электрических характеристиках кластеров из первичных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно найти в работе [32].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования пылевого пламени частиц алюминия ( $d_{10} = 4.8 \text{ мкм}$ ) с добавкой 0.1  $\div$  5.0 % карбоната калия к металлу позволили выявить влияние легкоионизируемых атомов калия на дисперсный, фазовый и

химический составы продуктов горения Al в ламинарном диффузионном факеле. Как и для чистого алюминия, продуктами горения алюминия с добавками являются сферические наночастицы  $\gamma$ - и  $\delta$ -кристаллических фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Энергодисперсионный анализ образцов с высоким содержанием добавки (5 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) не выявил калия в продуктах горения. Это позволяет предположить, что значительная часть атомов примеси покидает зону горения, возможно в виде газообразных соединений, и не входит в состав конденсированных продуктов горения. Для проверки этого предположения требуется дополнительное исследование влияния добавок к металлическому горючему на химический состав продуктов горения. Если подтвердится, что специально подобранные легкоионизируемые добавки к горючему не загрязняют продукты газодисперсного синтеза оксидов металлов, то рассмотренный способ управления дисперсностью нанопорошков оксидов металлов может оказаться весьма полезным для технологических приложений горения металлов.

Дисперсный анализ продуктов горения выявил экстремальную (с минимумом) зависимость среднего размера частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от концентрации атомов калия в зоне реагирования в пылевом факеле. Наличие экстремума на зависимости среднего размера частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от концентрации легкоионизируемой добавки, по мнению авторов, объясняется конкуренцией процессов гетерогенной нуклеации газообразных продуктов горения Al на ионах газовой фазы и коагуляции образующихся кластеров. При невысоких концентрациях атомов калия ( $n_A < 10^{17} \text{ м}^{-3}$ ) зону реагирования можно рассматривать как термоэмиссионную плазму, состоящую в основном из положительно заряженных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , термоэлектронов и атомов нейтрального газа. Электростатическое отталкивание заряженных частиц препятствует их коагуляции и определяет характерный размер продуктов горения. Оценка характерного размера частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r_c \approx 23 \text{ нм}$ ), полученная из рассмотрения коагуляции заряженных кластеров, удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными по дисперсности продуктов горения алюминия в ламинарных пылевых пламенах [3].

Увеличение концентрации атомов добавки ( $n_A > 10^{17} \text{ м}^{-3}$ ) приводит, с одной стороны, к увеличению концентрации ионов (центров конденсации), а с другой стороны, к умень-

шению заряда частиц (увеличению константы скорости коагуляции заряженных кластеров). Тенденция к уменьшению характерного размера частиц в этой области сохраняется. При концентрациях атомов примеси  $n_A \approx 10^{19} \div 10^{20} \text{ м}^{-3}$  ионизационное равновесие в системе начинает определяться ионизацией добавки. Уравнение квазинейтральности принимает вид  $n_e \approx n_i$ . Частицы конденсированной фазы приобретают отрицательный заряд. При высокой концентрации ионов в запыленной плазме проявляются эффекты, обусловленные взаимодействием ионного и пылевого компонентов, которые приводят к увеличению скорости коагуляции и тем самым к росту среднего размера частиц. В соответствии с экспериментальными результатами настоящей работы проявление эффектов увлечения частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ионами начинается при концентрации  $\text{K}_2\text{CO}_3$  больше 0.5 %, что соответствует концентрации атомов калия  $n_A \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$  и концентрации положительно заряженных ионов  $n_i > (4 \div 5) \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ .

Несмотря на недостаток экспериментальных данных для обобщения полученных в работе результатов на другие горящие в газовой фазе металлы и на другие легкоионизируемые добавки, из приведенного анализа ясно, что взаимодействие ионной и конденсированной подсистем имеет место в любой высокотемпературной двухфазной среде и при высокой концентрации ионов ( $n_i \approx (10^{-3} \div 10^{-4})n_n$ ) его необходимо учитывать при описании коагуляции продуктов газофазного горения одиночных частиц металлов и их газозвесей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Агеев Н. Д., Вовчук Я. И., Горошин С. В., Золотко А. Н., Полетаев Н. И. Стационарное горение газозвесей твердых горючих. Ламинарный диффузионный двухфазный факел // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 6. — С. 54–62.
2. Золотко А. Н., Вовчук Я. И., Полетаев Н. И., Флорко А. В., Альтман И. С. Синтез наноксидов в двухфазных ламинарных пламенах // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 24–33.
3. Полетаев Н. И., Золотко А. Н., Дорошенко Ю. А. Дисперсность продуктов горения металлов в ламинарном пылевом факеле // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 30–44.
4. Vishnyakov V. I. Homogeneous nucleation in thermal dust-electron plasmas // Phys. Rev. — 2008. — E 78. 1.
5. Doroshenko J. A., Poletaev N. I., Vishnyakov V. I. Dispersion of dust sizes in the plasma of aluminum dust flame // Phys. Plasmas. — 2009. — V. 16, N 9. — 094504.
6. Куни Ф. М., Щекин А. К., Гринин Ф. П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // Успехи физ. наук. — 2001. — Т. 171, № 4. — С. 345–385.
7. Fisenko S. P., Kane D. B., El-Shall M. S. Kinetics of ion-induced nucleation in a vapor-gas mixture // J. Chem. Phys. — 2005. — V. 123. — 104704.
8. Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Ennan A. A. Heterogeneous ion-induced nucleation in thermal dusty plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2011. — V. 44. — 215201(1–7).
9. Лидина Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. — М.: Наука, 1997.
10. Zolotko A. N., Poletaev N. I., Vovchuk J. I., Florco A. V. Nanoparticles formation by combustion techniques: gaseous dispersed synthesis of refractory oxides // Gas Phase Nanoparticle Synthesis / C. Granqvist, L. Kish, W. Marlow (Eds). — London: Springer, 2005. — P. 123–156.
11. Графические методы обработки данных. Метод вероятностных сеток: ГОСТ 11.008-75. — М.: Изд-во стандартов, 1985.
12. Правила определения оценок и доверительных границ для параметров логарифмически нормального распределения: ГОСТ 11.009-79. — М.: Изд-во стандартов, 1985.
13. Трусов Б. Г. Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий // Тр. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. — СПб., 2002.
14. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 86th ed. / D. R. Lide (Ed.). — CRC Press, 2005.
15. Полетаев Н. И., Флорко А. В. Излучательные характеристики пылевого факела алюминия. Конденсированная фаза // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 4. — С. 49–58.
16. Фортов В. Е., Храпак А. Г., Храпак С. А., Молотков В. И., Петров О. Ф. Пылевая плазма // Успехи физ. наук. — 2004. — Т. 174, № 5. — С. 495–544.
17. D'yachkov L. G., Khrapak A. G., Khrapak S. A. Effect of emission on grain charging and screening in plasma // 2nd Intern. Conf. on The Physics of Dusty and Burning Plasmas: proc. — Odessa, 2007. — P. 38–40. — www.dpa.onu.edu.ua.
18. Олеванов М. А., Манкелевич Ю. А., Рахимова Т. В. Механизмы коагуляции и роста пылевых частиц в низкотемпературной плазме // ЖЭТФ. — 2004. — Т. 125, вып. 2. — С. 324–344.

19. Олеванов М. А., Манкелевич Ю. А., Рахимова Т. В. Скорость коагуляции пылевых частиц в низкотемпературной плазме // Журн. техн. физики. — 2003. — Т. 73, вып. 10. — С. 51–59.
20. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. — М.: Изд-во АН, 1955.
21. Смирнов Б. М. Кластерная плазма // Успехи физ. наук. — 2000. — Т. 170, № 5. — С. 495–534.
22. Xing Y., Rosher D. E. Prediction of spherule size in gas phase nanoparticles synthesis // J. Nanoparticle Res. — 1999. — N 1. — P. 277–291.
23. Полетаев Н. И. Определение времени горения частиц горючего в осесимметричном ламинарном факеле // Современные проблемы химической и радиационной физики: науч.-техн. сб. — Черногловка: ОИХФ РАН, 2009. — С. 175–178.
24. Игнатов А. М. Квазигравитация в пылевой плазме // Успехи физ. наук. — 2001. — Т. 171, № 2. — С. 213–217.
25. Цытович В. Н. Развитие физических представлений о взаимодействии плазменных потоков и электростатических полей в пылевой плазме // Успехи физ. наук. — 2007. — Т. 177, № 4. — С. 427–472.
26. Цытович В. Н., Морфилл Г. Е. Коллективное притяжение одноименно заряженных пылинков в плазме // Физика плазмы. — 2002. — Т. 28, № 3. — С. 195–201.
27. Vishnyakov V. I., Dragan G. S. Thermodynamic reasons of agglomeration of dust particles in the thermal dusty plasma // Condensed Matter Phys. — 2003. — V. 6, N 4(36). — P. 687–692.
28. Манкелевич Ю. А., Олеванов М. А., Рахимова Т. В. Поляризационный механизм взаимодействия пылевых частиц в плазме // ЖЭТФ. — 2002. — Т. 121, вып. 6. — С. 1288–1297.
29. Майоров С. А. Сила рекомбинационного взаимодействия пылинок в плазме // Кр. сообщения по физике ФИАН. — 2005. — № 58. — С. 14.
30. Майоров С. А. О влиянии связанных ионов на экранирование и силу трения в пылевой плазме // Физика плазмы. — 2005. — Т. 31, № 8. — С. 749–759.
31. Khrapak S. A., Ivlev A. V., Morfil G. E., Thomas H. M. Ion drag force in complex plasmas // Phys. Rev. — 2002. — V. E 66. — 046414.
32. Karasev V. V., Onischuk A. A., Glotov O. G., et al. Formation of charged aggregates of  $Al_2O_3$  nanoparticles by combustion of aluminum droplets in air // Combust. Flame. — 2004. — V. 138. — P. 40–54.

*Поступила в редакцию 9/IX 2011 г.*