

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ПРИ ДИАГНОСТИКЕ ГОРЯЩИХ ОБЪЕКТОВ

И. А. Сергиенко, Н. И. Полетаев, А. В. Флорко

Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского государственного университета,
65026 Одесса, Украина

Предложена методика исследования процессов горения, основанная на их нестационарности. Исследованы температурные и спектральные зависимости испускательных и поглощательных характеристик частиц MgO и их газовзвесей при высоких температурах. Полученные константы позволяют решать задачи о радиационном теплообмене. Обсуждается вопрос о существовании в зоне горения равновесия между газообразным оксидом магния и конденсированным.

Горение различных веществ, в частности металлов, сопровождается образованием конденсированной фазы, участвующей в формировании плазменного компонента и обеспечивающей теплообмен излучением. Для выяснения роли последнего необходимо решать задачу о переносе излучения в рассеивающих, поглощающих и излучающих средах. Исходной информацией при этом являются так называемые факторы эффективности поглощения и рассеяния излучения, которые рассчитываются на основе теории Ми с использованием комплексного показателя преломления [1]. Мнимая часть показателя преломления является весьма сильной функцией температуры, что и определяет значительный разброс результатов экспериментов различных авторов (см., например, [2]).

В настоящей работе предлагается методика исследования испускательных и поглощательных характеристик субмикронных частиц MgO при температуре ≈ 2500 К, в основе которой лежит естественная нестационарность процессов горения, связанная с изменением каких-либо параметров системы (в нашем случае — температуры в зоне реакции). Если интересующие параметры системы меняются незначительно, то ее (систему) можно выводить из стационарного состояния с помощью импульсных электрических или акустических полей либо световыми потоками, затем вести наблюдение за релаксацией конкретных физических параметров. Объектом исследования явились одиночные частицы Mg массой $m \approx (250 \pm 5)$ мг. Проводились измерения спектральных свети-

мостей конденсированной фазы MgO, интенсивностей резонансной ($\lambda = 0,2852$ мкм, $3^1S_0 - 3^1P_1$), нерезонансной ($4^3S - 3^3P$) линий Mg, а также полос MgO ($\Delta\nu = 0$, $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$) в процессе горения ($t = 0 \div 20$ с). Исследования осуществлялись в диапазоне длин волн $\lambda = 0,25 \div 0,75$ мкм с пространственным разрешением не хуже 100 мкм по методике, описанной в [3]. В качестве источника сравнения использовалась банд-лампа 30-10-300 с УФ-окном.

Обратимся к результатам исследований. Горение частиц Mg можно условно разбить на две стадии. Первая (парофазное горение) протекает с четко выраженной зоной реакции. Для частиц массой $m \approx 250$ мг оно длится ≈ 20 с и визуально представляется стационарным. В процессе горения формируется пористый оксидный остаток, радиус которого увеличивается со временем. В конечном итоге зона реакции смещается в область, занимаемую оксидным остатком, при этом доля оксида, уносимого в окружающее пространство, уменьшается. Качественное подтверждение получено проведенными измерениями массы горячей частицы с помощью механотрона. На первой стадии наблюдается уменьшение массы, на второй — она практически не изменяется.

Выше уже упоминалось, что визуально на первом этапе горение представляется стационарным. Однако, как показали измерения временных зависимостей спектральной светимости конденсированной фазы, интенсивности полос и линий, наблюдается их монотонное уменьшение, что свидетельствует о возможном изменении как температуры, так и концентрации источников излучения (субмикронные ча-

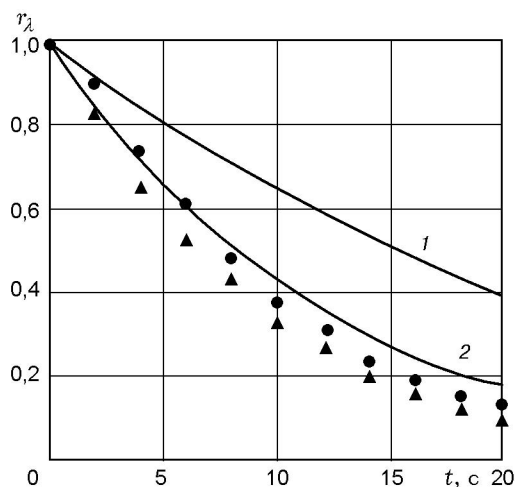


Рис. 1. Зависимость спектральной светимости зоны горения одиночной частицы магния от времени:

кривые — расчет, точки — эксперимент; 1, • — $\lambda = 0,5$ мкм, 2, ▲ — $\lambda = 0,29$ мкм

стицы оксида магния). На рис. 1 представлены типичные зависимости спектральной светимости r_λ зоны горения от времени. Интенсивности полос и линий ведут себя подобным образом, поэтому результаты измерений для них на рис. 1 не представлены. Здесь следует обратить внимание на то, что характер изменения $r_\lambda(t)$ слабо зависит от длины волны и, как будет показано ниже, не может быть объяснен лишь уменьшением температуры в зоне горения. Последняя измерялась по абсолютной светимости в центре резонансной линии Mg, близкой к таковой для абсолютно черного тела [4].

Оказалось, что в пределах погрешности измерений температура меняется практически линейно со временем:

$$T \text{ [K]} = (2650 \pm 5) - (10,7 \pm 0,5)t \quad (1)$$

(значения t даны в секундах). На рис. 1 представлены зависимости $r_\lambda(t)$, рассчитанные по формуле Вина с учетом закона Кирхгофа:

$$r_\lambda(t) = \varepsilon_\lambda C_1 \lambda^{-5} \exp(-C_1/\lambda T(t)), \quad (2)$$

где ε_λ — спектральная излучательная способность; C_1, C_2 — известные константы.

Вычисления проводились в приближении постоянства ε_λ . Из рис. 1 видно, что, во-первых, светимость r_λ падает тем быстрее, чем меньше λ , во-вторых, указанные зависимости более слабые, чем измеренные. Это можно объяснить изменением величины ε_λ , зависящей

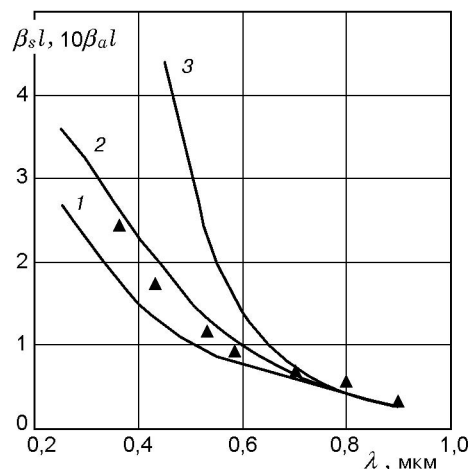


Рис. 2. Оптическая плотность зоны горения, обусловленная поглощением $\beta_a l$ (кривая 1) и рассеянием излучения $\beta_s l$ (кривые 2, 3):

1, 2 — расчет по теории Ми, 3 — расчет в рэлеевском приближении; точки — результаты измерений βl ($\beta l \approx \beta_s l$)

как от спектральной излучательной способности частиц MgO (равной, согласно [1], факторам эффективности поглощения Q_a), так и от их концентрации N . В связи с этим были проведены измерения оптической плотности пламени во времени, величина которых пропорциональна N :

$$\beta l = \beta_a l + \beta_s l = N l \int_0^\infty f(r)(Q_a + Q_s)\pi r^2 dr, \quad (3)$$

где l — толщина зоны горения; $f(r)$ — функция распределения частиц по размерам; β_a, β_s — коэффициенты поглощения и рассеяния; Q_a, Q_s — факторы эффективности поглощения и рассеяния соответственно.

Измерение βl проводилось по стандартной методике [1] в соответствии с законом Бугера. В качестве источника излучения использовались газоразрядные лампы высокого давления, световые потоки которых сильно диафрагмировались. Результаты измерений представлены на рис. 2. Оказалось, что в пределах ошибок величина βl и, соответственно, N в процессе горения оставались практически постоянными. Следовательно, изменение ε_λ обусловлено, главным образом, зависимостью факторов эффективности поглощения от температуры. Эту зависимость легко установить для длин волн, для которых справедливо рэлеевское приближение. Для этого необходимо, чтобы выполнялось следующее соотношение для дифракционного параметра: $x = 2\pi r/\lambda \ll 1$. Тогда имеют

место простые соотношения [1]:

$$Q_a = 48\chi n \frac{\pi r}{\lambda} \frac{1}{(n^2 - \chi^2 + 2)^2 + 4n^2\chi^2}, \quad (4)$$

$$Q_s = \frac{8}{3} \left[\frac{2\pi r}{\lambda} \right]^4 \left(\frac{n^2 - 2}{n^2 + 2} \right)^2, \quad (5)$$

где n , χ — действительная и мнимая части комплексного показателя преломления.

Для диэлектриков выполняется условие $n \gg \chi$, следовательно, как это видно из (4), $Q_a \sim \chi$. С другой стороны, согласно [5] для не слишком малых значений λ мнимая часть показателя преломления пропорциональна электропроводности σ , экспоненциально зависящей от температуры, т. е.

$$Q_a \sim \chi \sim \sigma \sim \exp(-E_g/2kT). \quad (6)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, E_g — ширина запрещенной зоны оксида магния.

С целью обоснования возможности использования рэлеевского приближения были проведены расчеты значений βl по теории Ми и по теории Рэлея. При этом использовались полученные с помощью электронного микроскопа результаты дисперсного анализа конденсированных частиц ($f(r)$). Расчеты проведены для $T = 2650$ К. Значение $\chi = 0,01$, заимствовано из работы [3]. Как видно из рис. 2, результаты расчетов по теории Ми удовлетворительно согласуются с экспериментом, причем определяющую роль в экстинкции излучения играет рассеяние. Необходимые для вычислений значения N и l взяты из работы [6]. На рис. 2 представлены также результаты расчетов в рэлеевском приближении. Как видно, при $\lambda > 0,6$ мкм оно вполне оправдано, хотя для дифракционного параметра условие $x \ll 1$ строго не выполняется. Используя соотношения (1), (2), (6), а также, учитывая, что для малых оптических плотностей $\varepsilon_\lambda \sim Q_a$, по результатам измерений $r_\lambda(t)$ было определено значение $E_g = (6,5 \pm 0,3)$ эВ. Оно оказалось несколько меньше ширины запрещенной зоны MgO ($E_{g,0} = 7,3$ эВ [7]), измеренной при температуре ≈ 300 К. Однако с увеличением T ширина запрещенной зоны может уменьшаться так, что для типичного значения температурного коэффициента $\frac{dE_g}{dT} \approx -4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К [8]

указанные величины будут равны в пределах ошибок эксперимента. Полученные результаты

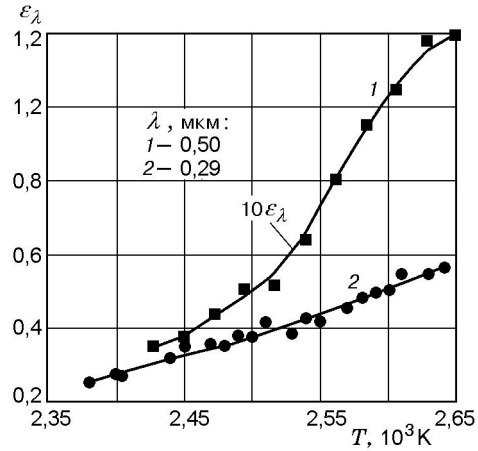


Рис. 3. Зависимость спектральной излучательной способности пламени от температуры:

точки — данные измерений, кривые — результаты расчета; значения ε_λ для $\lambda = 0,5$ мкм увеличены в 10 раз

позволяют объяснить наблюдаемые особенности зависимостей $r_\lambda(t)$ и $\varepsilon_\lambda(t)$, описанные выше. На рис. 3 представлены зависимости $\varepsilon_\lambda(T)$ для различных значений λ , рассчитанные согласно выражению, полученному для плоского излучающего, поглощающего и рассеивающего изотермического слоя [9], которым моделировалась зона реакции:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{2K}{K + \frac{2}{3} \operatorname{cth}\left(K \frac{\beta l}{2}\right)}, \quad K = \sqrt{\frac{3Q_a}{Q_a + Q_s}}. \quad (7)$$

Выражение (7) получено для слоя монодисперсных частиц, поэтому при описании реальной полидисперсной системы величины Q_a и Q_s заменялись соответственно $\beta_a l$ и $\beta_s l$.

Как видно из рис. 3, спектральная излучательная способность для коротких длин волн слабее зависит от T , чем для больших, что, в частности, и обеспечивает низкую чувствительность зависимостей $r_\lambda(t)$ к длине волны (см. рис. 1). Результаты расчетов и экспериментов находятся в удовлетворительном согласии и объясняются тем, что чем меньше λ , тем эффективнее процессы рассеяния и поглощения, ослабляющие чувствительность ε_λ к температурным изменениям. Действительно, для малых оптических плотностей ($\lambda > 0,7$ мкм) с учетом того, что рассеяние практически на порядок величины эффективнее поглощения (см. рис. 2), из (7) следует

$$\varepsilon_{\lambda} \sim K^2 \beta l \sim \beta a l \sim \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right). \quad (8)$$

При больших оптических плотностях

$$\varepsilon_{\lambda} \sim K \sim \exp\left(-\frac{E_g}{4kT}\right). \quad (9)$$

Таким образом, во втором случае зависимость $\varepsilon_{\lambda}(T)$ оказывается более слабой, чем в первом, что и наблюдалось экспериментально (см. рис. 3).

Обратимся к информации, которую можно извлечь из временных зависимостей интенсивностей полос MgO и нерезонансной линии Mg. Оценки показали, что в обоих случаях реабсорбция излучения несущественна, поэтому зону горения для указанных полос и линий будем считать оптически тонкой.

В приближении больцмановского заселения энергетических уровней зависимости логарифма интенсивностей линий и полос от $1/T$ позволяют определить потенциалы возбуждения исходных энергетических уровней E_a . Эти потенциалы, как правило, известны, поэтому согласие измеренной таким образом величины E_a с известными значениями свидетельствует лишь о наличии больцмановского распределения и о применимости соответствующих методик определения температуры. Зависимость интенсивности нерезонансной линии Mg от T позволила определить значение $E_a = (5,3 \pm 0,3)$ эВ, находящееся в согласии с данными [10] — $E_a = 5,11$ эВ. Для полос MgO ($B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, $\nu' = 0$, $\nu'' = 0$) оказалась, что $E_a = (7,6 \pm 0,4)$ эВ, в то время как потенциал возбужденного электронного состояния $B^1\Sigma^+$ равен 2,48 эВ [11]. Разница между этими величинами составляет $\Delta E = (5,1 \pm 0,4)$ эВ. Ее можно объяснить, если предположить, что энергетические состояния заселены по Больцману, а газовая и конденсированная фазы находятся в состоянии, близком к равновесному. В этом случае ΔE должна быть равной теплоте испарения. По данным работы [7] эта величина в пересчете на одну молекулу равна 5,65 эВ, так что в рамках погрешностей измерений можно считать, что давление пара MgO близко к насыщенному. При определении ΔE во внутренней статистической сумме учитывались низколежащие электронные состояния $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$. Учет достаточно слабой реабсорбции излучения повышает значение ΔE на 0,1 эВ. Учитывая, что концентрация молекул MgO при атмосферном давлении и при $T = 2650$ К близка

к $2 \cdot 10^{22} m^{-3}$ [6], легко получить зависимость давления насыщенного пара от температуры:

$$P = 4 \cdot 10^{12} \exp(-59400T^{-1}) \text{ [Па]}. \quad (10)$$

В формуле (10) ΔE представлена для удобства в шкале температур. Полученные результаты позволяют оценить температуру кипения MgO — (3400 ± 100) К.

Таким образом, предложенная методика исследований горящих систем, основанная на нестационарности процессов, позволила:

- установить температурную зависимость факторов эффективности поглощения субмикронных частиц MgO, которую необходимо учитывать при описании радиационного теплообмена;
- объяснить слабую чувствительность зависимости спектральной светимости $r_{\lambda}(t)$ к изменению длины волны в видимом и ближнем УФ-диапазонах, что связано с возрастающей ролью рассеяния излучения с уменьшением λ ;
- показать, что электронные и колебательные уровни молекул и атомов заселены в соответствии с распределением Больцмана;
- установить, что конденсированная и газовая фазы MgO находятся в состоянии, близком к равновесному.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борен Н. К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
2. Лингарт Ю. К., Петров В. А., Тихонова Н. А. Оптические свойства лейкосапфира при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20, № 6. С. 1085–1095.
3. Флорко А. В., Головкин В. В., Скогарев В. Г. Коэффициенты эффективности рассеяния и поглощения частиц MgO при температуре горения // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 3. С. 28–32.
4. Флорко А. В., Головкин В. В., Охрименко Н. А., Шевчук В. Г. Структура зоны горения частиц магния // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 1. С. 37–42.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Л. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.

6. **Флорко А. В., Головки В. В.** Особенности зарождения и роста κ -фазы при горении одиночных частиц магния // Реофизика и теплофизика неравновесных систем: Материалы школы-семинара. Минск, 1991. Ч. 2. С. 103–106.
7. **Самсонов Г. В.** Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1976.
8. **Уханов Ю. И.** Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977.
9. **Оцисик М. М.** Сложный теплообмен. М.: Мир, 1976.
10. **Касабов Г. А., Елисеев В. В.** Спектроскопические таблицы для низкотемпературной плазмы. М.: Атомиздат, 1973.
11. **Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузякова Ю. А., Пластинин Ю. А.** Вероятность оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980.

*Поступила в редакцию 10/VIII 1999 г.,
в окончательном варианте — 9/II 2000 г.*
