

МЕХАНИЗМ РОСТА κ -ФАЗЫ ПРИ ГОРЕНИИ МАГНИЯ

А. В. Флорко, В. В. Головки, Е. Н. Кондратьев

Одесский государственный университет,
270000 Одесса

Предложена модель роста кристаллов окиси магния в процессе горения одиночных частиц магния и во фронте ламинарного диффузионного двухфазного факела. Показано, что основной механизм, лимитирующий скорость конденсации, состоит в образовании дефектов по Шоттки. Определена энергия их образования. Результаты дисперсного анализа продуктов сгорания при давлениях воздуха $(0,1 - 1) \cdot 10^5$ Па хорошо согласуются с расчетными данными.

В настоящее время установлено, что дисперсность продуктов сгорания частиц металлов и их газовзвесей слабо зависит от условий сжигания и внешних параметров системы [1, 2]. С другой стороны, в связи с открывающимися перспективами получения оксидов и нитридов металлов методом газодисперсного синтеза [3] возникает проблема организации технологического процесса, обеспечивающего выход целевого продукта необходимой дисперсности.

В настоящей работе предлагается механизм роста субмикронных частиц окиси магния, который позволяет объяснить причины устойчивости дисперсности продуктов сгорания к внешним условиям и выявить параметры, оказывающие наибольшее влияние на дисперсность конечного продукта.

В работе [4] показано, что аномально высокие значения факторов эффективности поглощения Q_a субмикронных частиц при температурах горения обуславливаются дефектами кристаллической решетки. Тип дефектов во многом определяет и механизм роста кристаллов. Кристаллы MgO — ионные с кубической решеткой типа NaCl. Для таких кристаллов наиболее вероятны дефекты по Шоттки с образованием в равных количествах катионных и анионных вакансий [5]. Дефекты могут выполнять роль линейных зародышей на поверхности граней кристалла. Скорость роста частиц MgO будет определяться скоростью образования дефектов.

Это предположение подтверждается следующими оценками. Известно, что для длин волн излучения λ , удовлетворяющих условию $\frac{\pi D}{\lambda} < \frac{0,6}{n}$, эффективность поглощения определяется выражением

$$Q_a = 24 \frac{\pi D}{\lambda} n k \frac{1}{(n^2 + 2)^2}, \quad (1)$$

где D — диаметр частицы оксида; n, k — действительная и мнимая части комплексного показателя преломления. В соответствии с [5]

$$\sigma = 4 \pi n k \varepsilon_0 \nu, \quad (2)$$

$$N_e = (n_0 N_d)^{1/2} \exp(-E_g/RT). \quad (3)$$

Здесь σ — электропроводность; N_e — концентрация электронов; $n_0 = 2 \left(\frac{m_e k T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2}$; N_d — концентрация дефектов; E_g — глубина залегания энергетических уровней.

Используя экспериментальные данные [6] ($Q_a = 0,01, E_g = 3,3$ эВ), можно оценить электропроводность кристалла MgO ($\sigma \approx 15-20$ Ом/см)

и концентрацию электронов в зоне проводимости $N_e = \sigma/b_e \cdot e$ [5] (b_e — подвижность). Для широкозонных полупроводников, к которым относятся кристаллы MgO, $b_e \approx 1000 \div 4000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Выражения (1) и (3) позволяют найти отношение η концентраций дефектов N_d и молекул MgO в кристалле. С учетом погрешностей измерений Q_a , E_g и неопределенности b_e имеем $\eta = 10^{-4} \div 10^{-5}$. Величина η (число атомных плоскостей, образовавшихся в процессе роста кристалла) типична для ионных кристаллов. С другой стороны, можно провести оценку η_0 — отношения числа граней кристалла к числу молекул MgO, используя следующие представления. Число граней, образующихся в процессе роста кристалла (типа NaCl) с ребром l и средним расстоянием между гранями d , $n_g = 3l/d$. Учитывая, что число молекул MgO в кристалле $N = l^3/d^3$, а $d \approx 2,5 \text{ \AA}$, $l \approx 10^{-7} \text{ м}$, находим

$$\eta_0 = \frac{n_g}{N} \approx 2 \cdot 10^{-5}.$$

Как видно, η и η_0 имеют один порядок величины. Следовательно, дефекты по Шоттки могут выполнять роль линейных зародышей. Обратимся теперь к результатам экспериментальных исследований дисперсности продуктов сгорания одиночных частиц магния и их газовзвесей в ламинарном диффузионном дисперсном факеле. Факельное сжигание порошка магния осуществлялось на установке, описанной в работе [7].

Результаты анализа дисперсности продуктов сгорания магния показали, что в диапазоне давлений $p = 10^4 \div 10^5 \text{ Па}$ моменты функции распределения частиц по размерам практически остаются постоянными. При этом, температура в зоне конденсации довольно слабо меняется с понижением внешнего давления [8]

$$T = 2630 + 87 \ln \frac{p}{10^5}. \quad (4)$$

В то же время давление насыщенных паров MgO уменьшается в 5–6 раз. В связи с этим, можно ожидать, что для растущих кристаллов существует предельный размер $l_{пр}$, начиная с которого скорость конденсации резко замедляется, обуславливая тем самым слабую чувствительность дисперсности продуктов сгорания к внешним условиям. Существование предельного размера, очевидно, связано с перегревом кристалла, поскольку энергия, выделяющаяся при конденсации, не будет успевать диссипировать в среду. Последнее приводит к уменьшению степени пересыщения паров MgO над частицей и падению скорости конденсации.

Обратимся к количественным оценкам, используя энергетические соображения.

Предполагаем: 1) лимитирует процесс роста грани кристалла образование дефектов, т. е. грани растут после образования очередного дефекта по Шоттки; 2) энергия, выделяющаяся при конденсации, быстро перераспределяется по внутренним степеням свободы и передается в окружающую среду при столкновениях молекул газа с кристаллом; 3) радиационные потери не учитываются. Тогда при образовании одной грани кристалла должна выделяться энергия

$$E_+ = \Delta \varepsilon (l/d)^2. \quad (5)$$

Здесь $\Delta \varepsilon$ — энергия конденсации, приходящаяся на одну молекулу. Эта энергия может быть полностью передана в среду за время τ , которое определяется из условий

$$\nu_a = \frac{\nu_0}{d^2} \exp(-E_a/kT), \quad 6 \nu_a l^2 \tau = 1, \quad (6)$$

где ν_a — частота образования дефектов; E_a — энергия активации процесса образования дефекта; $\nu_0 = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ — частота колебаний молекул [5].

За время τ молекулы газа могут унести энергию

$$E_- = \frac{1}{4} n \langle v \rangle 6 l^2 \frac{7}{2} k \Delta T \alpha \tau. \quad (7)$$

Здесь α — коэффициент аккомодации; ΔT — превышение температуры кристалла над температурой газа; $\langle v \rangle$ — средняя скорость молекул.

Если рост кристалла прекращается в связи с его перегревом, то

$$E_+ \geq E_- . \quad (8)$$

Соотношения (6)–(8), а также зависимость давления насыщенного пара от температуры позволяют получить выражение для предельного размера

$$l_{\text{пр}} = 1,7 \cdot 10^{18} \sqrt{pT \frac{\Delta p}{p_{\text{MgO}}} e^{E_a/2kT}}, \quad (9)$$

где p — внешнее давление; T — температура зоны горения; $\frac{\Delta p}{p_{\text{MgO}}}$ — степень пересыщения.

Выражение (9) позволяет оценить характерный размер частиц MgO, образующихся при горении. К сожалению, нам не удалось обнаружить в литературе необходимую для расчетов энергию образования дефектов по Шоттки E_a . В связи с этим определение величины E_a происходило следующим образом. Как уже упоминалось, частица MgO имеет решетку типа NaCl и относится к ионным кристаллам. Если предположить, что E_a пропорциональна теплоте испарения Q ($E_a = AQ$), то по известным данным E_a , Q для щелочно-галогидных кристаллов можно найти коэффициент пропорциональности A и затем энергию образования дефекта для окиси магния. Как видно из таблицы, величина A для различных веществ имеет близкие значения и ее можно принять

$$A = 0,013 \text{ эВ} \cdot \text{моль/кДж}.$$

Это позволило определить энергию образования дефекта по Шоттки для кристаллов MgO: $E_a = 6,9 \pm 0,4$ эВ. Данные, представленные в таблице, заимствованы из работ [5, 9].

Вещество	Q , кДж/моль	E_a , эВ	A , эВ·моль/кДж
KCl	162	2,1	0,013
NaCl	170	2,08	0,012
LiCl	151	2,1	0,014
LiF	213	2,5	0,012
KBr	155	1,92	0,012
MgO	544,28	—	—

Обратимся к интерпретации результатов дисперсного анализа продуктов сгорания магния при $p = 10^4 \div 10^5$ Па. Проведенные эксперименты показали, что моменты функции распределения частиц по размерам практически не зависят от давления среды. Из выражения (9), однако, следует, что $l_{\text{пр}}$ зависит как от давле-

ния, так и от температуры в зоне горения, которая также является функцией p . Используя (4), исключим в (9) температуру. После разложения в ряд соответствующих функций имеем

$$l_{\text{пр}} = 1,1 \cdot 10^{-7} \left(1 + 0,017 \ln \frac{p}{10^5}\right) \left(\frac{\Delta p}{p_{\text{MgO}}}\right)^{1/2} p^{\pm 0,03}. \quad (10)$$

Как видно из (10), величина $l_{\text{пр}}$ практически не зависит от p , что в из-

вестной степени свидетельствует о справедливости предложенной модели роста кристаллов MgO.

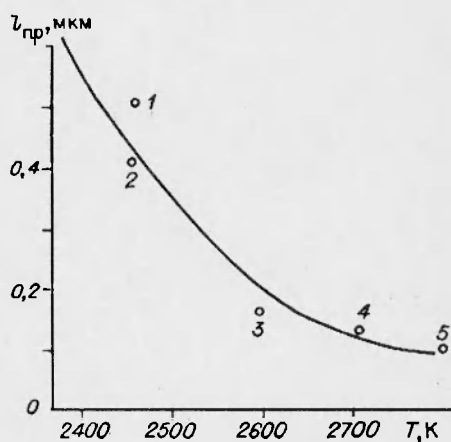
Обратимся теперь к количественным оценкам. Измерения концентрации молекул MgO в зоне горения позволили оценить степень пересыщения пара $\sim 0,5$ и в соответствии с выражением (10) получить $l_{\text{пр}} = 0,075$ и $0,078$ мкм для $p = 10^4$ и 10^5 Па соответственно. Результаты вычислений оказались весьма близкими к наиболее вероятному размеру конденсированных частиц $0,08$ мкм.

Таким образом, предложенная модель роста частиц MgO удовлетворительно описывает результаты дисперсного анализа продуктов сгорания одиночных частиц магния.

В заключении обсудим вопрос о возможности воздействия на дисперсность частиц MgO. Из формулы (9) видно, что наиболее сильный параметр — температура. По понятным теперь причинам дисперсность конденсированной фазы можно изменить, воздействуя на величину T при фиксированном давлении. Поскольку в процессе горения температура в зоне реакции несколько уменьшается, можно ожидать увеличения характерных размеров частиц со временем. В связи с этим, проведены отбор продуктов сгорания и дисперсный анализ в различные фазы горения. Температура измерялась по методике, описанной в работе [8]. Результаты экспериментов представлены на рисунке и неплохо согласуются с вычислениями. Поскольку изменение дисперсности продуктов оказалось слабым, проведен дисперсный анализ продуктов сгорания Mg во фронте ЛДД факела, в котором температура к-фазы должна быть ниже, чем при горении одиночных частиц. Как видно из рисунка, размеры частиц заметно выросли, что соответствует результатам расчета.

Таким образом, дефекты по Шоттки играют ведущую роль при росте ионных кристаллов. Увеличение вероятности их образования в процессе роста частицы приводит к ее «перегреву», снижающему скорость конденсации, что в конечном итоге и определяет предельный размер.

Следует обратить внимание на еще одно важное обстоятельство. Как уже упоминалось, из-за отсутствия данных по энергии образования дефектов по Шоттки для кристаллов MgO, использованы результаты, опубликованные в литературе для щелочно-галогидных кристаллов. Последние получены для весьма чистых кристаллов, что, по-видимому, нельзя сказать о частицах MgO, образующихся при горении. Однако в работе [9] указывается на то, что в области высоких температур примеси слабо влияют на величину E_a . Хорошее согласие результатов настоящих экспериментов и вычислений может свидетельствовать о том же.



Зависимость предельного размера субмикронных частиц MgO от температуры в зоне химической реакции:

— — расчет; эксперимент: 1, 2 — результаты дисперсного анализа продуктов сгорания в ЛДД факеле; 3–5 — соответствуют дисперсному анализу в начале, середине и конце горения одиночных частиц магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусаченко Е. И., Стесик Л. Н., Фурсов В. П., Шевцов В. И. Исследование конденсированных продуктов горения магниевых порошков. I. Зависимость от давления // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 4. С. 548–554.
2. Гусаченко Е. И., Стесик Л. Н., Фурсов В. П., Шевцов В. И. Исследование конденсированных продуктов горения магниевых порошков. II. Зависимость от размера частиц // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 5. С. 669–676.
3. Агеев Н. Д., Буйновский С. Н., Вовчук Я. И. и др. Ламинарный диффузионный двухфазный факел // Первый Всесоюз. симпоз. по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Алма-Ата, 1984: Тез. докл. Черногловка, 1984. Т. 2. С. 353.
4. Флорко А. В., Головкин В. В. Особенности излучения и механизм роста частиц окиси при горении магния // Горение: Тез. X симпоз. по горению и взрыву. Черногловка, 1992. С. 88–89.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
6. Флорко А. В., Головкин В. В., Скогорев В. Г. Коэффициенты эффективности рассеяния и поглощения частиц окиси магния при температурах горения // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 3. С. 58–63.
7. Агеев Н. Д., Вовчук Я. И., Горошин С. В. и др. Стационарное горение газозвесей твердых горючих. Ламинарный диффузионный двухфазный факел // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 6. С. 54–62.
8. Флорко А. В., Головкин В. В., Охрименко Н. А. Структура зоны горения частиц магния // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 1. С. 37–44.
9. Воробьев А. А. Ионные и электронные свойства щелочно-галогидных кристаллов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1968.

*Поступила в редакцию 30/XII 1993 г.,
в окончательном варианте — 3/X 1994 г.*