

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ

Писаренко О.М., Вілінська Л.М.

**КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ
ПООДИНОКИХ ЧАСТИНОК ТА
КОНГЛОМЕРАТІВ МАГНІЮ**

Монографія

2022

ЗМІСТ

ВСТУП	4
ГЛАВА 1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ГОРІННЯ ЧАСТИНОК І КОНГЛОМЕРАТІВ МАГНІЮ	9
1.1. Загальний підхід	9
1.2. Особливості горіння поодиноких частинок магнію	12
1.3. Теоретичні моделі займання і горіння частинок металів	19
1.4. Горіння конгломератів і засипок на основі порошку магнію	26
1.5. Електрофізика горіння	30
1.6. Вибір мети дослідження	33
ГЛАВА 2. ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАЛАЮЧИХ ЧАСТИНОК І КОНГЛОМЕРАТІВ	35
2.1. Методика визначення температури	35
2.2. Експериментальна установка	39
2.3. Результати експерименту	44
2.4. Аналіз результатів	49
Висновки до глави 2	51
ГЛАВА 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТІВ ЗГОРЯННЯ ПООДИНОКИХ ЧАСТИНОК І КОНГЛОМЕРАТІВ	52
3.1. Методика визначення радіального розподілу окису магнію	52
3.2. Специфіка радіального розподілу продуктів згорання	54
3.3. Режимми горіння конгломератів магнію	58
3.4. Горіння засипок магнію порошку на різних підкладках	70
Висновки до глави 3	79
ГЛАВА 4. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСІВ ГОРЕННЯ ПООДИНОКИХ ЧАСТИНОК І КОНГЛОМЕРАТІВ	80
4.1. Концентрація електронів у зоні конденсації	80
4.2. Однозондова методика	86
Висновки до глави 4	102
ЗАКЛЮЧЕННЯ	102
ЛІТЕРАТУРА	104

УДК 536.46

Автори:

О.М. Писаренко, канд. фіз.-мат.наук, доцент, завідувач кафедри фізики Одеської держаної академії будівництва та архітектури

Л.М. Вілінська Л.М. канд. фіз.-мат.наук, доцент кафедри фізики Одеської держаної академії будівництва та архітектури

Рецензенти:

Гохман О.Р. доктор фіз.-мат.наук, професор, завідувач кафедри фізики Південноукраїнського національного педагогічного університету імені К. Д. Ушинського.

Гоцунський В.Я. доктор фіз.-мат.наук, завідувач кафедри загальної фізики і фізики теплоенергетичних та хімічних процесів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

Рекомендовано до друку Вченою Радою

Одеської державної академії будівництва та архітектури

(протокол № 6 від 3 лютого 2022 р.)

Кінетика процесів горіння поодиноких частинок та конгломератів магнію [Монографія] / О.М. Писаренко, Л.М. Вілінська, Одеса: ОДАБА, 2022. 113 с.

В монографії розглядаються теоретичні та експериментальні аспекти займання і горіння порошків металів у вигляді поодиноких частинок, вільних засипок і конгломератів магнію. Питання збільшення повноти згоряння щільних сукупностей частинок металів, що утворюються при горінні механічних гетерогенних конденсованих систем, призводять до необхідності вивчення горіння конгломератів як пористих систем. Проводилось вивчення особливостей реагування наведених систем методом порівняльного аналізу процесів горіння поодиноких частинок, конгломератів і вільних засипок порошків металу. Експерименти проводилися на магнії, горіння поодиноких частинок якого досить докладно досліджено. Монографія розрахована на спеціалістів в галузі горіння механічних гетерогенних конденсованих систем, фахівців з фізики горіння і вибуху та аеродисперсних систем.

ВСТУП

Численні застосування порошкової металургії: в машинобудуванні, електротехніці, ядерній техніці (використання спеченого магнію в якості дисперсійного зміцнюваного матеріалу з високим опором повзучості [1]) інтенсифікує розробку і вдосконалення технологій виготовлення порошків металів, зокрема магнію.

Однак, початкове зберігання і транспортування знову отриманих зразків методами: плазмового розпилення, розпилення імпульсами повітря з надзвуковою швидкістю [2 - 4] можуть призводити до умов, який ініціює займання і горіння порошків металів у вигляді вільних засипок і конгломератів.

Крім того, питання збільшення повноти згоряння щільних сукупностей частинок металів, що утворюються при горінні механічних гетерогенних конденсованих систем, призводять до необхідності вивчення горіння конгломератів як пористих систем.

Необхідність врахування просторового розподілу концентрації парів металу і окислювача всередині конгломератів ускладнює завдання аналітичного опису процесів їх займання та горіння [5, 6]. Додаткові труднощі виникають при обліку окисної плівки, що утворилася в процесі горіння на поверхні окремих частинок металу. Теплота конденсації оксидів металів зазвичай перевершує теплоту хімічного реагування металу з киснем [7]. Отже, утворення і розподіл конденсованих продуктів реакції повинно істотно впливати на кінетику процесів горіння.

Додатково слід зазначити той факт, що в основному, експериментально вивчалися інтегральні характеристики горіння конгломератів [8] і зіставлення з теорією йшло саме по ним. Однак, теорії слабо відчують ці характеристики тому, що в них закладені сильні параметри, наприклад, задається тиск насичених парів у частинці або конгломерату магнію. Тому потрібна детальна інформація про структуру зони горіння (радіальні розподіли температури, електричних полів, які забезпечують тепломасоперенос на поверхню палаючого конгломерату; профілі розподілу конденсованих продуктів згоряння).

Доцільно проводити вивчення особливостей реагування наведених систем методом порівняльного аналізу процесів горіння поодиноких частинок, конгломератів і вільних засипок порошком металу. Експерименти проводилися на магнії, горіння поодиноких частинок якого досить докладно досліджено.

Монографія побудована в такий спосіб.

У першій главі проаналізовано результати експериментального та чисельного дослідження процесів високотемпературного окислення поодиноких частинок та конгломератів магнію. Розглянуто основні критерії та їх характерні числові значення, що характеризують захисні властивості окисної плівки MgO . Зокрема, розглянуто аспекти впливу кінетики окислення на концентрацію парів Mg біля поверхні одиночної частинки металу. Результати великої кількості досліджень дозволяють припустити, що формулювання критичних умов займання та числова оцінка відносного вкладу теплопередачі випромінюванням можуть бути зроблені з використанням безрозмірних комплексів, а саме $\Omega_{кр}$ і K_R . Кінетика окислення впливає і на функціональну залежність температури займання від діаметра металевої частки. Локалізація парогазової реакції окислення є визначальним фактором для займання великих ($d \sim 10^{-3} \text{ м}$) частинок магнію. Вказано, що на відміну від тристадійного парофазного горіння великих поодиноких крапель Mg у класифікації Бржустовського – Глассмана, дифузійний режим горіння вимагає додаткових досліджень. Важливими факторами, що впливають на кінетику горіння, є як швидкість зміни тиску газової фази, так і природної конвекції протягом усього процесу горіння. Відзначено, що радіальний розподіл щільності конденсованих продуктів згоряння істотно впливає на характер тепловиділення в зоні реакції. Розгляд моделей горіння частинок металу лімітувався парофазною моделлю горіння. У нестационарних моделях на відміну від квазістационарних передбачалося наявність паралельних процесів дифузії оксиду до частки та конденсації оксиду. У главі зроблено висновок, що більшість парофазних моделей включають припущення про наявність наведеної плівки, в межах якої завершуються всі процеси тепломасоперенесення, реагування компонентів і фазові перетворення. Наголошено, що нестационарна модель горіння передбачає наявність механізму формування дифузного фронту горіння поблизу поверхні частки. Вказано, що типовими недоліками більшості нестационарних моделей є припущення про насиченість парів оксиду в будь-якій точці області горіння та відсутність висновків про дисперсність продуктів згоряння. Крім того, у першій главі розглянуто особливості моделей горіння засипок та конгломератів порошків металів. Було зазначено, що вплив теплопровідності як конгломерату, так і навколишнього середовища на режими горіння є слабо вивченим. Розглянуто результати зіставлення критичної умови для зриву теплової рівноваги конгломератів, що окислюються за параболічним законом з аналогічною умовою для поодиноких частинок. Остання частина першої глави присвячена огляду наявних досліджень з електрофізики горіння частинок магнію. Особливу увагу приділено впливу конденсату MgO на електричне поле в області горіння, що призводить, зокрема, до зсуву положення максимуму

електричного потенціалу щодо положення зони хімічного реагування. Проаналізовано умову сильної неідеальності плазми стосовно продуктів згоряння частинок Mg. Наведено явний вид полідисперсної функції розподілу зарядами для конденсованого окису MgO. Аналіз робіт з електрофізики горіння Mg призводить до необхідності додаткової експериментальної перевірки припущення термоіонізаційного характеру іоноутворення в зоні парофазного горіння.

Друга глава присвячена результатам оптичних досліджень зон горіння як поодиноких частинок, так і конгломератів магнію. Наведено докладний опис методики визначення усередненої температури полум'я за нерозділеними електронно-коливальними смугами молекул MgO. Вказано, що наведений вираз для інтенсивності електронно-коливальної смуги справедливий у припущенні больцманівського розподілу електронів у системі коливальних рівнів. У розділі наведено докладне обґрунтування допустимості використання зазначеного припущення. Дано пояснення особливостям розташування використовуваної методики секвенції молекулярних смуг, пов'язаним як із наявністю безперервного фону конденсованих продуктів згоряння, так і з областю перенакладання R гілок смуг. Проведені оцінки вказали на однаковий (з точністю до 1%) внесок у загальну інтенсивність молекулярної смуги від R та P гілок. Друга частина глави присвячена опису експериментальної методики та установки для вимірювання температури полум'я оптичним методом, заснованим на електромеханічній розгортці спектру палаючої області. Оптична складова установки була зібрана за схемою Черні-Турнера. Особливу увагу було приділено забезпеченню лінійності розгортки та вибору секвенції смуг із вузьким спектральним інтервалом. До недоліків методу можна віднести зневагою фойгтовського розширення лінії, яке, однак, було незначним. Результати експерименту стосувалися насамперед залежності положення обертальних ліній від обертального квантового числа J . Перенакладання смуг, обумовлене виявленим поворотом ліній при $J = 64$, було враховано у чисельних розрахунках. Температуру в зоні хімічного реагування визначали двома способами: за найкращим збігом виміряних в експерименті відносин інтенсивності P – гілки з розрахунковими кривими та за тангенсом кута нахилу залежності інтенсивності електронно-коливальної смуги від хвильового числа, відповідного канту смуги. Третя частина глави присвячена аналізу результатів лабораторного та чисельного експериментів для температури горіння та ступеня випаровування продуктів реакції. Виявлено незначну розбіжність інтегральних характеристик горіння для невеликих конгломератів та окремих частинок магнію. Згадана відмінність може бути обумовлена кількісним не збігом масовими та тепловими потоками в області горіння.

У третій главі розглянуто особливості радіального розподілу конденсованих продуктів згоряння та його впливу на режими горіння

конгломератів та поодиноких частинок Mg. Як попутне завдання можна розглядати поданий у розділі аналіз впливу домішки лужних металів на розподіл конденсату. Результати експерименту можна трактувати, як доказ додаткового просторового зміщення внутрішньої зони конденсації до поверхні конгломератів, що горять, порівняно з випадком горіння поодиноких частинок Mg. Відмічено, що наявність домішки K_2SO_4 призводить до зменшення об'єму крил радіального розподілу оксиду конденсованого магнію. Останнє можна пояснити виникненням додаткових центрів конденсації. Наведені в розділі оцінки температурного опору з використанням критерію Ві показали, що градієнт температури по радіусу одиночної частинки Mg, що горить, на відміну від палаючого конгломерату практично відсутня. Останнє серед інших оцінок та виявлених експериментальних тенденцій дозволило зробити припущення пошарового горіння конгломерату магнію в стадії ініціації. У свою чергу, пошарове горіння залежно від відносного розміру конгломерату може призводити до двох режимів горіння: парофазного режиму горіння з нульовим часом догорання та двохстадійного режиму горіння з ненульовим часом догорання. Двостадійний режим включає дифузійне горіння в якості першої стадії і підповерхневе догорання в якості другої стадії. Отримані експериментальні дані щодо функціональної залежності часів горіння від дисперсності магнію порошку дозволили оцінити чисельне значення граничної маси, що характеризує появу переходу горіння від одностадійного до двостадійного режиму. Показано, що залежність граничної маси від діаметра порошку засипки є лінійною. Поставлено та вирішено квазістаціонарне завдання щодо впливу окисного залишку на кінетику горіння конгломерату. Зокрема, отримано степеневе рівняння для часу догорання, розрахунки за яким дали добрий збіг з результатами експерименту. Останній розділ третього розділу присвячений впливу тепловідведення через підкладку горіння засипок порошку магнію. Розрахунки теплових потоків у системі підкладка-засипка-довкілля були проведені в рамках моделі термічного шару. Якісну згоду розрахункової та експериментальної кривих можна розглядати як індикатор необхідності обліку теплопровідності підкладки у зміні режимів горіння засипки порошку магнію.

Електрофізичні аспекти горіння поодиноких частинок та конгломератів розглянуті у четвертій главі. Проведено аналіз робіт з електрофізики горіння, який вказує на те, що термоелектронноемісійний механізм утворення та амбіполярно-дифузійний механізм загибелі заряджених частинок є визначальними. Експериментальне підтвердження вищезгаданого припущення було виконано у формі оцінки концентрації електронів у зоні конденсації методом зондів Ленгмюра. Наведено детальний розгляд та оцінки обмежень, що накладаються на можливість використання методу протизонду. Глава містить опис однозондової методики вимірювання радіального

розподілу електричного потенціалу конгломератів, що горять у повітрі. Виявлено, що зміна електричного потенціалу в міру віддалення поверхні конгломерату є нелінійним і вказує на наявність широкої зони конденсації з надлишковим позитивним зарядом. Показано, що реалізація інтерполяції радіального розподілу електричного потенціалу у степеневій формі може бути отримана з рівняння Пуассона у припущенні сталості щільності просторового заряду. Розрахунки модулів та напрямів напруженостей електричного поля в області горіння вказують на перенесення позитивно заряджених частинок конденсату з області конденсату на поверхню конгломерату, що горить. У розділі наведено результати експериментів щодо визначення рухливості заряджених частинок, які вказують на розширення зони конденсації горючих конгломератів у порівнянні з випадком горіння поодиноких частинок. Рішення рівняння швидкості росту окисної плівки як функції локальної напруженості електричного поля було використано для розрахунку критичного значення товщини, при якому зона хімічного реагування «сідає» на поверхню конгломерату і, відповідно, парофазне горіння переходить у підповерхневе догоряння. Глава містить твердження, що зменшення розмірів частинок порошку магнію нижче порогового значення $6 \cdot 10^{-6}$ м може призводити до помітного розходження розрахункових оцінок та експерименту для часу реагування конгломератів у паровій фазі.

ГЛАВА 1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ГОРІННЯ ЧАСТИНОК І КОНГЛОМЕРАТІВ МАГНІЮ

1.1. Загальний підхід

В процесі передполум'яного окислення метали покриваються оксидною плівкою. Наявність конденсованого оксиду робить істотний вплив на всі наступні етапи високотемпературного реагування металу з киснем. Зокрема, збільшення товщини оксидної плівки призводить до все більшого опору дифузії кисню до поверхні металу. Переважання швидкості росту оксидної плівки над швидкістю зростання температури призводить до зростання температури займання.

Захисний характер (суцільність і густина) оксидної плівки характеризується коефіцієнтом Піллінга - Бедворса [9]

$$\varphi = M_1 \rho^{(7)} (nA\rho^{(5)})^{-1}, \quad (A1)$$

де A – атомна маса металу; M_1 – молекулярна маса оксиду; $\rho^{(7)}$, $\rho^{(5)}$ – густина металу і оксиду, відповідно; n – число атомів металу в молекулі оксиду.

Величина φ являє собою відношення молекулярних об'ємів оксиду і металу. Для $\varphi < 1$ оксидна плівка є фрагментарною, пухкої. Співвідношення $\varphi > 1$ вказує на щільний шар конденсованого оксиду на поверхні металу. Тип оксидної плівки впливає і на режим горіння. Щільний оксид, що перешкоджає випаровуванню металу, обмежує процес реагування дифузією парів металу і окислювача через шар конденсованого поверхневого оксиду і горіння відбувається в поверхневому режимі.

Пухка плівка ($\varphi < 1$), що не заважає випаровуванню парів металу під час передполум'яного нагрівання, не перешкоджає переходу горіння в парофазний режим. Характерні значення коефіцієнта Піллінга - Бедворса і зміни вільної енергії ΔG Гіббса для деяких оксидів наведені в таблиці 1.

Термодинамічним фактором, що впливає на параметри окислення на поверхні розплавленого металу при високій температурі, є зміна вільної енергії Гіббса для окислення. Для випадку $\Delta G < 0$ оксид легуючого елемента (див. Таблицю 1) замість MgO має тенденцію утворюватися на поверхні бінарного сплаву. Слід зазначити, що має місце саме заміщення, оскільки нові види оксидів утворюються при високих температурах, а оксид магнію MgO є нестабільним при температурі $t > 500$ °C.

Таблиця 1

Елемент	Оксид	φ	ΔG , Дж (700 °C)
Al	Al ₂ O ₃	1.29	118.772
Zn	ZnO	1.59	245.3799
Si	SiO ₂	1.89	257.762
Ca	CaO	0.65	-36.688
Sr	SrO	0.66	1707
Y	Y ₂ O ₃	1.13	-133.396
La	La ₂ O ₃	1.11	-26.085
Ce	CeO ₂	1.07	105.123
Gd	Gd ₂ O ₃	1.29	-56.060
Pr	Pr ₂ O ₃	1.13	-39.565
Sm	Sm ₂ O ₃	1.02	-52.118
Dy	Dy ₂ O ₃	1.26	-86.830
Er	Er ₂ O ₃	1.20	-125.360
Mg	MgO	0.81	-

Зокрема, на поверхні розплаву $Mg - 3Y - 4.5Ce$ стандартна вільна енергія Гіббса ΔG_1^0 може бути визначена з наступних рівнянь [119]

$$P_{MgO}^0 = \exp\left(\frac{\Delta G_1^0}{RT}\right) = 6.36 \times 10^{-46} \text{ Pa} \quad (A2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_1(1033K) &= \Delta G_1^0 + RT \ln\left(\frac{1}{[Mg]_{at.\%}^2 \cdot P_{O_2}}\right) = \\ &= -881168.76 < 0 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned} \quad (A3)$$

$$P_{Y_2O_3}^0 = \exp\left(\frac{\Delta G_2^0}{RT}\right) = 1.9 \times 10^{-55} \text{ Pa} \quad (A4)$$

$$\Delta G_2(1033K) = \Delta G_2^0 + RT \ln\left(\frac{1}{[Y]_{at.\%}^{4/3} \cdot P_{O_2}}\right) =$$

$$= -101488.44 < 0 \text{ J mol}^{-1} \quad (\text{A5})$$

$$P_{Ce_2O_3}^0 = \exp\left(\frac{\Delta G_3^0}{RT}\right) = 5.2 \times 10^{-52} \text{ Pa} \quad (\text{A6})$$

$$\begin{aligned} \Delta G_3(1033K) &= \Delta G_3^0 + RT \ln\left(\frac{1}{[Ce]_{at.\%}^{4/3} \cdot P_{O_2}}\right) = \\ &= -946484.76 < 0 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

Аналіз системи (A2) - (A7) показує, що високотемпературне окислення відбувається пошарово, в наступному порядку: MgO (зовнішній шар), Ce_2O_3 (середній шар), Y_2O_3 (внутрішній шар). У разі, якщо внутрішній оксид Y_2O_3 утворює переривчасту плівку, парціальний тиск на границі розділу MgO / Mg буде збільшуватися і внутрішнє окислення триватиме.

Швидкість процесу контролюється дифузією окислювача в реакційну зону, що знаходиться на деякій відстані від поверхні металу і процес має назву парофазного, дифузійного горіння. Для летючих металів наявність продуктів реакції (субмікронний дим, конденсований оксид на поверхні палаючого об'єкта) має суттєвий вплив на процеси горіння. Так, для поодиноких частинок магнію характерний додатковий перенос маси окисного конденсату на поверхню палаючої частинки електричними полями, що існують між поверхнею частинки і, так званою, внутрішньою зоною конденсації, яка характеризується максимумом концентрації заряджених субмікронних частинок конденсованого оксиду магнію [10]. Поверхнева плівка конденсованого оксиду з часом горіння стовщується змінюючи швидкість реакції для нелетючих металів.

Для летючих металів на прикладі магнію було виявлено [11] збільшення дифузійного опору поверхневої плівки (утворюється при реагуванні під високим тиском $P' = (0,1 \div 0,2) \cdot 10^6 \text{ Па}$), яке в підсумку переводило парофазне горіння в підповерхневе догорання.

Таким чином, взаємопов'язаність процесів передполум'яного окислення, займання, горіння і утворення продуктів реакції вимагає аналізу теоретичних

моделей та експериментальних даних за всіма зазначеними етапами процесу горіння.

1.2. Особливості горіння поодиноких частинок магнію

Найважливішою особливістю передполум'яного окислення металевих частинок є утворення оксидної плівки. Необхідність вивчення плівки оксиду і законів окислення диктується тим фактом, що як швидкість окислення, так і режим горіння (парофазний, гетерогенний) лімітується дифузією металу і окислювача через шар оксиду і залежить від товщини зростаючого в часі шару конденсованого оксиду.

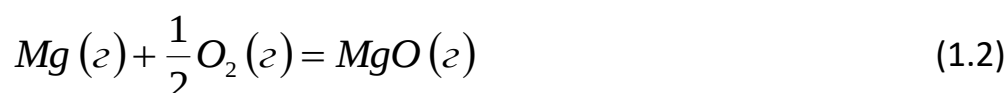
Різні закони окислення розглянуті в роботі Кофстада [12]. Зокрема, описані степеневий закони окислення, при яких швидкість реакції (швидкість росту шару оксидного продукту) зменшується з ростом товщини шару продукту обернено пропорційно товщині цього шару в деякій ступені. Степеневий закон зазвичай записується у вигляді:

$$\rho^{(5)} \frac{d\delta}{dt} = k_0 \delta^{-n} [c_0^{(3)}] \nu \exp\left(-\frac{E}{RT^{(0)}}\right), \quad (1.1)$$

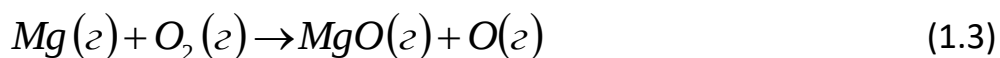
де $c_0^{(3)}$ – концентрація окислювача у поверхні частинки; ν – порядок реакції по окислювачу; k_0 – перед експонентний множник; E – енергія активації; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; t – текучий час; n – показник, що визначає залежність швидкості реакції від товщини шару оксиду δ ($n=0$ відповідає лінійному закону окислення; $n=1$ – параболічному, $n=3$ – кубічному). Назва закону пов'язується з величиною n , що відповідає інтегральній формі цих законів.

Структура оксидної плівки одного, що найбільш часто зустрічається як в технології, так і в процесах горіння металів - магнію, який окисляється за лінійним законом, є структурою стехіометричного оксиду MgO (температура правління цього оксиду дорівнює 3073 K). Осадження парів магнію при зниженому тиску на поверхню кристала кварцу, що має кімнатну температуру, виявило, що оксид MgO має кубічну решітку типу NaCl з періодом $a = 4,213 \cdot 10^{-10}$ м. Величина кристалів MgO становила $(3 \div 4) \cdot 10^{-9}$ м [13].

Реакція магнію з киснем:



протікає у дві стадії:



При цьому кожному ендотермічному акту (1.3), що вимагає при $T = 10^3 K$ витрати $\sim 8 \cdot 10^4 \text{ Дж / моль}^{-1}$, відповідає сильно екзотермічна реакція (1.4) з виділенням тепла $4,3 \cdot 10^5 \text{ Дж / моль}^{-1}$.

Розрахунки енергії оптичного збудження, енергії іонізації, спорідненості до електрона, а також релаксованих станів електронів і дірок на кутах, зламах і щаблях поверхні MgO (001) були виконані в [120]. Для численних оцінок були використані як вбудована кластерна модель, так і теорія функціонала густини з урахуванням дальнодіючої поляризації поверхні. Одним з підсумків численних досліджень стало пророкування існування глибоких і дрібних електронних уловлювачів на ступенях, кутах і вигинах поверхні MgO (001). Розрахункові значення енергії іонізації і електронної спорідненості для різних ділянок поверхні представлені в таблиці 2.

Критерій Піллінга – Бедворса φ , що характеризує захисні властивості оксидної плівки, для магнію становить $\varphi = 0,81$, отже, пари магнію крізь пори і тріщини в оксидній оболонці можуть проникати в навколишнє середовище [14]. Теза про можливість застосування моделі парофазного реагування для опису високотемпературного ($T^* \geq 0,798 K$) окислення магнію на початковій стадії був висунутий в роботах [15 - 17]. З урахуванням пористої оксидної плівки отримано [18], що величина відношення концентрації парів Mg у поверхні металу і концентрації насичених парів цієї металу $\eta \ll 1$ (при $T \geq 7,5 \cdot 10^2 K$). Таким чином, лімітуючою стадією процесу окислення парів Mg при зазначених температурах є процес їх випаровування, що обмежує швидкість окислення величиною кінетичної швидкості випаровування.

Таблиця 2

Тип поверховості	QM кластерний інтерфейс	Енергія іонізації, eV	Енергія спорідненості до електрона	
			Збуджений стан	Основний стан
Mg ²⁺ кут	Mg ₄ O ₁₀ Mg ₁₅	7.0	0.0	0.6
Mg ²⁺ ступінчастий кут	Mg ₅ O ₆ Mg ₁₂	7.3	0.6	1.4
Mg ²⁺ перегин	Mg ₅ O ₇ Mg ₁₇	7.5	1.1	2.0
O ²⁻ кут	Mg ₁₀ O ₁₃ Mg ₁₅	6.0		
O ²⁻ ступінчастий кут	Mg ₁₀ O ₁₂ Mg ₂₀	5.7		
O ²⁻ перегин	Mg ₉ O ₁₀ Mg ₁₇	5.3		
край сходинки	Mg ₁₂ O ₁₃ Mg ₂₂	6.4	-0.1	
поверхова тераса	Mg ₂₅ O ₂₅ Mg ₃₇	6.5	-0.6	

Наявність оксидної плівки, що утворюється на поверхні, є характерною особливістю частинок металів, що реагують, яку необхідно враховувати при аналітичному описі процесів займання поодиноких частинок. Тому для вирішення завдання про займання сферичних поодиноких частинок металів, що окислюються в передполум'яний період по статечним законам, використовується система двох рівнянь: кінетичного закону окислення (A1) і теплового балансу [19]

$$c_1^{(7)} \rho^{(7)} r^{(0)} \frac{dT^{(0)}}{dt} = 3Q\rho^{(5)} \frac{d\delta}{dt} -$$

$$-1,5\kappa^{(3)} Nu \left(r^{(0)}\right)^{-1} \left(T^{(0)} - T_{\infty}\right), \quad (1.5)$$

де: T_{∞} – температура навколишнього газу; $r^{(0)}$ – радіус частинки; $\kappa^{(3)}$ – коефіцієнт теплопровідності окислювача; $C_1^{(7)}$ – питома теплоємність металу; Q – тепловий ефект реакції на грам оксиду, помножений на відношення густин оксиду і металу; Nu – число Нуссельта.

Необхідний також облік випромінювання в теплообміні частинки з середовищем. З цією метою в [20] використовується критерій:

$$\kappa_R = 2\varepsilon'\sigma ET_{\infty}^2 r^{(0)} [R\kappa^{(3)} Nu]^{-1}, \quad (1.6)$$

де: σ – стала Стефана – Больцмана; ε' – коефіцієнт випромінювання.

Якщо $\kappa_R \ll 1$, то теплопередачею випромінюванням можна знехтувати і, навпаки, для $\kappa_R \gg 1$ необхідний облік тепловтрат випромінюванням. Для займистих поодиноких частинок Mg ($r^{(0)} \sim 10^{-3}$ м) маємо $\kappa_R \approx 13$, тобто необхідний облік випромінювання, при цьому додається доданок $\sigma\varepsilon'[T^{(0)4} - T_{\infty}^4]$ в праву частину першого рівняння системи (1.5).

Після приведення системи (1.5) до безрозмірного виду за схемою Франк - Кам'янецького [21], можна показати, що критичні умови займання визначаються значенням $\Omega_{кр}$

$$\Omega_{кр} = \left(\frac{3QE}{c_1^{(7)} R T_{\infty}^2} \right)^{n+1} \frac{c_1^{(7)} \rho^{(7)} k_0 (c_{(0)}^{(3)})^v}{3\kappa^{(3)} (r^{(0)})^{n-1}} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\infty}}\right) = const. \quad (1.7)$$

З виразу для $\Omega_{кр}$ видно, що залежність температури займання $T_B^{(0)}$ від діаметра частинки різна для різних законів окислення. Зокрема для магнію ($n=0$) $T_B^{(0)}$ убиває з ростом діаметра частинки [22, 23].

Нестационарне завдання про перехід хімічної реакції з поверхні металевої частинки в газову фазу була вирішена в [24 - 26]. Чисельні експерименти показали наступне: для відповідних значень фізичних параметрів і величини аррениусівського перед експонентного множника $k_0 \leq 5 \cdot 10^{12} \text{ м}^3 \cdot \text{к} \cdot \text{с}^{-1}$ (в роботі [27] для взаємодії парів магнію з молекулярним киснем було отримано значення $k_0 = 7 \cdot 10^9 \text{ м}^3 \cdot \text{к} \cdot \text{с}^{-1}$) парофазного займання обов'язково. Дійсно, поверхневе горіння щільних конгломератів магнію, що мають середній розмір частинок 10^{-5} м і розмір самого конгломерату 10^{-3} м, спостерігалось тільки при дуже низьких об'ємах окислювача в середовищі (від 1% до 4% O_2) при температурі середовища 898 К.

В роботі [28] показано, що займання зразків магнію діаметром $d^{(0)} = 10^{-3} \text{ м}$ в гарячих і холодних окислювальних потоках ($\nu_2 = 0,2 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) при $P' = 10^5 \text{ Па}$ здійснюється за рахунок парогазової реакції, що протікає в порах і в тріщинах окислювальної оболонки на поверхні палаючих зразків.

Таким чином, наявність великого числа експериментальних фактів і аналітичних досліджень дозволяє вважати встановленим той факт, що, в основному, реакції окислення і запалення протікають в парофазному режимі.

Як займання, так і горіння металів можна поділити на два типи: гетерогенне і дифузійне (парофазне). Для парофазного горіння характерні: велика швидкість реакції, наявність відокремленої зони, що світиться, і утворення продуктів горіння у вигляді субмікронного диму [29]. У зону реакції дифундує окислювач з навколишнього середовища і пари металу від поверхні краплі. Швидкість процесу контролюється дифузією окислювача в реакційну зону.

Магній горить практично завжди в паровій фазі [30]. Час горіння частинки Mg ($\tau_z^{(0)}$) у відкритій атмосфері підпорядковується залежності:

$$\left(\tau_z^{(0)}\right)^{-1} \cdot \left(d^{(0)}\right)^2 = k * c_2^{(3)} \left(1 + \alpha_1 \text{Re}^{0,5}\right), \quad (1.8)$$

де: Re – число Рейнольдса; $c_2^{(3)}$ – об'ємна частка O_2 в потоці газу, що обдуває краплю Mg ; $d^{(0)}$ – початковий діаметр краплі; $k^* = 3,24 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $\alpha_1 = 0,217$.

Експериментально досить докладно вивчено горіння частинок за механізмом горіння великих крапель металу (в класифікації Бржустовського - Глассмана). При горінні великих поодиноких крапель Mg розмірами $d^{(0)} = (1 \div 3) \cdot 10^{-3} \text{ м}$ у відкритій атмосфері ($P' = 10^5 \text{ Па}$) на початковій стадії підвищення температури призводить до безперервного спучуванню поверхні, яка в подальшому частково звільняється від оксидної плівки. На деякій відстані від розплавленої краплі формується зона реакції у вигляді вузької смуги, яка світиться.

Процес горіння виходить на стаціонарну фазу і в залежності від концентрації кисню спостерігається 3 режими горіння Mg . Перший режим має назву «піноутворення». Причиною спінювання палаючої частинки, на думку авторів, може бути локальна відмінність величини поверхневого натягу рідкого металу на границі чистої поверхні і оксиду, що лежить на ній. Наслідком цього є нестійкість поверхні, що призводить до міжфазної турбулентності [31]. Другий режим (10% ÷ 55% O_2) відомий в літературі як дифузний режим горіння краплі. Можна виділити режим (55% ÷ 90% O_2), який є перехідним між другим і третім режимами. Цей режим спостерігається після

досягнення краплею металу температури кипіння в процесі горіння. Нарешті, третій режим ($90\% \div 100\% \text{O}_2$) є горінням з розбризкуванням і здійснюється при досягненні температури кипіння на самому початку процесу.

Однак, мало вивчений, і, відповідно, описаний дифузний режим горіння великих частинок Mg. Цю прогалину частково заповнено в [32], де з отриманого збігу максимумів радіального розподілу температур, концентрації молекул MgO і нульовий концентрації атомів Mg було визначено положення зони хімічного реагування парів Mg і окислювача на відстані $3,3r^{(0)}$ ($r^{(0)}$ - початковий радіус частинки) від центру горіння краплі Mg. Зона накопичення конденсованої оксиду MgO (положення максимуму інтенсивності випромінювання конденсованих продуктів) знаходиться на відстані $\sim 2r^{(0)}$ від центру палаючого об'єкта.

При підвищеному тиску ($P' = (0,1 \div 2) \cdot 10^6 \text{ Па}$) в горінні великих ($d^{(0)} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$) частинок Mg виділено дві стадії. Першою стадією є режим парофазного горіння. Під час цього режиму навколо палаючої частинки утворюється зовнішня оболонка конденсованої оксиду. Друга стадія характеризується припиненням парофазного горіння після повного закриття краплі окисною оболонкою (температура краплі на початку другої стадії досягає $T = 1100 \text{ К}$) і подальший розігрів за рахунок хімічної реакції, що протікає всередині залишку краплі. Наявність другої стадії пояснюється дифузією парів металу і окислювача через внутрішню і зовнішню оксидні оболонки, відповідно, з подальшою реакцією десь посередині між цими оболонками. Аналогічно, зменшення часу горіння частинки Mg зі збільшенням тиску пояснюється передчасним припиненням парофазного горіння внаслідок утворення оболонки, яка є непроникною. Проте, результати не дозволяють зробити висновок про відсутність впливу окислення на швидкість горіння, тому що кількість магнію, який згорів під час дифузійної стадії, не визначалася. Експерименти з вивчення впливу тиску ($P' = (0,1 \div 2) \text{ МПа}$) на займання і горіння циліндричних (діаметром $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ і довжиною $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$) зразків Mg [33] дозволяють пояснити зменшення часу парофазного горіння із зростанням тиску фактором збільшення швидкості горіння. Збільшення швидкості горіння з ростом тиску пов'язане, мабуть, з посиленням ролі природної конвекції. В [33] не враховано тепловтрати на випромінювання в процесі парофазного горіння металевих частинок і не було розглянуто ступінь випаровування продуктів реакції.

Наявність продуктів згорання в паровій і конденсованій фазах справляє визначальний вплив на теплофізичні, кінетичні, випромінювальні, і електрофізичні характеристики палаючого об'єкта.

Звідси випливає необхідність в отриманні детальної просторово-часової картини поведінки продуктів згоряння, їх структури, необхідної для правильного обліку зазначеного впливу оксиду на процес згоряння.

При дослідженні спектра полум'я Mg в кисні і в суміші кисню з аргоном [34] були виявлені смуги MgO ($3,7214 \cdot 10^{-7}$ м; $3,7257 \cdot 10^{-7}$ м; $3,7318 \cdot 10^{-7}$ м; $5,0073 \cdot 10^{-7}$ м; $5,2060 \cdot 10^{-7}$ м), які свідчать про наявність газоподібної окисі магнію в полум'ї. Конденсація газоподібної окисі магнію в субмікронні частинки [35, 36] при горінні сферичних (діаметром $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ м) частинок магнію в атмосфері призводить до бімодальної функції розподілу частинок за розмірами ($7,5 \cdot 10^{-8}$ м; $3,4 \cdot 10^{-7}$ м) [37]. Розмір фракцій визначався по осадженню конденсованих продуктів згоряння на скляну пластинку, що проносяться над палаючою часткою Mg. Обидві фракції мають кубічну форму.

Аналіз розподілу конденсованого оксиду в сферичній зоні газофазної реакції Mg з O_2 в умовах розведеного аргоном дифузійного полум'я було проведено методом збору MgO за допомогою його осадження на пластинки слюди і тонкі сапфірові стекла. Було з'ясовано, що характер осаду не залежав від матеріалу підкладки. Радіальні розподіли густини осаду MgO і відносного розігріву в зоні при однакових експериментальних умовах мали нахили, що збігаються на великих відстанях від сопла, де концентрація Mg досить мала. Таким чином, як вважають автори, на таких відстанях тепловиділення обумовлено тільки конденсацією.

Константа газофазної реакції парів Mg с O_2 , яка отримана раніше в такому значенні: $k_r = 1,7 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{1,53 \cdot 10^{-3}}{RT^{(0)}}\right) \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Розміри області, в

якій справедливо наведене значення кінетичної константи, визначаються температурою, масовим потоком парів Mg і концентрацією O_2 в атмосфері. За межами області практично відбувається лише конденсація дифундуючої з неї окисі магнію в газовій фазі на підкладках, які є центрами конденсації.

Крім того, досліджувалася дисперсність продуктів горіння в зоні конденсації, а також на поверхні частинок в залежності від розміру палаючих частинок. Використовувався модельний склад з 3 фракціями магнієвих порошків: Mg_2 (з діаметром частинок $2 \cdot 10^{-6}$ м); Mg_{12} (з діаметром $1,16 \cdot 10^{-5}$ м); Mg_{76} (з діаметром частинок $7,6 \cdot 10^{-5}$ м) палаючих в діапазоні тисків $P' = (2 \div 10) \cdot 10^6$ Па. Утворення великої фракції продуктів горіння можна пов'язати з накопиченням оксиду на поверхні металу в процесі горіння. Це накопичення може відбуватися за рахунок реакцій гетерогенного окислення, за рахунок конденсації газоподібного оксиду, що дифундує до поверхні частинки із зони горіння.

1.3. Теоретичні моделі займання і горіння частинок металів

Результати експериментів по горінню поодиноких частинок магнію свідчать на користь парофазної моделі горіння. Горіння магнію має багато спільного з процесом реагування крапель вуглеводневого палива [38]. Відмінність процесів горіння краплі вуглеводневого палива і частинок металу складається в рівні температур, теплових потоків, просторового розподілу кінцевих продуктів згоряння і т. і. Перебіг парофазного стійкого горіння частинок металу можливо, якщо коефіцієнт Піллінга - Бедворса менше одиниці [39] і температура кипіння оксиду металу вище температури кипіння самого металу. В іншому випадку процес горіння локалізується на поверхні частинки. В узагальненому вигляді основний постулат про горіння металів в паровій фазі свідчить: перевищення температури кипіння оксиду металу над температурою кипіння самого металу є необхідною, але не достатньою умовою самого процесу. І навпаки, якщо температура кипіння металу вище температури кипіння його оксиду, то це вважається необхідною умовою поверхневої реакції. Насправді горіння буде гетерогенним або парофазним в залежності від додаткових чинників, наприклад, від інтенсивності тепловтрат із зони полум'я.

Метали можна розділити на летючі (Li, K, Mg і т. і.) і нелетючі (Al, Be, Ti і т. і.). Температура кипіння летючих металів нижча за температуру кипіння їх оксидів. У межах кожного з цих класів при їх горінні розглядаються окремо випадки дрібних ($r^{(0)} < r_0^{(0)}$) і великих ($r^{(0)} > r_0^{(0)}$) частинок [40], обумовлених різницею в їх теплообміні з навколишнім середовищем. Залежність розміру $r_0^{(0)}$ від питомої поверхні частинок конденсату можна представити у вигляді:

$$r_0^{(0)} = \frac{D^{0,5}}{2L^{(0)}\beta_0(k_1\rho^{(8)}S_k)^{1,5}}, \quad (1.9)$$

де: S_k - характерна величина питомої поверхні частинок конденсату; k_1 - коефіцієнт пропорційності в функції зростання конденсату; D - коефіцієнт дифузії для продуктів, що випаровуються при горінні краплі металу; $\rho^{(8)}$ - густина навколишнього газу; β_0 - значення стефанівського потоку на поверхні краплі; $L^{(0)}$ - константа в законі Срезневського. Для випадку горіння частинок магнію величина $r_0^{(0)}$ становить приблизно $2 \cdot 10^{-5}$ м.

З огляду на пористість окисної плівки, більшості летючих металів, приймається, що вони горять в дифузійному режимі. Для малих частинок велике відношення площі поверхні до об'єму обумовлює швидкий прогрів до точки плавлення. За час прогріву на поверхні металу утворюється невелика кількість оксиду, що покриває незначну частину її поверхні і тому не надає істотного впливу на процеси випаровування і дифузії парів металу в зону реакції. Навколо палаючої частинки існує зона, що світиться, дифузійного полум'я.

Швидкість зростання температури великих частинок мала, тому за час прогріву поверхня частинки встигає покритися суцільною оксидною плівкою. Метал, що випаровується, дифундує через плівку окису, яка поступово товщає, в зону реакції. Вирізняється тепло реакції нагріває частинку, приводячи її до закипання, випаровування і подальшого розриву краплею металу оболонки оксиду і дроблення краплі. Кожен з осколків краплі згорає за механізму горіння дрібних крапель.

Відповідно до наведеної класифікації розроблено аналітичну модель парофазного горіння частинок металів. В основу теорії покладена модель дифузійного парофазного горіння крапель вуглеводню. За цією моделлю сферична частинка металу оточена нескінченно вузькою зоною реакції, що знаходиться на деякій відстані від неї. По обидва боки зона реакції межує з областю нерухомого газу. Модель передбачається ізобаричною і квазістаціонарною, проводиться облік випаровування частинки, дифузії окислювача в сторону полум'я, дифузії пароподібного металу від поверхні частинки в зону полум'я, перенесення тепла із зони полум'я до поверхні частинки і тепловідвід із зони полум'я. Результати, що отримані відповідно до моделі парофазного горіння частинок металів, якісно узгоджуються з експериментальною залежністю швидкості горіння від концентрації окислювача. Вони також пояснюють співвідношення між радіусами зони горіння і частинки. Недоліки моделі - занижена швидкість горіння частинок високодисперсних металів.

Наступним наближенням є розгляд нестационарного горіння металеві частинки [41]. Квазістаціонарність передбачає наявність двох паралельних процесів: дифузії парообразного оксиду до частинки і конденсації оксиду. Причому, передбачається, що частка парообразного оксиду, що дифундує до частинки, дорівнює половині всього парообразного оксиду, що утворюється в зоні реакції. В іншому схема, яка запропонована Клячко, містить наступні припущення: 1) частинка металу розплавлена і прогріта до температури $T_u^{(0)}$; 2) зона горіння має нескінченно малу товщину (тобто парціальний тиск окислювача і парів металу в зоні дорівнює нулю); 3) швидкість дифузії частинок конденсованого оксиду, що утворюється в зоні горіння, занадто мала; 4) з метою спрощення розрахунків (тому що коефіцієнти переносу залежать не

тільки від температури, але і від складу палаючої суміші) використовуються усереднені значення цих коефіцієнтів; 5) вплив випаровування продуктів реакції на процес горіння частинки металу враховується наближено в рамках лінійної теорії шляхом введення ефективних параметрів (ефективної температури горіння і ефективного ступеня випаровування).

Шляхом спільного рішення рівнянь теплового балансу для зони горіння і потоку окислювача автором отримано вираз для визначення температури горіння $T_3^{(0)}$ або ступеня випаровування χ продуктів реакції:

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{\nu^{(4)}}{\nu^{(3)}}\right)^{-1} \ln\{1 + \bar{c}_{P2}(T_{(3)}^{(0)} - T_\infty)\{H^{(3)}(T_\infty) + \nu^{(7)}(\nu^{(3)})^{-1}H^{(7)}(T_{(0)}^{(0)}) - \\ & - \nu^{(4)}(\nu^{(3)})^{-1}[\chi H^{(4)}(T_\infty) - (1 - \chi)H^{(5)}(T_{(3)}^{(0)})] - Q_{(3)}(I^{(3)})^{-1}\}^{-1} = \\ & = \bar{D}^{(3)}\bar{a}_2^{-1}\left[1 - 0,25\chi\nu^{(4)}(\nu^{(3)})^{-1}\right]^{-1} \times \\ & \times \ln\left\{1 - \left[1 - \chi\nu^{(4)}(\nu^{(3)})^{-1}\right]m_\infty^{(3)}\right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Тут введені позначення:

$$\bar{c}_{P2} = \bar{c}_{P1}^{(3)} - (\nu^{(3)})^{-1}\nu^{(6)}\chi\bar{c}_{1P}^{(6)},$$

$$\bar{a}_2 = (\bar{\kappa}^{(3)}R\bar{T}_k^{(5)})(\bar{c}_{1P}^{(3)}P')^{-1},$$

відношення $Q_{(3)}(I^{(3)})^{-1}$ знаходиться з рівняння:

$$\begin{aligned} Q_{(3)}(I^{(3)})^{-1} &= \varepsilon_{(1)}^{(0)}r_{(3)}\sigma\left[(T_{(3)}^{(0)})^4 - T_\infty^4\right]\left\{\frac{\bar{D}^{(3)}P'}{R\bar{T}^{(0)}}[1 - \right. \\ & \left. - \chi\nu^{(6)}(4\nu^{(3)})^{-1}]^{-1} \ln\left\{1 - \left[1 - \chi\nu^{(6)}(4\nu^{(3)})^{-1}\right]m_\infty^{(3)}\right\}^{-1}\right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (1.11)$$

де: $\nu^{(7)}$, $\nu^{(4)}$, $\nu^{(3)}$ - стехіометричні коефіцієнти металу, продуктів згорання і окислювача в рівнянні реакції, відповідно; $\bar{c}_{1P}^{(6)}$ і $\bar{c}_{1P}^{(3)}$ - ізобарні теплоємності парів продуктів реакції і окислювача; $H^{(3)}$, $H^{(7)}$, $H^{(4)}$, $H^{(5)}$ - тепловміст

окислювача, металу, газоподібних і конденсованих продуктів реакції, відповідно; $Q_{(3)}$ - радіаційний тепловий потік від зони горіння назовні; $I^{(3)}$ - потік окислювача; $\bar{D}^{(3)}$ - коефіцієнт дифузії окислювача; $m_{\infty}^{(3)}$ - об'ємна частка окислювача (O_2) в середовищі; $\kappa^{(3)}$ - теплопровідність окислювача; $\bar{T}_k^{(5)}$ - температура кипіння оксиду металу; ε_r - коефіцієнт чорноти зони конденсації; $T_{(3)}^{(0)}$ - температура випромінюючого шару зони горіння; $r_{(3)}$ - радіус зони горіння; $T_{(0)}^{(0)}$ - температура поверхні металу. Розглянута модель дозволяє визначити час горіння частинки:

$$\tau_z^{(0)} = \rho^{(7)} M_2^{-1} \int_0^{r^{(0)}} \omega^{-1} r_1^{(0)} dr_1^{(0)}, \quad (1.12)$$

де: $\rho^{(7)}$ і M_2 - густина і молекулярна вага металу; $r_1^{(0)}$ - поточний радіус краплі металу. Величина ω визначалася з формули:

$$\begin{aligned} \omega = & \nu^{(7)} \bar{D}^{(3)} P'(\nu^{(3)} R \bar{T}_{(0)}^{(0)})^{-1} \left(1 - \frac{\chi \nu^{(4)}}{4 \nu^{(3)}} \right)^{-1} \ln \left\{ 1 - \left(1 - \frac{\chi \nu^{(4)}}{4 \nu^{(3)}} \right) m_{\infty}^{(3)} \right\}^{-1} + \\ & + \bar{\kappa}^{(6)} (\bar{c}_{1P}^{(6)})^{-1} \ln \left\{ 1 + \bar{c}_{1P}^{(6)} (T_{(3)e}^{(0)} - T_{(0)}^{(0)}) [l^{(7)} - Q_R^k (l^{(7)})^{-1}] \right\}, \\ l^{(7)} = & H^{(7)}(T_{(0)}^{(0)}) - H_k^{(7)}(T_{(0)}^{(0)}), \end{aligned} \quad (1.13)$$

де: $l^{(7)}$ - прихована теплота випаровування металу при температурі краплі; $T_{(3)e}^{(0)}$ - ефективна температура горіння; $\bar{\kappa}^{(6)}$ - теплопровідність парів металу; $\varepsilon_{(0)}^{(0)}$ - наведена ступінь чорноти поверхні металу; Q_R^k величина задається рівнянням:

$$Q_R^k = 4\pi (r^{(0)})^2 \varepsilon_{(0)}^{(0)} \sigma \left[(T_{(3)}^{(0)})^4 - (T_{(0)}^{(0)})^4 \right]. \quad (1.14)$$

Температура випромінюючого шару зони горіння $T_{(3)}^{(0)}$ приймається рівною температурі плавлення MgO , якщо $T_{(3)}^{(0)} \geq T_{II}^{(5)}$, і дорівнює температурі

горіння, якщо $T_{(3)}^{(0)} < T_{II}^{(5)}$. Істотною відмінністю теорії Клячко є можливість розрахунку часових параметрів горіння дрібнодисперсних металевих частинок в чистому кисні (не рівний нулю час горіння в силу обліку процесу випаровування оксиду металу в зоні реакції і її дифузії). У моделі отримано, що температура горіння і ступінь випаровування продуктів реакції знижуються з ростом діаметра частинок Mg. З урахуванням випаровування оксиду магнію розраховані залежності часів горіння поодиноких частинок від початкового діаметра частинки і вмісту O_2 в газовій суміші. Однак питання про характер і подальшу долю сконденсованого на поверхні частинки парообразного оксиду в аналізі Клячко не обговорюється, так само, як і питання про реальну частку оксиду металу і про можливість його конденсації в області між поверхнею частинки і зоною горіння.

Огляд різних фізичних моделей, що описують парофазне горіння на базі дифузійного наближення за допомогою єдиного математичного апарату був проведений в [42]. У більшості моделей покладається, що всі процеси тепломасопереносу, реагування компонент і фазові перетворення завершуються в межах наведеної плівки, радіус r_{II} якої дорівнює:

$$r_{II} = r^{(0)} Nu (Nu - 2)^{-1}. \quad (1.15)$$

Про допустимість цього припущення свідчить добра згода з експериментом залежності швидкості горіння від значення Nu , отриманого в рамках моделі наведеної плівки [43]. Передбачається локалізація фазових перетворень на границях зон горіння і зовнішнього середовища.

Відмінність механізмів горіння дрібних крапель металу від великих зумовлює інтерес до виявлення аспектів реагування дрібних частинок. Стаціонарний розподіл частинок - продуктів реакції в околиці прагнення до нуля стефанівського потоку для дрібних крапель [44] встановлюється за часи, набагато більші часу повного згоряння краплі. Таким чином, формування структури зони реакції горіння є явно нестационарним. Для великих частинок час формування зони горіння значно менше часу горіння, тому для опису горіння великих частинок можна користуватися квазістаціонарних моделлю. При горінні дрібних крапель пари металу при випаровуванні вступають в реакцію з окислювачем на великих, в порівнянні з радіусом краплі, відстанях від краплі, утворюючи конденсовані частинки окису.

Нестационарне завдання передбачає наявність механізму формування дифузійного фронту горіння поблизу частинок металу. Крім того, в моделях такого типу необхідно враховувати характер утворення і еволюції зони накопичення оксиду, а також характер переміщення зовнішньої границі зони, що світиться. Розрахунки показали, що на протязі всього часу горіння

$\tau_z^{(0)}$ краплі магнію ($d^{(0)} = (1 \div 50) \cdot 10^{-5}$, $P' = 1,01 \cdot 10^5$ Па) з достатньою точністю виконується закон $(r^{(0)})^2 \sim \tau_z^{(0)}$. Константа швидкості горіння з ростом тиску зростає швидше, ніж розрахункова величина в квазістаціонарному наближенні. Так, при $P' = 1 \cdot 10^5, 5 \cdot 10^5, 2,5 \cdot 10^6$ Па спостерігаються такі значення $(d^{(0)})^2 (\tau_z^{(0)}) = (8,96; 10,2; 11,2) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Одним з недоліків існуючих нестационарних моделей є припущення про насиченість пари оксиду у всіх точках розглянутої області. Зокрема, результати робіт [48, 49], показали можливість сильної нерівноважності процесу конденсації поблизу дрібних крапель металу на протязі всього часу горіння. З припущення про фазову рівновагу оксиду неможливо також отримати відомості про дисперсність продуктів згорання.

Уточнена модель з розглядом кінетики утворення (конденсації) дисперсних продуктів реакції [50, 51] і теоретичні дослідження процесу утворення конденсату в різних умовах горіння частинок магнію методом математичного моделювання вільні від цих недоліків. Рівняння переносу при цьому можна задати у вигляді:

$$\begin{aligned}
 c_{1P}^{(3)} (\rho^{(3)} + \rho^{(4)}) \left(\frac{\partial T^{(0)}}{\partial t} + v_3 \frac{\partial T^{(0)}}{\partial \xi} \right) - \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \kappa^{(7)} \frac{\partial T^{(0)}}{\partial \xi} \right) &= qk_2 + l_1^{(4)} m, \\
 \frac{\partial (\rho^{(3)} n^{(6)})}{\partial t} + \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 g^{(6)}) &= -\beta^{(7)} k_2, \\
 \frac{\partial (\rho^{(3)} n^{(3)})}{\partial t} + \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 g^{(3)}) &= -k_2, \\
 \frac{\partial (\rho^{(3)} n^{(4)})}{\partial t} + \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 g^{(4)}) &= (1 + \beta^{(7)}) k_2 - m,
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

де:

$$g(j') = \rho^{(3)} v_3 n^{(j')} - \rho^{(3)} D^{(3)} \frac{\partial n^{(j')}}{\partial \xi},$$

$$k_2 = k_2 * (\rho^{(3)})^2 n^{(6)} n^{(3)} \exp \left(-\frac{E}{RT^{(0)}} \right).$$

де k_2 - швидкість гомогенної реакції до освіти газоподібного оксиду; m - швидкість конденсації газоподібного оксиду; $n^{(j')}$ - масові концентрації ($j' = 3$ - окислювача; $j' = 4$ - парів оксиду; $j' = 6$ - парів металу); $\rho^{(3)}$, $\rho^{(4)}$ - густини окислювача і конденсованого оксиду, відповідно; $c_{1P}^{(3)}$ - питома теплоємність газу; v_3 - швидкість газу; $\kappa^{(7)}$, q - коефіцієнт теплопровідності і питома теплота реакції парів металу з окислювачем до утворення пароподібного оксиду; $l_1^{(4)}$ - питома теплота конденсації оксиду; k_2^* - перед експонентний множник; $\beta^{(7)}$ - питома теплота випаровування металу; ξ - відстань, що відраховується від центру частинки металу.

Конденсована фаза описується функцією розподілу частинок оксиду за їх розмірами, $f'(i, \xi, t)$ де i - число молекул в частинці. Утворення частинок і їх зростання описуються системою рівнянь Беккера - Дерінга. Граничні умови на поверхні частинки $\xi = a_1$ (a_1 - радіус частинки оксиду) записуються з урахуванням формули Герца - Кнудсена для випаровування або конденсації на поверхні частинки:

$$g_{(0)}^{(6)} = \left(\frac{\mu_1}{2\pi k T_{(0)}^{(0)}} \right)^{0,5} \left[P^{*(6)} \exp\left(-\frac{l_1^{(6)}}{RT_{(0)}^{(0)}} \right) - n^{(6)} P' \right]_{(0)},$$

$$g_{(0)}^{(4)} = \alpha \left(\frac{\mu_1}{2\pi k T_{(0)}^{(0)}} \right)^{0,5} \left[P^{*(4)} \exp\left(-\frac{l_1^{(4)}}{RT_{(0)}^{(0)}} \right) - n^{(4)} P' \right]_{(0)},$$

$$g_{(0)}^{(3)} = -k_{2(0)} = -k_{2(0)}^* \rho_{(0)}^{(3)} \exp\left(-\frac{E_{(0)}}{RT_{(0)}^{(0)}} \right), \quad (1.17)$$

де α , μ_1 - коефіцієнт випаровування і молекулярна вага компонента; $l_1^{(6)}$ - питома теплота конденсації парів металу; k - постійна Больцмана; $P^{*(6)}$, $P^{*(4)}$ - перед експонентні множники; індекс «0» відноситься до поверхні частинки.

Вважається, також, що конденсат оксиду не несеться з поверхні частинки. Доповнена початковими умовами модель дозволяє розраховувати, як займання, так і горіння металевої частинки.

В [50,51] проведено детальний розрахунок кінетики радіального розподілу пересичення S і потоку парів оксиду, критичного розміру зародка

δ_K , швидкості конденсації m , густини суспензії оксиду $\rho^{(4)}$, а також наведені функції розподілу частинок оксиду за розмірами. У період стаціонарного протікання процесу фронт горіння розташовується на відстані $\sim 3r^{(0)}$ від центру частинки. Газоподібний оксид, що дифундує від фронту горіння до частинки, потрапляє в область низьких температур і конденсується частково в обсязі, частково на поверхні частинки металу.

Визначено середній розмір частинок конденсату MgO в зовнішній і внутрішній зонах накопичення. Середній розмір суспензії оксиду a_1 зростає пропорційно $(d^{(0)})^{2/3}$, $(P')^{1/3}$. В експерименті: $a_1 \sim (d^{(0)})^{1/3} (P')^{1/3}$.

Для великих частинок металу ($d^{(0)} \sim 10^{-3}$ м) виявляються тільки дрібні частинки оксиду ($a_1 \sim (3 \div 4) \cdot 10^{-8}$ м [52] і $7 \cdot 10^{-9}$ м; $a_1 \sim 3 \cdot 10^{-8}$ м;). Це пов'язано з тим, що основне зростання комплексів відбувається в зоні накопичення ($\sim 10r^{(0)}$ від центру частинки), де для не дуже дрібних частинок металу вже існує вплив вільної конвекції (або вимушеної - при горінні в потоці). Зниження температури (уповільнення обміну молекулами) і зменшення часу перебування комплексів в зоні накопичення призводять до значного зменшення їх розмірів.

Перевірка істинності немінучих численних припущень в моделях процесів горіння, нестационарність самого процесу горіння (для дрібних частинок) вимагають додаткових експериментів по горінню частинок металу (зокрема магнію) для побудови адекватної теоретичної моделі.

1.4. Горіння конгломератів і засипок на основі порошку магнію

Сильно розвинена реакційна поверхня, яка обумовлює протікання реакцій на поверхні окремих частинок з утворенням оксидної плівки значно ускладнює завдання опису займання їм горіння конгломератів і засипок порошків металів як щільної сукупності дрібнодисперсних частинок з розвиненою реакційною поверхнею.

В експериментах, пов'язаних з процесом запалення і горіння засипок, що містять порошки металів (в тому числі і магнію) досліджувався вплив різних чинників на характеристики цих процесів (такі як: час затримки і температура займання [53], розміри палаючої зони і т.і.). Зокрема, в [54] вивчалася горіння сумішей сульфатів металів з магнієм. Зміст порошку Mg (із середнім розміром частинок $3,5 \cdot 10^{-5}$ м) варіювався в межах від 30 до 57 вагових відсотків. Вивчалася також залежність швидкості горіння від тиску в інтервалі $(1 \div 100) \cdot 10^5$ Па. Характерний розмір зарядів палива становив величину, яка

рівна 10^{-2} м, їх густина дорівнювала $(0,8 \div 1) \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. В експериментальних дослідженнях випробовувалися циліндричні зразки, що спресовані з порошку Mg (із середнім масовим розміром $1,2 \cdot 10^{-6}$ м). В роботі було вивчено: гранична температура займання і час затримки займання в залежності від складу навколишнього середовища. В якості окислювача використовувалися суміші кисню з аргоном ($1 \div 21\% \text{ O}_2$) і азотом ($4 \div 21\% \text{ O}_2$).

Однак, вплив теплопровідності як самої системи на основі порошку магнію (конгломерат, вільна засипка, пресовані таблетки і т.і.), так і навколишнього середовища на режими горіння є слабо вивченим. Серед нечисленних робіт, які висвітлюють це питання, можна згадати [55], де був проведений аналіз впливу випромінювання і теплопровідності конгломератів металевих частинок на умови займання. Показано, що допущення про малу роль цих факторів може призвести до помітних помилок у визначенні критичних параметрів.

Рішення завдання про займання конгломерату металевих частинок призводить до необхідності зіставлення швидкості тепловідведення зі швидкістю тепловиділення, яка визначається реакцією окислення частинок металу і полем концентрації окислювача в обсязі конгломерату [56]. Припущення, які спрощують, для випадку займання конгломератів наступні: 1. Перепад температур по радіусу конгломерату відсутній (теплопровідність металу значно більше теплопровідності газу в порах); 2. Зміна радіусу частинок, що утворюють конгломерат, за передполум'яний період дуже мале (для більшості металів це допустимо); 3. Реакційна поверхня однаково доступна для окислювача (тобто концентрація окислювача в порах і на поверхні дорівнює концентрації в середовищі). Останнє припущення правомірно, якщо дифузійний опір плівки оксиду значно більше дифузійного опору пір і навколишнього газового середовища, а саме:

$$\nu_1(\nu_2)^{-1} = D^{(3)} h_1 (D^{(3;6)} r^{(1)})^{-1} \ll 1, \quad (1.18)$$

де ν_1 і ν_2 - характерні швидкості дифузії окислювача через плівку оксиду і пори, відповідно; $r^{(1)}$ - радіус конгломерату; h_1 - максимальне значення товщини оксидної плівки до моменту теплового зриву; Ω - пористість ($\Omega = 1 - \rho^{(1)}(\rho^{(7)})^{-1}$); $D^{(3)}$ - коефіцієнт дифузії окислювача через плівку оксиду; $D^{(3;6)}$ - коефіцієнт дифузії окислювача через пари металу в навколишньому середовищі; $\rho^{(1)}$ - густина конгломерату.

4. Концентрація окислювача на поверхні конгломерату постійна ($n_{(0)}^{(3)} = \text{const}$) і так як ця концентрація дорівнює концентрації в середовищі, то зовнішня

дифузія не лімітує процес, а також не враховується випаровування оксиду, що утворюється. Рівняння теплового балансу для конгломератів має вигляд:

$$r^{(1)}c_1^{(7)}\rho^{(7)}(1-\Omega)\frac{dT^{(1)}}{dt}=3(Q_1''-Q_2'), \quad (1.19)$$

де

$$\begin{aligned} Q_1' &= q'Nu\rho^{(3)}D^{(3;6)}(2r^{(1)})^{-1}(n_\infty^{(3)}-n_0^{(3)}), \\ Q_2' &= Nu\kappa^{(7)}(2r^{(1)})^{-1}(T_0^{(1)}-T_\infty)+l^{(7)}Nu\rho^{(3)}D^{(3;6)}n_{(0)}^{(6)}(2r^{(1)})^{-1}+ \\ &+ \varepsilon_{(0)}^{(0)}\sigma 10^{-8}\left[(T_{(0)}^{(1)})^4-(T_\infty)^4\right], \end{aligned}$$

де ∞ , (0) - індекси, які стосуються навколишнього середовища і до поверхні конгломерату; $n^{(3)}$, $n^{(6)}$ - відносні масові концентрації кисню і парів металу, відповідно; Q_1' - тепловиділення; Q_2' - тепловідвід; q' - питома теплота реакції рідкого металу з O_2 ; $D^{(6)}$ - коефіцієнт дифузії парів металу в газовій суміші; $T^{(1)}$ - температура конгломерату.

Зв'язок між параметрами на межі займання знаходиться з умови Семенова, яке можна застосувати для обчислення граничної температури займання конгломератів розмірами $(2 \div 15) \cdot 10^{-4}$ м і середнім розміром складових його частинок 10^{-5} м, близьких за розмірами з пресованими циліндричними зразками. Розрахункові криві $T_B^{(1)} = T_B^{(1)}(r', r^{(1)})$ де: $T_B^{(1)}$ - температура займання конгломерату; r' - радіус частинки порошку Mg, що становить конгломерат, виявилися в задовільній згоді з експериментом. Температура $T_B^{(1)}$ спадає з ростом діаметра палаючого об'єкта більш різко в порівнянні з аналогічною залежністю для поодиноких частинок магнію $(2 \div 15) \cdot 10^{-4}$ м. Аналітична залежність $T_B^{(1)}$ має істотний максимум в районі $\Omega = 0,3$, $T_B^{(1)} = 863 \div 873$ K (для $r' = 10^{-5}$ м, $r^{(1)} = 5 \cdot 10^{-4}$ м).

Критична умова для зриву теплової рівноваги конгломератів, які окислюються по параболічного закону, має вигляд:

$$\left(\frac{3q_4 E \rho^{(5)}}{(T_B^{(1)})^2 \rho^{(7)}} \right) \frac{\rho^{(1)} c_1^{(1)} r^{(1)}}{3\alpha_1 (r')^2} k_0 c_\infty^{(3)} \exp\left(-\frac{E}{RT_B^{(1)}}\right) = 2,33, \quad (1.20)$$

де $\alpha_1 = [r^{(1)} - h''(t)] \cdot [h''(t)]^{-1}$; $q_4 = q' \nu^{(7)} M_2 (\nu^{(4)} M_5)^{-1}$ – тепловий ефект реакції на одиницю маси оксиду; $c_\infty^{(3)}$ – концентрація окислювача в середовищі; $h''(t)$ – активна глибина проникнення окислювача в конгломерат; $c_1^{(1)}$ – питома теплоємність конгломерату; M_5 – молекулярна вага оксиду.

Зіставлення формули (1.20) з умовою для поодиноких частинок дозволяє виявити наступні відмінності в їх процесах запалення. Умова теплового зриву для конгломератів істотно залежить від Ω , r' , $r^{(1)}$. Якісний хід залежностей для температури займання конгломерату $T_B^{(1)}$ від r' , $r^{(1)}$, $\rho^{(1)}$ легко пояснюється характером зміни відношення реакційної поверхні $S_{(0)} = 4\pi N(r')^2$ (N - число часток в конгломераті), на якій відбувається тепловиділення, до поверхні тепловіддачі $S_T = 4\pi (r^{(1)})^2$: $S_0 / S_T = \rho^{(1)} r^{(1)} (\rho^{(7)} r')^{-1}$.

Отримано, що температура займання конгломерату падає при зменшенні середнього радіусу частинок порошку r' або збільшенні радіусу конгломерату $r^{(1)}$. Зростання температури навколишнього середовища T_∞ призводить до зменшення активної глибини проникнення окислювача h'' в шар пористої речовини, тобто сильніше локалізується область, поза якою концентрація окислювача $c^{(3)}$ дається виразом:

$$c^{(3)}(R', t) = c_\infty^{(3)} R' (r^{(1)})^{-1} S h \left\{ [r^{(1)} - h''(t)] \cdot [h''(t)]^{-1} R [r^{(1)}]^{-1} \right\} \times \\ \times \left\{ S h [r^{(1)} - h''(t)] [h''(t)]^{-1} \right\}^{-1}, \quad (1.21)$$

де R' – радіальна координата з початком в центрі конгломерату;

Складність теоретичного опису процесу горіння конгломератів в силу його нестационарності обумовлює особливий інтерес до експериментальних робіт по горінню конгломератів. Як приклад можна привести дослідження [57] горіння циліндричних спресованих порошком Mg фракції $(1 \div 2) \cdot 10^{-5}$ м в сумішах O_2 з N_2 і порошоків Mg в сумішах O_2 з Ar. Для суміші 1% O_2 + 99% N_2 розмір продуктів горіння був більше вихідного в 1,5 ÷ 1,7 рази, продукти мали жовтуватий колір, в той час, як при великому вмісті кисню O_2 з Ar продукт був білого кольору. Залежно від температури середовища спостерігалися два режими горіння: 1) повільне окислення ($T \leq 873$ K); 2) поверхневе горіння ($T = 875$ K) і парофазного горіння ($T = 898$ K). Час між моментами займання двох типів (поверхневого і парофазного) у другому режимі горіння із зростанням

температури зменшувався від величини, близької до часу парофазного горіння, до величини, на 1 - 2 порядки менший цього часу. Час горіння конгломератів не залежав від температури середовища, але сильно зменшувався із зростанням концентрації O_2 , особливо в області малих значень концентрацій.

Інтенсивна реакція, що йде на розвиненій поверхні конгломератів, призводить до посиленого (в порівнянні з одиночною частинкою) зростання шару конденсованого оксиду - «шуби». Для опису процесу реагування конгломератів необхідно вивчення конденсованого оксиду, зокрема, електрофізичних властивостей продуктів згоряння.

1.5. Електрофізика горіння

При горінні самих різних об'єктів, наприклад, газових сумішей [58 - 60], палив, що містять вуглець [61], а також поодиноких частинок металів [62] виникає іонізація. Електрони та іони, що з'являються при іонізації, а також заряджені частинки конденсованих продуктів згоряння утворюють низькотемпературну плазму полум'я. Однак, дослідження властивостей плазми полум'я ускладнюється наявністю складної картини взаємозалежних дифузійних, хімічних, теплообмінних і іонізаційних процесів, що протікають при горінні.

Характерною особливістю цих процесів є утворення об'ємних заряджених областей при накладенні навіть слабкого зовнішнього електричного поля. Однак, і в відсутності зовнішніх полів в палаючій області існує власне електричне поле, яке може впливати на теплові та масові потоки. На наявність власного, що володіє складною структурою, електричного поля полум'я вказують як експериментальні, так і теоретичні дослідження [63]. Механізм утворення власного електричного поля палаючих твердих палив досліджувався в роботі [64]. В якості палива досліджувався графіт з добавками NaCl або MgO. Збільшення в спалюваній суміші змісту легкоіонізуємої солі NaCl або окису магнію не привело до зростання потоку іонів з поверхні палива (про величину цього потоку судили за величиною струму в ланцюзі суміш - земля). І, навпаки, надмірне зарядження на суміші зменшувалось при зменшенні змісту пального. Отримані результати підтвердили припущення про хімічне походження іонізації продуктів згоряння графіту.

Слід зазначити, що при горінні магнію виявлено розбіжність положення максимуму електричного потенціалу навколо палаючої частинки Mg із зоною хімічного реагування. Результати дослідження дозволяють припустити про визначальну роль термоелектронної емісії з поверхні частинок конденсату MgO в механізмі іоноутворення. Частинки конденсованих продуктів згоряння

металізованих палив, що емітують і поглинають електрони, є збудженими елементами в іонізованому середовищі полум'я [65]. Конденсована частинка екранується вільними зарядами в кульовому шарі радіусу r_2 :

$$r_2 = a_1(1 + a_1 r_D^{-1}), \quad (1.22)$$

де r_D – дебаєвський радіус.

Таким чином, наявність заряджених конденсованих частинок призводить до неідеальної плазми продуктів згорання. Умову сильної неідеальності можна сформулювати наступним чином [66]:

$$a_1(1 + a_1 r_D^{-1}) > n_2^{-1/3}, \quad (1.23)$$

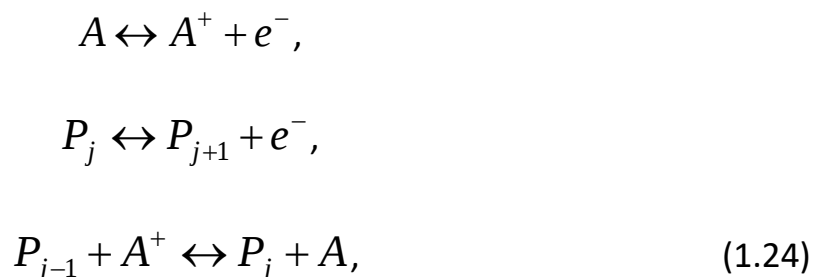
де n_2 – концентрація частиц конденсата в досліджуваній зоні.

Для позитивно заряджених частинок конденсату, утворених при горінні поодиноких частинок Mg, користуючись даними робіт [67, 68] можна отримати для лівої частини нерівності (1.23) величину $7,5 \cdot 10^{-8}$ м, а для правої частини нерівності - $2,2 \cdot 10^{-6}$ м. Таким чином, можна сказати, що плазма продуктів згорання частинки Mg у внутрішній зоні конденсації є слабконеідеальною.

Поряд з виникненням електричного заряду, обумовленого наявністю конденсованих продуктів згорання, спостерігається і зворотний процес - вплив вільних зарядів на формування конденсованої фази.

У роботах [69-71] проведено експериментальне і теоретичне дослідження спектра розмірів частинок конденсованої дисперсної фази в плазмі продуктів згорання модельних палив, що містять алюміній. Показано, що при розрахунку еволюції спектрів частинок конденсованих продуктів згорання необхідно завжди враховувати їх електричний заряд.

Розрахунок рівноважної іонізації плазми продуктів згорання з конденсованою дисперсною фазою проводився в [72, 73] з урахуванням основних механізмів іонізації:



де A – нейтральний атом; A^+ – іон; e^- – електрон; P_j – частинка с зарядовим числом j .

Так як в реальному випадку плазма продуктів згоряння твердих палив містить частинки з розподілом не тільки по зарядам, але і за розмірами, зарядовий стан плазми продуктів згоряння можна описати полідисперсною функцією розподілу по зарядам: $f(j, \xi) = f(j) \cdot f(\xi)$. Розподіл частинок по зарядам має вигляд нормального розподілу:

$$f(j) = (2\pi\sigma_1^2)^{-0,5} \exp\left[-\frac{(j - \bar{j})^2}{2\sigma_1^2}\right], \quad (1.25)$$

де σ_1 – дисперсія розподілу; $\bar{j}$ – середнє зарядове число частинки конденсату.

Розподіл частинок за розмірами описувалося логарифмічно – нормальною функцією:

$$f(\xi) = \left[(2\pi)^{-0,5} (\ln \sigma_\xi)^{-1}\right] \exp\left(-\frac{\ln^2 a_r}{2 \ln^2 \sigma_\xi}\right), \quad (1.26)$$

де a_r – середній геометричний діаметр частинок; σ_ξ – стандартне геометричне відхилення.

У цій же роботі отримані в явному вигляді функції розподілу за розмірами негативно і позитивно заряджених частинок, відповідно, $f^-(\xi)$ і $f^+(\xi)$. Зокрема, з аналізу цих функцій зроблений висновок, що частинки менших розмірів заряджаються негативно, а великих розмірів – позитивно, за умови, що термоелектронна емісія і іонізація газової фази є конкуруючими процесами.

Слід зазначити, що для випадку горіння частинок і конгломератів магнію, однак, остання умова не виконується (потенціал іонізації молекули MgO дорівнює 2,64 еВ, характерна температура в зоні конденсації становить $T_{(1)} = 2500 \text{ K}$).

Розглянуті вище теоретичні роботи, які вивчають електрофізичні характеристики частинок конденсованих продуктів згоряння металів, базуються на припущенні, що механізмом перетворення цих частинок в іони є термоелектронна емісія. Це припущення потребує всебічного експериментального підтвердження. Так, в роботі [74, 75] досліджена електронна компонента дифузійного парової фази полум'я магнію при зниженому тиску ($P' = 6 \cdot 10^2 \text{ Па}$) в окислювальній суміші $Ag + O_2$. Концентрація електронів була виміряна зондовими методами шляхом зняття

вольтамперних характеристик і по струму насичення подвійних зондів, поміщених в полум'я. Отримана величина концентрації електронів знаходилася в діапазоні $(10^{14} \div 10^{16}) \text{ м}^{-3}$ (що є більш низьким значенням порівняно з оцінками подібної концентрації $n'_{(1)} \approx 10^{18} \text{ м}^{-3}$ для випадку горіння в атмосфері одиночної частинки Mg розмірами $r^{(0)} \sim 10^{-3} \text{ м}$). З метою ідентифікації можливих механізмів іоноутворення проведені оцінки концентрації електронів, що даються рівноважною іонізацією і термoeмісією з поверхні конденсованого оксиду магнію. Розрахунок віддав перевагу термoeмісійної природі утворення електронів в зоні полум'я.

Припущення про термoeмісійний механізм утворення вільних електронів при горінні поодиноких частинок Mg, потребує експериментального підтвердження, подібному тому, яке було зроблено в разі дифузійних магнієвих полум'я для остаточного вибору визначального механізму іоноутворення.

Відсутність експериментальних даних про іоноутворення в процесі горіння конгломератів магнію висуває завдання по виявленню електрофізичних особливостей їх реагування в порівнянні з поодинокими частинками.

1.6. Вибір мети дослідження

Огляд досліджень по горінню поодиноких частинок, конгломератів і засипок на основі порошку магнію показав, що структура зони горіння одиночної частинки магнію висвітлена недостатньо докладно. Зокрема, електрофізичні і оптичні характеристики палаючої області поодиноких частинок розглянуті в невеликій кількості робіт [10, 67, 75]. Окремого дослідження заслуговує на вплив початкових умов на кінетику займання. Особливості як просторового розподілу зони підпалу, так і швидкості зростання усередненої по поверхні цієї зони температури природно має істотно впливати на локальні та інтегральні характеристики фронту горіння в стаціонарній фазі. Практично повністю відсутні аналогічні дані по горінню конгломератів і засипок. У якості недостатньо вивчених факторів, що впливають на передполум'яні процеси в конгломератах порошку магнію можна згадати: зміна питомої поверхні дисперсної фази, мультимодальність засипки та кривизну поверхні окремих частинок. Подібні дослідження можна здійснити методами ситового аналізу, лазерної дифракції, динамічного світлорозсіювання та аналізу зображень. Не досліджений вплив розмірів конгломерату, частинок порошку магнію, пористості на інтегральні характеристики процесів горіння. Не вивчено вплив теплових властивостей середовища на горіння вільних засипок на основі порошку магнію.

Для однозначного вибору моделі, яка описує горіння конгломератів і засипок, необхідно провести додатковий цикл досліджень, що конкретизує параметри горіння зазначених об'єктів і дозволяє виявити відмінність їх процесах горіння в порівнянні з горінням поодиноких частинок магнію.

Таким чином, в якості основних для даної роботи можна розглянути наступні завдання:

- проведення детального оптичного дослідження палаючих областей поодиноких частинок і конгломератів магнію;
- експериментальне дослідження впливу розміру конгломерату, середнього розміру частинок, що складають конгломерат порошку, на інтегральні характеристики процесу горіння;
- вивчення впливу коефіцієнта теплопровідності підкладки на процес горіння вільних засипок на основі порошку магнію;
- експериментальне визначення електрофізичних характеристик як палаючої області конгломератів, так і конденсованих продуктів згоряння;
- на основі отриманих експериментальних даних провести порівняльний аналізу процесів горіння поодиноких частинок, конгломератів і засипок порошку магнію.

ГЛАВА 2. ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАЛАЮЧИХ ЧАСТИНОК І КОНГЛОМЕРАТІВ

2.1. Методика визначення температури

Для порівняльного аналізу реагування частинок і конгломератів необхідно перш за все детальне експериментальне дослідження палаючої області цих об'єктів. У цій главі описано визначення температури зони хімічного реагування, коефіцієнтів чорноти зони конденсації одиночної частинки і конгломератів на основі порошку магнію.

Температура в зоні хімічного реагування - один з найважливіших параметрів горіння, який визначає, зокрема, швидкість іонізації і випромінювальні характеристики палаючого об'єкта. Співвідношення між швидкостями тепловиділення в зоні реакції і тепловідведення визначає температуру в зоні хімічної реакції. Крім того, на величину температури впливає випаровування конденсованих продуктів реакції. Внаслідок цього теоретичні моделі, що описують процес горіння поодиноких частинок металів, містять такі фізичні параметри, як ступінь чорноти поверхні конденсованої частинки оксиду в зоні горіння, ступінь випаровування продуктів в зоні хімічного реагування і т. ін. Вибір моделі, найбільш точно описує процес горіння частинок і конгломератів, вимагає знання надійних, експериментально визначених величин фізичних параметрів, що характеризують структуру палаючої області (зокрема, температура в зоні хімічного реагування, коефіцієнта чорноти в зоні конденсації і т. ін.).

Для експериментального дослідження цих величин був обраний оптичний метод дослідження, який володіє високою роздільною здатністю, безконтактний, практично безінерційний.

Вимірювання усередненої температури полум'я палаючих стружок Mg по невирішеній обертельній структурі $\Delta v = 0$ електронного переходу $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ вже проводився в [76]. Для розподілу інтенсивності по обертельним лініям смуг використовувався вираз:

$$I = k_3(J' + J'' + 1) \exp \left[- \frac{B'J'(J' + 1)}{kT_{(3)}} \right], \quad (2.1)$$

де J' , J'' - обертельні квантові числа верхнього і нижнього стану молекули MgO; k_3 - стала; B' - обертельна стала молекули у верхньому стані.

По крутизні спаду залежності $\ln I$ від F_1 (F_1 - відстань на фотопластинці, отриманої спектрографічним методом, від канта смуги, в якій вимірювалася інтенсивність) визначали температуру горіння, значення якої дорівнювала $T_{(3)}^{(0)} = (3460 \pm 150) \text{ K}$.

Однак, таке високе значення температури $T_{(3)}^{(0)} = 2750 \text{ K}$ не узгоджується з результатами інших авторів [77]. Тому коректне визначення температури необхідно проводити з використанням декількох незалежних методів.

У даній роботі температура $T_{(3)}^{(0)}$ в зоні реакції визначалася щодо невіршених електронно-коливальних смуг молекул MgO. Для вимірювань була використана секвенція смуг $\Delta v = 0$ електронного переходу $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ ($\lambda = (5,0077 - 4,9621) \cdot 10^{-7} \text{ м}$). Припускаючи, що коливальні рівні верхнього коливального стану $B^1\Sigma^+$ заселені відповідно до розподілу Больцмана, запишемо вираз для інтенсивності електронно-коливальної смуги [78]:

$$I_{v'v''} = \frac{16\pi^3}{3} \tilde{\nu}_{v'v''}^4 \frac{Se(r_{v'v''})}{Q_{BH}} q_{v'v''} N' kT (hB_{v'v''})^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta E_{II} + \Delta E_{v'}}{kT_{(3)}^{(0)}}\right), \quad (2.2)$$

де $\tilde{\nu}_{v'v''}$ - хвильове число, відповідне канту смуги; $Se(r_{v'v''})$ - сила електронного переходу, що залежить від міжядерної відстані $r_{v'v''}$; $Q_{BH} = \sum_n Q_n \sum_v Q_v \sum_J J$ - внутрішня статистична сума (Q_n , Q_v , Q_J - статистичні суми електронного, коливального та обертового рівнів, відповідно); $q_{v'v''}$ - фактор Франка-Кондона; N' - концентрація збуджених молекул; $B_{v'v''}$ - коливальні квантові числа верхнього і нижнього квантових станів; h - стала Планка.

В якості енергії коливального рівня використовувався вираз для енергії ангармонічного осцилятора (з точністю до квадратичних членів). Тоді значення енергії коливального рівня v' щодо нульового ($v' = 0$) дорівнює:

$$\Delta E_{v'} = \hbar \omega_e v' - \hbar \omega_e x_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,25 \hbar \omega_e x_e, \quad (2.3.)$$

де $\hbar \omega_e$ - величина коливального кванта; $\omega_e x_e$ - стала ангармонізму.

Перед використанням формули (2.2) необхідно переконатися в наявності больцманівського розподілу електронів в системі коливальних рівнів при

температурі горіння магнію ($T_{(3)}^{(0)} = 2800 \text{ K}$) і тиску $P' = 10^5 \text{ Па}$, характерних для даного експерименту. При таких значеннях $T_{(3)}^{(0)}$ і P' локальна термодинамічна рівновага, що необхідна для наявності розподілу

Больцмана, встановлюється в результаті VT (обмін енергією між коливальними і поступальними ступенями свободи) і VV (обмін всередині одного типу коливань) процесів [79]. Частота зіткнень електронне збуджених і незбуджених молекул MgO повинна при цьому значно перевищувати ймовірності оптичних переходів $A_{v'v''}$ для виконання умови квазірівноважності. Для ймовірності можна записати наступну оцінку $A_{v'v''} \leq 2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Частота зіткнень оцінювалася по співвідношенню

$$\nu_1 = N\sigma_2\bar{v}_M, \quad (2.4)$$

де N , $\bar{v}_M$, σ_2 – концентрація, середня швидкість теплового руху молекул і газокінетичний переріз зіткнень молекул MgO, відповідно.

Ймовірності VV і VT - процесів приймалися рівними одиниці, оскільки температура в зоні горіння висока, а коливальний квант малий ($\sim 0,1 \text{ еВ}$ [80]). При $T = 2800 \text{ K}$ і $P' = 10^5 \text{ Па}$ частота зіткнень дорівнює 10^8 с^{-1} . Отже, в досліджуваному діапазоні тисків $A_{v'v''} \ll \nu_1$ і заселеність коливальних рівнів підпорядковується розподілу Больцмана з температурою, близькою до газової.

Отже, величину $T_{(3)}^{(0)}$ можна (на основі (2.2)) визначати по тангенсу кута нахилу залежності:

$$\ln\left(\frac{I_{v'v''}}{\nu_{v'v''}^4 q_{v'v''}}\right) = f(\Delta E_{v'}). \quad (2.5)$$

Секвенція смуг $\Delta v = 0$ зазначеного переходу дає типову картину, зображену на рис. 2.1. Молекулярні смуги на рисунку розташовані над безперервним фоном, пов'язаним із суцільним спектром продуктів згорання, який випромінюється конденсованою фазою. Область спектра, що обмежена пунктиром, виникає внаслідок перенакладання R гілок смуг.

Конкретні обчислення призвели до висновку, що для обертальної структури смуг секвенції $\Delta v = 0$, кант кожної наступної смуги, утвореної поверненням P

- гілки (при $J = 64$), практично збігається з нульовим проміжком попередньої ($\tilde{\nu}_0$).

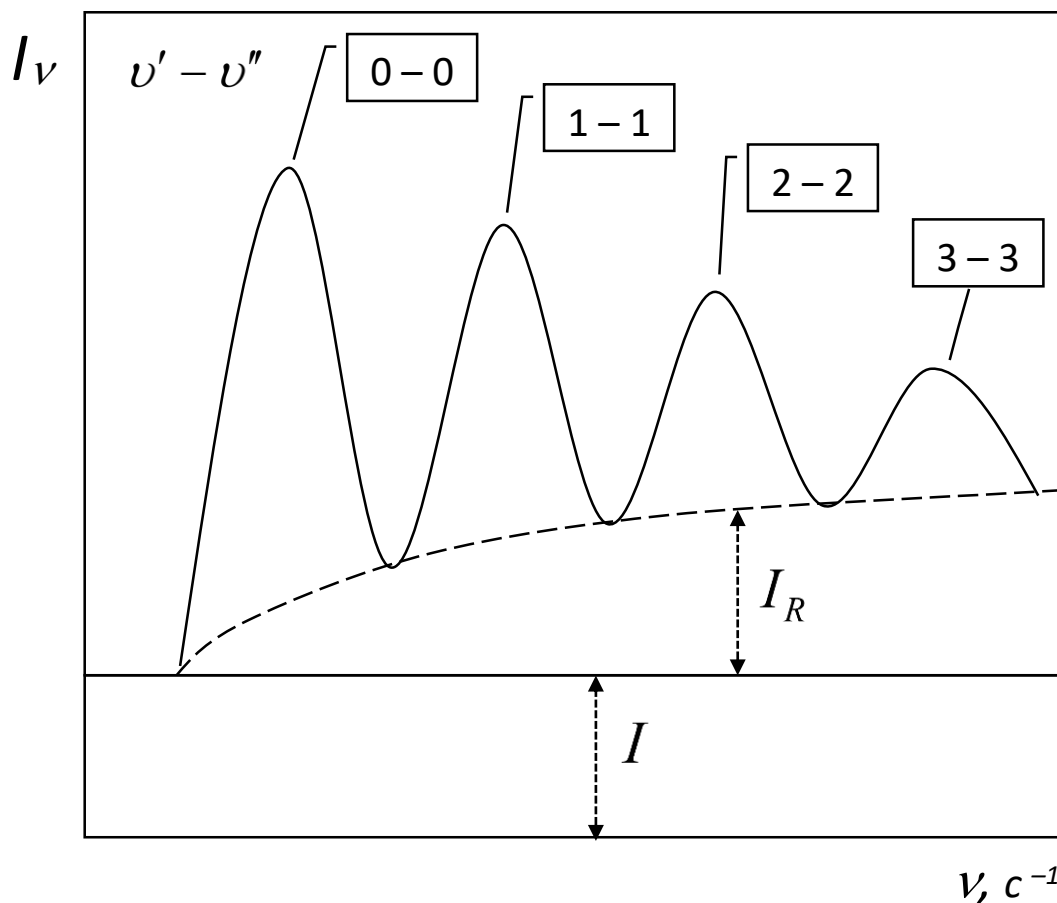


Рис. 2.1. Ділянка спектру випромінювання палаючої частки магнію секвенції смуг $\Delta\nu=0$. I - інтенсивність випромінювання зони конденсації; I_R - інтенсивність випромінювання невіршених R - гілок смуг молекул MgO

Отже, P - гілки смуг, крім першої, накладаються на R - гілки попередніх. Інтенсивності, що даються R і P - гілками пропорційні

$$I_P \sim A'' \int_0^\infty J \exp \left[-\frac{B}{k} \frac{hc}{T_{(3)}^{(0)}} J(J+1) \right] dJ, \quad (2.6)$$

$$I_R \sim A'' \int_0^{\infty} (J+1) \exp \left[-\frac{B}{k} \frac{hc}{T_{(3)}^{(0)}} J(J+1) \right] dJ, \quad (2.7)$$

де A'' – стала, що залежить від квадрата матричного елемента дипольного переходу, концентрації збуджених молекул, фактора Франка - Кондона; c - швидкість світла у вакуумі. Розглянемо вираз:

$$\delta_2 = (I_R - I_P) I_P^{-1} = \frac{\int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{Bhc}{kT_{(3)}^{(0)}} J(J+1) \right] dJ}{\int_0^{\infty} J \exp \left[-\frac{Bhc}{kT_{(3)}^{(0)}} J(J+1) \right] dJ}. \quad (2.8)$$

Після підстановки чисельних значень ($B=58\text{м}^{-1}$; $T_{(3)}^{(0)} = (2500 \div 3500) \text{ K}$) маємо $\delta_2 < 0,01$. Отже, з точністю до 1% вклади в загальну інтенсивність смуги від R і P - гілок однакові.

Остаточно, для знаходження інтенсивності $I_{\nu'\nu''}$ досить знайти подвоєне значення інтенсивності P - гілок смуг, які розташовуються над штриховий кривої.

Ефективний коефіцієнт чорноти зони конденсації $\varepsilon_1^{(0)}$ визначався з виразу для інтегральної світності

$$R_4 = \varepsilon_1^{(0)} \sigma \left(T_{(3)}^{(0)} \right)^4. \quad (2.9)$$

2.2. Експериментальна установка

Застосовувана для вимірювання температури горіння апаратура повинна володіти великою світлосилою, високим часовим і просторовим дозволом. Здійснення електромеханічної розгортки спектра - одне з найбільш поширених конструктивних рішень проблеми дослідження оптичних параметрів горіння. Для цієї мети використовуються швидкісні скануючі спектрометри, що представляють собою зчленування монохроматора і скануючого пристрою. Спектр в них зазвичай сканується наступними способами: 1) електронно-оптичним відносно нерухомої вихідний щілини [81]; 2) рухом вихідний або вхідний щілини [82]; 3)

обертанням або коливанням диспергуючого елемента [83]; 4) обертанням або коливанням дзеркал, встановленим за диспергуючим елементом. Всі ці методи мають свої недоліки. Низька роздільна здатність ($\sim 50 - 100$) властива першому і другому методу. Для третього характерне велика час реєстрації спектру ($\sim 0,1$ с), для четвертого - нелінійність розгорнення або велика шпаруватість проходження спектрів при обертанні дзеркал.

Для дослідження процесів горіння магнію використовувався швидкісний скануючий монохроматор, за конструктивними особливостями відноситься до четвертого типу, але розташування скануючого дзеркала безпосередньо перед вихідною щілиною дозволяє сподіватися на наявність лінійної розгортки у швидкісного скануючого спектрометра. Перевірка лінійності сканування проводилася двома способами.

В ході попередньої перевірки промінь від гелій-неонового лазера ЛГ-55 падав на плоске скануюче дзеркало, яке вчиняє коливальні рухи і, відбиваючись, падав на 12-гранне дзеркало, яке обертається з постійною кутовою швидкістю, що дає розгортку на плоскому екрані. Обробка фігур, які виходять на екрані, показала, що вони мало відрізняються від трикутної форми аж до частот 60 Гц. Після монтажу скануючого спектрометра була проведена більш точна перевірка лінійності шляхом порівняння табличних значень довжин хвиль ртутного триплету ($\lambda'_1 = 4,35833 \cdot 10^{-7}$ м; $\lambda'_2 = 4,34749 \cdot 10^{-7}$ м; $\lambda'_3 = 4,33922 \cdot 10^{-7}$ м) зі спектром ртутної лампи, сигнал від якого подавався спектрометром безпосередньо на екран осцилографа (з відповідними лініями триплету на сітці екрану): l'_1, l'_2, l'_3 .

Позначимо: $\Delta\lambda'_1 = \lambda'_2 - \lambda'_1$; $\Delta\lambda'_2 = \lambda'_3 - \lambda'_2$; $\Delta l'_1 = l'_2 - l'_1$; $\Delta l'_2 = l'_3 - l'_2$. Умова лінійності розгортки передбачає

$$\Delta\lambda'_1(\Delta\lambda'_2)^{-1} = \Delta l'_1(\Delta l'_2)^{-1}. \quad (2.10)$$

Рівність (2.10) дотримувалося з точністю 3% (в інтервалі частот 1 - 60 Гц). Отже, можна вважати розгорнення спектра лінійною в зазначеному інтервалі частот пилкоподібних імпульсів напруги, що подаються на вхід електромагнітного пристрою зі скануючим плоским дзеркалом.

Блок-схема оптичного приладу, зібраного за схемою Черні - Турнера, наведена на рис. 2.2. Оптичний прилад працював в такий спосіб. Зображення палаючого об'єкта (1) фокусувалося об'єктивом (2) в площині вихідний щілини (3). Однозначна фіксація частинки або конгломерату здійснювалася шляхом використання оптичного прицілу, жорстко пов'язаного зі спектральним приладом. Точність фіксації була не гірше $2 \cdot 10^{-4}$ м. Вхідна щілина (3) перебувала в фокальній площині сферичного дзеркала (4). Далі від

дзеркала (4) випромінювання йшло паралельним пучком на дифракційну ґратку (5). Розкладене в спектр випромінювання фіксувалося дзеркалом (6) в площині вихідної щілини (8). Скануюче дзеркало (7) направляло пучок світлового променя через вихідну щілину на фотоелектронний помножувач ФЕУ-79 (9). Сигнал з ФЕУ фіксувався осцилографом (10). Туди ж подавався

імпульс з генератора пилкоподібних імпульсів (11), що дозволяло регулятором «рівень синхронізації» переміщати реперну точку спектра на екрані і задавати відповідне посилення, більш детально розглядати ту чи іншу ділянку спектра. Як ір електромагнітного пристрою, запозичений з швидкодіючого приладу НЗЗ8 - 8П, що несе на собі плоске скануюче дзеркало, здійснював коливальні рухи з відносно великою частотою.

Поворотно-поступальний рух дзеркала з незначною частотною дисперсією забезпечувалося заздалегідь промодульованими імпульсами генератора (11). У свою чергу імпульси генератора були попередньо оброблені блоком посилення (12). Частота проходження імпульсів перебувала в інтервалі від 1,6 Гц до $1,4 \cdot 10^3$ Гц. Кут повороту якоря лінійно залежав від різниці потенціалів, яка подається, що дозволяло регулюванням напруги варіювати амплітуду коливальних, а, отже, і шпаруватість сканування, і величину виділеної частини спектра. Відносна зміна гладкості кривої тимчасового регулювання чутливості генератора була практично нульовою для середини інтервалу (1,6÷1400) Гц і не перевищувала 0,4% у його країв.

Розгортку можна було вважати лінійною для всієї частотної кривої. В цей же час секвенція смуг $\Delta\nu = 0$ електронного переходу $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ займає вузький спектральний інтервал ($\Delta\lambda' = 5 \cdot 10^{-9}$ м). Наслідком вищезгаданого є твердження, що чутливість установки при записі спектра практично не залежить від довжини хвилі. Крім того, можна вважати, що сигнал, який реєструється осцилографом, пропорційний величині світлового потоку

$$\alpha' = k_4 \frac{\pi c^2}{4} S_B (a')^{-2} \tau \int_0^\infty b_{\lambda'}'' A(\lambda' - \lambda'') d\lambda'. \quad (2.11)$$

де k_4 - коефіцієнт пропорційності; c - діаметр палаючої області; S_B - площа вхідної щілини монохроматора; a' - відстань від палаючої частинки до вхідної щілини; τ - час реєстрації; $b_{\lambda'}''$ - спектральна яскравість джерела випромінювання; $A(\lambda' - \lambda'')$ - апаратна функція швидкісного скануючого спектрометра, яку можна представити у вигляді

$$A(\lambda' - \lambda'') = \frac{2(\ln 2)^{0,5}}{m_1 \pi^{0,5}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\lambda' - \lambda''}{m_1} \right)^2 \right], \quad (2.12)$$

де m_1 – постійний множник.

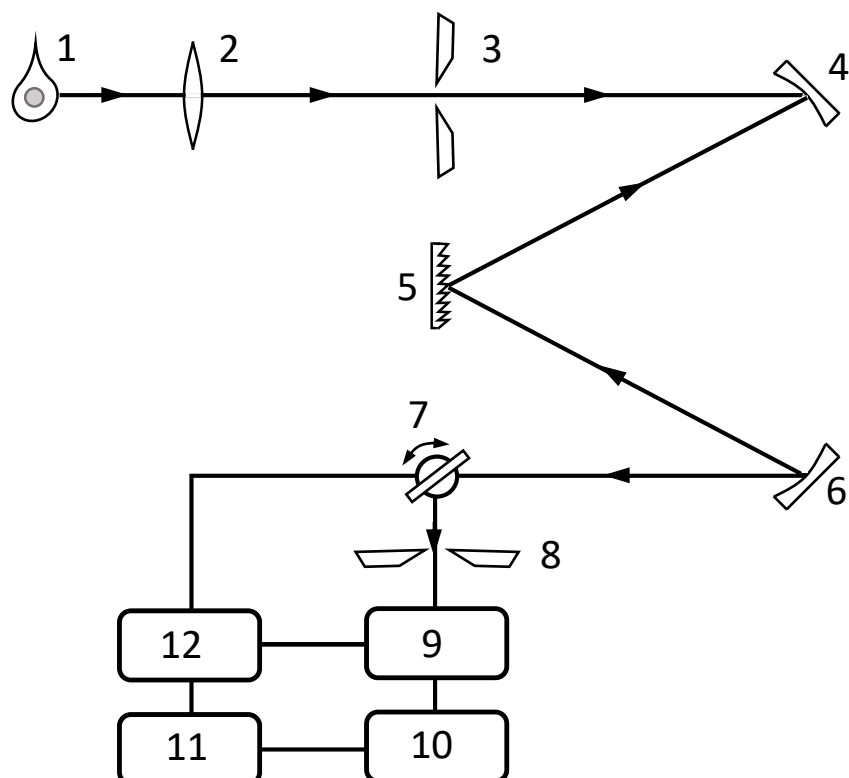


Рис. 2.2. Блок-схема експериментальної установки.
 1 - частинка або конгломерат; 2 - об'єктив;
 3 - вхідна щілина; 4, 6 - сферичні дзеркала;
 5 - дифракційна ґратка; 7 - скануюче дзеркало; 8 - вихідна щілина; 9 - ФЕУ; 10 - осцилограф;
 11 - генератор пилкоподібних імпульсів;
 12 - підсилювач.

У вищенаведених формулах не враховувався незначне фойгтівське уширення лінії. Дійсно, для молекули MgO:

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T}{M_1} \right)^{0,5} \approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ м},$$

$$\Delta\lambda_L = 6,6 \cdot 10^5 \sigma_3^2 P'(M_1 T)^{-0,5} \approx 10^{-12} \text{ м}, \quad (2.13)$$

де $\Delta\lambda_D$, $\Delta\lambda_L$ – доплеровське і лоренцеве уширення; σ_3 – площа перерізу молекули.

З урахуванням цих чинників, можна вважати, що площі на спектрограмі пропорційні інтенсивностям смуг.

Для діагностики полум'я за атомарними і молекулярними спектрами зазвичай досить реєструвати досить вузький спектральний інтервал, в який вкладається певна група ліній і смуг. Цей інтервал вибирався поворотом дифракційних ґрат. Ширина скануємої ділянки могла змінюватися в межах від 10^{-9} м до $2 \cdot 10^{-8}$ м, а частота проходження - від 1 до 120 спектрів за секунду. Описана методика визначення температури горіння Mg по електронно-коливальним смугам молекул MgO вимагає застосування спектральних приладів, що володіють високою роздільною здатністю (~5000). Це обумовлюється необхідністю чіткого розділення нульового проміжку смуг. Роздільна здатність описаного скануючого спектрометра з ґратами 1200 штр / мм була не менше 8000.

Для вимірювання світності палаючої частинки застосовувався піроелектричний приймач МГ -30, якій реєструє випромінювання з довжинами хвиль від $2 \cdot 10^{-6}$ м до $2 \cdot 10^{-5}$ м. Світловий потік модулювався на частоті 510 Гц. Електричний сигнал з приймача МГ - 30 посилювався вузькосмуговим підсилювачем, детектувався і реєструвався запам'ятовуючим осцилографом. Приймач МГ - 30 був калібрований по випромінюванню абсолютно чорного тіла, в якості якого використовувалася електропеч, заглушена з одного боку і з вузьким отвором з іншого. При вимірах здійснювалося екранування печі, тобто відсікався тепловий потік від всієї (крім отвору) торцевої частини електропечі. Для перерахунку світності з урахуванням мінливого в процесі горіння поперечного перерізу області, що випромінює, проводилася одночасна відео зйомка палаючого об'єкта.

2.3. Результати експерименту

В експерименті були досліджені залежності положення обертальних ліній від обертального квантового числа J для P і R гілок (при цьому використовувались відповідно наступні правила відбору $\Delta J = -1$ і $\Delta J = +1$ відповідно), а саме:

$$\tilde{\nu}_P = (J + 1)[(B_{v'} - B_{v''})J - 2B_{v''}] + \tilde{\nu}_0, \quad (2.14)$$

$$\tilde{\nu}_R = J[(B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})] + \tilde{\nu}_0, \quad (2.15)$$

де $\tilde{\nu}_0$ – хвильове число.

У свою чергу хвильове число можна було відобразити як функцію хвильових чисел та відповідних термів

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_0 = (T'_e - T''_e) + [\omega'_e(\nu' + 0,5) - x'_e\omega'_e(\nu' + 0,5)^2] - \\ - [\omega''_e(\nu'' + 0,5) - x''_e\omega''_e(\nu'' + 0,5)^2]. \end{aligned}$$

де T'_e, T''_e - терми верхнього і нижнього електронних станів.

Аналіз показав, що для P - гілки характерний поворот ліній. Експериментальні та теоретичні міркування вказують на те, що цей поворот відбувається при $J = 64$. Наявність повороту призводить до факту перенакладання ліній прямої і зворотної ділянки P - гілки.

Відповідні чисельні розрахунки перенакладання P - гілки дають таке значення для інтенсивності P - гілки:

$$\begin{aligned} I_P = \Phi \frac{(2J_1 + 1)}{\Delta \nu} \exp\left[-\frac{D_1 J_1 (J_1 + 1)}{T}\right] \cdot \left\{ 1 + \frac{(2J_2 + 1)}{(2J_1 + 1)} \times \right. \\ \left. \times \exp\left[-\frac{D_1}{T} (J_2 (J_2 + 1) - J_1 (J_1 + 1))\right] \right\}, \quad (2.16) \end{aligned}$$

де $D_1 = Bhk^{-1}c$, Φ – стала, що пов'язана з усередненням по контурах; другий доданок обумовлений поверненням гілки.

Слід зауважити, що, по-перше, інтенсивність P - гілки експоненційно залежить від обертового квантового числа i , по-друге, вираз (2.16) не підлягає розділенню окремо по обертовим квантовим числам J_1 та J_2 .

Відношення другого члена до першого приведено в таблиці 2.1 в залежності від J і T . Видно, що при температурах, менш 2000 K, внеском другого доданка можна знехтувати. При температурах, близьких до температури горіння Mg (~ 2800 K) внесок в інтенсивність від перенакладання значний. Облік вкладу другого доданка проводився чисельно.

Таблиця 2.1

J	T		
	2000	2500	3000
10	0.033	0.106	0.233
20	0.045	0.119	0.244
30	0.083	0.171	0.280
40	0.162	0.275	0.389

Характерна картина молекулярної смуги 0 - 0 при ведена на рис. 2.3. Для цього рисунку були використані наступні обертові квантові числа $J = 10, 20, 30, 40$. Цим обертовим квантовим числам відповідають хвильові числа ν_J : $1,9342 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$; $1,9333 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$; $1,9328 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$; $1,9324 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Інтенсивність молекулярної смуги спадає до нуля при малих хвильових числах і досягає максимуму при ν_J приблизно рівному ν'_{40} . Праве крило кривої наближається до осі абсцис за значного збільшення хвильових чисел.

На прикладі відносної інтенсивності, відповідної хвильовому числу ν_{40} показано, що користуючись таблицею 2.1 можна визначити величину інтенсивності, відповідної вкладом від першого (AB) і другого (BC) доданка правої частини рівняння (2.16) для фіксованої температури (на рис. 2.3 для $T = 2800$ K). Аналогічним способом хрестиками відзначені зазначені вклади і для інтенсивностей, відповідних ν_{30} , ν_{20} , ν_{10} .

Результати розрахунків залежності відносини сумарною інтенсивності (для $J = 20, 30, 40$) до інтенсивності для $J = 10$ від квантового числа J наведені на рис. 2.4. Температуру в зоні хімічного реагування визначали по

найкращому збігу виміряних в експерименті відносин інтенсивності P - гілки з розрахунковими кривими.

Отримана таким чином температура, виявилася рівною $T_{(0)}^{(3)} = (2750 \pm 100) \text{ K}$. Отже, облік повернення P - гілки значно знижує величину температури для зони хімічного реагування. За описаною вище методикою визначалася температура зони хімічного реагування при горінні конгломератів, виготовлених на основі порошку магнезії із середнім розміром $7 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Величина температури виявилася рівною $T_{(3)}^{(1)} = (2700 \pm 100) \text{ K}$.

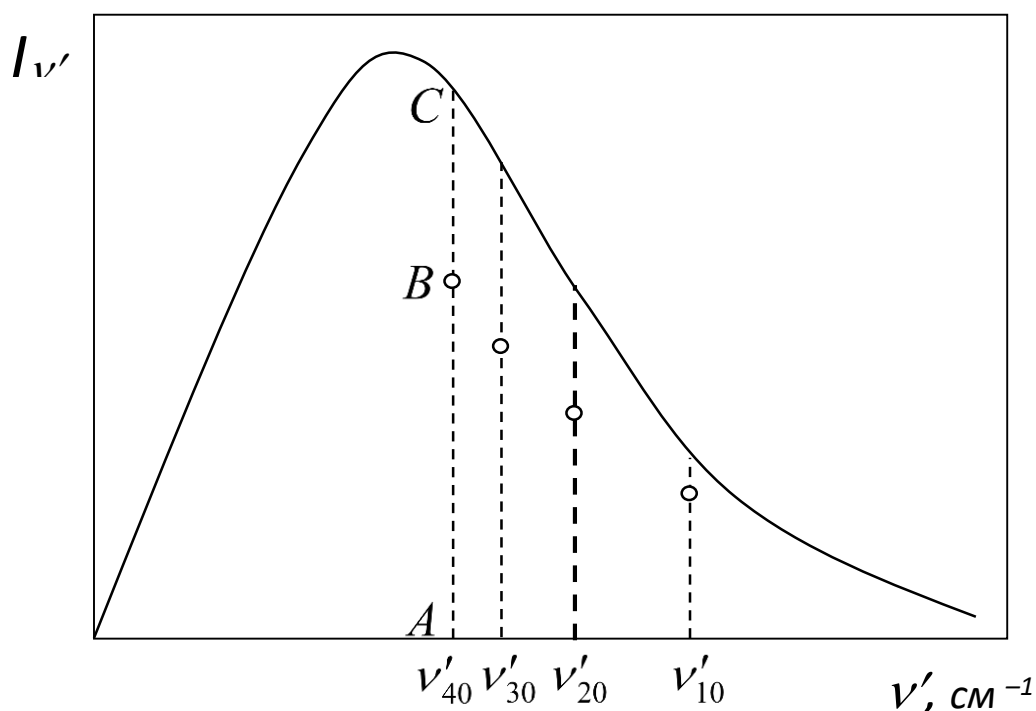


Рис. 2.3. Графічний облік вкладу від перенакладання P - гілки електронно-коливальної смуги $0 - 0$.

Температуру в зоні хімічного реагування визначали наступним чином. Перш за все, відповідно другому незалежному методу визначення температури по секвенції смуг, можна обчислити, знаючи тангенс кута нахилу залежності (2.2) для інтенсивності електронно-коливальної смуги. Відомі фактори Франка - Кордона, а також параметри молекули MgO , необхідні для розрахунків, запозичувалися з робіт [84]. Величина інтенсивності електронно-коливальної смуги, що входить в (2.2), дорівнює, як зазначалося раніше, подвоєному значенню інтенсивності P - гілок. Для знаходження цих

інтенсивностей спершу з'єднувалися мінімуми піків, які відповідають цим гілкам. З'єднані мінімуми піків вказані штриховою лінією на рис. 2.1. Після цього проводилося чисельне інтегрування площі піків під штриховий кривій для кожного пуску. Результати розрахунку усереднювалися по 10 пускам і відповідні точки були нанесені на графік залежності логарифма інтенсивності від енергії коливального кванта (див. рис. 2.5).

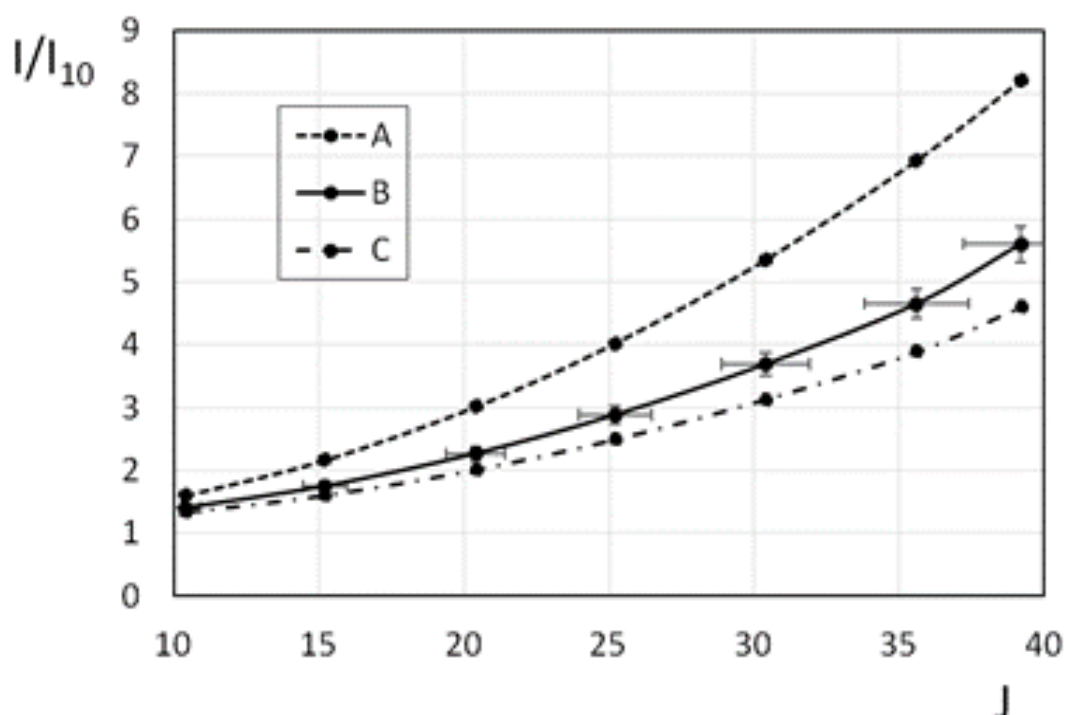


Рис. 2.4. Залежність відношення інтенсивностей від квантового обертового числа J . А, С - розрахунок для $T = 2000\text{ K}$ і 3000 K , відповідно; В - експеримент ($P' = 10^5\text{ Па}$).

Значення температури, що визначається на підставі графіка, виявилось рівним:
 $T_{(3)}^{(0)} = (2800 \pm 100)\text{ K}$ – для поодиноких частинок магнію і
 $T_{(3)}^{(0)} = (2700 \pm 100)\text{ K}$ – для конгломератів при $T_{\infty} = 300\text{ K}$;
 $d^{(0)} \sim d^{(1)} \approx (2 \div 3)10^{-3}\text{ м}$ (тут $d^{(1)}$ – діаметр конгломерату). Величина коефіцієнта чорноти зони конденсації, яка визначалась з експерименту по

вимірюванню світності палаючої частинки, виявилася рівною $\varepsilon_{(1)}^{(0)} = 0,083$ [113].

Слід зазначити, що процес горіння конгломератів має характерний ряд особливостей, що ускладнюють визначення температури зони хімічного реагування з достатньою точністю. Зокрема, величина сигналу, що реєструється запам'ятовуючим осцилографом, була в 2 - 3 рази менше величини, що спостерігалася для випадку горіння поодиноких частинок. Відповідно, падало відношення сигнал-шум.

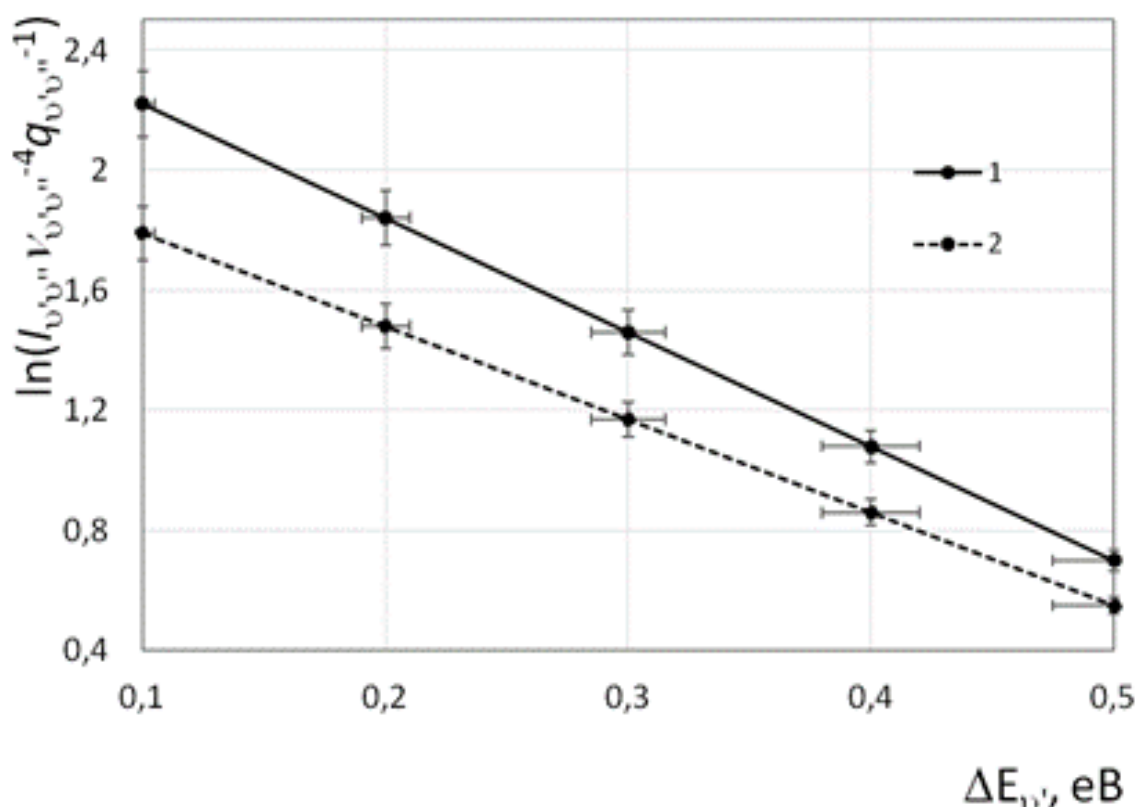


Рис. 2.5. Залежність логарифма інтенсивності від енергії коливального кванта; 1 - конгломерат; 2 - частинка.

Факельна структура процесу горіння, притаманна конгломератам, є причиною різких стрибків в часі інтенсивності гілок електронно-коливальної смуги. Всі зазначені особливості процесів горіння конгломератів магнію ускладнюють дослідження горіння оптичними методами. Для часткового подолання зазначених труднощів вимірювання проводилися протягом перших 30% часу горіння конгломератів масою до $1,5 \cdot 10^{-5}$ кг.

2.4. Аналіз результатів

Для аналізу отриманих експериментальних результатів можна використовувати відомі розрахункові схеми парофазного горіння металевих частинок. Існує велика кількість схем розрахунку як в квазістаціонарної, так і в нестационарної постановці. Природно, що нестационарні моделі, що дозволяють простежити динаміку перебудови полів, температур і концентрацій компонентів палаючої області, врахувати фазові перетворення оксиду в палаючому обсязі, більше відповідають реальним процесам. Рішення ж завдань по квазістаціонарним моделям передбачає наявність ряду припущень, які деформують справжню картину протікання процесу горіння. Зокрема, в них розглядається якась усереднена палаюча область, на що підрозділяється на зони конденсації і хімічного реагування. Однак, розрахунки часу горіння і його залежності від концентрації кисню по нестационарним і квазістаціонарним схемами дають приблизно однакові результати. Перевага ж розрахунку по квазістаціонарним схемами в цьому випадку - в їх простоті і можливості дослідження функціональних залежностей в аналітичному вигляді.

Аналіз експериментальних результатів проводився на основі моделі, в якій використовуються експериментальні значення $T_{(3)}^{(0)}$, $\varepsilon_{(1)}^{(0)}$ з рівняння (1.11) визначалася ступінь випаровування продуктів реакції χ . Для випадку парофазного горіння магнієвих частинок діаметром $2,6 \cdot 10^{-3}$ м у відкритій атмосфері значення χ виявилось рівним 0,13.

З рівняння (1.13) розраховувалося час горіння частинки Mg. Значення наведеного ступеня чорноти поверхні частинки приведені в [85], де вони вимірювалися в момент гасіння магнієвої частинки, коли радіус зони горіння ставав рівним радіусу оксидного залишку.

Зазвичай для розрахунків часу горіння частинок магнію з урахуванням випромінювання вибирають $\varepsilon_{(1)}^{(0)} = 0,2 \div 0,5$. При таких значеннях $\varepsilon_{(1)}^{(0)}$ значно завищуються радіаційні втрати тепла із зони конденсації і, як наслідок, розрахункові часи горіння в 1,5-2 рази перевищують експериментальні дані (див. Рис. 2.6).

Розрахунки відносного часу горіння частинок магнію згідно [41] з використанням експериментально знайдених констант $\varepsilon_{(1)}^{(0)}$, $\varepsilon_{(0)}^{(0)}$, χ кількісно добре узгоджуються з даними експерименту (рис. 2.6).

Відмінність інтегральних характеристик горіння $\tau_r^{(0)}(d^{(0)})^{-2}$ для дрібних (з масою $m^{(1)} < m_{II}^{(1)}$) конгломератів з порошку магнію і поодиноких частинок, як буде показано в наступному розділі, носить несуттєвий характер. Тому горіння таких конгломератів укладається в схему, запропоновану автором [41] за умови коректного обліку радіаційних втрат тепла із зони конденсації.

Існування відмінності в значеннях $\tau_r^{(0)}(d^{(0)})^{-2}$ для частинок і конгломератів може бути обумовлено масовими і тепловими потоками, які кількісно не співпадають в області горіння. Отже, необхідне детальне дослідження полів концентрацій продуктів згорання, структури внутрішньої зони конденсації зазначених об'єктів.

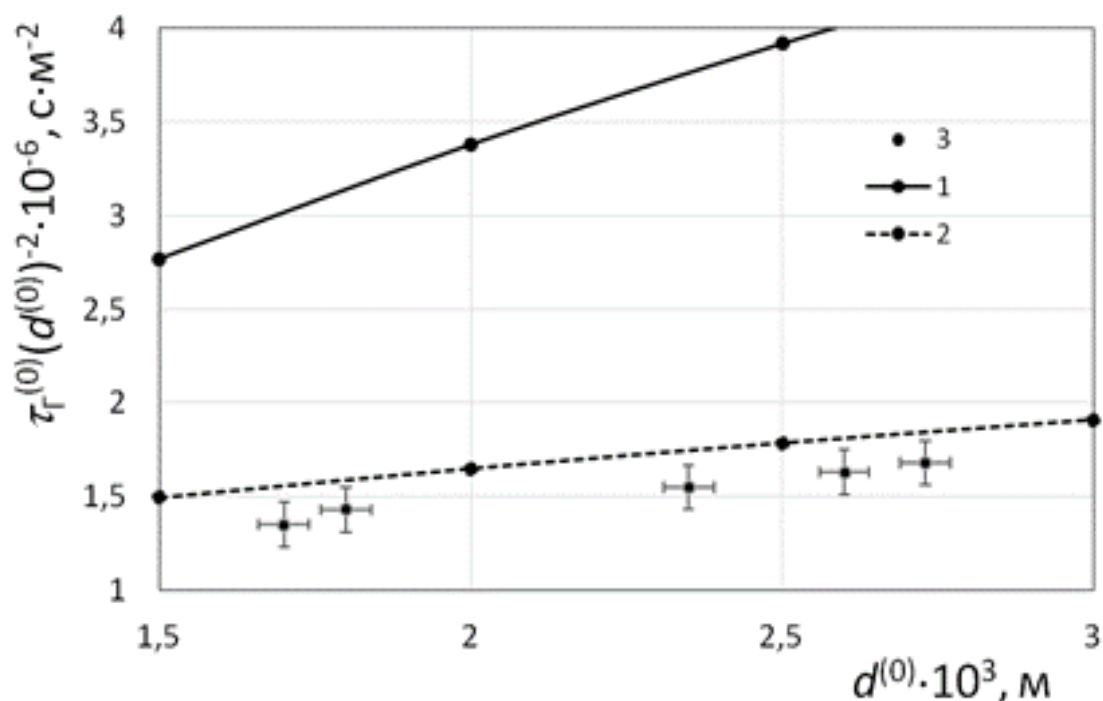


Рис. 2.6. Залежність відносного часу горіння частинки магнію від її початкового діаметра ($T_\infty = 300 \text{ K}$): 1 - розрахунок по [41] при $\varepsilon_{(1)}^{(0)} = 0,5$; $\varepsilon_{(0)}^{(0)} = 0,2$; $P' = 10^5 \text{ Па}$; 2 - розрахунок при $\varepsilon_{(1)}^{(0)} = 0,083$; $\varepsilon_{(0)}^{(0)} = 0,034$; $\chi = 0,13$; $P' = 10^5 \text{ Па}$; 3 - експеримент ($P' = 10^5 \text{ Па}$).

Висновки до глави 2

1. За секвенції нерозділених електронно-коливальних смуг молекул MgO визначені температури в зоні хімічного реагування для поодиноких частинок. Значення цих температур виявилося рівним $T_{(3)}^{(0)} = (2800 \pm 100) \text{ K}$ і $T_{(3)}^{(1)} = (2700 \pm 100) \text{ K}$ для поодиноких частинок і конгломератів Mg, відповідно.
2. З експерименту по вимірюванню світності палаючої одиночної частинки магнію отримано значення ефективного коефіцієнта чорноти внутрішньої зони конденсації ($\varepsilon_{(1)}^{(0)} = 0,083$). Цей параметр є одним з основних при вивченні процесів тепло-масопереносу палаючої металеві частинки Mg.
3. Проведено чисельний облік перенакладання P - гілки в методиці визначення усередненої температури полум'я по невірешеній обертальній структурі $\Delta v = 0$ електронного переходу $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$. Результати чисельного експерименту вказують на значно знижену величину температури зони хімічного реагування. За результатами оцінок можна стверджувати, що ця температура чисельно близька до температур: $T_{(3)}^{(0)}, T_{(3)}^{(1)}$.
4. Показано, що коректний розрахунок радіаційних втрат з використанням визначеного чисельного значення ефективного коефіцієнта чорноти внутрішньої зони конденсації дозволяє узгодити з експериментом величину $\tau_I^{(0)}(d^{(0)})^{-2}$, яка визначена з квазістаціонарної моделі дифузійного горіння поодиноких частинок і невеликих ($m^{(1)} < m_{II}^{(1)}$) конгломератів.

ГЛАВА 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТІВ ЗГОРЯННЯ ПОДИНОКИХ ЧАСТИНОК І КОНГЛОМЕРАТІВ

3.1. Методика визначення радіального розподілу окису магнію

Одна з особливостей горіння металів полягає в тому, що продукти згоряння є частинки конденсованої речовини. Питома теплота згоряння конденсованого оксиду майже на порядок перевищує питому теплоту хімічної реакції взаємодії магнію з киснем. Отже, процеси конденсації і випаровування продуктів реакції грають істотну роль у формуванні полів температур і концентрацій реагентів поблизу палаючих частинок і конденсатів магнію. Звідси впливає і необхідність знання параметрів зони конденсації для характеристики процесів горіння. Однак, аналітичні дослідження не виявляють детальної структури зони накопичення конденсату між поверхнею об'єму, що реагує, і зоною хімічного реагування, в той час, як розрахунки для зовнішньої зони накопичення конденсату (що знаходиться зовні від зони хімічного реагування) не можна перевірити експериментально через великі конвекційні потоки. Отже, експериментальне визначення просторового розподілу концентрації окису магнію у внутрішній зоні конденсації поодиноких частинок і конгломератів буде не тільки перевіркою теоретичних моделей, але і дозволить виявити додаткові відмінності в їх процесах горіння.

У цій главі вивчається радіальний розподіл продуктів згоряння між поверхнею і зоною хімічного реагування частинок і конгломератів; режими горіння конгломерату, пов'язані з наявністю на його поверхні шару конденсату.

Для визначення радіального розподілу окису магнію в процесі горіння частинка або конгломерат магнію насаджувались на тонку вольфрамову нитку, закріплену горизонтально. Діаметри конгломератів змінювались в інтервалі $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ м. При виготовленні конгломератів використовувався порошок із частинок діаметром $7 \cdot 10^{-5}$ м. Підпал здійснювався черговим полум'ям. Сам процес горіння умовно поділявся на: підпал, формування фронту горіння, зростання фронту горіння до максимального значення, стаціонарну фазу горіння, що включає активне утворення конденсату магнію і досить різке згасання зі зміною фіксованої інтенсивності оптичного випромінювання, що формується в внутрішній зоні конденсації, від максимального значення до нуля. У процесі горіння на нитці утворювався конденсований оксид магнію і після затухання окисний залишок утворював фігуру, зображену на рис. 3.1. З метою детального дослідження особливостей формування конденсованого оксиду нитка з конденсатом MgO в подальшому проектувалася з великим

збільшенням на екран. Проекція конденсату в залежності від розміру розбивалася з рівним кроком на 20 - 25 шарів перпендикулярно осі ОХ, яка співпадала с напрямом нитки. Об'єм одного шару (див. шар АВМДСК на рис. 3.1) обчислювався за формулою усіченого конуса

$$V_C = \frac{\pi L_{KM}}{12} (l_{AC}^2 + l_{BD}^2 + l_{AC}l_{BD}), \quad (3.1)$$

де символи l та L – це відповідні відстані між тими точками на окисному створенні, які вказані на рис. 3.1.

Об'єми, що відповідні 4 різним проекціям (отриманим при послідовному повороті на 45° навколо осі нитки) одного і того ж шару, потім усереднювалися, і вважалося, що отриманий таким чином об'єм шару, близький до істинного. Усереднення проводилося по 15 - 20 пускам. Експеримент проходив при атмосферному тиску.

Для виключення методичної помилки в експерименті перевірялося вплив товщини вольфрамової нитки на форму і розмір осажденного оксиду. Виявлено, що дроти діаметром $5 \cdot 10^{-5}$ м і менше перегорають під час дослідів. Природно, вивчення розподілу конденсованого окислу на вольфрамових нитках такого діаметру не уявлялося можливим. Збільшення діаметра з $5 \cdot 10^{-5}$ м до $1 \cdot 10^{-4}$ м не приводило до суттєвого спотворення оксиду, що утворився. Цей висновок був зроблений в результаті проведення дослідів для ниток з діаметром $d_1 = 7,5 \cdot 10^{-5}$ м; $d_2 = 9 \cdot 10^{-5}$ м; $d_3 = 1 \cdot 10^{-4}$ м. Конгломерати однакової маси і форми зустрічалися не в кожному досліді, тому за результатами експерименту будувалася крива залежності приведенного об'єму від безрозмірної координати ($X = R'/r^{(i)}$, де $r^{(i)}$ - вихідний радіус конгломерату або одиночної частинки ($i = 1$ і $i = 0$, відповідно); R' - радіальна координата, яка спрямована від центру конгломерату), відлічувана як показано на рис. 3.2, де V_{OK} - об'єм конденсованого оксиду на нитки; V_0 - початковий об'єм об'єкта.

Видно, що максимумами кривих не відчують помітного і упорядкованого відхилення в залежності від товщини нитки. Півширини кривих в відносних одиницях співвідносяться наступним чином: $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 18 : 17,5 : 18$. Можна, отже, зробити висновок, що товщина вольфрамової нитки слабо впливає на форму (півширини кривих приблизно рівні) і положення максимуму кривої радіального розподілу оксиду. Усі наступні пуски проводилися з використанням нитки діаметром $7,5 \cdot 10^{-5}$ м.

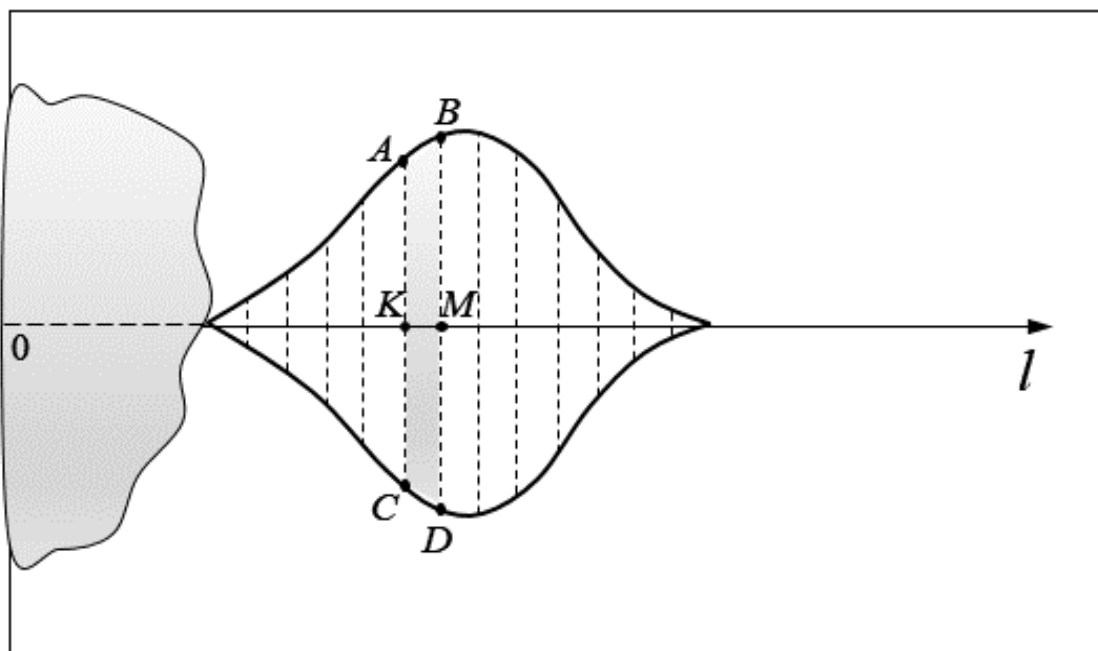


Рис. 3.1. Профіль оксиду магнію на вольфрамовій нитці.

3.2. Специфіка радіального розподілу продуктів згоряння

Експерименти по визначенню радіального розподілу продуктів згоряння проводилися за описаною в III.1 методикою як для поодиноких частинок [114], так і для конгломератів [116], виготовлених з порошку магнію, що має середній розмір частинок $7 \cdot 10^{-5}$ м. Перед виконанням експериментів необхідно було переконається яким чином впливає на просторовий розподіл концентрації оксиду наявність у використовуваному магнії неконтрольованих домішок. Експериментально були вивчено вплив домішок лужних металів NaNO_3 , CsNO_3 , K_2SO_4 і CaO на електрофізичні параметри продуктів згоряння конгломератів Mg. Домішка K_2SO_4 (5% по масі) призводить до збільшення на 40 - 50% рухливості конденсованих частинок MgO. Останнє могло збільшити масоперенос до поверхні палаючого об'єкта. У зв'язку з цим вивчався також радіальний розподіл продуктів згоряння в разі горіння конгломератів з домішкою K_2SO_4 (5% по масі), якій найбільш сильно впливає на рухливість конденсату за даними роботи [86].

У кожному експерименті спалювалося по 15 - 20 об'єктів (частинок або конгломератів) приблизно однакового радіуса, після чого проводилося

усереднення по радіусу об'єкта і за об'ємом конденсованого оксиду на нитки (крил) після горіння. Результати експериментів наведені на рис. 3.3

Розподіли оксиду магнію наведені в розрахунку на однакові розміри частинки, конгломерату і конгломерату з домішкою. З огляду на той факт, що при однакових розмірах маса частинки більша за масу конгломерату в $\rho_{(4)}(\rho^{(1)})^{-1} \approx 1.9$ рази (де $\rho_{(4)}$ - густина Mg), був проведений перерахунок об'єму крил для частинок Mg з урахуванням цього коефіцієнта.

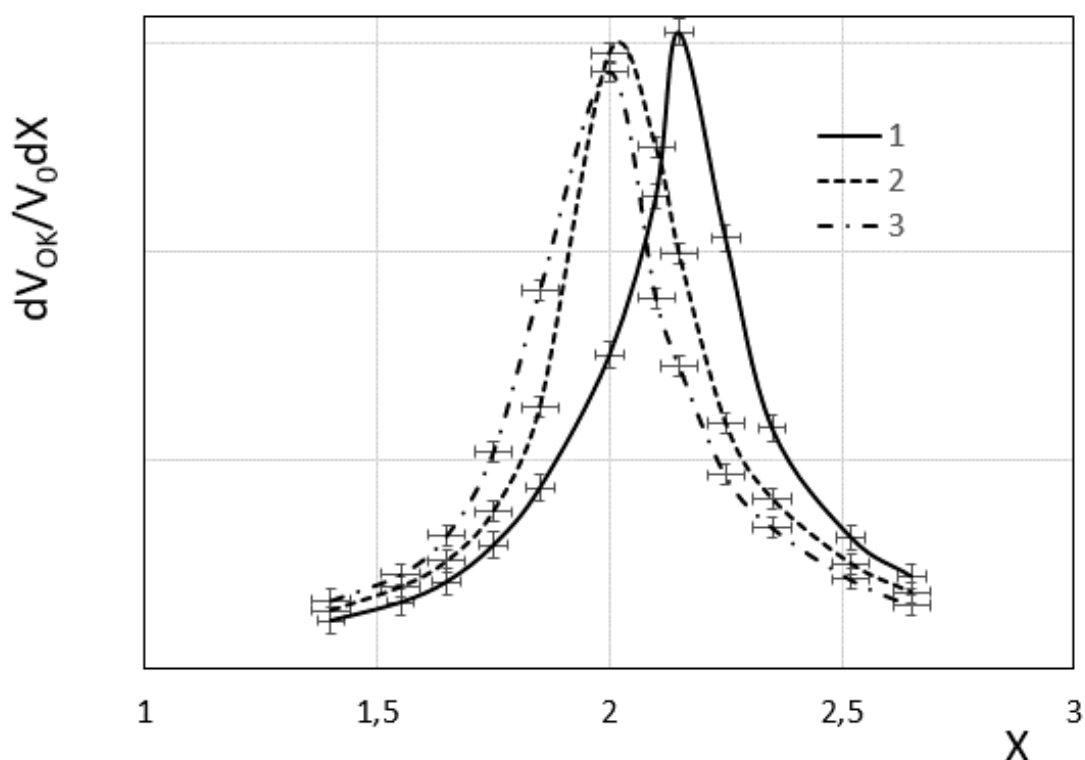


Рис. 3.2. Вплив товщини вольфрамової нитки на радіальний розподіл оксиду магнію.

1 – $d_1 = 7.5 \cdot 10^{-5}$ м; 2 – $d_2 = 9 \cdot 10^{-5}$ м; 3 – $d_3 = 1 \cdot 10^{-4}$ м.

Радіальний розподіл для поодиноких частинок свідчить про вузькість внутрішньої зони конденсації (відношення напівширини до амплітуди кривої дорівнює приблизно 0,23), а також дає координату ($X = 2$) максимуму зони. Положення максимумів зони, а саме: $X = 2$ для $d_1 = 7.5 \cdot 10^{-5}$ м і $d_2 = 9 \cdot 10^{-5}$ м, та $X = 2,21$ для $d_3 = 1 \cdot 10^{-4}$ м добре узгоджується з оптичними і електричними вимірами характеристик палаючих частинок магнію.

Експерименти були доповнені дослідженням радіального розподілу концентрації конденсованого оксиду для конгломератів з домішкою K_2SO_4 і без цієї домішки. Порівняльний аналіз вказав на те, що максимуми кривих радіального розподілу конденсованого оксиду збігаються і знаходяться в області, що відповідає координаті $X = 1,5$.

Крім того важливе значення мало порівняльне дослідження просторової локалізації максимуму концентрації конденсованого оксиду магнію та положенню досить вузькій внутрішньої зони конденсації. Для з'ясування розміщення цих просторових областей був проведений експеримент по фотографуванню палаючого конгломерату з використанням інтерференційних світлофільтрів. В експерименті були використані світлофільтри у яких довжина хвилі в максимумі пропускання становила $6,86 \cdot 10^{-7}$ м; $6,21 \cdot 10^{-7}$ м; $5,17 \cdot 10^{-7}$ м; $3,88 \cdot 10^{-7}$ м; $2,62 \cdot 10^{-7}$ м, тобто відносний діапазон довжин хвиль приблизно був рівним $(\lambda_{\max} - \lambda_{\min}) \cdot 100\% / \lambda_{\max} = 61,8\%$. Ширина смуги пропускання відповідної $0,5$ від коефіцієнту максимального пропускання T_M , не перевищувала $1,8 \cdot 10^{-8}$ м. Проведені експерименти включали в себе чисельне визначення просторового розміщення як зони максимуму концентрації конденсованого оксиду магнію, так і внутрішньої зони конденсації для кожного з світлофільтрів. Одним з результатів експерименту виявилась незалежність від довжини хвилі в максимумі пропускання положення внутрішньої зони конденсації. На всіх фотографіях незалежно від світлофільтру можна досить впевнено розрізнити широку, яскраву зону. Виявилось, що ця, відносно широка зона обумовлена суцільним спектром конденсованих частинок MgO . Конденсовані частки оксиду магнію мали розміри від $1,2r^{(1)}$ до $2r^{(1)}$. Максимум яскравості виявленої широкої зони генерувався випромінюванням часток конденсату з розмірами, значення яких було приблизно в інтервалі $1,5r^{(1)}$. Отже, максимум радіального розподілу концентрації конденсованого оксиду магнію на вольфрамової нитки вказує на положення внутрішньої зони конденсації.

У підсумку можна зробити висновок про те, що внутрішня зона конденсації розташована ближче для палаючих конгломератів ($X = 1,5$), ніж для поодиноких частинок. Причина такого розташування буде виявлена трохи пізніше. Слід зазначити також, що добавка домішки в конгломерат не впливає на положення згаданої зони в порівнянні з чистим конгломератом, тобто конгломератом, в якому відсутня домішка K_2SO_4 .

Необхідно проаналізувати результати експерименту по радіальному розподілу, що стосуються об'єму крил. Об'єми крил в разі горіння поодиноких частинок Mg складають 24% від початкового об'єму частинки. Однак, вони обумовлені згорянням маси в 1,9 рази більшої початкової маси рівнорозмірного з частинкою конгломерату. Отже, з урахуванням цього факту, для випадку поодиноких частинок об'єми крил складають 11% від початкового об'єму.

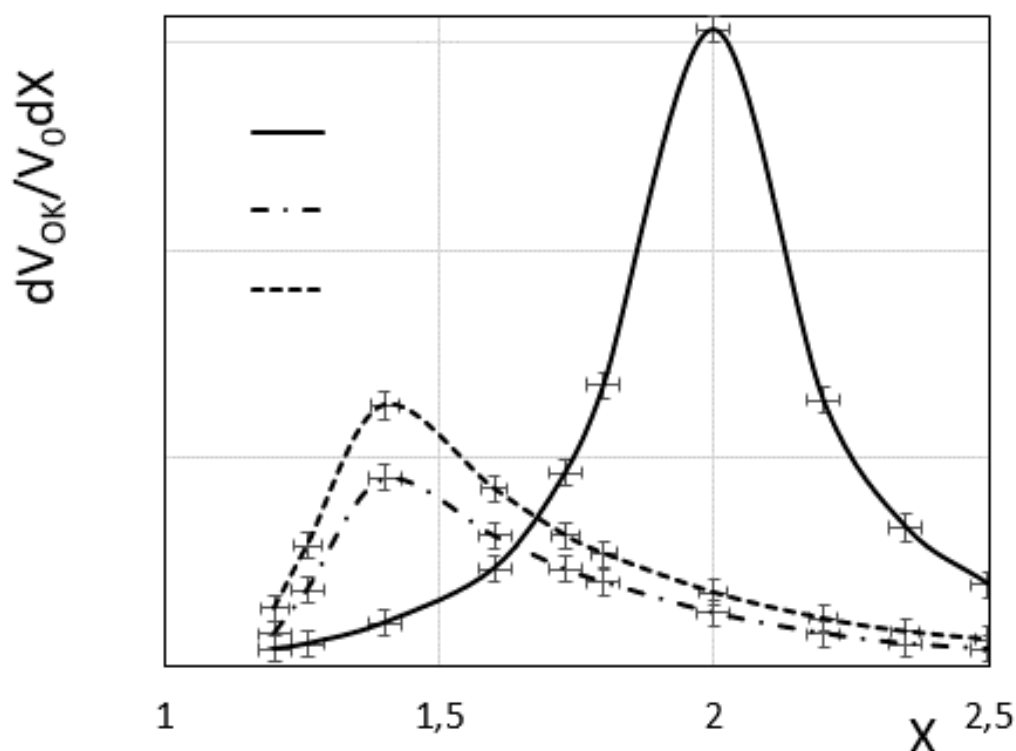


Рис. 3.3. Радіальний розподіл продуктів згоряння.

1 - чистий конгломерат; 2 - конгломерат з домішкою (5% K_2SO_4); 3 – одиночна частинка.

У разі горіння конгломерату Mg об'єм крил становить 15% від початкового об'єму, що узгоджується з тим, що в процесі горіння зона хімічного реагування і внутрішня зона конденсації наближаються до поверхні. Для випадку горіння конгломерату з домішкою K_2SO_4 об'єм крил зменшується приблизно 1.6 рази. Це можна пояснити виникненням додаткових центрів конденсації внаслідок чого менша кількість конденсату MgO утворюється на вольфрамовій нитки.

Дослідження об'ємів крил будуть неповними без визначення щільності центрального оксидного залишку - «шуби» і крил. Однак, визначення щільності настільки малих об'ємів (об'єм яких $10^{-8} - 10^{-9} \text{ м}^3$) представляє певні труднощі. Вдалося з'ясувати, що щільність крил приблизно в 2 рази перевищує щільність «шуби», яка, в свою чергу, становить величину $(2 - 3) \cdot 10^2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (випадок горіння чистого конгломерату). Для одиночної частинки щільність «шуби» буде трохи вище.

Аналіз результатів проведених експериментів дозволяє виявити наступну особливість процесу горіння конгломерату в порівнянні з одиночною часткою. Зона внутрішньої конденсації при горінні конгломерату розмита в просторі і знаходиться значно ближче до поверхні конгломерату. Введення домішки

K_2SO_4 в конгломерат не зміщує центр внутрішньої зони конденсації в порівнянні з бездомішковим конгломератом.

3.3. Режими горіння конгломератів магнію

Більш близьке розташування внутрішньої зони конденсації і зони хімічного реагування, що дає додатковий потік тепла до поверхні, дає можливість припустити, що відмінність в процесах горіння поодиноких частинок і конгломератів може проявитися і в інтегральних характеристиках, наприклад, під час горіння.

Перш за все було з'ясовано фазовий стан конгломерату магнію в процесі горіння шляхом «захолаживання» конгломерату потоком гелію в різні моменти часу. Виявилось, що під оксидним шаром («шубою») знаходяться нерозплавлені частинки і частинки порошку магнію, що навіть не спеклися, вихідного розміру. Отже, температура конгломерату в його центрі при горінні не досягає навіть температури плавлення.

Оцінімо, при якому значенні коефіцієнта теплопровідності конгломерату $\kappa^{(1)}$ кількості тепла за рахунок теплопровідності ΔQ_4 буде достатньою для прогріву порошку масою $m^{(1)}$ до температури плавлення $T_{II(4)}$ (кількість тепла ΔQ_5). Маємо $\Delta Q_4 = \Delta Q_5$, або, $\kappa^{(1)} \nabla T \Delta S_{(0)}^{(1)} \Delta t_1 = c_{(1)}^{(1)} m^{(1)} (T_{II(4)} - T_\infty)$ де $\Delta S_{(0)}^{(1)}$ - площа поверхні конгломерату; Δt_1 - час прогріву. Для оцінки градієнта температури замінімо його середнім значенням $\nabla T = (T_K^{(1)} - T_{II(4)})/r$, де $T_K^{(1)}$ - температура кипіння конгломерату.

Внаслідок кривизни поверхні частинки порошку Mg високої дисперсності, з якого складається конгломерат, при випаровуванні створюють додатковий перепад тиску $\Delta P' = 2\sigma'/r'$, де σ' - коефіцієнт поверхневого натягу. Для Mg $\sigma' = 0.6 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ і тоді $\Delta P' = 2 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Отже, цим перепадом тисків можна знехтувати в порівнянні з атмосферним тиском і вважати $T_K^{(1)}$ конгломерату рівною температурі кипіння Mg (1376 K) для $P' = 10^5 \text{ Па}$. Тепер, беручи в якості Δt_1 час горіння конгломерату $\tau_1^{(1)}$, маємо:

$$\kappa^{(1)} = \frac{c_{(1)}^{(1)} m^{(1)} (T_{II(4)} - T_\infty)}{(T_K^{(1)} - T_{II(4)}) 4\pi r^{(1)} \tau_1^{(1)}}. \quad (3.2)$$

Для оцінки $\kappa^{(1)}$ використовувалися дані по конгломератам Mg: $m^{(1)} = 10^{-6} \text{ кг}$, $\tau_1^{(1)} = 6 \text{ с}$, $c_{(1)}^{(1)} = 1.2 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $r^{(1)} = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $T_{\Pi(4)} = 923 \text{ K}$, $T_{\infty} = 300 \text{ K}$. Остаточню, $\kappa^{(1)} = 0.2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Даний коефіцієнт теплопровідності на три порядки менше, ніж для металевого магнію, але на порядок більше, ніж для повітря. Так як при горінні конгломерати не сплавлялись, то для конгломератів $\kappa^{(1)} < 0.2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, отже, лімітуючим процесом поширення тепла в конгломераті є перенесення за допомогою контактної теплопровідності.

Оцінимо критерій Біо: $Bi = d^{(1)} \alpha'' (\kappa^{(1)})^{-1} = \kappa_{\Pi} / \kappa^{(1)}$, де α'' - коефіцієнт теплообміну, κ_{Π} - коефіцієнт теплопровідності в приграничному шарі. Критерій Біо являє собою відношення температурного опору конгломерату до температурного опору приграничного шару, який утворюється в процесі горіння. Якщо $Bi \ll 1$, то температурне опір приграничного шару відносно велике, велика частина температурного перепаду зосереджена на границі палаючого об'єкта і, відповідно, перепад температури всередині об'єкта малий. В іншому випадку ($Bi \sim 1$) вже не можна нехтувати перепадом температури всередині палаючого тіла. Для випадку горіння конгломерату коефіцієнт теплопровідності приграничного шару був узятий при характерній температурі $T_X = 0.5(T_{(3)}^{(1)} + T_{K(4)})$ і склав величину $\kappa_{\Pi} = 6.9 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Тоді $Bi \geq 0.35$, тобто існує значний перепад температур всередині конгломерату.

Відношення критеріїв Біо для одиночної частинки і для конгломерату дає величину: $Bi^{(0)} / Bi^{(1)} = \kappa^{(1)} \kappa_{(4)}^{-1} = 1.5 \cdot 10^{-3} \ll 1$ [117] (де $\kappa_{(4)}$ - коефіцієнт теплопровідності для Mg, $\kappa_{(4)} = 1.3 \cdot 10^2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ був забраний для температури плавлення магнію, що дорівнює 923 K). Таким чином, $Bi^{(0)} \ll Bi^{(1)}$, тобто і ця оцінка вказує на те, що градієнт температур по радіусу частинки, на відміну від конгломерату, практично немає.

Коефіцієнт теплопровідності засипки, що складається з сферичних частинок, істотно залежить від розмірів частинок (діаметра d'). Для великих значень d' справедлива формула:

$$\kappa^{(1)} = F [1 - \exp(m_2 d')] \cdot [6\kappa^{(8)}(1 - P_1)]^{-1}, \quad (3.3)$$

де P_1 - густина упаковки; $\kappa^{(8)}$ - теплопровідність повітря; m_2 , F - константи, певні для кожного матеріалу, з якого складаються частинки.

В області малих розмірів частинок залежність (3.3) стає незначною і практично зникає, починаючи з деякого граничного діаметру d'_{II} . Для куль зі сталі, свинцю і міді $d'_{II} = 10^{-3}$ м, а механізм теплопровідності металів подібний. Отже, для досліджуваних порошків магнію можна знехтувати залежністю теплопровідності конгломерату від середнього розміру частинок. В цьому випадку для оцінки коефіцієнта теплопровідності справедливо співвідношення [87]:

$$1 - V_1 = \frac{\kappa^{(7)} - \kappa_{жс}^{(1)}}{\kappa^{(7)} - \kappa^{(8)}} \left(\frac{\kappa^{(8)}}{\kappa_{жс}^{(1)}} \right)^{1/3}, \quad (3.4)$$

де: V_1 – відносний об'єм упаковки; тобто $V_1 = \rho^{(1)} \rho_{(4)}^{-1}$; $\rho^{(4)}$ – густина магнію.

Розкладаючи (3.4) в ряд по малому параметру $\kappa^{(7)} (\kappa^{(8)})^{-1}$ і обмежуючись лінійними членами, отримуємо:

$$\kappa_{жс}^{(1)} = \kappa^{(8)} (1 - V_1)^{-3}. \quad (3.5)$$

В експерименті густина конгломератів була $\rho^{(1)} = 8 \cdot 10^2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ отже, $V_1 = 0,46$, тоді з урахуванням того, що $\kappa_{(4)} = 1,3 \cdot 10^2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\kappa^{(8)} = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ з рівняння (3.5) отримаємо $\kappa_{жс}^{(1)} = 0,18 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Оскільки формула (3.5) дає завищене значення для коефіцієнта теплопровідності порошків, а отримане значення менше коефіцієнта теплопровідності ($\kappa^{(1)} = 0,2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), необхідного для прогріву конгломерату до температури плавлення, то повного проплавлення конгломерату не відбувається.

Таким чином, наведені оцінки і результати експерименту дозволяють зробити висновок, що при горінні конгломерату відбувається пошарове плавлення і випаровування вихідного порошку.

Пошарове горіння повинно приводити до дедалі зростаючого дифузійного опору оксидної оболонки парам магнію. На це вказує дослідження під мікроскопом шару магнію, що проплавився в «захоложеному» конгломераті. Товщина цього шару приблизно дорівнює середньому розміру частинок, що складають вихідний порошок магнію [118]. Звідси випливає, що в процесі горіння бере участь практично кожна частинка порошку і на кожній присутній конденсований оксид.

Отже, «шуба» конгломерату має великий дифузійний опір у порівнянні з «шубою» рівномасової одиночної частинки, у якій, як відомо, конденсований окисел покриває поверхню не повністю і в процесі горіння в «шубі» існують відкриті, суцільні пори і тріщини. Дифузійний опір оболонки визначається масою і дисперсністю конгломерату і при збільшенні останніх воно буде змінювати сам процес горіння.

Представляє, отже, інтерес вивчення впливу маси (розміру) конгломерату і дисперсності порошку, з якого він виготовлений, на фізичні параметри процесу горіння, а також визначення критичних розмірів і дисперсності, при яких процес горіння конгломерату починає якісно відрізнятися від процесу горіння поодиноких частинок магнію.

В експериментах досліджувалися конгломерати різної маси, виготовлені з порошку магнію з заданим розміром складових його частинок. Виготовлення конгломерату проводилося шляхом замісу порошку магнію на гліцерині і нанесення пасти на тонку ($d'' = 8 \cdot 10^{-5}$ м) вольфрамову нитку. Утворені краплі висувувалися при $T = 370$ К протягом 2 годин. Були використані п'ять дрібнодисперсних фракцій порошку: із середнім розміром частинок $6 \cdot 10^{-6}$ м; $1,8 \cdot 10^{-5}$ м; $5 \cdot 10^{-5}$ м; $7 \cdot 10^{-5}$ м; $1 \cdot 10^{-4}$ м. Для кожного експерименту виготовлялася серія з 25 - 30 конгломератів приблизно однакових розмірів. Половину конгломератів використовували для визначення середнього розміру і середньої маси в даній серії. Друга половина використовувалася в експерименті. Для кожної серії дослідів густина залишалася постійною і рівною $8 \cdot 10^2$ кг·м⁻³ (незначні коливання обумовлювалися неоднорідністю замісу). Дійсно, при вільній засипці дрібнодисперсного порошку в паралелепіпед розмірами L_1, L_2, L_3 маємо для числа частини: $N_2 = L_1 L_2 L_3 (d')^{-3}$ і маси засипки $m^{(2)} = (1/6)\pi \rho^{(7)} L_1 L_2 L_3$, звідки видно, що густина конгломерату $\rho^{(1)} = (1/6)\pi \rho^{(7)}$ не залежить від середнього розміру частинки порошку. Оцінка, виконана за останньою формулою, дає $\rho^{(1)} = 9 \cdot 10^2$ кг·м⁻³.

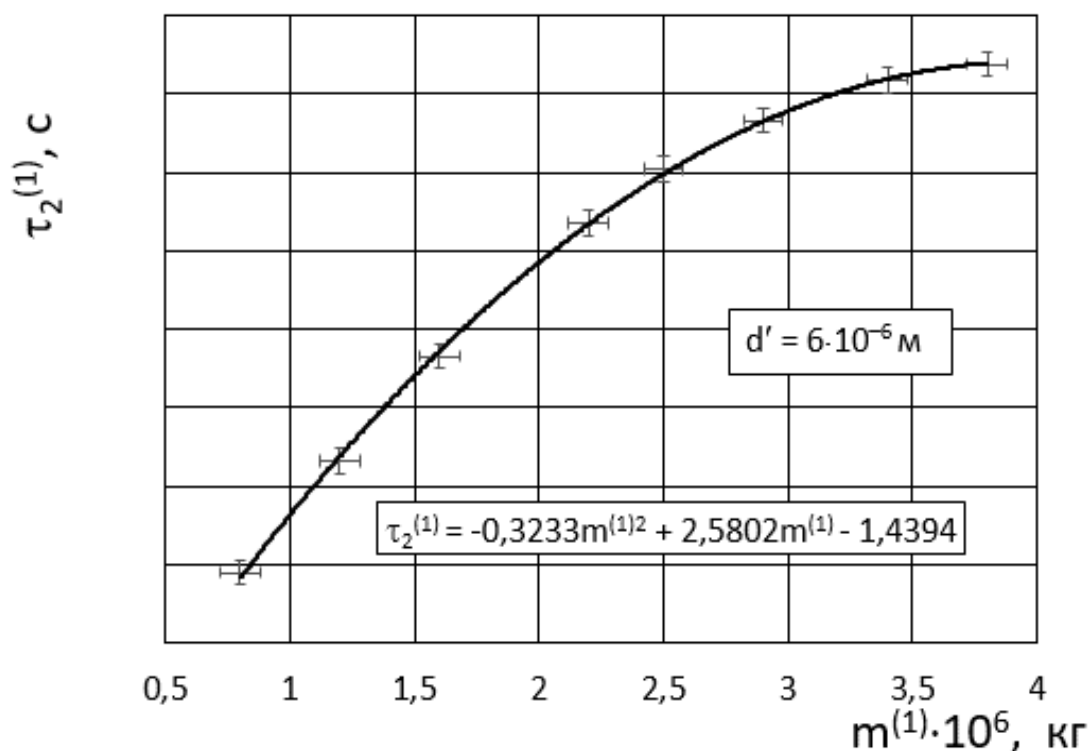
У дослідях для всіх серій зразків отримали дещо менше значення (див. вище). Цей факт обумовлений не суворою монодисперсністю порошку і наявністю зв'язки при виготовленні конгломератів, яка обумовлює кілька більшу відстань між частинками, ніж за відсутності зв'язки.

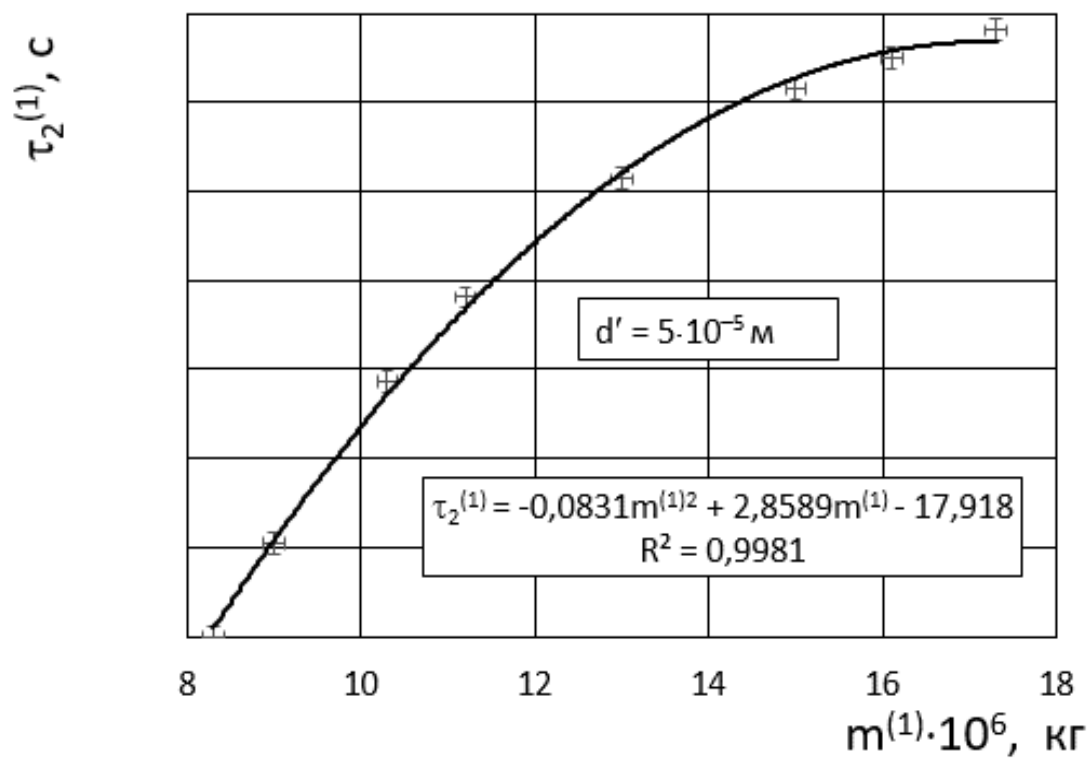
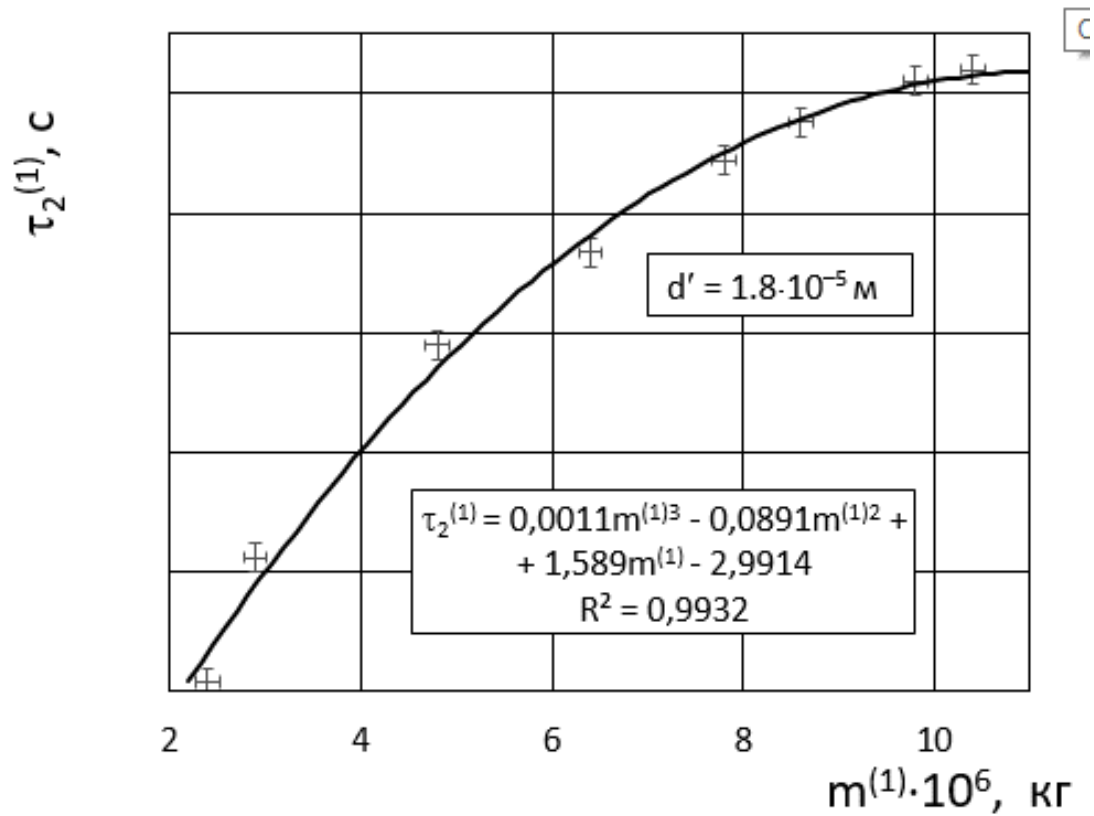
В експерименті проводилися підпалювання 12 - 15 конгломератів з фіксованим середнім розміром складових частинок і приблизно однакової маси. Під час кожного підпалу визначався час горіння. Отримані часи горіння в подальшому усереднювалися. Дані за часами горіння наведені на рис. 3.4.

Аналіз експерименту показав, що горіння конгломератів може відбуватися за двома чітко вираженим режимам. Перший режим (час догорання $\tau_2^{(1)} = 0$) відповідає парофазному горінню конгломератів. Другий

режим ($\tau_2^{(1)} \neq 0$) є двохстадійним: I - дифузійна стадія змінюється другою стадією - підповерхневим догоранням з меншою інтенсивністю світіння, ніж для першої стадії. «Захолаживання» конгломерату на початку і в кінці догорання і подальше дослідження розлому «шуби» під мікроскопом, показали, що товщина оксидного залишку, якій утворився на початку другої стадії, помітно менше, ніж в кінці догорання. Це дозволяє зробити висновок, що друга стадія є саме підповерхневим догоранням, а не світінням оксидного залишку.

II стадія горіння відбувається під поверхнею оксидної оболонки і, отже, повинна впливати на будову «шуби». Були досліджені оксидні залишки конгломератів, зазначених на рис. 3.4 дисперсності для одно- і двохстадійного режиму реагування. Одностадійне, парофазне реагування конгломерату дає після горіння оксидний залишок, який представляє собою шорсткувате сферичне утворення з невеликою внутрішньою порожниною ($r_{II} \ll r^{(1)}$), де r_{II} - радіус порожнини) для конгломератів із середнім радіусом частинок $7 \cdot 10^{-5}$ м; $1 \cdot 10^{-4}$ м. Подібний залишок утворюється і при парофазному горінні поодиноких частинок магнію [106]. Конгломерати з високодисперсного ($6 \cdot 10^{-6}$ м; $1,8 \cdot 10^{-5}$ м) порошку Mg прогорають до «шуби», що представляє собою вищеописану сферу, але вже зі значними острівцями більш пухкого, ніж «шуба» оксиду, на внутрішній стороні.





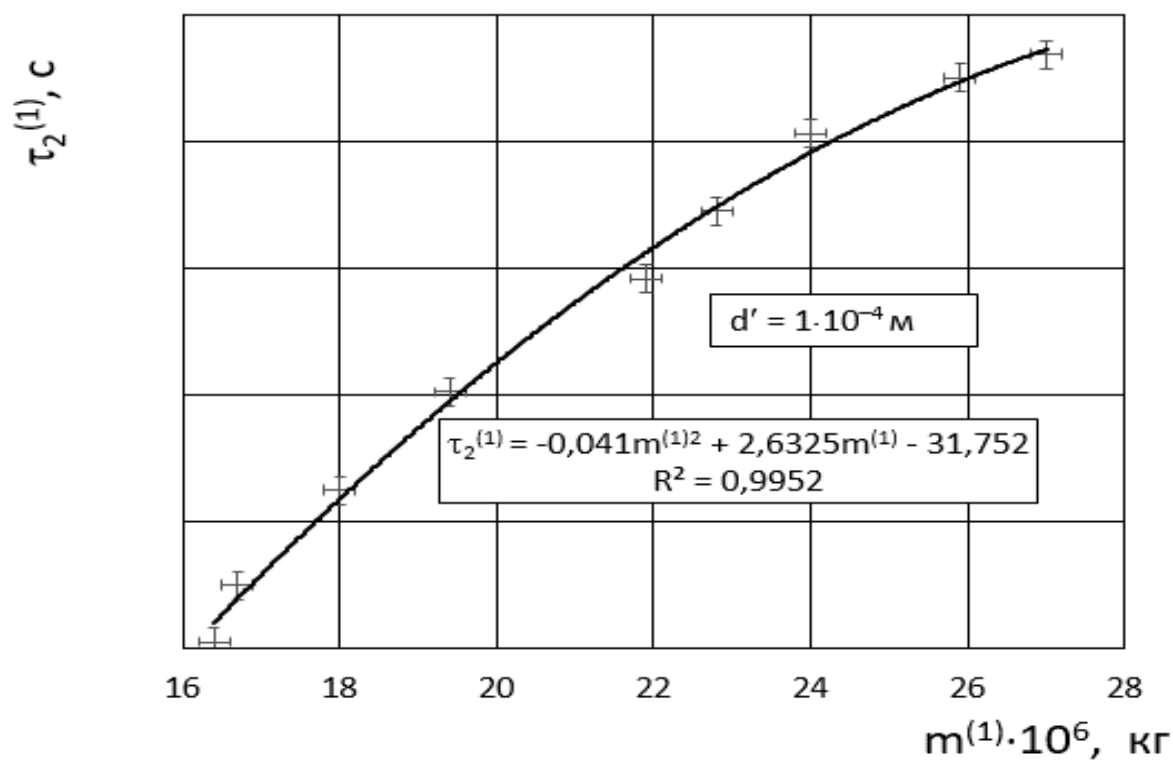
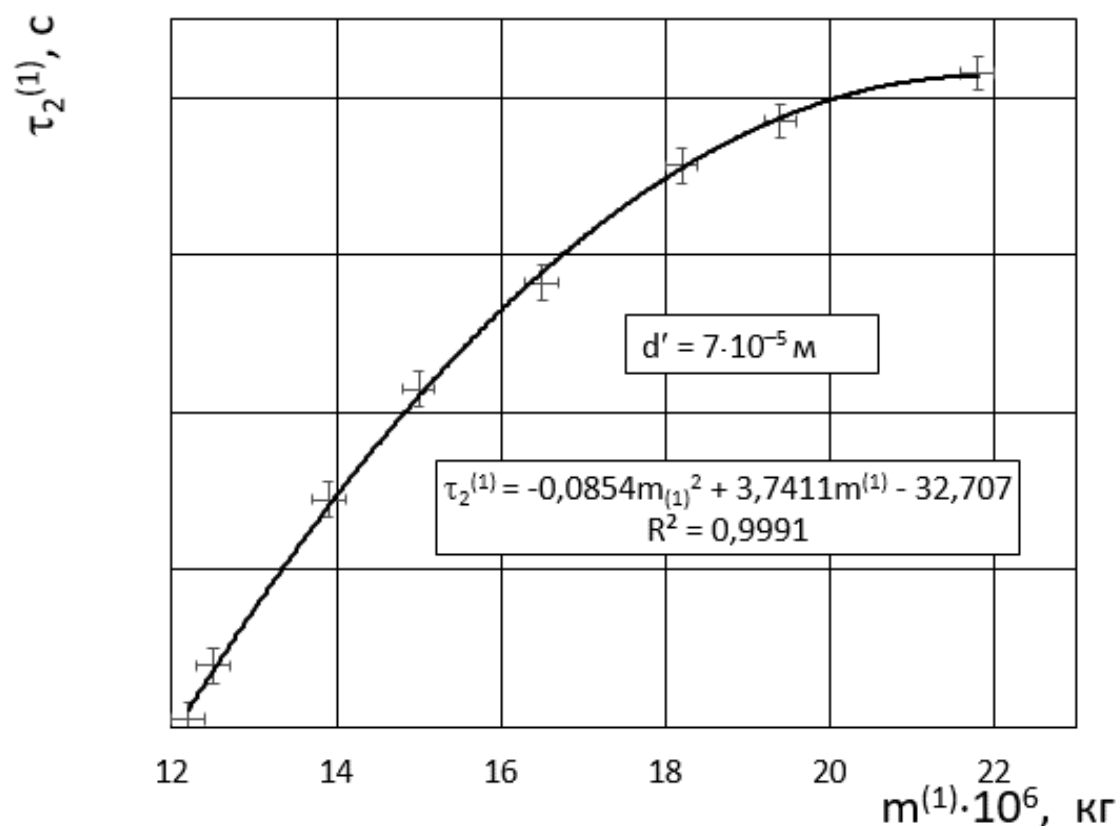


Рис. 3.4. Часи догорання конгломератів.

Дослідження густини окислу MgO вказало на те, що він складається з щільної сферичної оболонки, вкритої пухким оксидом. Пухкий оксид легко відщеплюється від більш щільної сферичної оболонки. Вивчення радіального розподілу саме пухкого оксидного залишку згорілого в двохстадійному режимі конгломерату виявило, що пухкий оксид майже повністю (для середнього розміру часток $7 \cdot 10^{-5}$ м; $1 \cdot 10^{-4}$ м) і повністю ($6 \cdot 10^{-6}$ м; $1,8 \cdot 10^{-5}$ м) заповнює внутрішню область.

Дані, наведені на рис. 3.4 вказують на наявність для кожного фіксованого розміру частинок порошку деякої «граничної» маси. Ця «гранична маса» може розглядатися як кількісна характеристика критичної структури, при якій відбувається зміна одностадійного горіння на двохстадійне). Природно пов'язати масоперенос конденсата в процесі горіння з нелінійним теплоперенесенням у зоні полум'я. При цьому чітко фіксується момент, при якому зниження теплоперенесення і, відповідно, яскравості зони полум'я, змінюються різким збільшенням зазначених характеристик, що відповідає появі другої стадії горіння для конгломератів. У якості граничних мас були обрані значення, що лежать між масами, де є тільки I стадія і де вже спостерігається 2 стадія. Графік залежності граничних мас від дисперсності з довірчими інтервалами наведено на рис. 3.5. З графіка отримана емпірична формула

$$m_{II}^{(1)} = 0.18 \bar{d}', \quad (3.6)$$

де $\bar{d}'$ – середній розмір частинок порошку (в метрах), величина $m_{II}^{(1)}$ в кілограмах.

Для кожної дисперсності порошку виявлені значення мас, при перевищенні яких спостерігається недогорання, тобто після закінчення II стадії в середині оксидного залишку перебуває кілька Mg, який не прореагував. Маса частини, що не прореагувала, зростала зі збільшенням початкової маси конгломерату. Це спростовує результати розрахунків [108], за якими макроскопічна швидкість шарового горіння порошку частинки якого окислюються за лінійним законом, виявилася не залежною від шару продукту.

Крім того, виявлено досить чітку кореляцію між величиною недогару та дисперсністю та радіусом кривизни поверхні частинок порошку, які використовуються при виготовленні конгломерату.

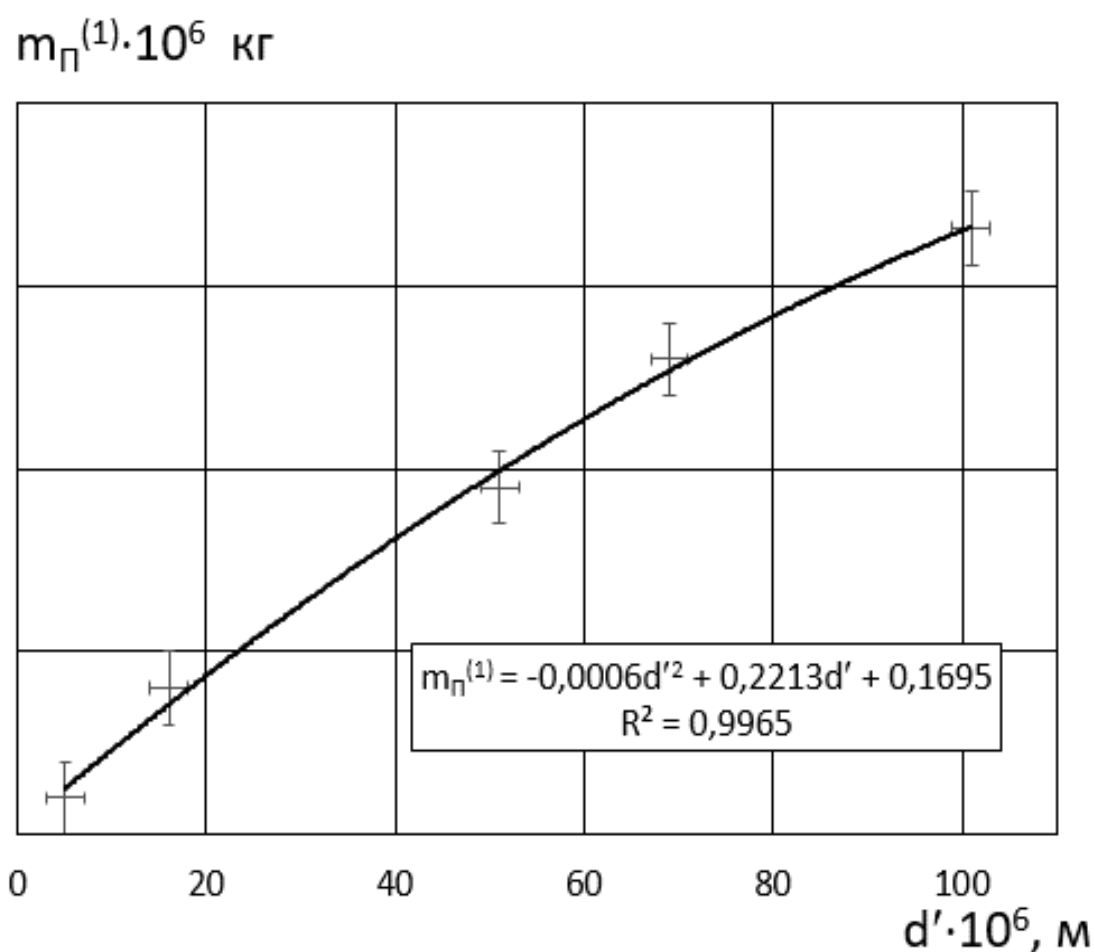


Рис. 3.5. Залежність граничної маси від середнього розміру частинок порошку.

Слід зазначити, що для великих поодиноких частинок Mg діаметром $6 \cdot 10^{-3}$ м при підвищеному тиску ($P' = (0.1 - 2) \cdot 10^6$ Па) з використанням окислювачів: повітря, $O_2 + N_2$, $O_2 + Ag$. Двохстадійність горіння складається з I стадії - парофазного горіння, II стадії - протікання хімічної реакції всередині окисного залишку. Два режиму горіння обумовлені значним дифузійним опором оксидної плівки кисню при високому тиску.

Дослідження структури «шуби» конгломератів необхідно доповнити порівнянням величин $L^{(0)} = \tau_r^{(0)} (d^{(0)})^{-2}$ і $L^{(1)} = \tau_1^{(1)} (d^{(1)})^{-2}$, де $\tau_1^{(1)}$ - час горіння конгломерату в дифузійному режимі. Зазначені величини необхідно порівнювати для дифузійних режимів горіння поодиноких частинок і конгломератів. В роботі [105] показано, що справедливо наступне співвідношення

$$L^{(1)} (L^{(0)})^{-1} = \rho^{(1)} (\rho^{(7)})^{-1}. \quad (3.7)$$

Використовуючи значення $L^{(0)}$ для поодиноких частинок, що дорівнює $1.6 \cdot 10^6 \text{ с} \cdot \text{м}^{-2}$ і $\rho^{(1)} = 8 \cdot 10^2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, маємо

$$L^{(1)} = 7.3 \cdot 10^5 \text{ с} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (3.8)$$

Експеримент зі парофазного горіння конгломератів дає величину

$$L'^{(1)} = 7.8 \cdot 10^5 \text{ с} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (3.9)$$

Отже, з хорошою точністю величину $L^{(1)}$ можна оцінювати за формулою (3.7), що відображає той факт, що при парофазному горінні величини $\tau_I^{(0)} (d^{(0)})^{-2}$ частинок та конгломератів Mg відносяться як густини, відповідно.

Як показали експерименти, випадок двохстадійного горіння конгломератів спостерігається при підвищеному дифузійному опорі оксидної оболонки (випадки великої маси згораючої речовини або при одній і тій же масі - використання високодисперсної фракції). Таким чином, для оцінки часу догорання (II стадії) необхідно враховувати наявність оксиду на поверхні конгломерату. Розглянемо квазістаціонарне завдання. Нехай конгломерат є однорідним об'ємом, що заповнений порами. Кисень проникає крізь оксидну оболонку і входить у реакцію з парами магнію в порах «шуби». Найменший (для конгломератів, використаних на експерименті) діаметр пори ($d_4 \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ м}$) значно більший за довжину вільного пробігу молекули кисню ($l_2 \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$), обчисленої при термодинамічних параметрах на поверхні конгломерату. Отже, у цій задачі справедливе наближення, що описує цей процес, як рух газу в макропорах [88]. Вважається, що концентрація кисню на зовнішній межі оксидної оболонки збігається з концентрацією в газовому обсязі, що оточує конгломерат, а на внутрішній межі дорівнює нулю. Густина потоку кисню крізь «шубу» за цих умов [89, 90]

$$\cdot G = S_1 P'_2 X_{III}^{-1}, \quad (3.10)$$

де

$$S_1 = \left[f_2(r')^2 (\Omega \nu_2^{(3)})^{-1} + M^{(3)} \Omega D_{(4)}^{(3)} (\Psi_1 R T_{(3)}^{(1)})^{-1} \right]. \quad (3.11)$$

У формулах використані такі позначення: P'_2 – парціальний тиск O_2 в навколишньому середовищі; X_{III} – товщина «шуби»; $D_{(4)}^{(3)}$ – коефіцієнт дифузії парів Mg в O_2 ; $M^{(3)}$ – молекулярна маса кисню; $\nu_2^{(3)}$ – кінематичний коефіцієнт в'язкості кисню; Ψ_1 – літологічний фактор, що враховує звивистість пор ($\Psi_1 = 3$ [107]), $f_2 = 4.2 \cdot 10^{-2}$. Вважаючи процес квазістаціонарним, маємо, з іншого боку, що густина потоку кисню визначиться кількістю магнію, що вигорів

$$G = \rho^{(1)} \frac{dX_{III}}{d\tau} \nu_{(4)}, \quad (3.12)$$

де $\nu_{(4)}$ – стехіометричний коефіцієнт для Mg реакції взаємодії магнію з O_2 .

Прирівнюючи (3.10) и (3.12), отримаємо:

$$\frac{dX_{III}}{d\tau} = S_1 P'_2 (X_{III} \rho^{(1)} \nu_{(4)})^{-1}, \quad (3.13)$$

або, після інтегрування (з наступним переходом до прирощень):

$$\Delta X_{III}^2 = 2 S_1 P'_2 (\rho^{(1)} \nu_{(4)})^{-1} \Delta \tau, \quad (3.14)$$

де ΔX_{III} – збільшення окисної оболонки за час $\Delta \tau$. Для повного згоряння справедливо: $\Delta X_{III} = r_4$ (де r_4 - радіус кулі, утвореного порошком Mg, що не прореагував, в момент зміни I стадії на II).

Нехай за час $\tau_1^{(1)}$ у дифузійному режимі (I стадія двостадійного процесу) згоряє маса:

$$m_1^{(1)} = \frac{1}{6} \pi \rho^{(1)} \left[\tau_1^{(1)} (L^{(1)})^{-1} \right]^{1.5}. \quad (3.15)$$

Маса, що залишилася, дорівнює масі догорання

$$M_0 = m^{(1)} - m_1^{(1)} = \frac{1}{6} \pi \rho^{(1)} D_0^3.$$

Квадрат діаметра маси, що залишилася, дорівнює

$$D_0^2 = \left[6 \left(m^{(1)} - m_1^{(1)} \right) \left(\pi \rho^{(1)} \right)^{-1} \right]^{2/3}. \quad (3.16)$$

Таким чином, облік двохстадійності горіння призводить до рівняння для часу догорання:

$$\tau_2^{(1)} = \nu_{(4)} \left(8\pi^{2/3} S_1 P_2' \right)^{-1} \left[6\sqrt{\rho^{(1)}} M_0 \right]^{2/3}. \quad (3.17)$$

Результати за часом догорання за розрахунковими (з формули (3.17)) та експериментальними даними наведено на рис. 3.4. На графіках кожної дисперсності наведено найбільші маси. При горінні конгломерату з даним середнім розміром порошку, з якого він складається, з масою більшою, ніж зазначена максимальна на відповідному графіку, в центрі оксидного залишку вже почав з'являтися порошок магнію, що не прореагував, вихідної дисперсності. Це не дозволяло порівняти розрахунок та експеримент за відповідними часами догорання для зазначених мас.

Хороша згода розрахункових та експериментальних часів догорання підтверджує припущення про те, що дифузійний опір «шуби», що росте в процесі горіння, є відповідальним за появу 2-х стадійного режиму реагування.

Аналіз усієї сукупності експериментальних даних за часом горіння для конгломератів призводить до наступної картини їхнього реагування.

Для конгломератів із масами $m^{(1)} > m_{II}^{(1)}$ характерний дифузійний режим реагування. А саме: конгломерат нагрівається, відбувається плавлення зовнішніх шарів магнію порошку з наступним займанням і формуванням зони полум'я дифузійного горіння. Потім починається процес стаціонарного горіння, у якому потоку тепла із зони горіння вистачає на плавлення наступного шару порошку. Товщина «шуби», що збільшується з часом, не є достатньою для помітного дифузійного опору парам магнію, що виходять з-під оксидної оболонки.

Збільшення маси конгломерату або зменшення середнього розміру частинок порошку посилює дифузійний опір до парів магнію і надалі знижує потік тепла із зони горіння. Зона горіння наближається до поверхні конгломерату, що викликає додаткове зростання «шуби» і, нарешті, «сідає» на її поверхню. Перехід від дифузійного горіння до підповерхневого догорання відбувається досить швидко ($t \sim 0.1 - 0.2$ с). Надалі реалізується II стадія 2-х стадійного процесу горіння – горіння відбувається у шарі «шуби». Там само йде конкуренція теплових потоків Q^+ (теплонадходження від хімічної реакції в обсязі «шуби») та Q^- (тепловтрати на конвекційне прогрівання наступних шарів порошку, конвекційна тепловіддача в газ, радіаційні втрати). Наприкінці горіння відбувається уповільнення процесу ($Q^+ < Q^-$) та згасання.

3.4. Горіння засипок магнію порошку на різних підкладках

Як уже зазначалося у вступі, необхідно провести дослідження впливу теплопровідності як самої системи на основі порошку магнію, так і навколишнього середовища на режими горіння. Такий вплив може позначатися на особливостях горіння конгломератів магнію. Дійсно, невисока (порівняно з одиночними частинками) теплопровідність конгломерату призводить, як випливає з попередніх параграфів, до пошарового горіння, зростання дифузійного опору «шуби» і, зрештою, за відповідної маси та дисперсності, до появи підповерхневого догорання.

Для дослідження впливу теплопровідності навколишнього середовища на особливості горіння систем на основі магнію порошку був поставлений експеримент з горіння вільних засипок порошку на різних підкладках.

При дослідженні ролі підкладки розглянемо два граничні випадки – підкладки з максимально та мінімально можливим тепловідведенням. Невеликі засипки масою $m^{(2)}$ від $5 \cdot 10^{-5}$ кг до $2 \cdot 10^{-3}$ кг, що складаються з порошку магнію із середнім розміром частинок $7 \cdot 10^{-5}$ м, мали форму, близьку до сферичної. Спочатку засипки поміщали на масивну підкладку з високим коефіцієнтом теплопровідності (залізний циліндр з розмірами: діаметром $6.5 \cdot 10^{-2}$ м, висотою $8 \cdot 10^{-2}$ м, $\kappa_1 = 75 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). В результаті прогорання засипки підкладка отримувала деяку кількість тепла та нагрівалася.

Введемо циліндричну систему координат, направимо вісь Z вздовж осі циліндра. Початок координат і вісь Y знаходяться на площині, що поділяє засипку і підкладку. Розподіл температури за координатою Z (при Y = 0) до кінця горіння засипки масою $2 \cdot 10^{-3}$ кг представлено на рис. 3.6.

На металевій підкладці прогорає лише тонкий верхній шар порошку Mg товщиною $h_3 \sim 3 \cdot 10^{-4}$ м. Для цього режиму горіння було визначено коефіцієнт димоутворення, що виявився рівним $\Xi_0^{(2)} = 90 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Хвиля горіння за час порядку 1 – 3 с (залежно від величини вільної поверхні засипки) поширюється поверхнею від місця підпалу черговим полум'ям. Потім спостерігається пошарове горіння, при якому прогорає кілька верхніх шарів (див. фотографію 3.8, рис. 3.7 – нижня крива, де представлена величина недогару:

$\Delta = m_1^{(2)} (m^{(2)})^{-1} \cdot 100\%$, де $m_1^{(2)}$ – маса залишку, що не прогорів). Час горіння в цьому випадку (не враховуючи часу поширення хвилі горіння по всій поверхні від місця підпалу), виміряне секундоміром, керованим фотодіодом ФД-7Г, наведено на рис. 3.7 – верхня крива. Похибка виміру не перевищувала 0.2 с. Після припинення горіння під прогорілим шаром знаходився порошок Mg, що не проплавився, вихідної дисперсності, як і в разі горіння конгломератів масою, більшою граничною [117]. Температура, виміряна

хромель-алюмелевою термопарою, поміщеною в центр засипки через отвір у підкладці, не перевищувала температуру 880 K, що менше температури плавлення магнію.

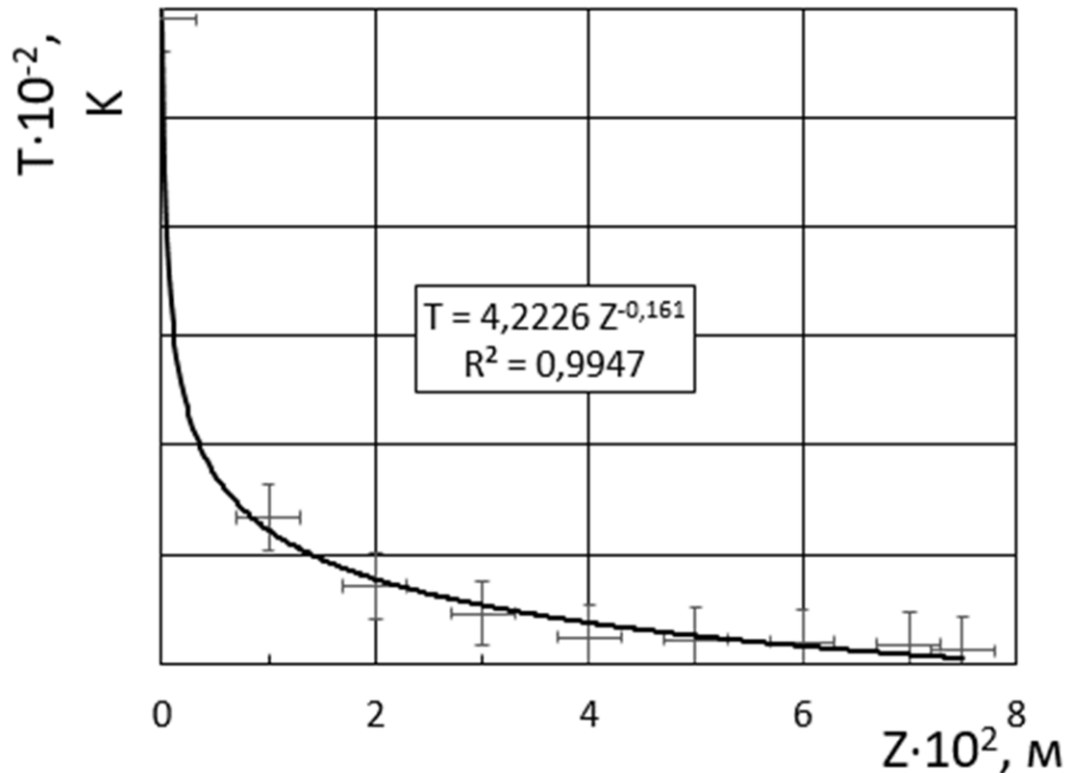


Рис. 3.6. Температурний профіль металевої підкладки при засипці, що горить.

Як підкладка, що забезпечує мінімальне відведення тепла від неї, було обрано шар конденсованого оксиду магнію товщиною $2 \cdot 10^{-2} m$ ($\kappa_2 = 4.6 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). На такій підкладці, як і в першому випадку, хвиля горіння поширюється поверхнею, після чого відбувається пошарове горіння ($\Xi_1^{(2)} = 90 \text{ м}^2 \cdot \text{Кс}^{-1}$), яке через деякий час змінюється парофазним горінням з інтенсивним виділенням конденсованого оксиду магнію ($\Xi_2^{(2)} \sim 1 \cdot 10^3 \text{ м}^2 \cdot \text{Кс}^{-1}$).

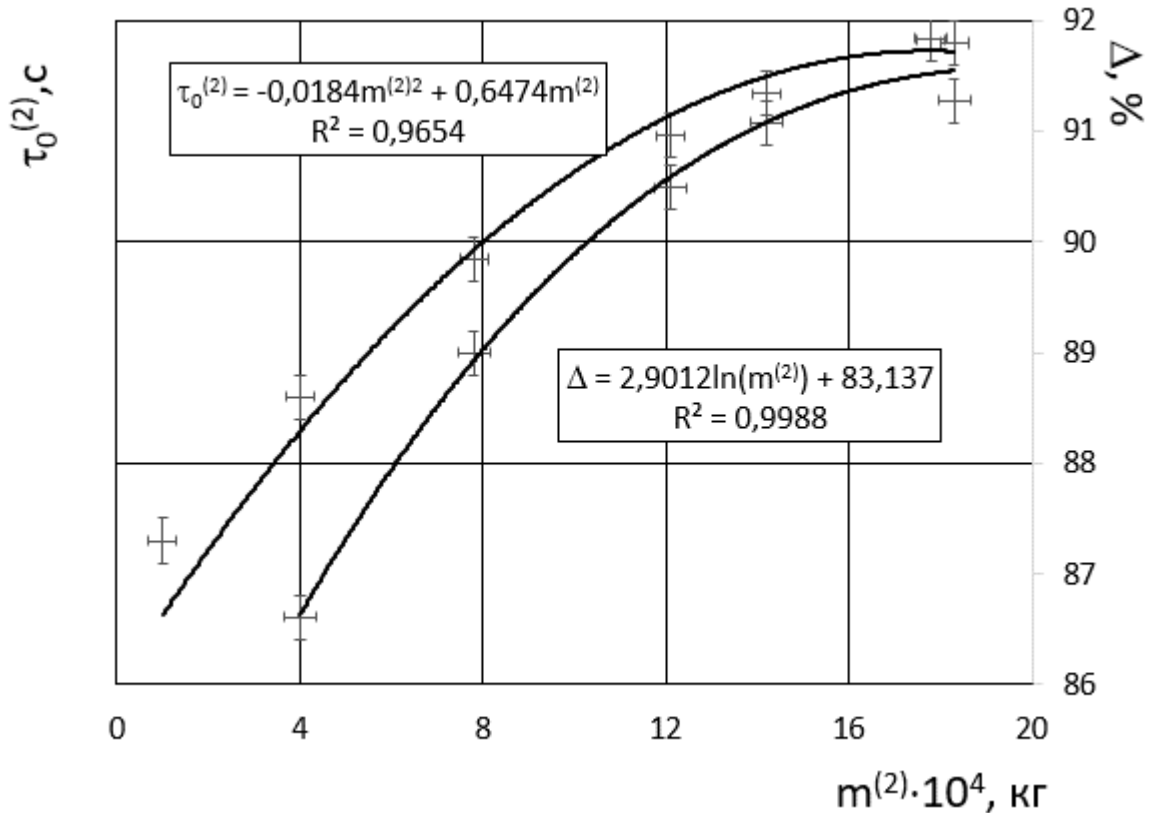


Рис. 3.7. Залежність часу $\tau_0^{(2)}$ горіння від маси $m^{(2)}$ засипки на металевій підкладці.

Характерні розміри області, що горить, становлять: $c^{(2)} \sim 1.4r^{(2)}$ (де $r^{(2)}$ – радіус засипки) для засипок з масами в інтервалі $(1 - 8) \cdot 10^{-4}$ кг; для мас засипок, що змінюються в межах $(8 - 20) \cdot 10^{-4}$ кг, цей показник знижується до величини $c^{(2)} \sim 1.3r^{(2)}$. Про це можна судити з фотографій процесу горіння, зроблених з використанням інтерференційних світлофільтрів у видимому діапазоні (див. рис. 3.9). Дослідження оксидного залишку під мікроскопом показали, що засипка у цьому випадку прогоряє повністю. Лінійність залежності часу горіння засипки на підкладці MgO від квадрата ефективного діаметра засипки є додатковим підтвердженням наявності парофазного горіння. Залежність часу поверхневого та парофазного горіння засипок від їхньої маси для випадку горіння на підкладці з конденсованого оксиду магнію наведено на рис. 3.10 та 3.11.

Для пояснення переходу, що спостерігається від прогорання верхнього шару порошку магнію до парофазного горіння всієї маси засипки, розглянемо тепловий баланс засипки. При прогорянні шару завтовшки h' виділяється середня потужність:

$$q_+ = Q_3 m_2^{(2)} (\tau_1^{(2)})^{-1}, \quad (3.18)$$

де $Q_3 = 2.44 \cdot 10^7$ Дж·кг⁻¹ – питомий тепловий ефект реакції магнію з киснем;
 $m_2^{(2)}$ - маса прогорілого шару; $\tau_1^{(2)}$ – час прогорання верхнього шару.

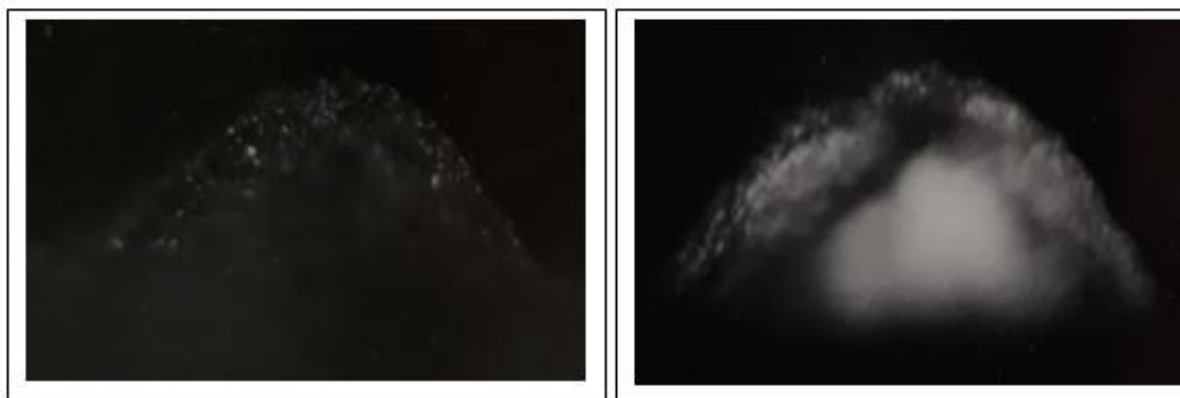


Рис. 3.8. Горіння засипки Mg на металевій підкладці ($m^{(2)} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ кг); А - засипка до підпалу; Б – стаціонарна фаза горіння.

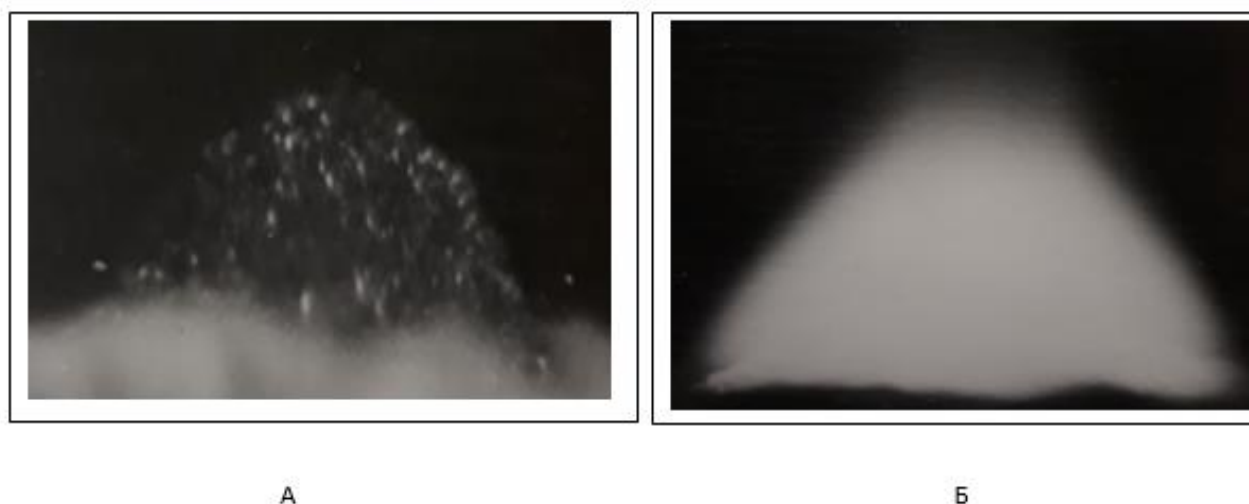


Рис. 3.9. Горіння засипки Mg на підкладці з MgO ($m^{(2)} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ кг); А - засипка до підпалу; Б – стаціонарна фаза горіння.

Облік теплообміну між поверхнею засипки і середовищами, що стикаються з нею, призводить до виразу для потужності тепловтрат

$$q_{\Sigma} = \sum_{i=1}^3 q_i, \quad (3.19)$$

де q_1 – тепловий потік, пов'язаний із молекулярно-конвекційним теплообміном; q_2 – тепловий потік, пов'язаний із теплопровідністю між поверхнею основи засипки та матеріалом підкладки; q_3 – потужність променистого теплообміну.

В обох випадках експериментів теплообмін між засипкою та повітрям можна врахувати у рамках моделі термічного шару. Час досягнення термічним шаром межі наведеної плівки дорівнює [91]

$$t_* = (r_{II} - r^{(2)})^2 (24a^{(8)})^{-1}. \quad (3.20)$$

Для систем, що використовуються в даному експерименті, t_* набуває характерного значення, що дорівнює 0.5 с, яке значно менше часу прогорання верхнього шару для будь-якої з мас засипок (див. рис. 3.10). Для теплового потоку q_1 маємо

$$q_1 = 2\pi \kappa^{(8)} (r^{(2)})^2 (T_{(3)}^{(1)} - T_{\infty}) \left\{ (r^{(2)})^{-1} + (r_{II} - r^{(2)})^{-1} \left[1 + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \exp \left(-12a^{(8)}(t - t_*) (r_{II} - r^{(2)})^{-2} \right) \right] \right\}, \quad (3.21)$$

де $a^{(8)}$ – температуропровідність повітря; r_{II} – радіус наведеної плівки. Величина r_{II} визначається із співвідношення:

$$r_{II} = r^{(2)} Nu (Nu - 2)^{-1}. \quad (3.22)$$

Число Нуссельта визначається з рівняння:

$$Nu = 2 + 0.6 Re_e^{0.5} Pr^{0.3}, \quad (3.23)$$

де Re_e – ефективне число Рейнольдса и Pr – число Прандтля, що визначаються, відповідно:

$$\text{Re}_e = (0.5Gr)^{0.5}, \quad (3.24)$$

де

$$Gr = 8g \left(r^{(2)} \right)^3 \Delta T' \left[273 \left(\nu_2^{(3)} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (3.25)$$

$$\text{Pr} = \mu^{(8)} c_{1P}^{(8)} \left(\kappa^{(8)} \right)^{-1}, \quad (3.26)$$

де Gr – число Грасгофа; g – прискорення вільного падіння; $\mu^{(8)}$ – динамічна в'язкість повітря; $c_{1P}^{(8)}$ – питома теплоємність повітря при постійному тиску; $\Delta T' = T_{(3)}^{(1)} - T_{\infty}$.

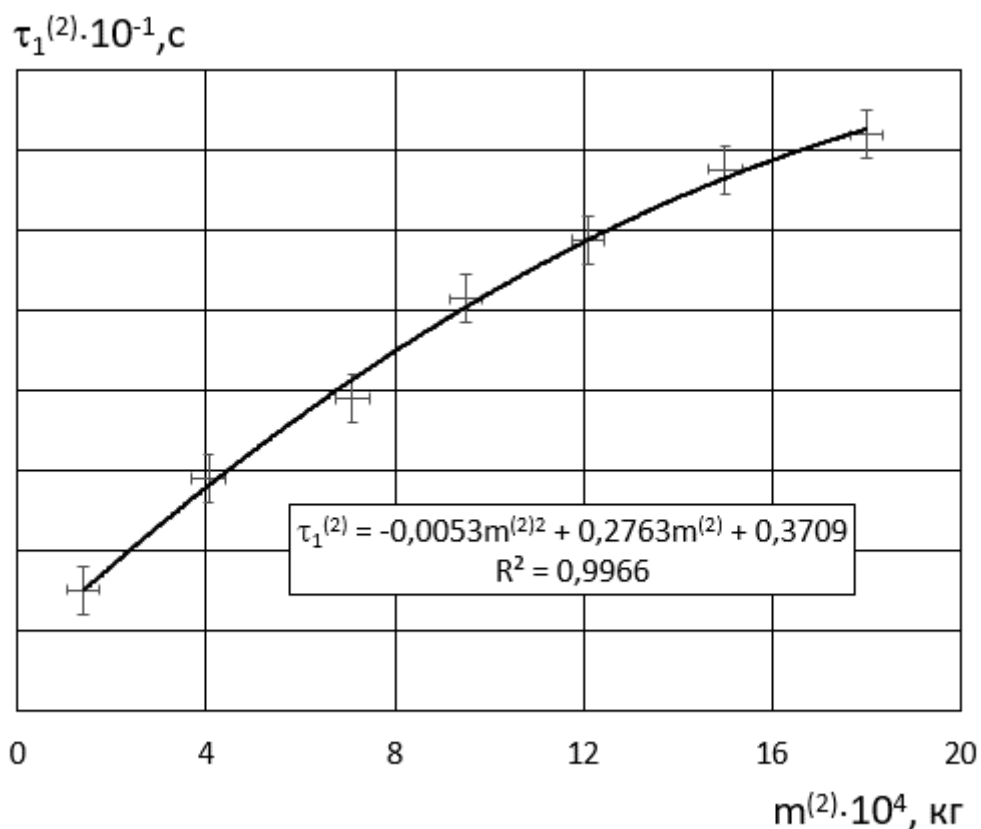


Рис. 3.10. Залежність часу прогорання верхніх шарів порошку Mg $\tau_1^{(2)}$ на підкладці MgO від маси засипки $m^{(2)}$.

Середнє значення експоненти у виразі (3.21):

$$\kappa_5 = \left(\tau_1^{(2)}\right)^{-1} \int_0^{\tau_1^{(2)}} \exp\left[-12a^{(8)}(t-t_*)(r_{II}-r^{(2)})^{-2}\right] dt, \quad (3.27)$$

складає величину, яка дорівнює $5 \cdot 10^{-2}$ ($m^{(2)} = 8 \cdot 10^{-4}$ кг), що дозволяє оцінити q_1 так:

$$q_1 = 2\pi \kappa^{(8)} r_{II} \Delta T' (r_{II} - r^{(2)})^{-1} r^{(2)}. \quad (3.28)$$

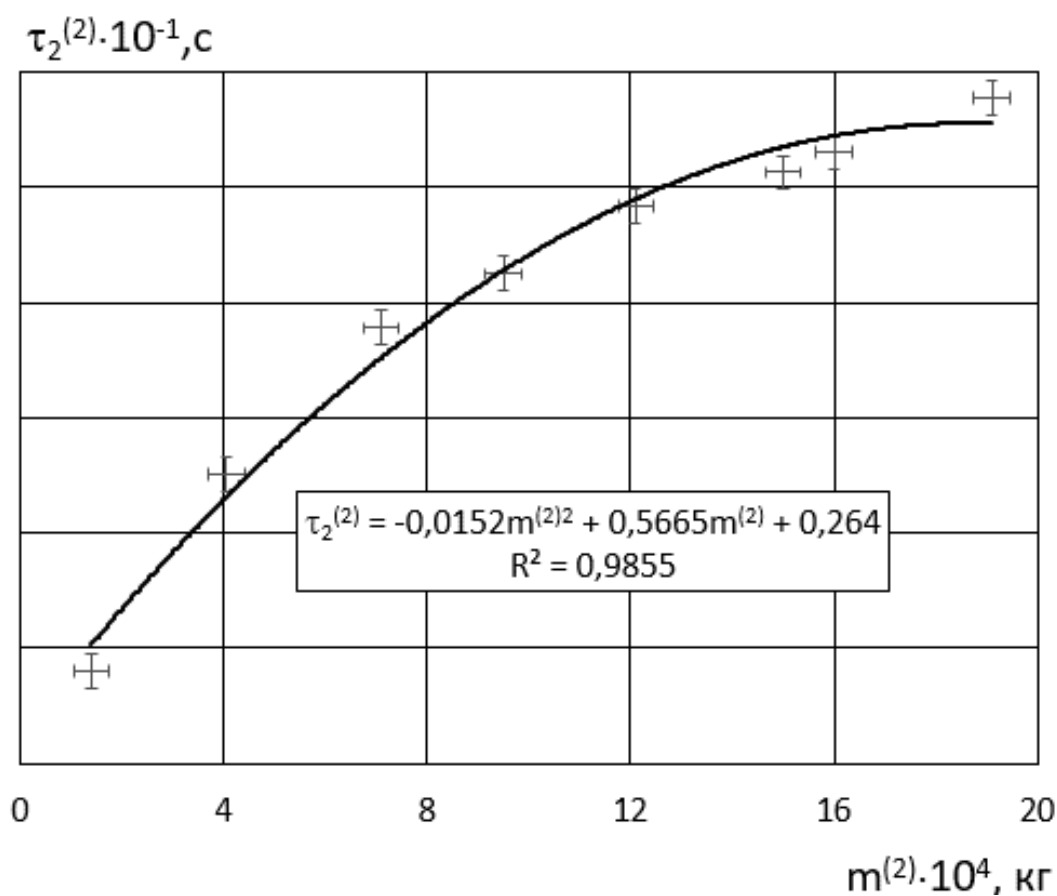


Рис. 3.11. Залежність часу парофазного горіння на підкладці з MgO $\tau_2^{(2)}$ від маси засипки $m^{(2)}$.

Густина теплового потоку через підкладку дорівнює:

$$j = -\kappa_2 \text{grad} T. \quad (3.29)$$

Термопарні температурні вимірювання показали, що різниця температур на поверхні підкладки для довільних двох точок усередині засипки не перевищує 5% максимального значення ($T = 830$ K). Температура нижньої поверхні підкладки під час прогорання тонкого шару практично не відрізняється від кімнатної (див. рис. 3.6). Тому тепловідведення в підкладку можна звести до завдання Неймана для на півпростору $Z \geq 0$ у припущенні, що нагрівання на півпростору визначається тепловим потоком густини R_3 , який падає на площу кола радіусу R_3 . Розв'язанням задачі є інтеграл, що абсолютно сходиться [92]

$$T(Y, Z) = \varphi_0 r^{(2)} \kappa_2^{-1} \int_0^\infty (j' + \alpha'')^{-1} \exp(-j'Z) J_1(j'r^{(2)}) J_0(j'Y) dj', \quad (3.30)$$

де $J_{\nu'}(\Psi)$ – функція Бесселя порядку ν' від аргументу Ψ ; Y – координата поверхні на півпростору.

Проміри температури в центрі засипки на поверхні підкладки та на глибині $Z = 10^{-3}$ м дозволили отримати оцінку величини $\varphi_0 = 3 \cdot 10^4$ Дж·м⁻²·с⁻¹. Так як температура практично не залежить від r усередині засипки (для $Z = 0$), то оцінка градієнтів температури проводилася на межі засипки та на відстані $2r^{(2)}$ від її центру. Чисельне інтегрування виразу за методом Сімпсона

показало, що похідна $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_Z$ становить 5% від значення $\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_Y$ для $Y = r^{(2)}$ і

$Z = 0$, відповідно, 8% від того ж значення при $Y = 2r^{(2)}$ і $Z = 0$. У даній задачі можна знехтувати складовою градієнта температури, спрямованою вздовж радіусу циліндра порівняно зі складовою, спрямованою вздовж осі циліндра.

Отже, як величину q_2 можна прийняти середнє значення теплового потоку через підкладку

$$q_2 = -\pi \kappa_2 \left(r^{(2)}\right)^2 \left(\tau_1^{(2)}\right)^{-1} \int_0^{\tau_1^{(2)}} \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{Y=0} dt. \quad (3.31)$$

Втрати потужності, що пов'язані з променистим теплообміном, задаються виразом

$$q_3 = 2\pi \varepsilon_{(0)}^{(2)} \sigma \left(r^{(2)}\right)^2 \left[T_{(3)}^{(1)}\right]^4 - T_\infty^4, \quad (3.32)$$

де $\varepsilon_{(0)}^{(2)}$ – інтегральний ступінь чорноти поверхні засипки ($\varepsilon_{(0)}^{(2)} \approx 2 \cdot 10^{-2}$).

Для розплавлення маси порошку, що дорівнює масі засипки, необхідно витратити кількість теплоти

$$Q' = (m^{(2)} - m_2^{(2)}) (c_1^{(2)} \Delta T + \delta_1), \quad (3.33)$$

де $\delta_1 = 3.44 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ – питома теплота плавлення Mg; $c_1^{(2)}$ – питома теплоємність засипки

$$(c_1^{(2)} \approx c_1^{(1)}), \Delta T = T_{II(4)} - T_{\infty}.$$

Час проплавлення всієї засипки

$$\tau_{II}^{(2)} = Q' (q_+ - q_-)^{-1}. \quad (3.34)$$

Величини $\theta_i = q_i q_+^{-1}$ (де $i = 1, 2, 3$) приймають характерні значення: $\theta_1 = 0,11$; $\theta_2 = 0,007$; $\theta_3 = 0,37$.

Порівняння часів переходу засипки порошку магнію (на підкладці з конденсованого оксиду магнію) у парову фазу, отриманих за формулою (3.34) та виміряних експериментально, наведено на рис. 3.10.

Якісна згода розрахункової та експериментальної кривих вказує на важливу роль теплопровідності підкладки у зміні режимів горіння засипки порошку магнію. Масивна металева підкладка здійснює хороше тепловідведення від засипки і перешкоджає прогріву всієї маси магнію. При цьому прогорає лише тонкий верхній шар порошку. У разі малого коефіцієнта теплопровідності підкладки тепло накопичується в засипці, що призводить (незабаром $\tau_{II}^{(2)}$) до проплавлення порошку та переходу горіння в парову стадію. Занижені теоретичні значення $\tau_1^{(2)}$ проти експериментальними можна пояснити зокрема, неврахуванням складової теплового потоку q_2 , спрямованої паралельно поверхні підкладки.

При порівнянні порядку чергування стадій горіння засипок та конгломератів на основі порошку магнію, слід зазначити, що для конгломерату енергії підпалювання вистачає на проплавлення та доведення до температур кипіння кількох верхніх шарів порошку. В результаті реакція горіння відразу перетворюється на парову фазу.

Надалі зростання «шуби» на поверхні (з причин, які будуть з'ясовані в Розділі IV) все більше перешкоджають виходу парам Mg назовні і (для випадку $m^{(1)} > m_{II}^{(1)}$) переводить горіння у II стадію (підповерхневе догоряння).

Вищі значення величини θ_1 для конгломератів (у 2 – 3 рази в порівнянні з засипками) призводять до неможливості проплавлення всієї маси, що залишилася після I стадії горіння. Справді, розрахунок теплового балансу для конгломерату масою $m^{(1)} = 2.7 \cdot 10^{-5}$ кг дає час проплавлення всієї маси порошку, що є на початку підповерхневого догоряння: $t_1 \sim 8.3$ с. У той самий час ця маса прогоряє у II стадії лише за $t_2 \sim 6$ с ($t_2 < t_1$). Отже, перехід до горіння у паровий фазі у разі неможливий.

Вивчення характеристик поверхневого шару конденсованого оксиду магнію, що викликає зміну режимів горіння для конгломератів, а також дослідження причин, що впливають на зростання цього шару, буде проведено в наступному розділі.

Висновки до глави 3

1. Визначено радіальну складову концентрації конденсованого оксиду магнію поодиноких частинок і конгломератів, що горять.
2. Проведено оцінку коефіцієнта теплопровідності для конгломератів. Отримано експериментальні докази пошарового прогоряння конгломерату.
3. Виявлено двохстадійність у процесі горіння конгломератів з масою, що перевищує граничну. Отримано розрахункову формулу, що описує залежність граничної маси від дисперсності порошку магнію.
4. Отримано аналітичний вираз для часу реагування конгломератів у другій стадії, що може бути використане при плануванні та управлінні повнотою згоряння конгломератів.
5. Проведено порівняльне дослідження горіння вільних засипок на підкладках із різною теплопровідністю. Виявлено стадійність горіння засипок на підкладках із низьким коефіцієнтом теплопровідності. Розраховані часи прогоряння засипок у пошаровому режимі.

ГЛАВА 4. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСІВ ГОРЕННЯ ПООДИНОКИХ ЧАСТИНОК І КОНГЛОМЕРАТІВ

4.1. Концентрація електронів у зоні конденсації

Горіння одиночної частинки магнію супроводжується іонізацією продуктів згорання, появою вільних іонів, електронів та заряджених частинок конгломерату. Відмінність у величинах рухливостей зазначених носіїв заряду є причиною порушення нейтральності полум'я та появи локальних електричних полів. Дія локальних електричних полів на заряди в полум'ї, наприклад, одиночної частинки може виявитися в додатковому тепломасопереносі, що впливає на властивості, які вивчаються.

Цікавим є, отже, експериментальне підтвердження механізму утворення електричного поля, а також з'ясування впливу цього поля на процес горіння не тільки поодиноких частинок, а й конгломератів.

Дослідження внутрішніх локальних електричних полів палаючої частинки або магнію конгломерату передбачає знання природи виникнення зарядів. Механізм виникнення електричних полів передбачає, що розгляд 2 областей палаючої частинки Mg: перша – поверхня частинки – «шуба»; друга - "шуба" - зона конденсації. У роботі [93] запропоновано, що перша область містить лише нейтральні атоми та електрони, що виникають внаслідок емісії з поверхні частки магнію. Розподіл потенціалу у цій галузі описується рівнянням Пуассона. У другій області передбачалося, що народження електронів відбувається за рахунок термоелектронної емісії з поверхні конденсованих частинок окису магнію з розмірами, визначеними [94], а їх загибель пов'язана з амбіполярною дифузією, що виникає внаслідок різниці в рухливості електронів і конденсованих частинок [95]. Рівняння числа заряджених частинок для другої області:

$$\frac{1}{(\xi')^2} \frac{d}{d\xi'} D''(\xi') (\xi')^2 \frac{dy}{d\xi'} + Z_1 (r^{(0)})^2 (n'_{(1)})^{-1} = 0, \quad (4.1)$$

де D'' – коефіцієнт амбіполярної дифузії; $\xi' = rW^{-1}$; r - поточна координата, що відраховується від зони конденсації; W - відстань від зони конденсації до «шуби»; $n'_{(1)} = n|_{r=0}$ - концентрація електронів у зоні конденсації; $y = \frac{n(r)}{n(0)}$;

Z_1 - швидкість утворення заряджених частинок в одиниці об'єму.

Виміряна величина струму насичення електронної компоненти, що виникає при горінні частинки магнію в імпульсному (з тривалістю імпульсу $\tau' = (10^{-4} - 1)$ с з частотою проходження $f_3 = (1 - 10^3)$ Гц) зовнішньому полі напруженістю $E' = (2 - 6) \cdot 10^4$ В·м⁻¹ дозволила оцінити швидкість утворення заряджених частинок $Z_1 = 5 \cdot 10^{19}$ м⁻³·с⁻¹. Для величини Z_1 отримано оцінку, що дорівнює $\sim 2 \cdot 10^{19}$ м⁻³·с⁻¹. Оцінка отримана у припущенні, що електрони виникають при термоелектронній емісії з поверхні конденсованих частинок MgO. Там же (з рівняння (4.1)) оцінено значення концентрації електронів у внутрішній зоні конденсації при горінні поодиноких частинок магнію у припущенні, що їхня «загибель» пов'язана з амбіполярною дифузією. Концентрація виявилася рівною $n'_{(1)} \sim 10^{18}$ м⁻³.

Розрахунок показав, що для конгломератів концентрація електронів у внутрішній зоні конденсації підпорядковується співвідношенню $n_{(1)}^{(1)} \approx n'_{(1)}$. Визначена за рівнянням Саха рівноважна концентрація електронів, що пов'язана з іонізацією молекул MgO, O₂, атомів Mg і лужних металів, дорівнювала 10^{14} м⁻³. Внесок у величину концентрації заряджених частинок може вносити хемиіонізацію. Однак, вона повинна бути найбільш ефективною в галузі реагування і максимум електричного потенціалу має знаходитися в цій галузі. Експеримент показав, що максимум потенціалу знаходиться в зоні внутрішньої конденсації. Оцінка часу життя заряджених частинок, що гинуть внаслідок рекомбінації, показала, що ці часи у кілька разів перевершують часи амбіполярної дифузії. Всі наведені вище факти переконують у тому, що термоелектронноемісійний механізм утворення і амбіполярно-дифузійний механізм загибелі заряджених частинок є визначальними. Однак оцінка концентрації електронів у зоні внутрішньої конденсації, що заснована на вищевказаних припущеннях, вимагає підтвердження прямими вимірами.

Для експериментального визначення концентрації електронів було обрано метод зондів Ленгмюра. Для випадку горіння таких об'єктів як частинки або конгломерати магнію зручно використовувати (за попередніми оцінками $n'_{(1)} \sim (10^{17} - 10^{18})$ м⁻³) електронну частину зондової характеристики (область, що відповідає невеликим розігрівам зонда). У припущенні максвеллівського розподілу електронів у незбуреній області густина струму електронів за Ленгмюром дорівнює:

$$j_e = \frac{1}{4} n'' e v_e \exp[-eV_2(kT_e)^{-1}], \quad (4.2)$$

де n'' – концентрація електронів у незбуреній ділянці полум'я; e - заряд електрона; v_e – теплова швидкість електронів; V_2 – зондовий потенціал, що обурює, щодо необуреного полум'я; T_e - електронна температура.

Концентрація електронів у незбуреній ділянці полум'я ($V_2 = 0$)

$$n'' = 4i_0(ev_e S_3)^{-1}, \quad (4.3)$$

де i_0 – струм на зонд при потенціалі простору; S_3 - площа поверхні зонда.

Потенціал простору дорівнює потенціалу, що відповідає зламу залежності $\ln|i|$ від напруги U . Насправді потенціал зонда це потенціал щодо будь-якого електрода. В силу небагатих розмірів зони конденсації (в якій передбачається вимірювати концентрацію електронів) частинки Mg, що горить, є доцільним застосування методу протизонду [96]. У цьому методі електрод замінюється аналогічним зондом, але, що сильно перевищує за розмірами одиночний зонд. Це призводить до того, що потенціал зонда залишається практично постійним і не сильно відрізняється від потенціалу ізолюваного зонда. У цьому випадку зондову характеристику вважатимуться однострумовою характеристикою малого зонда і, отже, з'являється можливість застосування методу Ленгмюра. Критерій застосування методу протизонду [97]

$$S'_3 (S''_3)^{-1} \gg [M_3(m')^{-1}]^{0.5}, \quad (4.4)$$

де S'_3 – площа поверхні великого зонда-протизонда; S''_3 - площа поверхні малого зонда; M_3 - маса позитивно зарядженої частинки; m' - маса електрона.

Блок-схема установки мала вигляд, представлений на рис. 4.1. Зонд і протизонд кріпилися на тефлоновій основі і здійснювали зворотно-поступальний рух з частотою 2 - 3 Гц, здійснюючи сканування хмари, що горить, одиночної частинки магнію, укріпленої на ізолюваній сталевій голці. Забезпечення прийнятного просторового дозволу досягалося приміщенням зонду, що є тонкою ($r_3 \sim 4 \cdot 10^{-5}$ м) вольфрамовою ниткою, в капіляр із кварцу. Виступаючий кінець зонда мав довжину 10^{-4} м, що було достатнім, враховуючи, що розмір зони конденсації становить $4.5 \cdot 10^{-4}$ м (для частинок діаметром $(2 - 3) \cdot 10^{-3}$ м, які використовувалися в експерименті).

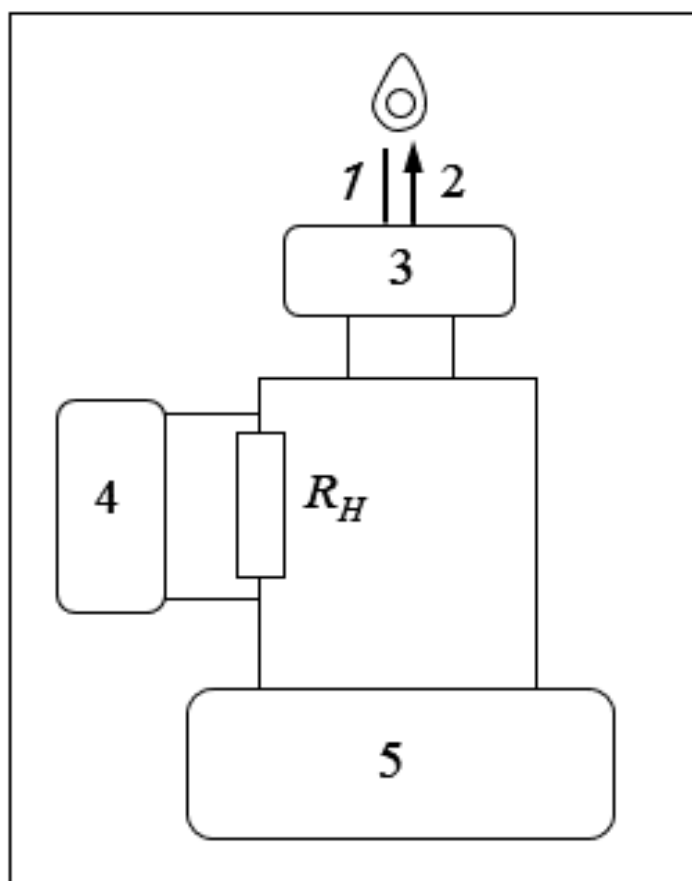


Рис. 4.1. Блок-схема установки. 1 – зонд; 2 – протизонд; 3 – механічний пристрій для зворотно-поступального руху; 4 – реєструючий прилад; 5 – генератор сигналів трикутної форми.

На зонд і протизонд подавався імпульсний сигнал з амплітудою від 0 до 40 В і частотою $2 \cdot 10^3$ Гц. Зондовий сигнал знімався з навантажувального опору на осцилограф, що запам'ятовує. Максимум амплітуди сигналу відповідав проходженню кінця вольфрамової нитки зони конденсації. Оброблялася зазвичай запис першого проходження зонда через полум'я, тобто при повторному проходженні спостерігалось сильне заростання зонда і протизонда конденсатом (якого неможливо уникнути навіть подачею постійної напруги амплітудою до 100 на зонд). Таке заростання призводило до подальшої електризації і спотворення сигналу.

Розглянемо обмеження, що накладаються на можливість використання методу протизонду для випадку дослідження концентрації електронів у зоні конденсації при горінні частки магнію: 1. Перевірка умови (4.4) дає $S'_3(S''_3)^{-1} \sim 10^3$; $(M_3/m')^{0.5} \sim 10^2$, тобто умова (4.4) виконується; 2. Захист непрацюючої частини зонда ізолятором призводить до електризації останнього і скорочення фактично діючої частини зонда, що може призвести до помилок у визначенні концентрації електронів. Цей ефект нівелювався підбором циліндричних ізоляторів (кварцові трубки) з діаметром, що ненабагато перевищує діаметр вольфрамової нитки; 3. Експеримент показує [98], що найбільш придатні для вимірювання тонкі циліндричні зонди з тонкою ізоляцією. Діаметр зонда ($8 \cdot 10^{-5}$ м) задовольняє цю вимогу. 4. Час формування іонного шару навколо зонда має бути меншим за характерний час зміни потенціалу зонда, інакше неминучі спотворення зондової характеристики; 5. Час формування зарядового шару іонів $t' = C_1 \nu_p^{-1} \sim 10^{-6}$ с (де C_1 – товщина обуреної зондом області; ν_p – швидкість іона). Частота слідування трикутних імпульсів становила. Остаточно, характерний час зміни потенціалу зонда – ($t'' = 5 \cdot 10^{-4}$ с) наперед перевищує час формування зарядового шару.

6. Умову локальності зондової характеристики можна перевірити, враховуючи, що швидкість зонда $\nu_3 = 0.1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, радіус зони горіння $r_{(3)} \sim 10^{-2}$ м. Як зазначалося, час проходження одного імпульсу $t'' \sim 5 \cdot 10^{-4}$ с. За цей час зонд проходить відстань $\Phi' = \nu_3 t'' \sim 5 \cdot 10^{-5}$ м, що становить 0.12% від розміру всієї області, що горить; 7. Наявність паразитних ємностей у вимірювальній схемі призводить до появи в зондовому ланцюзі паразитних струмів $\sim C_3 U \tau_X^{-1}$, де τ_X – час зняття однієї характеристики. Параметри установки для зняття зондових характеристик визначаються вхідною ємністю $C_3 \sim 3 \cdot 10^{-11}$ Ф та амплітудою напруги трикутних імпульсів $U \sim 8 \text{ В}$. Отже, паразитний струм становить $i_{\Pi} = 1.2 \cdot 10^{-9}$ А. Струм, що тече на зонд, повинен бути більшим за паразитний струм, звідси навантажувальний опір має бути $R_H < R_K$, де $R_K = \frac{U}{i_{\Pi}} = 6.7 \cdot 10^9 \text{ Ом}$. Щоб не шунтувати осцилограф із вхідним опором $R_B = 10^6 \text{ Ом}$, брали $R_H = 10^5 \text{ Ом}$.

8. Неминуче забруднення продуктами згоряння поверхні зонда змінює роботу виходу електронів із зонда і утворює поверхневий шар з великим омичним опором, що впливає на омичну частину характеристики при невеликих

потенціалах зонда. Тут точних критеріїв немає, необхідно перед вимірюванням очищати зонд від оксиду магнію та обробляти результати лише першого проходу зонда через область, що горить. 9. Необхідно, щоб величина струму, що йде на зонд внаслідок іонізації в обуреній ділянці, була мала порівняно зі струмом, що йде на зонд з незбуреної плазми. Для випадку високих тисків (бо довжина вільного пробігу електронів $l_2 = 10^{-6} \text{ м} \ll r_{(3)} = 10^{-2} \text{ м}$) ця умова виражається нерівністю

$$r_3 \ll 0.2 l_2^{-1} r_{(3)}^2 (T \cdot T_e^{-1})^{1.5}. \quad (4.5)$$

Відношення лівої частини нерівності до правої дає величину $5.3 \cdot 10^{-6}$, отже, нерівність виконується. 10. Удари позитивних іонів про зонд можуть спричинити емісію електронів, що призводить до завищення іонного струму при негативних потенціалах зонда. Для енергій іонів, що відповідають напрузі до 100 В (в роботі використовувалося джерело, що дає 40 В) коефіцієнт вторинної емісії $10^{-1} - 10^{-2}$ [99].

У роботі [100] досліджено вплив матеріалу зонда на електричний потенціал вуглеводневого полум'я у відкритій атмосфері. Показано, що окислювально-відновні реакції на поверхні ніхрому дають найменший внесок у спотворення сигналу, що знімається із зонда. Там відзначається, що близький характер розподілу потенціалу по радіусу полум'я для зондів, виготовлених з різних матеріалів, дозволяє зробити припущення про визначальну роль електрофізичних процесів у встановленні потенціалу зонда.

Враховуючи вищесказане, а також експериментальний факт плавлення ніхромового зонда у високотемпературній хмарі частинки (конгломерату) Mg, що горить, було вирішено використовувати зонд з більш тугоплавкого матеріалу – вольфраму.

Аналіз наведених умов показує можливість використання методу протизонду для вимірювання концентрації електронів у зоні конденсації. З результатів обробки вольт-амперних характеристик отримано значення концентрації електронів в інтервалі тисків, що вивчається ($5 \cdot 10^3 - 10^5$) Па, рівне для конгломератів $n'_{(1)} = 10^{18} \text{ м}^{-3}$ і для поодиноких частинок $n'_{(1)} = 8 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ [112]. Отримані результати перебувають у задовільній згоді із згадуваною раніше оцінкою $n'_{(1)} \sim 10^{18} \text{ м}^{-3}$ [10].

Таким чином, експериментально підтверджено механізм формування внутрішніх локальних електричних полів при горінні поодиноких частинок і

конгломератів магнію, що полягає в тому, що розподіл потенціалу в області, що горить, обумовлюється амбіполярною дифузією заряджених частинок до поверхні «шуби» і переважним процесом термоелектронної емісії з дрібних ($7.5 \cdot 10^{-8}$ м) конденсованих частинок MgO. Для великих (діаметром $3.4 \cdot 10^{-6}$ м) частинок конденсату переважним є захоплення електронів на поверхню частинок.

4.2. Однозондова методика

Важливе значення для розподілу масопотоків оксиду магнію в області одиночної частинки і конгломерату магнію мають величини локальних електричних полів між поверхнею, зоною конденсації і зоною хімічного реагування. Необхідна інформація про зазначені характеристики може бути отримана з обробки результатів вимірювань за однозондовою методикою.

В експериментах з вивчення радіального розподілу електричного потенціалу конгломератів, що горять, використовувався електричний зонд, геометричні розміри якого, а також характеристики електромеханічної системи, що змушує зонд здійснювати зворотно-поступальні рухи через всю палаючу область конгломерату, наведені в IV.1. Перед виміром конгломерат заземлявся і радіальний розподіл потенціалу знімалося щодо потенціалу конгломерату, що горить.

Конгломерати виготовлялися шляхом замісу на гліцерині сферичного порошку магнію із середнім розміром частинок $7 \cdot 10^{-5}$ м. Середня маса конгломератів становила $6 \cdot 10^{-6}$ кг, їхній радіус $r^{(1)} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ м. Безпосередньо знімалася залежність потенціалу зонда від часу проходження останнім області, що горить. Характерна залежність $\varphi_1 = \varphi_1(t)$ наведено на рис. 4.2. Виявлено, що активне заростання зонда відбувається навіть у процесі першого проходження зонда через полум'я. Зіставляючи цей факт з видом графіка $\varphi_1 = \varphi_1(t)$, робимо висновок, що другий негативний пік, що повторює формою перший сигнал, є результатом електричного наведення заряду на зарослому конденсатом зонді.

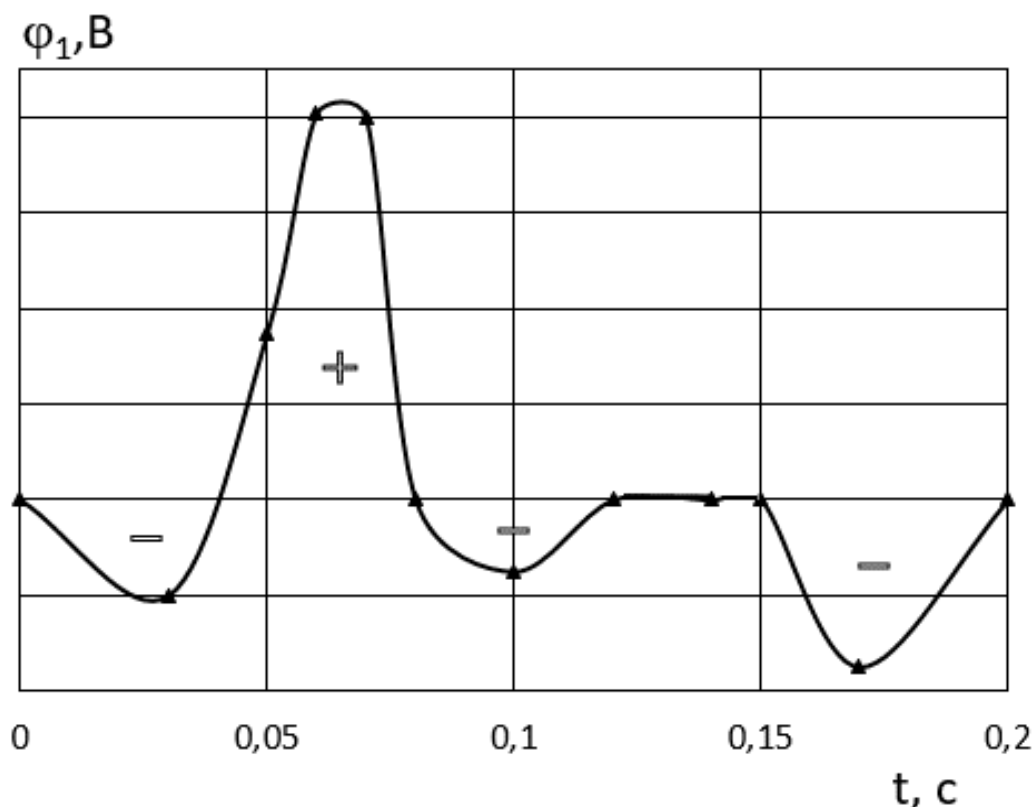


Рис. 4.2. Залежність потенціалу зонда від часу проходження ним палаючої області.

Перехід від залежності $\varphi_1 = \varphi_1(t)$ до радіального розподілу потенціалу (тобто до функції $\varphi_1 = \varphi_1(R')$) здійснювався з використанням формули:

$$R' = \Phi_0 \sin^2(2\pi T_1^{-1}t), \quad (4.6)$$

де T_1 – період коливань зонду; Φ_0 – максимальний хід зонда.

Результати розрахунку радіального розподілу електричного потенціалу конгломератів, отриманого на початковому етапі їх горіння ($0.1\tau_1^{(1)} < t < 0.2\tau_1^{(1)}$) зображені на рис. 4.3. З рисунка видно, що як і у разі горіння поодиноких частинок, при горінні конгломератів формується негативний потенціал при $X < 1$ величиною $\varphi_- \sim -0.1B$. Тобто при віддаленні від центру палаючої частинки або конгломерату електричний потенціал зменшується, досягає мінімуму (рівного $\varphi_2 = \varphi_-$) потім росте і поблизу пористої оболонки з конденсованих продуктів згоряння, розміри яких близькі до початкових розмірів об'єкта, проходить через нуль. У області $(r^{(1)} - r_{III}^{(1)})$, де $r_{III}^{(1)}$ – радіус «шуби») температура близька до $T_{K(4)} = 1450 K$. За таких

температур, як показали оцінки, термоіонізація неефективна (термоіонізаційний потенціал дорівнює 7.35 eV). Там же показано, що розрахунки, зроблені у припущенні про термоелектронно-емісійний механізм утворення заряджених частинок, збігаються з результатами експерименту, що підтверджує справедливність висунутих припущень.

При віддаленні від поверхні конгломерату ($X > 1$) потенціал зростає за законом, близьким до лінійного і досягає значення 0.75 поблизу $X = 1.4$. Надалі потенціал змінюється незначно до $X = 1.8$, причому максимум досягається поблизу $X = 1.6$ і дорівнює $\varphi_3 = 0.8V$. При $X > 1.8$ відбувається зменшення потенціалу до нуля (при $X = 2.5$). Для поодиноких частинок максимальна величина потенціалу приблизно така сама, як і для конгломератів. Для поодиноких частинок $\varphi_1 = 0$ при $X = 3$. Однак, положення φ_3 відповідає $X = 1.8 - 2.2$. Цій області простору, як показали оптичні вимірювання, відповідає внутрішня зона конденсації (у цій зоні внаслідок рівності потоків утворення конденсованих частинок оксиду магнію та їх виходу як до поверхні краплі, так і в навколишній простір, густина частинок конденсату в стаціонарній фазі горіння практично постійна). Області $X = 3$ відповідає зона хімічного реагування.

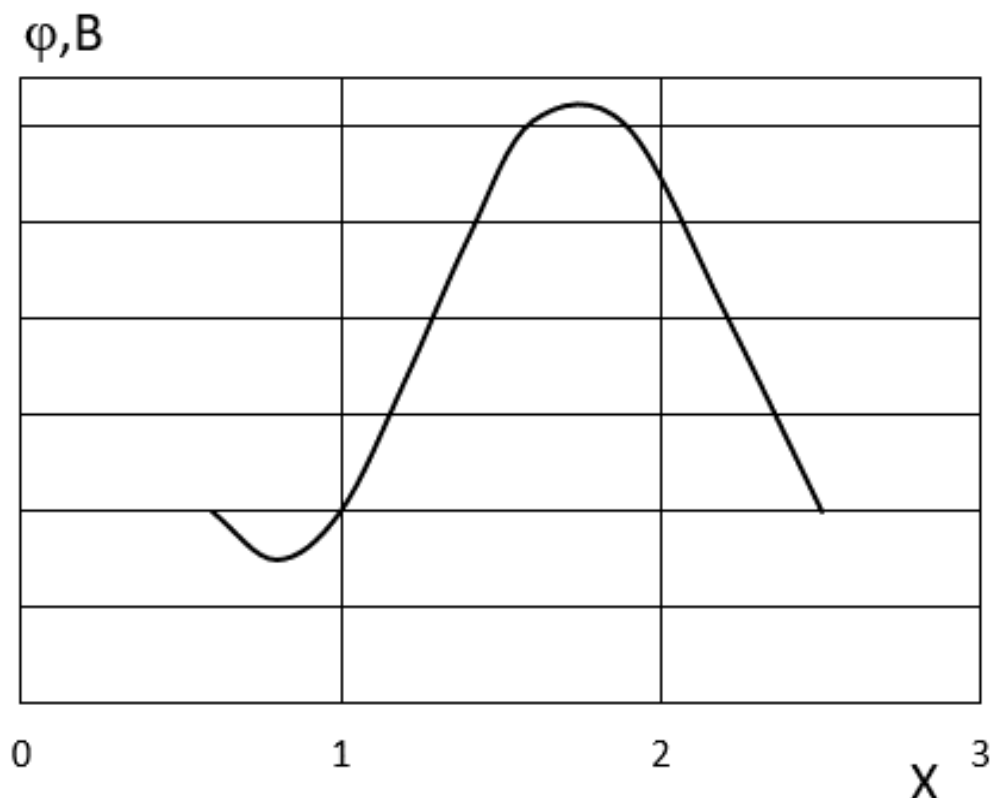


Рис. 4.3. Просторовий розподіл потенціалу конгломерату, що горить.

З огляду на це можна сказати, що при горінні конгломератів магнію виникає широка ($1.4 < X < 1.8$) зона конденсації з надмірним позитивним зарядом. Потенціал у цьому інтервалі, в межах похибки експерименту, можна інтерполювати функцією [115]

$$\varphi_1(X) = 0.8 - 1.3(X - 1.6)^2. \quad (4.7)$$

Така поведінка потенціалу впливає з рівняння Пуассона

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d\varphi_1}{dr} = 4\pi n'_{(1)} e \cdot \exp\left(-\frac{e\varphi_1}{kT}\right), \quad (4.8)$$

у разі сталості густини просторового заряду.

Дійсно, температура в області конденсації, виміряна по суцільному спектру, дорівнювала (2650 ± 100) К. У зоні хімічного реагування для конгломератів температура дорівнює $T_{(3)}^{(1)} = (2700 \pm 100)$ К. Обробка фотографій конгломератів, що горять, показала, що як внутрішня зона конденсації, так і зона хімічного реагування сильно розмиті в порівнянні з випадком горіння поодиноких частинок. Безрозмірна координата зони хімічного реагування (у разі парофазного горіння) дорівнює $X = 2,5$. Отже, можна зробити висновок, що в області $1,4 < X < 1,8$ градієнт температури малий, що зумовлює сталість об'ємного потенціалу в цьому інтервалі.

Між поверхнею конгломерату та краєм внутрішньої зони конденсації виникає великий градієнт температур. Це зумовлює відносно велике електричне поле $E_1^{(1)} = 1400 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Напруженість електричного поля спрямована на поверхню конгломерату. Отже, ця напруженість сприяє перенесенню позитивно заряджених частинок конденсованого оксиду магнію із зони конденсації на поверхню конгломерату. Напруженість електричного поля області: внутрішня зона конденсації – навколишній простір становить величину $E_2^{(1)} = 700 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Зменшення $E_2^{(1)}$ в порівнянні з $E_1^{(1)}$ пояснюється меншим градієнтом температур в області зовнішньої зони конденсації. Поле $E_2^{(1)}$ спрямоване назовні від внутрішньої зони конденсації та зумовлює винесення конденсованих продуктів згорання.

Слід зазначити, що з аналогічному з конгломератами напрямку, величини внутрішніх електричних полів мають менше значення ($E_1^{(0)} = 600 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, $E_2^{(0)} = 400 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$) для поодиноких частинок магнію. Зазначені напрямки локальних електричних полів, а також подоби у напрямку градієнтів: температури та потенціалу, обумовлені, ймовірно, структурою

температурного поля та просторового розподілу заряду навколо поодиноких частинок та конгломератів Mg.

Таким чином, результати обробки фотографій горючих конгломератів, експериментів з радіального розподілу оксиду магнію та зондові дослідження вказують на розширення внутрішньої зони конденсації конгломератів порівняно з шириною цієї зони для поодиноких частинок Mg. Звичайно, наступним етапом дослідження має бути з'ясування природи такого розширення. Для з'ясування природи цього розширення було визначено: заряд, рухливість, а також середній розмір заряджених частинок магнію конденсованого оксиду з використанням імпульсної методики. Для цього конгломерат з розмірами $(1-2) \cdot 10^{-3}$ м містився у нестационарне електричне поле міжелектродного простіра плоского конденсатора (3) (див. рис. 4.4). Після підпалу конгломерату і виходу горіння на квазістационарний [101] режим на пластини конденсатора нестационарна напруга. Ця напруга була реалізована у формі короткочасних імпульсів прямокутної форми. Прямокутні імпульси в свою чергу біли сформовані задаючим генератором (1) та посилене модулятором (2). Модулятор здійснював підсилення по амплітуді до значення $2.5 \cdot 10^3$ В. Тривалість імпульсів складала 10^{-3} с, а частота проходження імпульсів досягала 100 Гц. Імпульси напруги знімалися з шунта (5) і подавалися на вхід осцилографа (6).

З появою імпульсу напруги в ланцюзі починав протікати струм, зумовлений спочатку електронною компонентою. Потім до загального струмоперенесення підключалися атомарні і молекулярні іони й надалі –заряджені великі частинки конденсату. Осцилограма конгломератів, що горять, аналогічна осцилограмі для поодиноких частинок. Останнє дозволяє зробити висновок, що існує бімодальна функція розподілу частинок оксиду магнію по рухливості. Середній заряд, що переноситься частинкою даного сорту, визначався масою частинок, що осіли на відповідній пластині конденсатора, і сумарним зарядом Q_B , що перенесений ними. Знаючи середній розмір частинки (визначений з дисперсного аналізу з використанням електронного мікроскопа) та густину оксиду магнію, за сумарною масою знаходилися: число частинок N'' та середній заряд $q'' = Q_B (N'')^{-1}$.

Рухливості заряджених частинок визначалися за формулою

$$b = C_2^2 (2\tau_M \nu)^{-1}, \quad (4.9)$$

де C_2 – відстань між пластинами.

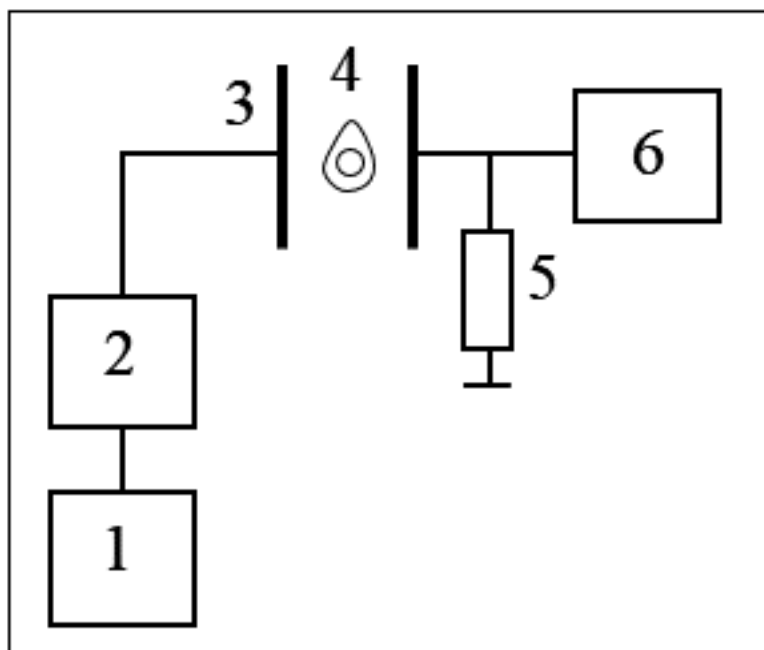


Рис. 4.4. Блок-схема установки для вимірювання електричного заряду та рухливості частинок конденсату MgO.

Порівняльні електрофізичні характеристики конденсованих заряджених частинок MgO для палаючих: одиночної частинки та конгломерату представлені в таблиці IV.1.

Маса і рухливість позитивно заряджених частинок конденсату, що утворюються під час парофазної стадії горіння конгломерату, мають більші величини, ніж для горіння одиночної частинки. Формується на цій же стадії локальне електричне поле, що сприяє перенесенню зазначених зарядів із зони конденсації на поверхню, і воно має більше значення напруженості для конгломератів ($E_1^{(1)} = 1400 \text{ В} \cdot \text{м}$).

Наведені факти дозволяють зробити припущення про зростання, порівняно з одиночною частинкою Mg, тепломасоперенесення на поверхню конгломерату, що горить в парофазному режимі. Для перевірки цього оцінимо масу конденсованого оксиду магнію, який переноситься на поверхню конгломерату локальним електричним полем напруженістю $E_1^{(1)}$. Вважатимемо, що потік маси конденсату на поверхню практично не змінюється протягом усього часу парофазного горіння конгломерату. Справді, визначені експериментально: напруженість $E_1^{(1)}$, маса позитивно зарядженої частинки конденсату m_+ , концентрація частинок конденсату у внутрішній зоні

конденсації $n_+^{(1)}$ істотно не змінюються протягом часу горіння. Вважаємо також, що природна конвекція не істотно впливає на форму палаючої хмари (для палаючого конгломерату: $Gr \sim 3.5$), тобто у процесі горіння має місце сферична симетрія. Тоді за час парофазного горіння конгломерату $\tau_1^{(1)}$ на його поверхні осяде маса M , яка визначається виразом:

$$M = \left[\int (n_+^{(1)} v_4 m_+) dS \right] \tau_1^{(1)} = 4\pi n_+^{(1)} m_+ v_4 r_{(1)}^2 \tau_1^{(1)}, \quad (4.10)$$

де $r_{(1)}$ – радіус зони конденсації; $v_4 = b_+ E_1^{(1)}$ – швидкість дрейфу позитивно заряджених частинок конденсату у внутрішньому електричному полі; b_+ – рухливість позитивно зарядженої частинки конденсату.

Таблиця IV.1
Електрофізичні характеристики частинок конденсату

	$q_+ \cdot 10^{19}$, Кл	$q_- \cdot 10^{19}$, Кл	$b_+ \cdot 10^6$ $\text{м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$	$b_- \cdot 10^6$ $\text{м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$	$m_+ \cdot 10^{18}$, кг	$m_- \cdot 10^{17}$, кг
Конгломерат	6	40	16	3	3.3	2.6
Одиночна частинка	9	10^3	8	3	1.5	14

Таблиця IV.2
Результати розрахунку для величини K'_T

$m^{(1)} \cdot 10^6$, кг	$\tau_1^{(1)}$, с	K'_E	K'_T
4.5	3.4	51	43
10	6.2	56	60
14.5	8.8	75	74

Визначення значення $n_+^{(1)}$ з оптичних вимірювань вимагає знання величини спектральної густини випромінювання внутрішньої зони конденсації. Величина $r_{\lambda(1)}$ визначалася для конгломератів і частинок Mg, що горять у парофазному режимі, які мають розміри $\sim 10^{-3}$ м, близькі до тих, для яких виконувались експерименти, описані в попередніх розділах. Зображення палаючого конгломерату та частинки фокусувалося в площині вхідної щілини

швидкісного спектрального приладу, виготовленого на основі інтерференційних клинів. Випромінювання палаючого об'єкта, розкладене у спектр, реєструвалося фотоелектронним помножувачем в інтервалі довжин хвиль $\Delta\lambda = (0.4 - 1.2) \cdot 10^{-6}$ м із частотою 100 спектрів на секунду. Електричний сигнал із ФЕУ подавався на осцилограф, з екрану якого проводилася відеозйомка. Шляхом порівняння світлових потоків об'єкта, що горить, і джерела порівняння (банд-лампа СІ - 10 - 300) були отримані абсолютні значення спектральних густин випромінювання r_λ палаючої області одиночної частинки і конгломерату Mg [102]. З отриманих величин r_λ віднімали значення спектральної густини випромінювання, що дається поверхнею $r_{\lambda 0}$. Використовуючи закони Кірхгофа та формулу Вина, можна записати для $r_{\lambda 0}$

$$r_{\lambda 0} = \varepsilon_{\lambda(0)} C_4 \lambda^{-5} \exp \left[-C_5 (\lambda T_{(0)})^{-1} \right], \quad (4.11)$$

де $T_{(0)}$, $\varepsilon_{\lambda(0)}$ – температура і спектральний ступінь чорноти поверхні (для одиночної частинки: $T_{(0)}^{(0)} = 1450$ К, $\varepsilon_{\lambda(0)}^{(0)} = 0.3$; для конгломератів: $T_{(0)}^{(1)} = 1700$ К, $\varepsilon_{\lambda(0)}^{(1)} = 0.1$ (для $\Delta\lambda = (0.75 - 1) \cdot 10^{-6}$ м); $C_4 = 5.94 \cdot 10^{-17}$ Вт · м²; $C_5 = 1.44 \cdot 10^{-2}$ м · К). Отже, спектральна густина випромінювання внутрішньої зони конденсації: $r_{\lambda(1)} = r_\lambda - r_{\lambda(0)}$. Для спектральної густини випромінювання одиниці об'єму зони конденсації можна записати

$$2(r_{(1)}^{(i)})^{-1} r_{\lambda(1)} = k_{II} S_+ n_+^{(1)} \sigma (T_{(1)}^{(1)})^4, \quad (4.12)$$

де $r_{(1)}^{(i)}$ – радіус зони конденсації ($i = 0$ – для частинки; $i = 1$ – для конгломерату Mg); S_+ – площа поверхні позитивно зарядженої частинки конденсату; k_{II} – фактор ефективності поглинання випромінювання конденсованою частинкою оксиду магнію, що визначається з співвідношення [103]

$$k_{II} = \bar{k}_{II} a_1 \left[1 - \exp \left(-\frac{Q}{a_1} \right) \right], \quad (4.13)$$

де $\bar{k}_{II}$ – усереднене значення фактора ефективності поглинання; $Q = 0.01$ м (випадок поодиноких частинок магнію, що горять).

Враховуючи небагато експоненти в (4.13) можна записати

$$k_{II} \approx \bar{k}_{II} a_1. \quad (4.14)$$

Температура у зоні конденсації визначалась за формулою (4.11) з графіка залежності $\ln(r_{\lambda(1)} \cdot \lambda^5)$ від λ^{-1} (рис. 4.5) і складала: для поодиноких частинок $T_{(1)}^{(0)} = (2600 \pm 100) K$, для конгломератів $T_{(1)}^{(1)} = (2500 \pm 100) K$.

Остаточно, для відношення концентрацій частинок оксиду магнію в зоні конденсації конгломерату, що горить, і одиночної частинки

$$n_+^{(1)}(n_+^{(0)})^{-1} = \left[(a_{(1)}^{(0)})^3 (T_{(1)}^{(0)})^4 r_{\lambda(1)}^{(1)} r_{(1)}^{(0)} \right] \cdot \left[(a_{(1)}^{(1)})^3 (T_{(1)}^{(1)})^4 r_{\lambda(1)}^{(0)} r_{(1)}^{(1)} \right]^{-1}. \quad (4.15)$$

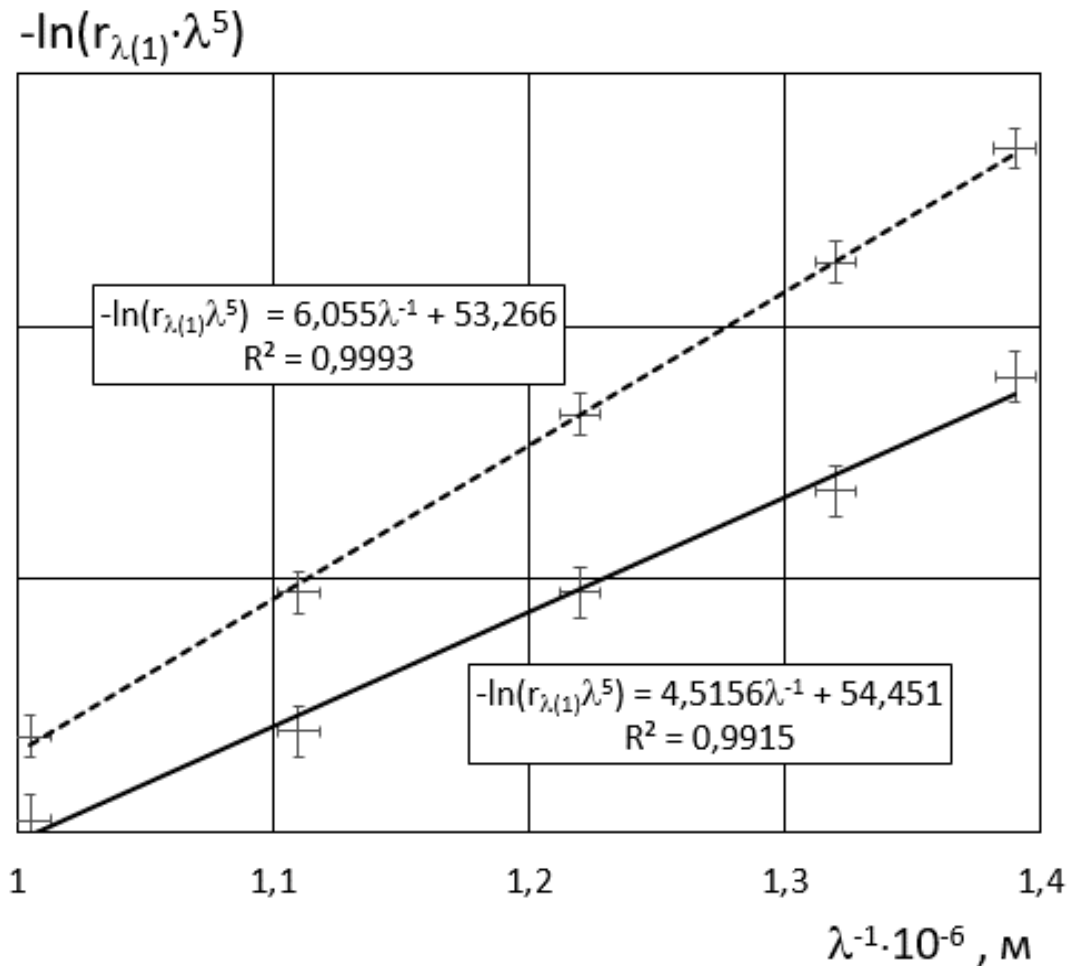


Рис. 4.5. Графік визначення температури у зоні конденсації (1 – конгломерат, 2 – одиночна частинка).

Відношення $r_{(1)}^{(0)} / r_{(1)}^{(1)}$, усереднене за напівширинами кривих радіального розподілу оксиду магнію, а також за даними радіального розподілу потенціалу навколо конгломерату, що горить: $r_{(1)}^{(0)} / r_{(1)}^{(1)} = 2.7$.

Після підстановки усіх величин в формулу (4.15) отримано: $n_+^{(1)} / n_+^{(0)} = 1.45$. Враховуючи значення $n_+^{(0)} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$, маємо $n_+^{(1)} = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$.

Частка маси конденсованого оксиду, що осідає на поверхні конгломерату, виходячи з формули (4.10)

$$k'_T = 4\pi \left(r_{(1)}^{(1)}\right)^2 n_+^{(1)} m_+ \nu_4 \tau_{(1)}^{(1)} \left(m^{(1)}\right)^{-1} \cdot 100\%, \quad (4.16)$$

де $r_{(1)}^{(1)} = 1.75 r_{(1)}^{(0)}$; $\nu_4 = 2.2 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Крім того, було проведено експеримент з визначення величини K'_E для парофазного горіння конгломератів з порошку із середнім розміром частинок, що його становлять $7 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Величини мас конгломератів $m^{(1)}$, часів парофазного горіння $\tau_1^{(1)}$ та значення K'_T , K'_E наведені в таблиці IV.2. Порівняння оцінки K'_T , проведеної за формулою (4.16), з експериментальними значеннями K'_E показує, що наявність локальних електричних полів, що впливають на позитивно заряджені конденсовані частинки оксиду магнію, є визначальним фактором в масопереносі конденсату на поверхню конгломерату магнію, що горить в парофазному режимі.

Порівняємо величини K для частинок, що горять, і для конгломератів. Відношення середніх величин K , отриманих з експерименту, має значення $\left(\bar{K}^{(1)} / \bar{K}^{(0)}\right)_E = (55\%) / (32\%) \approx 1.7$. Те саме відношення, отримане з використанням формули (4.16) для рівномасових частинок та конгломератів, становить $\left(\bar{K}^{(1)} / \bar{K}^{(0)}\right)_T \approx 1.9$. Видно, що і досліди, і оцінки вказують на більш інтенсивний порівняно з випадком горіння одиночної частинки масоперенесення конденсованого оксиду на поверхню конгломерату. Зростання потоку на поверхню, викликане більшою величиною напруженості локального електричного поля між поверхнею і внутрішньою зоною конденсації, призводить до зменшення величини відношення часу дифузійного горіння до початкового квадрата діаметра конгломерату і розширення його внутрішньої зони конденсації. Збільшення маси конденсату, що тримає в облозі на поверхні, означає більш швидке заростання поверхні окисним шаром - «шубою», що в кінцевому підсумку призводить до появи 2-х стадійності в процесі горіння конгломерату.

Проведемо оцінку товщини «шуби» при якій відбувається перехід від I до II стадії горіння. Як згадувалося в попередніх дослідженнях, у процесі

підповерхневого реагування йде пошарове горіння з характерним розміром шару, рівним середньому розміру частинок, які складають порошок конгломерату.

Виходячи з цього, розв'яжемо задачу пошарового прогорання порошку Mg із середнім розміром r' , що знаходиться під оксидним шаром з поточним розміром (товщиною) X_{III} . Оцінку зробимо для конгломерату, маса якого перевищує граничну масу $m_{II}^{(1)}$, тобто проведемо оцінку, яка характерна тільки для появи другої стадії горіння конгломератів магнію.

Шар порошку, що випаровується, створює на внутрішній поверхні «шуби» концентрацію парів Mg, яку ми позначимо символом $C'^{(6)}$. В результаті проходження парів через оксидний шар, концентрація парів падає на зовнішній межі «шуби» до значення $C''^{(6)}$.

Густина потоку парів Mg, створюваних випаровуванням шару порошку:

$$I = S_4 \frac{dC}{dR'}. \quad (4.17)$$

Величина S_4 задається рівнянням

$$S_4 = f_2(r')^2 k T_{(0)}^{(1)} (\Omega \nu^{(8)})^{-1} + D_{(4)}^{(3)} \Omega \Psi_1 M_{(4)} N_A^{-1}. \quad (4.18)$$

Рівняння (4.17) у кінцевих різницях може бути записане у вигляді функціональної залежності густини потоку парів магнію від значення концентрацій оксиду на внутрішній і зовнішній межі «шуби»

$$I = S_4 X_{III}^{-1} (C'^{(6)} - C''^{(6)}). \quad (4.19)$$

Розглянемо прогорання за час $\Delta \tau_C$ шару порошку Mg товщиною r' , якій знаходиться приблизно на відстані $r^{(1)}$ від центру. Маса цього шару дорівнює:

$$M_4 = \frac{2\pi}{9} r' \rho_{(4)} \left[3r^{(1)}(r^{(1)} - r') + (r^{(1)})^2 \right]. \quad (4.20)$$

Конгломерат такої маси мав би діаметр $d_E = \left(\frac{6M_4}{\pi \rho^{(1)}} \right)^{1/3}$. Враховуючи величину $L^{(1)} = \tau_I (d_0^{(1)})^{-2} = \Delta \tau_C d_3^{-2}$ для конгломератів і значення площі поверхні шару: $\Delta S^{(1)} = 4\pi (r^{(1)} - r')^2$, отримаємо:

$$I = \Phi'', \quad (4.21)$$

де

$$\Phi'' = \left[4\pi^{1/3} L^{(1)} (r^{(1)} - r')^2 \right]^{-1} \left[\frac{1}{36} M_4 (\rho^{(1)})^2 \right]^{1/3}. \quad (4.22)$$

Використовуючи вираз для I (4.19), отримаємо

$$C''^{(6)} = C'^{(6)} - B'' X_{III}, \quad (4.23)$$

де

$$B'' = \Phi'' S_4^{-1}. \quad (4.24)$$

Можна вважати, що зростання плівки при горінні в I стадії (парофазний режим) відбувається в основному, за рахунок масопереносу у внутрішньому електричному полі напруженістю $E_1^{(1)}$ позитивно зарядженого конденсованого окису на поверхню конгломерату. Отже, тимчасова залежність товщини окисного шару описується наступним співвідношенням

$$\rho_{III} \frac{dX_{III}}{dt} = m_+ n_+^{(1)} b_+ E_1^{(1)}, \quad (4.25)$$

де ρ_{III} – густина «шуби».

Враховуючи початкову умову $X_{III}|_{t=0} = 0$, отримаємо

$$X_{III} = m_+ n_+^{(1)} b_+ E_1^{(1)} \Delta \tau_C \rho_{III}^{-1}. \quad (4.26)$$

У стаціонарному випадку при віддаленні від зовнішньої поверхні «шуби» концентрація спадає за квадратичним законом, а саме від значення $C''^{(6)}$ до величини $C = C''^{(6)} (r^{(1)})^2 \varepsilon^{-2}$ на відстані ε ($\varepsilon \geq r^{(1)}$) від центру конгломерату.

Значення ε ($\varepsilon \geq r^{(1)}$), що відповідає положенню зони хімічного реагування, визначається стехіометричним співвідношенням, що накладається на потоки парів Mg та O₂

$$I^{(3)}(I^{(6)})^{-1} = \nu^{(3)}\nu_{(4)}^{-1}, \quad (4.27)$$

де $\nu_{(4)}$, $\nu^{(3)}$ – стехіометричні коефіцієнти магнію та кисню, а величини потоків [104] $I^{(3)}$ і $I^{(6)}$ задаються виразами:

$$I^{(3)} = -\frac{4\pi \varepsilon D^{(3)} P^{(3)}}{RT_{(3)}^{(1)}} \left\{ \ln \left[1 - m_{\infty}^{(3)} \left(1 - \frac{\chi \nu^{(4)}}{4\nu^{(3)}} \right) \right]^{-1} \right\} \left(1 - \frac{\chi \nu^{(4)}}{4\nu^{(3)}} \right)^{-1}, \quad (4.28)$$

$$I^{(6)} = -\frac{4\pi r^{(1)} D^{(6)} P^{(6)}}{\left(1 - \frac{r^{(1)}}{\varepsilon} \right) RT_{(3)}^{(1)}} \left\{ \ln \left[1 - m_{\infty}^{(3)} \left(1 - \frac{\chi \nu^{(4)}}{4\nu^{(3)}} \right) \right]^{-1} \right\} \left(1 - \frac{\chi \nu^{(4)}}{4\nu^{(3)}} \right)^{-1}, \quad (4.29)$$

де $P^{(3)}$, $P^{(6)}$ – парціальні тиски кисню і магнію.

Перепишемо (4.27) з урахуванням (4.26) і (4.23):

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{\chi \nu^{(4)}}{4\nu^{(3)}} \right) D^{(3)} \nu^{(4)} C_{\infty}^{(3)} (\varepsilon - r^{(1)}) = \\ & = \left(1 - \frac{\chi \nu^{(4)}}{4\nu^{(3)}} \right) r^{(1)} D^{(6)} \nu^{(3)} C'^{(6)}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

З урахуванням додаткового тиску, що виникає внаслідок кривизни поверхні сферичних частинок, які становлять порошок магнію, величина $C'^{(6)}$ задається виразом:

$$C'^{(6)} = P' N_A (RT_{(0)}^{(1)})^{-1} [1 + 2\sigma'(r'P')^{-1}]. \quad (4.31)$$

З (4.30) видно, що зростання оксидної плівки ускладнює вихід парів Mg, зменшує концентрацію $C^{(6)}$, наближає зону хімічного реагування до поверхні конгломерату. За деякого критичного значення товщини окисної плівки X'_{III} :

$$X''_{III} = C'^{(6)}(B'')^{-1}, \quad (4.32)$$

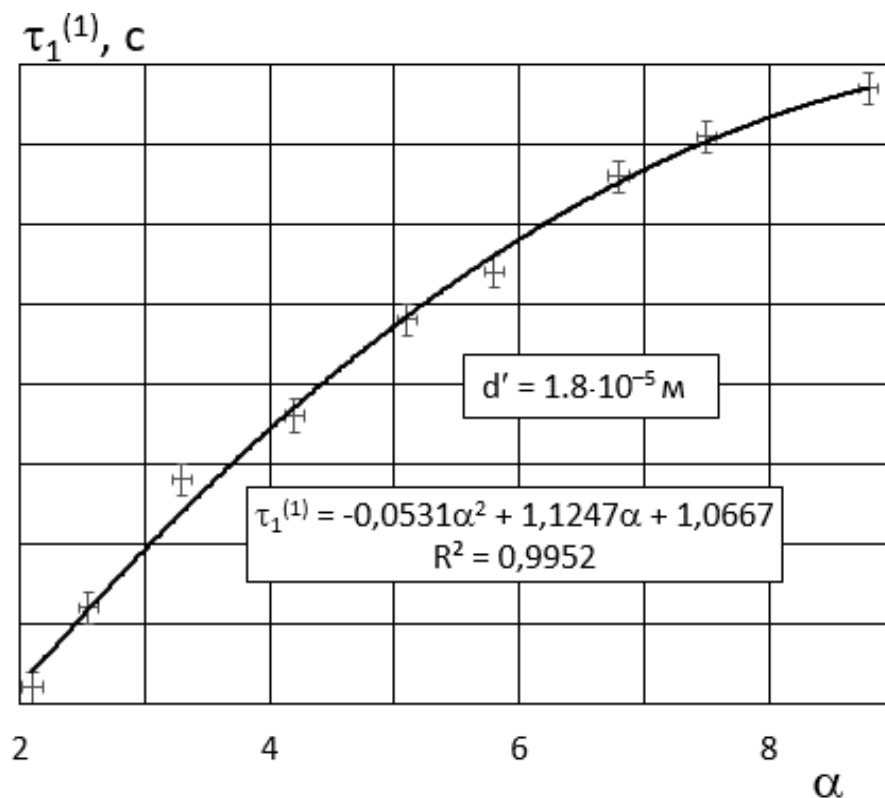
отримуємо, що зона хімічного реагування «сідає» на поверхню конгломерату ($\varepsilon = r^{(1)}$) і, отже, парофазне горіння переходить у підповерхневе догорання.

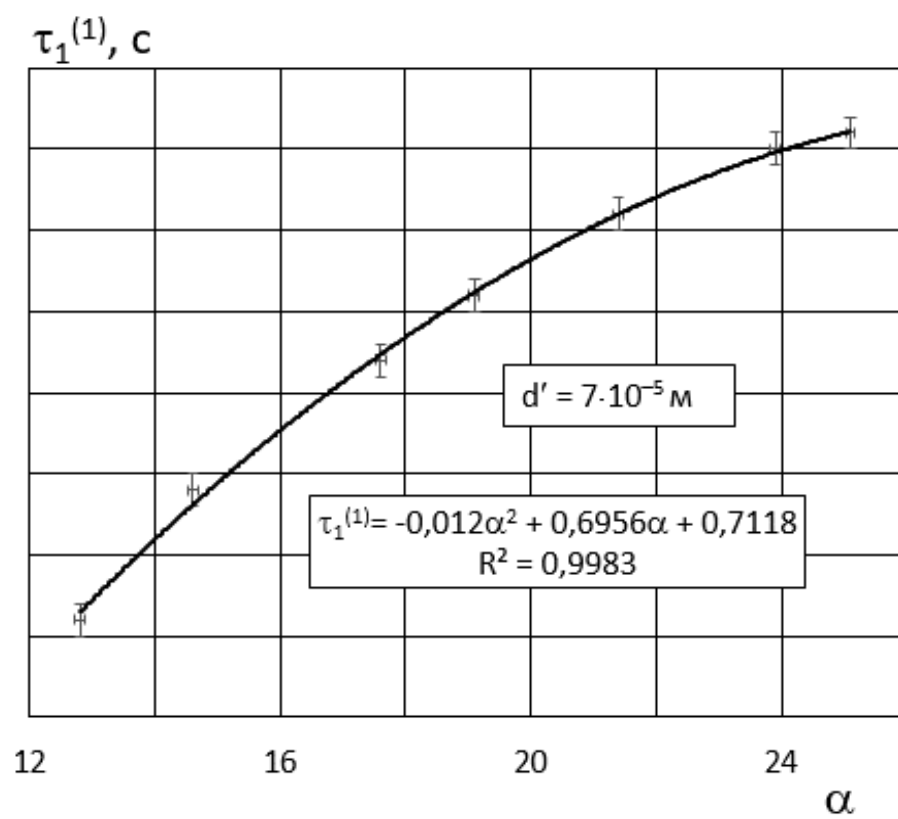
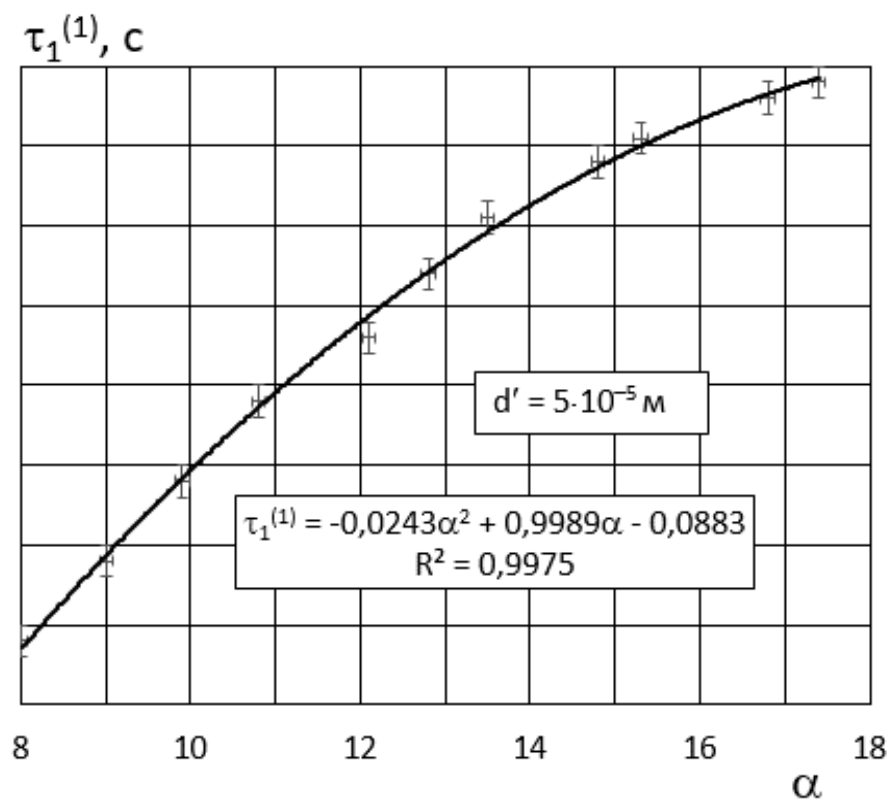
Для товщини «шуби» $X_{III} < X'_{III}$ конгломерат реагує в режимі підповерхневого догорання.

Часи реагування конгломератів у паровій фазі, що оцінюються за формулою:

$$\tau_1^{(1)} = X'_{III} \rho_{III} \left(m_+ n_+^{(1)} b_+ E_1^{(1)} \right)^{-1}, \quad (4.33)$$

перебувають у згоді з експериментальними значеннями, наведеними на рис. 4.6 ($\tau_1^{(1)}$ – часи парофазного горіння конгломератів відповідних мас, як отримані експериментально ($\tau_{1E}^{(1)}$), так і оцінені ($\tau_{1T}^{(1)}$) за формулою (4.33); $\alpha = m^{(1)}(m_0^{(1)})^{-1}$; $m_0 = 10^{-5}$ кг). Оцінки та експеримент перебувають у згоді для середніх розмірів частинок порошку: $1.8 \cdot 10^{-5}$ м; $5 \cdot 10^{-5}$ м; $7 \cdot 10^{-5}$ м; $1 \cdot 10^{-4}$ м.





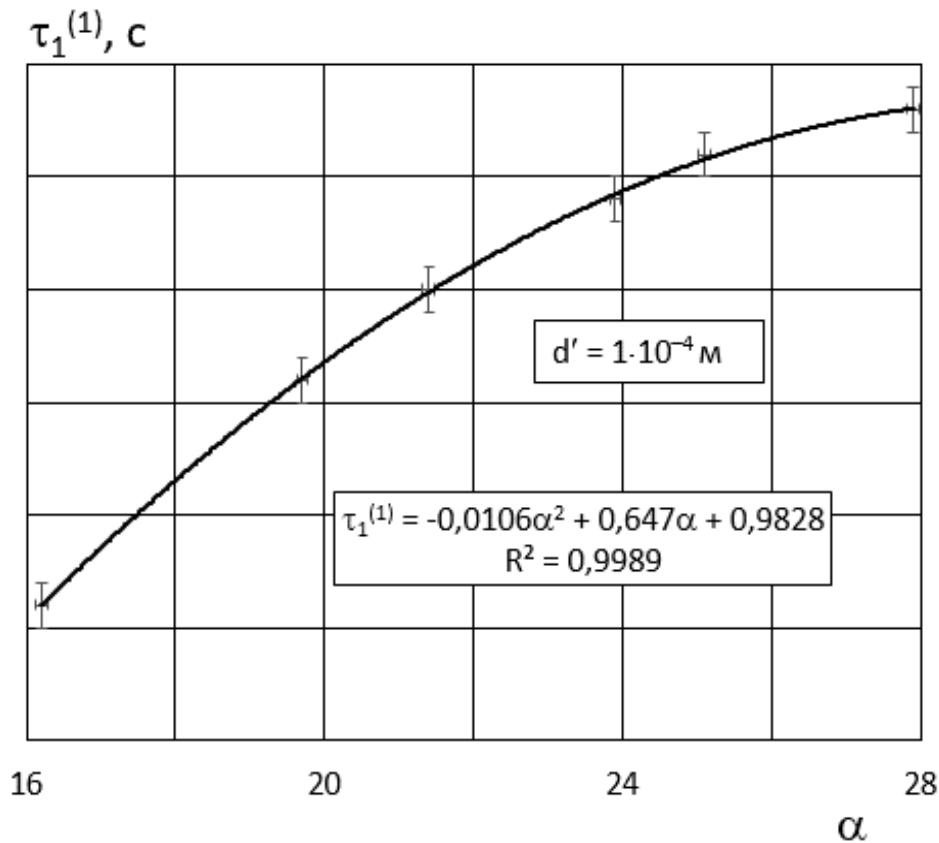


Рис. 4.6. Значення часу парофазного реагування, розраховані за критерієм переходу I стадії горіння у II.

Малі значення мас конгломератів з розміром частинок $6 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ призводять до великих відносних помилок у визначенні часу парофазного горіння і, відповідно, зростає різниця між $\tau_{1E}^{(1)}$ і $\tau_{1T}^{(1)}$, тому зіставлення для зазначеної дисперсності не проводилося.

Таким чином, вивчено особливості горіння конгломератів, показано, що на процеси горіння та тепломасопереносу переважно впливають електричні поля, що виникають навколо конгломерату, що горить. Перенесення заряджених конденсованих частинок оксиду магнію в цих полях спричиняє зростання оксидної плівки на поверхні конгломерату і викликає появу II стадії горіння.

Висновки до глави 4

1. Виміряне радіальну складову електричного потенціалу та визначено напруженість електричного поля між поверхнею та внутрішньою зоною конденсації палаючого конгломерату.
2. Визначено маса, рухливість та середній геометричний розмір позитивно та негативно заряджених частинок у внутрішній зоні конденсації палючого конгломерату.
3. Визначено концентрацію електронів у зоні конденсації як поодиноких частинок, так і конгломератів Mg. Експериментально підтверджено механізм виникнення електронів у зоні за рахунок термоелектронної емісії з частинок конденсату та «загибелі» за рахунок амбіполярної дифузії.
4. Проведено порівняльну оцінку масопереносу конденсованого окису магнію на поверхню одиночної частинки та конгломерату. Запропоновано модель, яка пояснює перехід від дифузійного горіння конгломератів до підповерхневого догорання.
5. Отримано вираз для критичної товщини оксидної оболонки, що характеризує зміну режимів горіння. Оцінено часи реагування конгломератів у I стадії.

ЗАКЛЮЧЕННЯ

Результати роботи вказують на необхідність уточнення методики визначення коефіцієнта димоутворення металевих порошків як одного з показників пожежонебезпеки [111]. Зазначену методику необхідно доповнити дослідженням залежності коефіцієнта димоутворення від коефіцієнта теплопровідності матеріалу підкладки, де знаходиться досліджуваний зразок. Методика розрахунку часу горіння порошків Mg на підкладках з різними коефіцієнтами теплопровідності може бути поширена і на інші класи систем: порошкоподібні полімери [110], тканини [109].

На підставі результатів, отриманих у роботі, зроблено такі основні висновки:

1. Визначено температури в зоні конденсації та зоні хімічного реагування для одиночної частинки та конгломерату Mg, а також коефіцієнти чорноти: зони конденсації та поверхні одиночної частинки, що горить. Виміряні величини дозволили пояснити експерименти визначення часу дифузійного горіння поодиноких частинок і конгломератів магнію в рамках квазістаціонарної моделі.
2. Показано, що при горінні конгломерату магнію відбувається пошарове плавлення та випаровування вихідного палива. Визначено умову $\kappa_*^{(1)} / \kappa^{(1)} < 1$

, при виконанні якої горіння конгломерату принципово відрізняється від парофазного горіння одиночної частинки. Виявлено стадійність у процесі горіння конгломератів. Для конгломератів фіксованої дисперсності, маса яких перевищує деяке граничне значення, спостерігається зміна парофазного горіння (I стадія) підповерхневим догоранням (II стадія). Визначено залежність граничної маси від дисперсності порошку. Отримані вирази для часу реагування конгломератів на обох стадіях, що узгоджуються з проведеними експериментами.

3. Досліджено радіальний розподіл концентрації конденсованого оксиду магнію при горінні поодиноких частинок та конгломератів. Виявлено, що у разі конгломерату внутрішня зона конденсації є ширшою і знаходиться ближче до поверхні, ніж поодиноких частинок. Незважаючи на зростання потіку тепла на поверхню, час горіння конгломератів не менше, ніж рівномасових поодиноких частинок, що обумовлено особливістю процесу горіння конгломератів. Досліджено просторовий розподіл електричного потенціалу навколо заземленого конгломерату, що горить. Визначено напруженість локальних електричних полів із зовнішньої та внутрішньої сторони внутрішньої зони конденсації. Локальні електричні поля впливають на перенесення заряджених конденсованих продуктів згорання, що виникають при горінні конгломератів.

4. На основі вимірних значень електрофізичних параметрів заряджених частинок конденсату MgO і отриманого значення концентрації позитивно заряджених частинок конденсованих продуктів згорання у внутрішній зоні конденсації, проведено оцінку потоку частинок конденсату на поверхню конгломерату, що горить, в дифузійному режимі. Зазначений потік майже вдвічі більше, ніж у разі горіння одиночної частинки Mg . Останнє призводить до збільшення швидкості зростання окисного шару і пояснює виникнення II стадії горіння для конгломератів, маса яких більша за граничну. Для товщини окисного шару отримано критерій переходу парофазного горіння конгломератів у підповерхнєве догорання.

5. Встановлено, що теплопровідність підкладки суттєво впливає на режими горіння вільних засипок. На підкладках з високим коефіцієнтом теплопровідності спостерігалось лише пошарове прогорання до 10% маси порошку Mg з наступним загасанням. На підкладках з низьким коефіцієнтом теплопровідності пошарове горіння змінюється парофазним реагуванням маси порошку, що залишилася, і супроводжується різким збільшенням коефіцієнта димоутворення. Отримано вираз для часу реагування засипок у режимі пошарового прогорання.

6. Результати комплексного дослідження горючих конгломератів та вільних засипок Mg є актуальними у сучасній фізиці горіння та вибуху та їх необхідно враховувати при вивченні процесів горіння порошкових систем легкокиплячих металів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bettles, C. Magnesium Powder Metallurgy: Process and Materials Opportunities. *J. of Materi Eng and Perform* 2008, 17, 297–301.
2. Pierre L. Fauchais, Joachim V.R. Heberlein, Maher I. Boulos *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*. Springer Science & Business Media, 2014, 1566 p.
3. Steven A., O'Briant, Sreenath B., Gupta B., Subith S. Vasu Review: laser ignition for aerospace propulsion. *Propulsion and Power Research* 2016, 5(1), 1 – 21.
4. Meierhofer F., Fritsching U. Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Flame Sprays: Review on Process Technology, Modeling, and Diagnostics. *Energy Fuels* 2021, 35, 7, 5495–5537.
5. Makonese T. Systematic investigation of smoke emissions from packed-bed residential coal combustion devices. Diss. PhD Thesis, University of Johannesburg, South Africa, 2015, 196 p.
6. Vakhitova, L. N. "Fire retardant nanocoating for wood protection." *Nanotechnology in Eco-efficient Construction*. Woodhead Publishing, 2019. 361-391.
7. Egashira, Makoto, et al. "Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides. I. Anatase and rutile." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 51.11 (1978): 3144-3149.
8. Zhi, Jiang, et al. "Research on the combustion properties of propellants with low content of nano metal powders." *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials* 31.2 (2006): 139-147.
9. Zeng, Rong-Chang, et al. "Corrosion and characterisation of dual phase Mg–Li–Ca alloy in Hank's solution: The influence of microstructural features." *Corrosion Science* 79 (2014): 69-82.
10. Nersesyan, M. D., et al. "Magnetic fields produced by the combustion of metals in oxygen." *Combustion science and technology* 169.1 (2001): 89-106.
11. Ghali, Edward. *Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing*. Vol. 12. John Wiley & Sons, 2010.
12. Kofstad, Per, and C. A. Steidel. "High temperature oxidation of metals." *Journal of The Electrochemical Society* 114.7 (1967): 167.
13. Pallon, L. K. H., et al. "The impact of MgO nanoparticle interface in ultra-insulating polyethylene nanocomposites for high voltage DC cables." *Journal of Materials Chemistry A* 4.22 (2016): 8590-8601.
14. Jafari, Hassan, et al. "An investigation on interfacial reaction between in-situ melted AZ91D magnesium alloy and ceramic shell mold during investment casting process." *Materials Chemistry and Physics* 138.2-3 (2013): 672-681.

15. Шевцов В.И., Фурсов В.П. Исследование механизма окисления магния//Физика горения и взрыва 19, 4 (1983): 99-102.
16. Gol'dshleger, U. I., and S. D. Amosov. "Combustion Modes and Mechanisms of High-Temperature Oxidation of Magnesium in Oxygen." *Combustion, Explosion and Shock Waves* 40.3 (2004): 275-284.
17. Urban, James L., et al. "Smoldering spot ignition of natural fuels by a hot metal particle." *Proceedings of the Combustion Institute* 36.2 (2017): 3211-3218.
18. Yang, Cheng-bo, et al. "Analysis of the behavior of magnesium and CO vapor in the carbothermic reduction of magnesia in a vacuum." *Journal of Magnesium and Alloys* 2.1 (2014): 50-58.
19. Maghsoudi, Peyman, Hassan Lakzayi, and Mehdi Bidabadi. "Analytical investigation of magnesium aerosol combustion based on the asymptotic model of flame structure." *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 43 (2021): 100914.
20. Maghsoudi, Peyman, and Mehdi Bidabadi. "Evaluation of dynamic behavior of a falling porous magnesium particle over the ignition and combustion processes." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 141 (2020): 1605-1617.
21. Золотко А.Н. Теория воспламенения: Учебное пособие. Одесса: ОГУ, 1985. – 84 с.
22. Chunmiao, Yuan, et al. "Ignition temperature of magnesium powder clouds: A theoretical model." *Journal of hazardous materials* 239 (2012): 294-301.
23. Zhu, Chen-Guang, Hai-Zhen Wang, and Li Min. "Ignition temperature of magnesium powder and pyrotechnic composition." *Journal of Energetic Materials* 32.3 (2014): 219-226.
24. Odier, E., Y. Schuurman, and C. Mirodatos. "Non-stationary catalytic cracking of methane over ceria-based catalysts: Mechanistic approach and catalyst optimization." *Catalysis today* 127.1-4 (2007): 230-237.
25. Misyura, S. Y. "Non-stationary combustion of natural and artificial methane hydrate at heterogeneous dissociation." *Energy* 181 (2019): 589-602.
26. Glushkov, Dmitrii O., Pavel A. Strizhak, and Olga V. Vysokomornaya. "Numerical simulation of heat and mass transfer under the conditions of phase transitions and chemical reaction during ignition of condensed substances by single hot particles." *PARTICLES IV: proceedings of the IV International Conference on Particle-Based Methods: fundamentals and applications. CIMNE, 2015.*
27. Losego, Mark D., et al. "Critical examination of growth rate for magnesium oxide (MgO) thin films deposited by molecular beam epitaxy with a molecular oxygen flux." *Journal of Materials Research* 25.4 (2010): 670-679.
28. Gol'dshleger, U. I., and E. Ya Shafirovich. "Combustion regimes of magnesium in carbon oxides. 1. Combustion in CO 2." *Combustion, Explosion and Shock Waves* 35.6 (1999): 637-644.

29. Zenin, A. A., G. P. Kuznetsov, and V. I. Kolesnikov. "Combustion of aluminum-magnesium alloy particles under microgravity conditions." *Russian Journal of Physical Chemistry B* 5.1 (2011): 84-96.
30. Dreizin, Edward L., Charles H. Berman, and Edward P. Vicenzi. "Condensed-phase modifications in magnesium particle combustion in air." *Combustion and Flame* 122.1-2 (2000): 30-42.
31. Jenny, Patrick, Dirk Roekaerts, and Nijso Beishuizen. "Modeling of turbulent dilute spray combustion." *Progress in Energy and Combustion Science* 38.6 (2012): 846-887.
32. Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г. Спектральные исследования горения частиц магния//Физика горения и взрыва. – 1982. т. 18, № 1. – с. 17 – 22.
33. Lynn, David, et al. "Defining the flammability of cylindrical metal rods through characterization of the thermal effects of the ignition promoter." *Twelfth International Symposium on Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres*. ASTM International, 2009.
34. Brzustowski, Thomas A., and Irvin Glassman. "Vapor-phase diffusion flames in the combustion of magnesium and aluminum: II. Experimental observations in oxygen atmospheres." *Progress in Astronautics and Rocketry*. Vol. 15. Elsevier, 1964. 117-158.
35. Hischer, Ilias, et al. "A novel experimental method to study metal vapor condensation/oxidation: Mg in CO and CO₂ at reduced pressures." *Solar Energy* 139 (2016): 389-397.
36. Florco, I. A., et al. "Heat transfer of submicron MgO particles in the combustion zone of single magnesium particles." *Combustion, Explosion and Shock Waves* 37.5 (2001): 535-539.
37. Espinosa, Antonio J. Fernández, et al. "Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain)." *Atmospheric Environment* 35.14 (2001): 2595-2601.
38. Hydasov, V. Yu, and N. S. Severina. "Modeling of Detonation of Metal-Gas Combustible Mixtures in High-Speed Flow Behind a Shock Wave." *High Temperature* 57.4 (2019): 514-524.
39. Urban, James Linwood. *Spot ignition of natural fuels by hot metal particles*. Diss. UC Berkeley, 2017.
40. Abbud-Madrid, Angel, et al. "Combustion of magnesium with carbon dioxide and carbon monoxide at low gravity." *Journal of Propulsion and Power* 17.4 (2001): 852-859.
41. Yetter, Richard A., and Frederick L. Dryer. "Metal particle combustion and classification." *Microgravity combustion: fire in free fall* (2001): 419-478.
42. Struckmeier, Daniel, et al. *Multi-component modeling of evaporation, ignition and combustion processes of heavy residual fuel oil*. No. 2009-01-2677. SAE Technical Paper, 2009.

43. Fedorov, A. V. "Numerical and analytical study of magnesium particle ignition." *Combustion, Explosion and Shock Waves* 32.1 (1996): 64-72.
44. Fedorov, A. V., A. V. Shulgin, and D. A. Tropin. "Physical and mathematical modelling of ignition of small magnesium particles." *HEFAT 2008* (2008).
45. Andreev, M. A., and A. M. Stepanov. "Initiated detonation in an aerosuspension of metal particles." *Combustion, Explosion and Shock Waves* 22.1 (1986): 97-105.
46. Moore, John J., and H. J. Feng. "Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modelling." *Progress in Materials Science* 39.4-5 (1995): 275-316.
47. Lomba, Ricardo, et al. "Comparison of combustion characteristics of magnesium and aluminum powders." *Combustion Science and Technology* 188.11-12 (2016): 1857-1877.
48. Blander, Milton, et al. "Non-equilibrium concepts lead to a unified explanation of the formation of chondrules and chondrites." *Meteoritics & Planetary Science* 39.12 (2004): 1897-1910.
49. Božić, Ognjan, et al. "Modeling of the Transformation Kinetics of Small Metal Particles during Combustion inside the Chamber of Hybrid Rocket Engines." (2015).
50. Senior, Constance L., Joseph J. Helble, and Adel F. Sarofim. "Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion sources." *Fuel Processing Technology* 65 (2000): 263-288.
51. Xiao, Jianjun, et al. "GASFLOW-MPI: A new 3-D parallel all-speed CFD code for turbulent dispersion and combustion simulations: Part I: Models, verification and validation." *international journal of hydrogen energy* 42.12 (2017): 8346-8368.
52. Aphane, Mathibela Elias. *The hydration of magnesium oxide with different reactivities by water and magnesium acetate*. Diss. 2007.
53. Rosenband V., Gany A. "Activated metal powders as potential energetic materials." *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion* (2009): 291-307.
54. Kruszewski, Łukasz. "Supergene sulphate minerals from the burning coal mining dumps in the Upper Silesian Coal Basin, South Poland." *International Journal of Coal Geology* 105 (2013): 91-109.
55. Konovalov, Alexey N., et al. "Increasing the heating efficiency and ignition rate of certain secondary explosives with absorbing particles under continuous infrared laser radiation." *Combustion and Flame* 205 (2019): 407-414.
56. Soo, Michael, et al. "Combustion of particles, agglomerates, and suspensions—A basic thermophysical analysis." *Combustion and Flame* 192 (2018): 384-400.
57. Veyssiere, B., O. Bozier, and B. A. Khasainov. "Effect of a suspension of magnesium particles on the detonation characteristics of methane-oxygen-

- nitrogen mixtures at elevated initial pressures." *Shock waves* 12.3 (2002): 227-233.
58. Mühlberger, F., et al. "Comprehensive on-line characterization of complex gas mixtures by quasi-simultaneous resonance-enhanced multiphoton ionization, vacuum-UV single-photon ionization, and electron impact ionization in a time-of-flight mass spectrometer: setup and instrument characterization." *Analytical chemistry* 76.22 (2004): 6753-6764.
 59. Schulz, J. C., K. C. Gottiparthi, and S. Menon. "Ionization in gaseous detonation waves." *Shock Waves* 22.6 (2012): 579-590.
 60. Murphy, A. B. "Thermal plasmas in gas mixtures." *Journal of Physics D: Applied Physics* 34.20 (2001): R151.
 61. Sasikumar, S., and R. Vijayaraghavan. "Synthesis and characterization of bioceramic calcium phosphates by rapid combustion synthesis." *Journal of Materials Science & Technology* 26.12 (2010): 1114-1118.
 62. Junliang, Liu, et al. "Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M)." *Journal of Alloys and Compounds* 479.1-2 (2009): 863-869.
 63. Patyal, Advitya, Dimitrios Kyritsis, and Moshe Matalon. "Electric field effects in the presence of chemi-ionization on droplet burning." *Combustion and Flame* 164 (2016): 99-110.
 64. Luo, Yanlai, Yunhua Gan, and Zhengwei Jiang. "Study on the electrical response of small ethanol-air diffusion flame under the uniform electric field." *International Journal of Energy Research* 44.14 (2020): 11872-11882.
 65. Parr, Tim, and Donna Hanson-Parr. "Nonintrusive diagnostic techniques for research on nonsteady burning of solid propellants." *Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants* 143 (1992): 261.
 66. Jia, Jia, et al. "Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: defect engineering-perfecting imperfection." *Chemical Society Reviews* 46.15 (2017): 4631-4644.
 67. Vishnyakov, V. I., G. S. Dragan, and A. V. Florko. "The formation of negatively charged particles in thermoemission plasmas." *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 106.1 (2008): 182-186.
 68. Zolotko, A. N., N. I. Poletaev, and Ya I. Vovchuk. "Gas-disperse synthesis of metal oxide particles." *Combustion, explosion, and shock waves* 51.2 (2015): 252-268.
 69. Savel'ev, Alexander M., and Alexander M. Starik. "The formation of (Al₂O₃)_n clusters as a probable mechanism of aluminum oxide nucleation during the combustion of aluminized fuels: Numerical analysis." *Combustion and Flame* 196 (2018): 223-236.

70. Bazyn, Timothy A. Spectroscopic measurements of the combustion of aluminum and aluminum-based energetic material particles using a heterogeneous shock tube. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2006.
71. Carney, Joel R., et al. "Time-resolved optical measurements of the post-detonation combustion of aluminized explosives." *Review of scientific instruments* 77.6 (2006): 063103.
72. Fayrushin, I. I., I. G. Dautov, and N. F. Kashapov. "Distribution of the potential and concentration of electrons in low-temperature plasma with hollow microparticles." *International Journal of Environmental Science and Technology* 14.12 (2017): 2555-2560.
73. Zhukhovitskii, Dmitry I., et al. "Electrical conductivity of the thermal dusty plasma under the conditions of a hybrid plasma environment simulation facility." *New Journal of Physics* 17.5 (2015): 053041.
74. Legrand, Benjamin, et al. "Ignition and combustion of levitated magnesium and aluminum particles in carbon dioxide." *Combustion science and technology* 165.1 (2001): 151-174.
75. Belal, Hatem, et al. "Ignition and combustion behavior of mechanically activated Al–Mg particles in composite solid propellants." *Combustion and Flame* 194 (2018): 410-418.
76. Nazimova, N. A., and L. V. Zhdanova. "Use of the unresolved rotational structure of molecular spectra for measuring flame temperatures." *Journal of Applied Spectroscopy* 30.6 (1979): 711-714.
77. Lăzăroaie, Claudiu, et al. "Temperature measurements of magnesium-and aluminum-based flares." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115.2 (2014): 1407-1415.
78. Svanberg, Sune. Atomic and molecular spectroscopy: basic aspects and practical applications. Vol. 6. Springer Science & Business Media, 2012.
79. Munafo, Alessandro, et al. "Modeling of non-equilibrium phenomena in expanding flows by means of a collisional-radiative model." *Physics of Plasmas* 20.7 (2013): 073501.
80. Hartlieb, A. Tobias, Burak Atakan, and Katharina Kohse-Höinghaus. "Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames." *Applied Physics B* 70.3 (2000): 435-445.
81. Smith, Thomas C., Russell M. Genet, and Christine L. Heather. "A Compact, Off-the-Shelf Low-Cost Dual Channel Photometer." *Society for Astronomical Sciences Annual Symposium*. Vol. 25. 2006.
82. Babin, Sergey A., Denis O. Selyunin, and Vladimir A. Labusov. "High-Speed Multichannel MAES Analyzers Based on BLPP-2000 and BLPP-4000 Photodetector Arrays." *Inorganic Materials* 56.14 (2020): 1431-1435.
83. Kutes, Yasemin, et al. "Mapping photovoltaic performance with nanoscale resolution." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 24.3 (2016): 315-325.

84. Valiev, Rashid R., et al. "Ab initio study of electronic states of astrophysically important molecules." *Russian Physics Journal* 59.4 (2016): 536-543.
85. Guo, Tengchao, et al. "First-principle calculations and experimental investigation on the infrared emissivity property of Mg-doped ZnO." *Materials Research Bulletin* 95 (2017): 354-360.
86. Warner, Terence E. *Synthesis, properties and mineralogy of important inorganic materials*. John Wiley & Sons, 2012.
87. Murashov, V. V., and Mary Anne White. "Thermal conductivity of crystalline particulate materials." *Journal of materials science* 35.3 (2000): 649-653.
88. Law, Chung K. *Combustion physics*. Cambridge university press, 2010.
89. Yakovenko, I. S., and A. D. Kiverin. "Micro-particles spraying via non-stationary flame acceleration process." *Acta Astronautica* 181 (2021): 620-632.
90. Finkelberg, Lev, et al. "Improvement of Combustion Process of Spark-Ignited Aviation Wankel Engine." *Energies* 12.12 (2019): 2292.
91. Xiao, Zhengguo, et al. "Solvent annealing of perovskite-induced crystal growth for photovoltaic-device efficiency enhancement." *Advanced Materials* 26.37 (2014): 6503-6509.
92. Wang, Jinsheng, and Edward J. Anthony. "Clean combustion of solid fuels." *Applied Energy* 85.2-3 (2008): 73-79.
93. Martirosyan, K. S., et al. "Electric field formation during combustion of single metal particles." *Journal of the Electrochemical Society* 150.5 (2003): J9.
94. Yang, Cheng-bo, et al. "Production of magnesium during carbothermal reduction of magnesium oxide by differential condensation of magnesium and alkali vapours." *Journal of Magnesium and Alloys* 1.4 (2013): 323-329.
95. Polyakov, D. N., et al. "Study of glow discharge positive column with cloud of disperse particles." *Physics Letters A* 375.37 (2011): 3300-3305.
96. Demidov, V. I., Svetlana V. Ratynskaia, and K. Rypdal. "Electric probes for plasmas: The link between theory and instrument." *Review of scientific instruments* 73.10 (2002): 3409-3439.
97. Klajn, Antoni. "Langmuir probes in switching vacuum arc measurements." *IEEE transactions on plasma science* 33.5 (2005): 1611-1617.
98. Lobbia, Robert B., and Alec D. Gallimore. "High-speed dual Langmuir probe." *Review of Scientific Instruments* 81.7 (2010): 073503.
99. Fortov, Vladimir E., and Igor T. Iakubov. *The physics of non-ideal plasma*. World Scientific, 2000.
100. Fleischer, Maximilian. "Advances in application potential of adsorptive-type solid state gas sensors: high-temperature semiconducting oxides and ambient temperature GasFET devices." *Measurement Science and Technology* 19.4 (2008): 042001.

101. Kijo-Kleczkowska A. "Combustion of coal-water suspensions." *Fuel* 90(2) (2011): 865-877.
102. Groves, Brent, et al. "Modeling the pan-spectral energy distribution of starburst galaxies. IV. The controlling parameters of the starburst SED." *The Astrophysical Journal Supplement Series* 176.2 (2008): 438.
103. Pugazhendhi, Arivalagan, et al. "Anticancer, antimicrobial and photocatalytic activities of green synthesized magnesium oxide nanoparticles (MgONPs) using aqueous extract of *Sargassum wightii*." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 190 (2019): 86-97.
104. Uddin, Ghulam M., et al. "Analysis of molecular beam epitaxy process for growing nanoscale magnesium oxide films." *Journal of manufacturing science and engineering* 132.3 (2010).
105. Legrand, Benjamin, et al. "Ignition and combustion of levitated magnesium and aluminum particles in carbon dioxide." *Combustion science and technology* 165.1 (2001): 151-174.
106. Hewitt, Duncan R., Jerome A. Neufeld, and John R. Lister. "Convective shutdown in a porous medium at high Rayleigh number." *Journal of Fluid Mechanics* 719 (2013): 551-586.
107. Yarin, L. P., Gad Hetsroni, and A. Mosyak. *Combustion of two-phase reactive media*. Springer Science & Business Media, 2004.
108. Bulanin, F. K., et al. "Ignition of Metal Boride Particle–Air Mixtures." *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 56.1 (2020): 57-62.
109. Nedergaard, Jan, and Barbara Cannon. "The browning of white adipose tissue: some burning issues." *Cell metabolism* 20.3 (2014): 396-407.
110. Shmelev, Vladimir, Vladimir Nikolaev, and Sergey Finiakov. "Combustion of hydro-reactive compositions on the base of a metal–polymer matrix." *Combustion Science and Technology* 190.10 (2018): 1738-1749.
111. Zhou, Ning, et al. "An assessment model of fire resources demand for storage of hazardous chemicals." *Process Safety Progress* 39.3 (2020): e12135.
112. Флорко А.В., Козицкий С.В., Писаренко А.Н., Мацко А.М. Исследование горения одиночных частиц магния при пониженных давлениях//Физика горения и взрыва. – 1986. – т. 22, № 2. – с. 35 – 40.
113. Pratt, Kerri A., and Kimberly A. Prather. "Mass spectrometry of atmospheric aerosols—Recent developments and applications. Part II: On-line mass spectrometry techniques." *Mass spectrometry reviews* 31.1 (2012): 17-48.
114. Li, Yong-gang, et al. "Atmospheric corrosion of AM60 Mg alloys in an industrial city environment." *Corrosion science* 69 (2013): 67-76.
115. Козицкий С.В., Писаренко А.Н. Исследование пространственного распределения конденсированных продуктов сгорания конгломератов магния//Физика аэродисперсных систем. – 1989. – Вып. 32. – с. 93 – 97.

116. Писаренко А.Н., Козицкий С.В. О горении плотных пористых систем. Одесса, 1989. 13 с. Деп. в УкрНИИИТИ 28.02.89, № 632.
117. Makonese, Tafadzwa, et al. "Aerosol particle morphology of residential coal combustion smoke." *Clean Air Journal= Tydskrif vir Skoon Lug* 24.2 (2014): 24-28.
118. Li, Ke, et al. "Catalytic Combustion of Lean Methane Assisted by an Electric Field over Mn_xCo_y Catalysts at Low Temperature." *The Journal of Physical Chemistry C* 123.16 (2019): 10377-10388.
119. Fan J.F., Yang Ch.L., Han G., Fang S., Yang W.D., Xu B.S. "Oxidation behavior of ignition-proof magnesium alloys with rare earth addition." *Journal of Alloys and Compounds* 509(2011): 2137–2142.
120. Sushko P.V., Gavartin J.L., Shluger A.L. "Electronic Properties of Structural Defects at the MgO (001) Surface." *Journal of Physical Chemistry B* 106(2002): 2269–2276.