

УДК 546.36

## ОБРАЗОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ В ПЫЛЕВЫХ ПЛАМЕНАХ МЕТАЛЛОВ: СТАДИЯ НУКЛЕАЦИИ

Н. И. Полетаев

Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского национального университета  
им. И. И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина, poletaev@ukr.net

В изотермическом приближении рассмотрены особенности нуклеации ионизированных продуктов горения мелких ( $d_{10} \approx 5$  мкм) частиц Al, Mg, Zr, Fe, Ti в условиях ламинарного пылевого пламени при атмосферном давлении. Показано, что в условиях, близких к экспериментальным, конденсация продуктов газофазного горения этих металлов является «быстрой». Описание «быстрого» режима нуклеации требует нестационарного подхода и знания кинетики образования зародышей конденсированной фазы и не нуждается в детальном анализе влияния параметров среды на свободную энергию образования малых зародышей. Показано, что характерное время нуклеации продуктов газофазного горения частиц металлов на несколько порядков меньше времени пребывания продуктов в зоне горения пылевого пламени. Это позволяет рассматривать коагуляцию как основной процесс, определяющий дисперсность первичных частиц продуктов сгорания металлов.

Ключевые слова: пылевые пламена металлов, кинетика нуклеации, термическая ионизация пламени, наночастицы оксидов металлов.

DOI 10.15372/FGV20150303

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что горение металлов интенсивно исследуется более полувека, многие вопросы физики горения металлов остаются недостаточно изученными. Прежде всего, это касается образования конденсированной фазы продуктов сгорания — процесса, принципиального для многих приложений горения металлов. С одной стороны, конденсация определяет энерговыделение от горящих частиц, а с другой — потери импульса в двигателях. С конденсацией в пламени связаны технологические приложения горения металлов — синтез целевых продуктов методами горения [1–3].

Каждая частица горящего в факеле металла представляет собой миниатюрный химический реактор. Чрезвычайно маленький размер реактора (порядка нескольких десятков микрометров), высокая температура ( $T > 2000 \div 3000$  К) и пространственные градиенты температуры, малое время пребывания частиц в реакторе обеспечивают уникальные свойства образующихся в пламени частиц оксидов металлов. Образование и рост частиц конденсированной фазы, как правило, происходят в три стадии. На первой из них — стадии нуклеации —

образуются зародыши новой фазы. Происходит это в результате гомогенной [4–6], гетерогенной [7, 8] или химической [9] нуклеации продуктов газофазного или парофазного горения металлической частицы. На второй стадии — коагуляции — идет быстрый рост частиц, связанный с резким возрастанием вероятности столкновения частиц. На третьей стадии — насыщения (или стадии остальдовского созревания) — крупные частицы продолжают расти очень медленно за счет испарения малых частиц [10]. Выявление влияния этих стадий на дисперсность продуктов сгорания металлической пыли представляет значительный интерес для развития физики горения дисперсных систем и практических приложений горения металлов.

При температуре горения происходит термическая ионизация двухфазной среды, которая влияет на все стадии образования и роста частиц конденсированной фазы. Электрический заряд зародышей конденсированной фазы влияет на величину их свободной энергии, играющей фундаментальную роль в процессах фазообразования, и на коагуляцию частиц. Влияние термической ионизации пылевого пламени на горение металлов и образование конденсированных продуктов сгорания в настоя-

шее время изучено недостаточно.

Цель настоящей работы состоит в выявлении особенностей нуклеации продуктов газофазного горения металлических частиц в пылевом пламени с учетом термической ионизации конденсированной фазы, а также в анализе кинетики нуклеации и влияния этой стадии конденсации на дисперсность продуктов сгорания металлов.

### СТРУКТУРА ЗОНЫ ГОРЕНИЯ ПЫЛЕВОГО ПЛАМЕНИ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА

Приведенный ниже анализ основан на результатах экспериментального исследования ламинарных пылевых пламен металлических частиц диаметром  $d_{10} = 5 \div 7$  мкм, для которых были измерены время горения частиц [11], температура конденсированной и газовой фаз в зоне горения [1, 12–14], ширина зоны горения пылевого пламени  $\Delta L$  [12] и дисперсные характеристики продуктов сгорания [3]. Счетная концентрация частиц металлов в упомянутых экспериментах находилась в диапазоне  $n_p \approx 10^{11} \div 10^{12} \text{ м}^{-3}$  (с учетом теплового расширения газовой фазы). Расстояние между частицами —  $l_p \approx 100 \div 200$  мкм — значительно превышает размеры частиц металлов, которые горят в микропламенах [2]. Структура микропламени одиночной частицы формируется конвективными и диффузионными потоками, возникающими при горении капли металла. Будем считать, что структура зоны горения ламинарного пылевого пламени и структура микропламени

отдельной частицы соответствуют упрощенной схеме, представленной на рис. 1.

Наночастицы оксидов металлов образуются в результате парофазного или газофазного горения частиц металлов. Продукты газофазного горения металлов могут образовываться в результате поверхностных реакций между жидким металлом и жидким оксидом металла, например  $\text{Al}_2\text{O}_3(l) + 4\text{Al}(l) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}(g)$ ,  $\text{Zr}(l) + \text{ZrO}_2(l) \rightarrow 2\text{ZrO}(g)$ ; разложения оксида металла  $\text{FeO}(l) \rightarrow \text{Fe}(g) + \text{O}$  при температуре  $\approx 3000$  К; испарения оксида металла, например  $\text{TiO}_2(l) \rightarrow \text{TiO}_2(g)$ , при высокой температуре. Пары и субоксиды металлов доокисляются вблизи поверхности частицы — в зоне горения. Газофазное горение металлов с высокой температурой кипения (Zr, Ti, Fe) наблюдалось экспериментально в пламенах предварительно перемешанных смесей с избытком окислителя и содержанием кислорода в газовой фазе выше 40 % [1, 2, 15].

Предположим, что в зоне горения образуются молекулы продуктов сгорания, совпадающие по химическому составу с конденсатом. Даже для алюминия, при температуре горения которого газообразный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  экспериментально не наблюдался\*, это предположение применяется достаточно часто [18, 19]. В зоне конденсации частицы в результате химической, гомогенной или гетерогенной нуклеации происходят образование и рост зародышей конденсированной фазы. Частицы конденсированной фазы накапливаются в зоне накопления микропламени (см. рис. 1). Их коагуляция в этой зоне в течение времени горения капли металла ( $\tau_b$ ) приводит к их укрупнению и формированию функции распределения частиц по размерам.

В таблице приведены некоторые характеристики микропламен металлов, полученные с использованием результатов измерения времени и температуры частиц металлов в зоне горения [1, 11–14]. Эти характеристики полезны для анализа процессов нуклеации в пламенах.

Средняя за время горения частицы металла скорость генерации молекул оксида определяется из балансного соотношения

$$\frac{dN}{dt} = \frac{m_p \xi N_A}{\tau_b \mu_{ox}} = \frac{4\pi r_p^3 \rho_p \xi N_A}{3\tau_b \mu_{ox}},$$

где  $m_p$ ,  $r_p$ ,  $\rho_p$  — масса, радиус и плотность

\* При более низкой температуре структура и характеристики кластера  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определялись экспериментально в работах [16, 17].

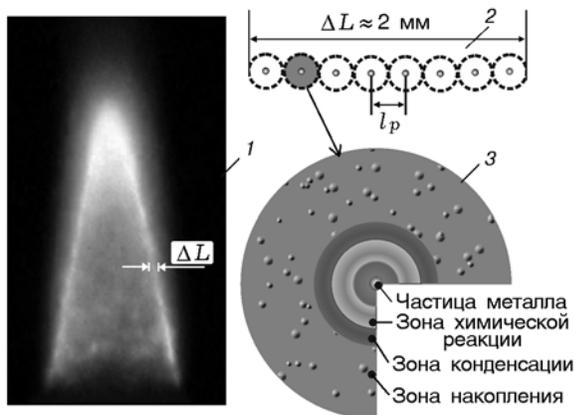


Рис. 1. Структура зоны горения факела и микропламени частицы металла:

1 — ламинарный пылевой факел, 2 — зона горения, 3 — структура микропламени

Характеристики микропламен частиц металлов

Металл/Оксид	$r_p$ , мкм	$\tau_b$ , мс	$T$ , К	$f_1$ , $10^{23} \text{ м}^{-3}$	$\frac{dN}{dt}$ , $10^{14} \text{ с}^{-1}$	$W_{ox}$ , $10^{28} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	4	3 150 ± 100	3.4	4.4	1.5
Mg/MgO*	3.5	5	2 630 ± 100	9.4	9.9	9.4
Fe/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	3	1 850 ± 100	5.8	4.7	2.7
Ti/TiO <sub>2</sub>	2.5	4	3 100 ± 100	4.8	9.3	4.5
Zr/ZrO <sub>2</sub>	2.5	5	3 580 ± 70	4.2	5.6	2.4

\* Оценка времени горения частиц магния в газозвеси в воздухе получена обработкой данных по скорости распространения пламени [20].

частицы металла,  $\xi = \nu_{ox}\mu_{ox}/(\nu_p\mu_p)$  — массовый стехиометрический коэффициент реакции образования оксида,  $\mu_p$ ,  $\mu_{ox}$  — молекулярные массы металла и его оксида соответственно,  $\nu_p$ ,  $\nu_{ox}$  — их стехиометрические коэффициенты в химических реакциях,  $N_A$  — число Авогадро.

В приближении бесконечно тонкого фронта диффузионного горения паров металла и кислорода массовую долю продуктов сгорания определяем по формуле

$$a_{ox} = \frac{a_p a_{O_2}}{a_p \xi_{O_2} + a_{O_2}/\xi} \quad [21],$$

где  $a_p$ ,  $a_{O_2}$  — массовые доли паров металла и кислорода в газовой фазе вне зоны горения капли,  $\xi_{O_2} = \nu_{O_2}\mu_{O_2}/(\nu_{ox}\mu_{ox})$  — стехиометрический коэффициент,  $\mu_{O_2}$  и  $\nu_{O_2}$  — молекулярная масса кислорода и его стехиометрический коэффициент в брутто-реакции горения. Переходя к концентрации молекул мономера в зоне горения ( $f_1$ ), будем учитывать, что в ней  $a_p = a_{O_2} = 0$  и газовая смесь содержит массовые доли молекул оксида ( $a_{ox}$ ) и балластного газа, например азота ( $a_i = 1 - a_{ox}$ ). С учетом теплового расширения получаем

$$f_1 = \frac{a_{ox}\mu_m p}{\mu_{ox}k_B T_g},$$

где  $p$  — давление,  $\mu_m = (a_{ox}/\mu_{ox} + a_i/\mu_i)^{-1}$  — молекулярная масса смеси газообразного оксида и балластного газа,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_g$  — температура газовой фазы.

Произведение  $f_1$  и  $\frac{dN}{dt}$  позволяет оценить объемную скорость генерации молекул продуктов сгорания:  $W_{ox} = f_1 \frac{dN}{dt}$ .

## СКОРОСТЬ НУКЛЕАЦИИ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ МЕТАЛЛОВ

Задачей теории нуклеации является определение скорости образования зародышей конденсированной фазы критического размера ( $J$ ,  $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и их функции распределения по количеству молекул в зародыше ( $f(n) \equiv f(n, t)$ ,  $\text{м}^{-3}$ ). Если на стадии нуклеации одновременно пренебречь протекающей коагуляцией и дроблением зародышей, то, вместо системы уравнений Сцилларда — Фаркаша [4], эволюцию функции распределения зародышей по размерам можно определить из решения системы кинетических уравнений Беккера — Дёринга — Зельдовича [22–25]:

$$\frac{df(n)}{dt} = \beta(n-1)f(n-1) - \alpha(n)f(n) - \beta(n)f(n) + \alpha(n-1)f(n-1). \quad (1)$$

Здесь  $\beta(n)$  — вероятность поглощения молекулы пара зародышем из  $n$  молекул,  $\alpha(n)$  — вероятность испарения молекулы в зародыше, содержащем  $n$  молекул, которая определяется из детального равновесия для процессов поглощения и испускания молекул:  $\beta(n-1)c(n-1) = \alpha(n)c(n)$ , где  $c(n)$  — равновесная концентрация зародышей из  $n$  молекул:

$$c(n) = C \exp\left(-\frac{\Delta G(n)}{k_B T_g}\right). \quad (2)$$

Константа  $C$  в (2) зависит от механизма нуклеации (гомогенная или гетерогенная),  $\Delta G(n)$  — свободная энергия образования зародыша по Гиббсу.

Прежде чем решать систему уравнений (1), полезно оценить возможность протекания

нуклеации в одном из предельных режимов, которые, следуя работе [4], будем называть быстрой и медленной нуклеацией. В качестве критерия «быстроты» нуклеации удобно использовать отношение

$$\Theta = \frac{\tau_{cr}}{\tau_c} = \frac{f(1)\beta(1)}{J}, \quad (3)$$

где  $\tau_{cr} = f(1)/J$  — время перехода зародыша в закритическое состояние,  $\tau_c = \beta(1)^{-1}$  — время столкновения молекул пара в начальный момент времени.

Значение  $\Theta = 1$  соответствует предельно быстрой нуклеации, когда каждое столкновение мономеров приводит к образованию закритического зародыша. Для быстрой ( $\Theta < 10^3 \div 10^4$  [4]) нуклеации характерны малый размер критического зародыша (до 10 молекул) и резкое убывание свободной энергии образования закритических зародышей  $\Delta G_{cr}(n)$ . При быстрой нуклеации можно пренебречь испарением молекул из зародышей. Это позволяет исключить из (1) слагаемые, содержащие  $\alpha(n)$ , и тем самым избежать решения сложной задачи определения энергии  $\Delta G_{cr}(n)$ .

Однако установить, является ли режим нуклеации быстрым или медленным, нельзя без всестороннего анализа влияния параметров системы (степени пересыщения паров, коэффициента поверхностного натяжения, температуры зародыша и др.) на свободную энергию образования критического зародыша и скорость нуклеации.

Для определения скорости образования закритических зародышей конденсированной фазы перейдем от системы (1) к непрерывному распределению зародышей по размерам — уравнению Фоккера — Планка [21, 24]:

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial n}, \quad (4)$$

где  $J = -c(n, t)\beta(n, t)\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{f(n, t)}{c(n, t)}\right)$ ,  $c(n, t)$  определяется выражением (2). Константа  $C$  в (2) для гомогенной нуклеации равна концентрации мономеров ( $C = f(1)$ ), а для гетерогенной ион-индуцированной нуклеации, следуя работе [26], находится из условия

$$\int_0^{n_s} c(n, t) dn =$$

$$= C \int_0^{n_s} \exp\left(-\frac{\Delta G(n, t)}{k_B T_g}\right) dn = n_i(t), \quad (5)$$

где  $n_i$  — концентрация ионов в системе,  $n_s$  — количество молекул в сольватированном ионе. Для оценки  $n_s$  можно воспользоваться приближенными соотношениями, приведенными в работе [26].

Предположим, что конденсацию в пламени можно описать в рамках изотермического стационарного приближения. В этом случае решение уравнения (4) для гомогенной, а также гетерогенной ион-индуцированной нуклеации может быть записано в виде [4, 23, 26]

$$J = \left(\int_p^\infty \frac{dn}{c(n)\beta(n)}\right)^{-1}. \quad (6)$$

В (6) нижний предел интегрирования —  $p = 0$  для гомогенной и  $p = n_s$  для гетерогенной ион-индуцированной нуклеации. Концентрация критических зародышей конденсированной фазы определяется соотношением [4, 26]

$$f(n_{cr}) = c(n_{cr})J \int_n^\infty \frac{dn}{c(n)\beta(n)}. \quad (7)$$

Входящие в (6) и (7) равновесные концентрации зародышей  $c(n)$  задаются уравнением (2). В кнудсеновской области для сферических зародышей вероятность поглощения молекул определяется через интенсивность столкновения молекул пара с зародышем:

$$\beta(n) = \pi r_W^2 n^{2/3} f_1 v_T / 4, \quad (8)$$

где  $v_T = \sqrt{8k_B T_g / \pi m}$  — средняя скорость теплового движения молекул,  $m$  — масса молекулы,  $r_W = (3m/4\pi\rho_k)^{1/3}$  — радиус ячейки Вигнера — Зейтса,  $\rho_k$  — плотность жидкости. Радиус зародыша связан с числом молекул в нем соотношением  $r_n = r_W n^{1/3}$ .

Для гомогенной нуклеации свободная энергия образования незаряженного зародыша определяется соотношением

$$\Delta G(n) = 4\pi r_W^2 n^{2/3} \sigma(n) - \frac{4\pi k_B T_g \rho_k \ln S}{3m} r_W^3 n, \quad (9)$$

где слагаемые в правой части — поверхностная и объемная составляющая свободной энергии

зародыша размером  $n$ ,  $\sigma(n)$  — поверхностное натяжение,  $S = p/p_{sat}$  — степень пересыщения конденсирующихся паров.

В приведенных ниже расчетах размерная зависимость коэффициента поверхностного натяжения от размера зародыша учитывалась по формуле Толмена [27]:

$$\sigma(n) = \sigma_{\infty} \left( \frac{r_W n^{1/3}}{r_W n^{1/3} + 2\delta} \right),$$

где  $\sigma_{\infty}$  — поверхностное натяжение плоской поверхности оксида металла. Длина Толмена  $\delta$  оценивалась по методике работ [28, 29] и для разных оксидов металлов изменялась в пределах  $0.6 \div 0.7$  нм. С увеличением температуры постоянная Толмена возрастает, так как в результате теплового движения увеличивается толщина межфазного слоя. Однако эта зависимость вдали от температуры кипения жидкости незначительна [30] и в оценках не учитывалась. Не учитывалась также зависимость  $\delta$  от размера зародышей [29].

На рис. 2 и 3 приведены результаты расчета основных характеристик гомогенной нуклеации молекул  $Al_2O_3$  в зависимости от степени пересыщения с учетом (кривые 1 и 2) и без учета (кривые 1' и 2') зависимости коэффициента поверхностного натяжения от размера за-

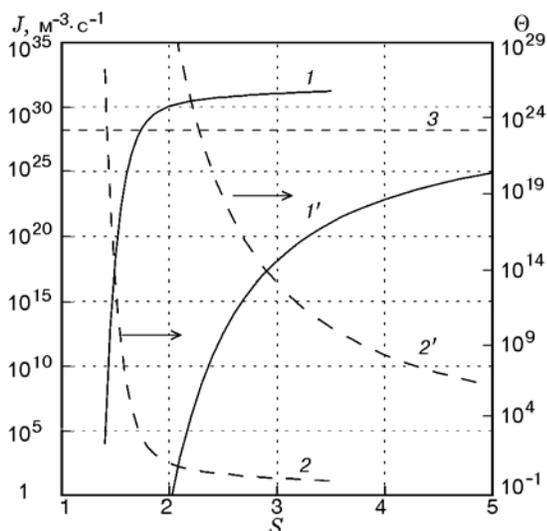


Рис. 2. Зависимости скорости гомогенной нуклеации и «быстроты» нуклеации от степени пересыщения паров  $Al_2O_3$  ( $T_g = 3150$  К,  $\sigma_{\infty} = 0.42$  Н/м [31]):

1 — скорость нуклеации  $J$ , 2 — «быстрота» нуклеации, 3 — скорость генерации молекул мономеров  $W_{ox}$  (см. таблицу)

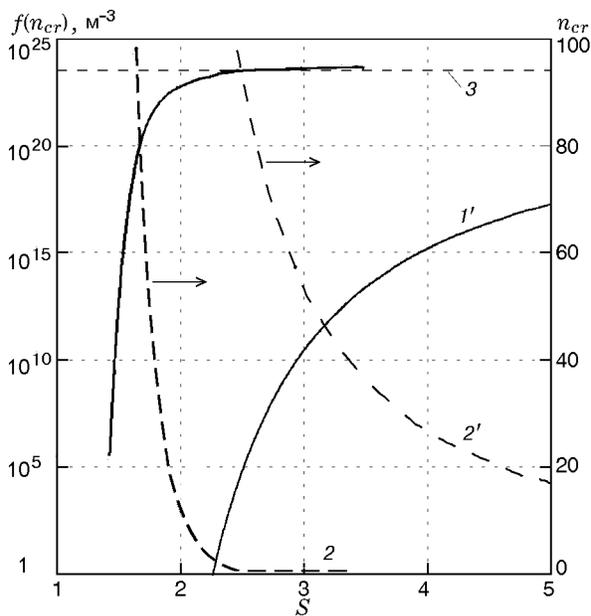


Рис. 3. Зависимости концентрации критических зародышей и их размера от степени пересыщения паров  $Al_2O_3$  ( $T_g = 3150$  К,  $\sigma_{\infty} = 0.42$  Н/м [31]):

1 — концентрация критических зародышей  $f(n_{cr})$ , 2 — размер критических зародышей  $n_{cr}$ , 3 — концентрация мономеров  $f_1$

родыша. Учет зависимости  $\sigma(n)$  приводит к изменению режима конденсации от медленного к быстрому. Действительно, безразмерное время  $\Theta$  с ростом  $S$  быстро стремится к единице (кривая 2 на рис. 2). В результате быстрого истощения мономеров скорость образования зародышей (кривая 1 на рис. 2) выходит на насыщение. Размер критических зародышей стремится к размеру нескольких молекул (кривая 2 на рис. 3), а концентрация критических зародышей (кривая 1 на рис. 3) близка к концентрации паров продуктов сгорания  $f_1 \approx 10^{23} \text{ м}^{-3}$  (кривая 3 на рис. 3).

Расчетные зависимости скорости нуклеации от степени пересыщения для других металлов приведены на рис. 4. До насыщения скорость нуклеации экспоненциально зависит от температуры и зависимости 1–5 расположены в порядке убывания температуры пламени (см. таблицу). Переход к быстрому режиму нуклеации происходит практически скачкообразно при низких степенях пересыщения в диапазоне  $S \approx 1.3 \div 2.0$ . В этом режиме скорость нуклеации ограничена конечной скоростью генерации мономеров и слабо зависит от температуры. Поэтому слабую зависимость размера

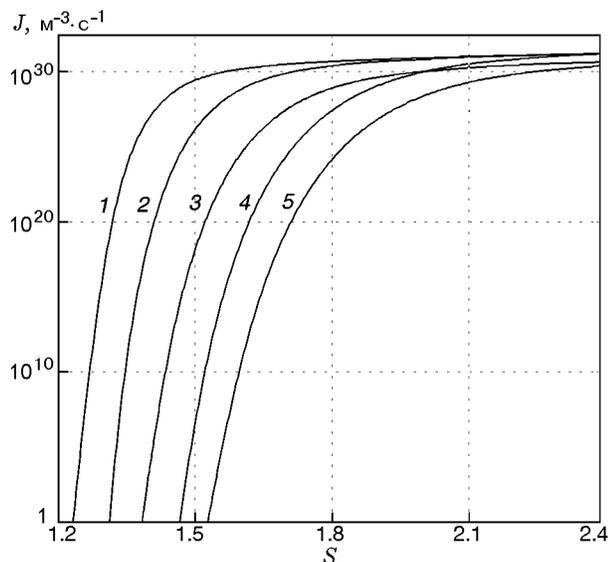


Рис. 4. Зависимость скорости гомогенной нуклеации от степени пересыщения:

1 —  $ZrO_2$ ,  $\delta_\infty = 0.61$  нм,  $\sigma_\infty = 0.40$  Дж/м<sup>2</sup> [33],  $T_k = 3580$  К [14]; 2 —  $TiO_2$ ,  $\delta_\infty = 0.60$  нм,  $\sigma_\infty = 0.34$  Дж/м<sup>2</sup> [31],  $T_k = 3100$  К [1]; 3 —  $Al_2O_3$ ,  $\delta_\infty = 0.65$  нм,  $\sigma_\infty = 0.69$  Дж/м<sup>2</sup> [31],  $T_k = 3150$  К [12]; 4 —  $MgO$ ,  $\delta_\infty = 0.50$  нм,  $\sigma_\infty = 0.64$  Дж/м<sup>2</sup> [33],  $T_k = 2650$  К [1]; 5 —  $Fe_2O_3$ ,  $\delta_\infty = 0.69$  нм,  $\sigma_\infty = 0.30$  Дж/м<sup>2</sup> [33],  $T_k = 1850$  К [13]

частиц  $Al_2O_3$  ( $d_{10} = 67, 64, 56$  нм) от температуры ( $T_k = 2900, 3000, 3100$  К), полученную для факела частиц алюминия в экспериментах [32], можно рассматривать как косвенное подтверждение вывода о быстрой нуклеации продуктов сгорания в пылевом пламени. Добавим к этому, что при получении зависимостей 1–5 не учтена температурная зависимость  $\sigma_\infty = \sigma_\infty(T)$ . Коэффициент поверхностного натяжения убывает с увеличением температуры капли, и учет этой зависимости приведет к еще большему увеличению скорости нуклеации.

Для рассмотренных металлов расчетные значения скорости образования зародышей  $J \approx 10^{30}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> (см. рис. 4, кривые 1–5) больше экспериментальных оценок скорости генерации молекул мономеров  $W_{ox} \approx 10^{28}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> (см. таблицу). Из сильного неравенства  $J \gg W_{ox}$  следует, что в рассматриваемых условиях скорость гомогенной нуклеации ограничена только скоростью образования паров мономера в зоне горения микропламени. Поэтому гомогенная нуклеация вполне может обеспечить конденсацию продуктов сгорания металлов.

Для гетерогенной ион-индуцированной

нуклеации выражение для свободной энергии образования  $\Delta G_g(n)$  отличается от (9) наличием электростатической энергии зародыша, образовавшегося на ионе [26]:

$$\Delta G_g(n) = \Delta G(n) + \frac{\varepsilon_0}{2} \left[ \int_v \varepsilon_2 E^2 dV - \int_v \varepsilon_1 E^2 dV \right], \quad (10)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрические проницаемости газовой и конденсированной фаз,  $E$  — напряженность электрического поля, создаваемого ионом. В приближении Томсона [34] после интегрирования (10) по объему зародыша  $V = (4\pi/3)(nr_W^3 - r_i^3)$  для сферического иона радиусом  $r_i$  и зарядом  $q_i$ , расположенного в центре зародыша, получаем

$$\Delta G_g(n) = \Delta G(n) + \frac{q_i^2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{8\pi\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_0} \left( \frac{1}{n^{1/3}r_W} - \frac{1}{r_i} \right). \quad (11)$$

Из (11) следует, что знак заряда иона не влияет на свободную энергию образования зародыша на ионе. Легко видеть, что второе слагаемое в (11) меньше нуля, т. е. потенциальный барьер нуклеации уменьшается.

Анализируя уравнение (6) с учетом (2) и (8), легко убедиться, что скорость гетерогенной ион-индуцированной нуклеации пропорциональна произведению концентраций мономеров и ионов:  $J \sim f_1 n_i$  (для гомогенной нуклеации  $J_h \sim f_1^2$ ). Это иллюстрируют зависимости скорости нуклеации от степени пересыщения паров (рис. 5, а) при разных концентрациях ионов ( $n_i = 10^{12}, 10^{16}, 10^{22}$  м<sup>-3</sup>). Выход скорости нуклеации на насыщение обусловлен исчерпанием гетерогенных центров конденсации, концентрация которых ограничена концентрацией молекулярных ионов  $n_i$  (рис. 5, б).

В условиях быстрой нуклеации предельная скорость гетерогенной ион-индуцированной нуклеации (кривые 1–3 на рис. 5, а) значительно ниже скорости гомогенной нуклеации и становится сопоставимой с ней только при  $n_i > 10^{21}$  м<sup>-3</sup> (см. кривую 3 рис. 5, а и кривые 1–5 на рис. 4). Такая концентрация ионов примеси при  $T_g \approx 3000$  К соответствует концентрации атомов калия  $n_a > 10^{22}$  м<sup>-3</sup> (или их массовой доле в горючем до 10 %).

Ничто не мешает одновременному протеканию процессов гомогенной и гетерогенной

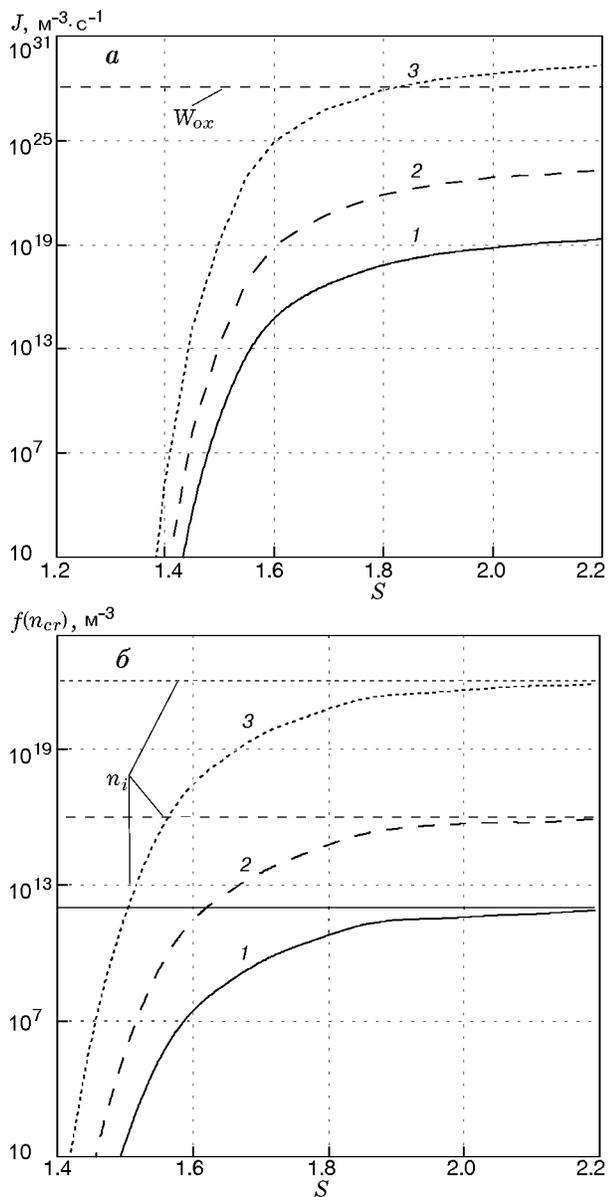


Рис. 5. Зависимости скорости гетерогенной нуклеации на ионах (а) и концентрации критических зародышей (б) от степени пересыщения:

$n_i, \text{M}^{-3}$ : 1 —  $10^{12}$ , 2 —  $10^{16}$ , 3 —  $10^{22}$

ион-индуцированной нуклеации в зоне конденсации микропламени. Их скорости соотносятся как

$$\frac{J}{J_h} = \frac{n_i}{f_1} \exp\left(\frac{\Delta G_{cr}^h - \Delta G_{cr}}{k_B T_g}\right),$$

где  $\Delta G_{cr}^h$  и  $\Delta G_{cr}$  — свободная энергия образования критического зародыша в режимах гомогенной и гетерогенной нуклеации соответ-

ственно [26]. Суммарная скорость нуклеации при этом только увеличивается.

К росту скорости нуклеации приводит учет в (2) поправок, обусловленных вкладом от поступательных и вращательных степеней свободы зародыша (поправка Лоте — Паунда [4, 35]), что также способствует быстрому протеканию нуклеации.

Так как при температуре горения газовая и конденсированная фазы в микропламени могут быть достаточно сильно термически ионизованы, представляет интерес изучить влияние ионизации зародышей на скорость зародышеобразования и рассмотреть наш вывод о быстром режиме нуклеации в пылевых пламенах металлов.

### СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРЯЖЕННОГО ЗАРОДЫША

Зародыш конденсированной фазы в зоне конденсации может заряжаться в результате фото- или термоэлектронной эмиссии или захвата электронов из газовой фазы. При эмиссии электрона зародышем, содержащим  $n$  молекул, его энергия уменьшается на величину работы выхода электрона. При термоэлектронной эмиссии  $W(n) = W_0 + \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 r_W n^{1/3}}$ , где  $W_0$  — работа выхода электрона для макроскопического тела [36],  $e$  — элементарный заряд. Если зародыш захватывает электрон из газовой фазы, то его энергия повышается на величину энергии средства к электрону зародыша  $\epsilon(n) = W_0 + \frac{\epsilon(1) - W_0}{n^{1/3}}$ , где  $\epsilon(1)$  — энергия средства к электрону атома. При  $n \rightarrow 1$  работа выхода электрона стремится к потенциалу ионизации нейтрального атома  $W(1) = I_0(1)$ , в то время как энергия средства к электрону зародыша стремится к  $\epsilon(1)$ . Для больших зародышей ( $n \gg 1$ )  $W(n) \approx \epsilon(n) = W_0$ . Потенциал однократной ионизации нейтрального зародыша из  $n$  атомов можно записать в виде

$$I_0(n) = \begin{cases} W_0 + \frac{\epsilon(1) - W_0}{n^{1/3}}, & \text{захват} \\ & \text{электрона,} \\ W_0 + \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 r_W n^{1/3}}, & \text{эмиссия} \\ & \text{электрона.} \end{cases} \quad (12)$$

Потенциал  $Z$ -кратной ионизации зародыша  $I_Z(n)$  отличается от потенциала ионизации

нейтрального зародыша  $I_0(n)$  на величину работы, совершаемой при удалении эмитированных электронов с поверхности положительно заряженной частицы на бесконечность (эмиссия электронов) или сближения электрона из газовой фазы с отрицательно заряженным зародышем (поглощение электронов). Мы будем считать, что для положительно заряженного зародыша его зарядовое число  $Z_n > 0$ , а для отрицательного —  $Z_n < 0$ . Тогда в общем случае

$$I_Z(n) = I_0(n) + \frac{|Z_n|e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 r_W n^{1/3}}.$$

При термоэмиссионной зарядке зародыша работа выполняется за счет энергии зародыша и ведет к ее уменьшению  $\Delta G_e(Z_n, n) < 0$  и, наоборот, захват электронов зародышем увеличивает его энергию,  $\Delta G_e(Z_n, n) > 0$ . Если зародыш приобретает заряд  $Z_n e$ , то изменение его энергии можно определить как  $\Delta G_e(Z_n, n) = \pm \sum_{i=1}^{|Z_n|} I_i(n)$ , где  $I_i(n)$  — работа по ионизации  $i$ -кратно заряженного зародыша. Знак минус соответствует эмиссии электронов, плюс — захвату электронов зародышами.

Потенциалы ионизации  $I_i(n)$  образуют арифметическую прогрессию, поэтому электростатическую составляющую свободной энергии образования зародышей можно записать в виде

$$\Delta G_e(Z_n, n) = \pm |Z_n| \left[ I_0(n) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 r_W n^{1/3}} \frac{1 + |Z_n|}{2} \right]$$

или с учетом знака  $Z_n$  в виде

$$\Delta G_e(Z_n, n) = -Z_n I_0(n) \pm \frac{|Z_n|(1 + |Z_n|)e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_1 r_W n^{1/3}}. \quad (13)$$

Здесь знак минус соответствует эмиссионной зарядке зародыша, плюс — захвату электронов зародышем.

Электрический поверхностный заряд капли влияет на ее поверхностную энергию [37]. Поправку к коэффициенту поверхностного натяжения  $\sigma(n)$  определим с помощью уравнения Липпмана  $\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q_s$ , где  $q_s = \frac{Z_n e}{4\pi n^{2/3} r_W^2}$  — поверхностная плотность заряда,  $d\varphi \cong \varphi_s - \varphi_0 =$

$\frac{Z_n e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 n^{1/3} r_W}$  — потенциальный барьер между поверхностью частицы ( $\varphi_s$ ) и газовой фазой в межчастичном пространстве (с потенциалом  $\varphi_0$ ). Тогда

$$\sigma(Z_n, n) = \sigma(n) - \frac{(Z_n e)^2}{(4\pi)^2 \epsilon_0 \epsilon_1 n r_W^3}. \quad (14)$$

С учетом (13) и (14) свободная энергия (11) принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta G(Z_n, n) = & 4\pi n^{2/3} r_W^2 \sigma(n) - \frac{4\pi k_B T_g \rho_k \ln S}{3m} n r_W^3 - \\ & - \frac{Z_n^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 n^{1/3} r_W} + \Delta G_e(Z_n, n). \end{aligned} \quad (15)$$

Свободная энергия гетерогенного зародыша отличается от (15) на величину энергии образования капли на ионе (второе слагаемое в (11)).

Для монодисперсной газозвеси частиц идеальной термической плазмы заряд на частицах распределяется по нормальному закону [36, 38]. Средний заряд частиц можно оценить по соотношению

$$Z_n = \gamma^2 \ln \frac{n_{e,s}}{n_e}, \quad (16)$$

где  $\gamma^2 = 4\pi\epsilon_0\epsilon_1 n^{1/3} r_W k_B T_g / e^2$  — дисперсия распределения зарядов на частицах конденсированной фазы,  $n_{e,s} = \nu_e \exp(-W(n)/k_B T_g)$  — концентрация электронов вблизи поверхности зародыша,  $\nu_e = 2 \left( \frac{m_e k_B T_g}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$  — эффективная плотность состояний электронов,  $\hbar$  — постоянная Планка. Концентрация электронов в межчастичном пространстве определяется уравнением электронейтральности среды

$n_e = Z_n n_k + \sum_j Z_{ij} n_{ij}$  ( $Z_{ij}$  — зарядовые числа ионов,  $n_k$  — концентрация заряженных частиц). Источником ионов  $n_{ij}$  могут быть электроотрицательные молекулы ( $O_2$ ,  $Cl$ , молекулы субоксидов металлов) и электроположительные однозарядные ионы (атомы щелочных металлов).

Влияние электрических зарядов зародышей на свободную энергию их образования

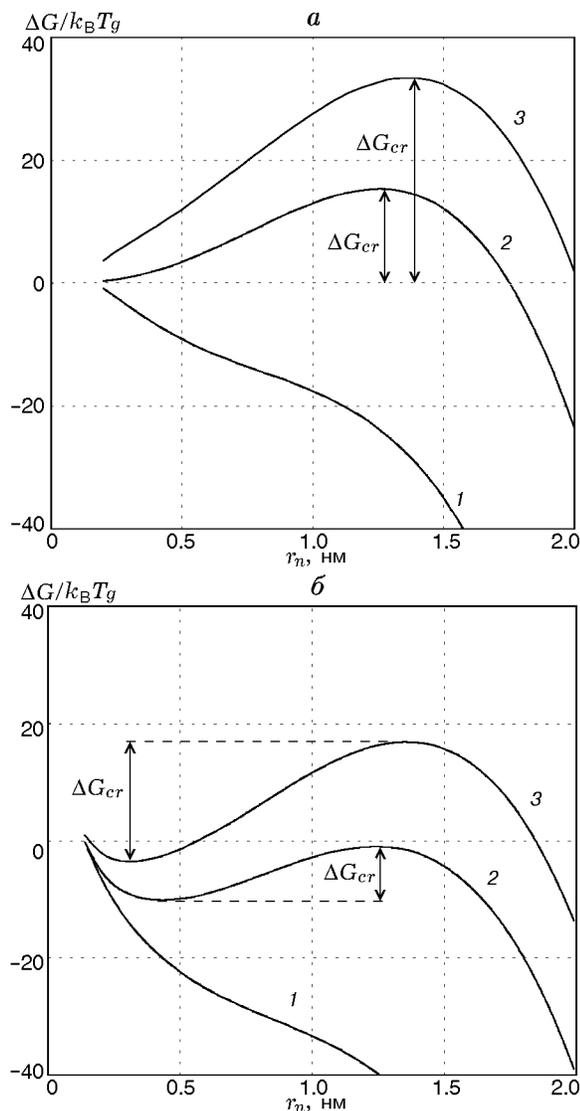


Рис. 6. Зависимость свободной энергии образования зародышей  $Al_2O_3$  от их размера ( $T_g = 3150$  К,  $W = 4.7$  эВ,  $\delta = 0.65$  нм,  $S = 1.5$ ):

*a* — гомогенная нуклеация, *б* — гетерогенная нуклеация на ионах калия ( $r_i = 0.133$  нм); 1 — термоэмиссионная плазма ( $Z_n > 0$ ,  $n_k = 10^{16}$  м $^{-3}$ ), 2 — незаряженные зародыши ( $Z_n = 0$ ), 3 — захват электронов из газовой фазы ( $Z_n < 0$ ,  $n_i = 10^{21}$  м $^{-3}$ )

для зародышей  $Al_2O_3$  при гомогенной нуклеации иллюстрирует рис. 6,а. В случае гомогенной нуклеации свободная энергия образования зародышей определялась по (15) с учетом соотношения (13) при следующих параметрах системы:  $T_g = 3150$  К,  $S = 1.5$ ,  $\sigma_\infty = 0.42$  Дж/м $^2$ , длина Толмена  $\delta = 0.65$  нм. Зависимость заряда зародышей от размера опре-

делялась с помощью (16) при фиксированном значении  $n_k = 10^{16}$  м $^{-3}$  (по порядку величины оно близко к среднему по зоне горения пылевого пламени значению  $n_k$ , которое наблюдается в наших экспериментальных условиях). Рассмотрены предельные случаи термоэмиссионной плазмы  $n_e \approx Z_n n_k$  (кривые 1) и термической ионизации примеси (атомы калия), концентрация которой ( $n_i \approx 10^{21}$  м $^{-3}$ ) обеспечивает выполнение условия  $n_e \approx n_i$  (кривые 2).

На рис. 6,б представлены результаты аналогичных расчетов в предположении, что зародыши образуются в ходе гетерогенной нуклеации на ионах калия ( $r_i = 0.133$  нм,  $q_i = e$ ) и могут в процессе роста заряжаться вследствие термоэлектронной эмиссии (кривая 1) или захвата электронов из газовой фазы (кривая 3). Как и при гомогенной нуклеации, расчеты проводились с помощью соотношений (12), (13), (15) с учетом вклада иона в энергию образования зародыша

$$\frac{q_i^2(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{8\pi\epsilon_1\epsilon_2\epsilon_0} \left( \frac{1}{n^{1/3}r_W} - \frac{1}{a_i} \right) < 0.$$

Наличие электрического заряда у гетерогенного зародыша качественно не изменяет характера зависимости  $\Delta G(n)$  для иониндуцированной нуклеации. Как и для незаряженных зародышей (кривая 2), на зависимостях  $\Delta G(n)$  имеется локальный минимум, отвечающий энергии сольватированного иона, и максимум, соответствующий радиусу критического зародыша [8, 26]. Высота потенциального барьера  $\Delta G_{cr}(n)$ , как и при гомогенной нуклеации, зависит от величины заряда и механизма зарядки (эмиссия электронов или их захват зародышем).

Отметим принципиальное отличие гомогенной нуклеации заряженных зародышей от классической гомогенной нуклеации — возможность безбарьерного протекания зародышеобразования (см. рис. 6,а, кривая 1), когда каждая молекула мономера является способным к росту зародышем конденсированной фазы. В классической теории гомогенной нуклеации незаряженных зародышей всегда существует отличный от нуля потенциальный барьер нуклеации.

Из приведенных на рис. 7 расчетных зависимостей скоростей гетерогенной нуклеации (рис. 7,а) и концентраций критических зародышей (рис. 7,б) при  $Z_n < 0$  ( $n_e \approx n_i = 10^{21}$  м $^{-3}$ ),  $Z_n = 0$  и  $Z_n > 0$  ( $n_e \approx Z_n n_k$ ) видно, что

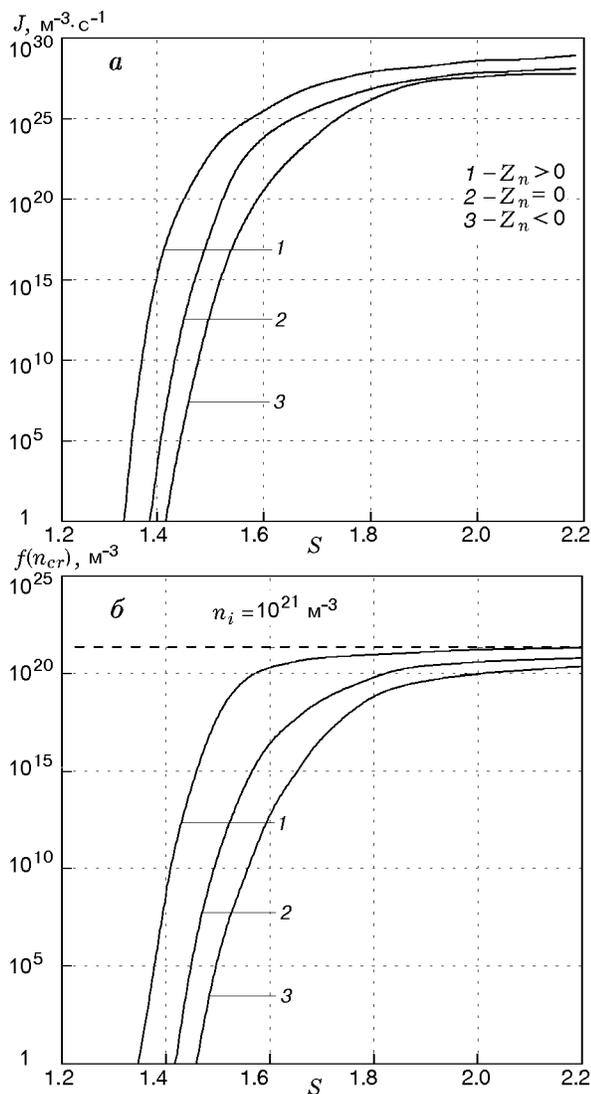


Рис. 7. Зависимости скорости гетерогенной нуклеации (а) и концентрации критических зародышей (б) от степени пересыщения паров  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_g = 3150$  К,  $n_i = 10^{21}$   $\text{м}^{-3}$ ,  $\sigma_\infty = 0.42$  Н/м)

наличие заряда у зародышей — как положительного, так и отрицательного — не приводит к изменению быстрого режима нуклеации на медленный. В пределе больших степеней пересыщения концентрация гетерогенных центров конденсации выходит на насыщение  $f(n_{cr}) \approx n_i$  (см. рис. 7, б), что обусловлено исчерпанием ионов.

Таким образом, все рассмотренные нами поправки к свободной энергии зародыша конденсированной фазы (9) приводят к уменьшению свободной энергии образования зародыша и увеличению скорости зародышеобразования

$J$ . Исключение составляет зарядка зародышей захватом электронов из газовой фазы. Но и в этом случае с наибольшей вероятностью реализуется быстрый режим нуклеации.

Проведенный анализ скорости нуклеации опровергает наше предположение о возможности стационарной (или квазистационарной) нуклеации в пылевых пламенах металлов. Быстрая нуклеация требует решения нестационарной задачи (1). Но, с другой стороны, отпадает необходимость решать сложную и часто физически плохо обусловленную задачу определения свободной энергии образования зародышей по Гиббсу, поскольку в случае быстрой нуклеации можно пренебречь испарением зародышей и система уравнений (1) примет вид

$$\frac{df(n)}{dt} = \beta(n-1)f(n-1) - \beta(n)f(n) \quad (1a)$$

с начальными условиями ( $t = 0$ )  $f(1) = f_1$  и  $f(i) = 0$ ,  $i = 2, 3, \dots, n$ . Уравнения (1a) не содержат коэффициент испускания  $\alpha(n)$ , а следовательно, и энергию образования зародышей  $\Delta G(n, Z_n)$ .

## НЕСТАЦИОНАРНАЯ КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ

### Константа скорости тройных соударений

При быстрой нуклеации принципиальное значение приобретает скорость образования первичного зародыша (димера конденсирующегося пара), который обычно образуется в результате тройных столкновений. Если не учитывать обратный процесс, то скорость тройной реакции  $A + B + C \rightarrow AB + C$  можно записать в виде [39]

$$\frac{d[AB]}{dt} = K[A][B][C], \quad (17)$$

где  $C$  — молекула балластного газа. Входящую в (17) константу тройной реакции можно оценить по соотношению [36]

$$K \approx b^3 \psi v_T, \quad (18)$$

где  $\psi$  — площадь сечения столкновения (порядка газокинетического),  $b$  — критическое расстояние, определяемое видом потенциала взаимодействия молекул  $A$  и  $B$ .

Согласно [39] константа тройных столкновений для электронейтральных молекул порядка  $K \sim 10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$ . Однако в пламени, даже в отсутствие нанодисперсной конденсированной фазы, образуются электроотрицательные ионы молекул продуктов сгорания и субоксидов металлов, которые обладают высоким сродством к электронам ( $\varepsilon_{ox} = 3.71, 1.63, 3.06, 1.59, 1.3 \text{ эВ}$  для  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{FeO}, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$  соответственно [16, 17]). Источником электронов являются фото- и термоэлектронная эмиссия с поверхности частиц металлов, а также ионизация примесей, которые в большей или меньшей степени содержатся в исходном горючем. Наличие в газовой фазе молекулярных ионов может существенно повлиять на значение  $b$  и, следовательно, на константу тройных столкновений (18).

Если молекула оксида (или субоксида) металла обладает постоянным дипольным моментом, то критическое расстояние  $b$  для взаимодействия такой молекулы с молекулярным ионом можно оценить с помощью соотношения [26]:

$$b \approx \left( \frac{p_{ox}q}{6\pi\varepsilon_0 k_B T_g} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

где  $p_{ox}$  — постоянный дипольный момент молекулы,  $q$  — заряд молекулы. Дипольные моменты молекул оксидов металлов находятся в пределах  $p_{ox} = 6 \div 10$  дебай [40] (1 дебай =  $3.34 \cdot 10^{-30}$  Кл/м). Полученные с использованием (19) оценки константы тройных столкновений для исследуемых оксидов металлов имеют порядок  $K \sim 10^{-43} \text{ м}^6/\text{с}$ .

В случае взаимодействия молекулярного иона и неполярной молекулы критическое расстояние можно выразить через поляризуемость молекулы  $\eta$  [26]:

$$b \approx \left( \frac{\eta q^2}{24\pi^2 \varepsilon_0 k_B T_g} \right)^{1/4}. \quad (20)$$

Например, для взаимодействия однократно ионизированной молекулы с молекулой кислорода ( $\eta = 1.51 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3, q = e, T_g = 3200 \text{ К}$ ) оно составит  $b = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Константа  $K = 2 \cdot 10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$  в этом случае такая же по порядку величины, как для тройных столкновений электронейтральных молекул [39].

Максимальное значение будет иметь константа скорости взаимодействия разноименно заряженных частиц. В случае кулоновского

взаимодействия однократно заряженных ионов противоположного знака  $b \approx e^2/(6\pi\varepsilon_0 k_B T_g)$  и  $K \sim 10^{-41} \text{ м}^6/\text{с}$ .

### Характерное время нуклеации

Используя полученные значения константы тройных столкновений, оценим характерное время образования зародышей конденсированной фазы (характерное время нуклеации) и роль коагуляции зародышей на этой стадии. Будем считать, что начальная стадия конденсации определяется процессами: 1) образования зародышей в результате тройных столкновений ( $A + A + C \rightarrow A_2 + C$ ), 2) роста частиц за счет присоединения молекул из газовой фазы ( $A_n + A \rightarrow A_{n+1}$ ), 3) коагуляции частиц конденсированной фазы ( $A_{n-m} + A_m \rightarrow A_n$ ). Для монодисперсной аэрозвеси частиц запишем систему из трех уравнений, связывающих концентрацию частиц ( $f_n$ ), концентрацию молекул пара ( $f_1$ ) и количество молекул в частице конденсированной фазы ( $n$ ):

$$\frac{df_n}{dt} = K f_1^2 N_c - \frac{1}{2} k f_n^2, \quad (21)$$

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{f_n} \left( \frac{df_1}{dt} + n \frac{df_n}{dt} \right), \quad (22)$$

$$\frac{df_1}{dt} = -K f_1^2 N_c n - k_0 n^{2/3} f_1 f_n, \quad (23)$$

где  $k = 4\sqrt{2}k_0 n^{1/6}$  — константа скорости коагуляции [41],  $n$  — количество молекул в частице,  $k_0 = r_W \sqrt{8k_B T_g / \pi m}$ ,  $N_c$  — концентрации молекул буферного газа. При записи уравнения (22) использовалось балансное соотношение  $n f_n = f_{10} - f_1$  ( $f_{10}$  — начальная концентрация мономеров в зоне конденсации, см. таблицу), из которого следует

$$n \frac{df_n}{dt} + f_n \frac{dn}{dt} = -\frac{df_1}{dt}.$$

После завершения нуклеации ( $f_1 = 0$ )  $n = f_{10}/f_n$ , радиус частиц связан с их концентрацией  $f_n$  соотношением  $r_n = r_W (f_{10}/f_n)^{1/3}$ .

Проиллюстрируем особенности нуклеации продуктов сгорания металлов, следующие из решения системы (21)–(23), на примере образования частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рис. 8 приведены зависимости  $f_1, f_n$  и  $n$  от времени при начальных

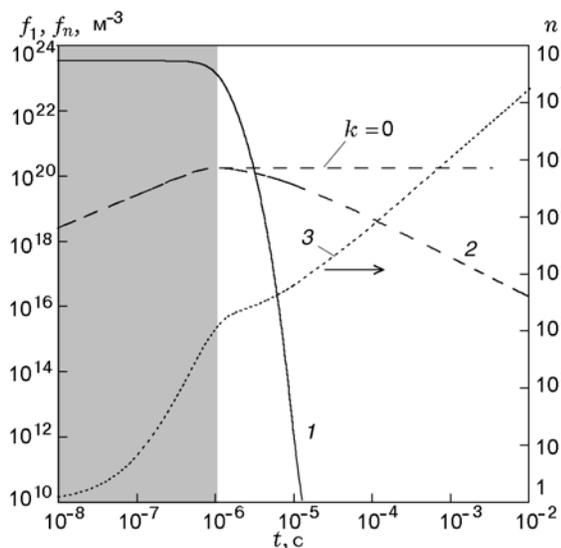


Рис. 8. Зависимости концентраций молекул пара (1), частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2) и числа молекул в частице (3) от времени ( $K = 10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$ )

условиях  $f_n(0) = 0$ ,  $n(0) = 1$ ,  $f_1(0) = f_{10}$ . Затемненная область на графике соответствует совместному протеканию процессов зародышеобразования в результате тройных столкновений, роста частиц за счет присоединения молекул из газовой фазы и коагуляции частиц. Граница области нуклеации выбрана из условия равенства нулю скорости образования частиц конденсированной фазы ( $\frac{df_n}{dt} \approx 0$ ). Время первой стадии конденсации (с учетом параллельно идущих процессов поверхностного роста и коагуляции частиц) при  $K = 10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$  составляет  $\tau \approx 10^{-6} \text{ с}$ .

Численные оценки показывают, что коагуляция частиц на стадии нуклеации практически не влияет на время нуклеации  $\tau$  и концентрацию зародышей  $f_n$ . Это видно по зависимости концентрации зародышей от времени (кривая 2 на рис. 8) с учетом и без учета ( $k = 0$ ) коагуляции зародышей. Положение экстремума на кривой  $f_n$  не зависит от наличия или отсутствия коагуляции частиц. При  $t > \tau$  концентрация молекул пара быстро убывает ( $f_1 \rightarrow 0$ ). В этом случае кинетика конденсации описывается уравнением (21), которое при  $f_1 = 0$  переходит в уравнение коагуляции монодисперсного аэрозоля.

Уменьшение константы скорости тройных столкновений приводит к увеличению длительности стадии нуклеации (рис. 9). Значениям

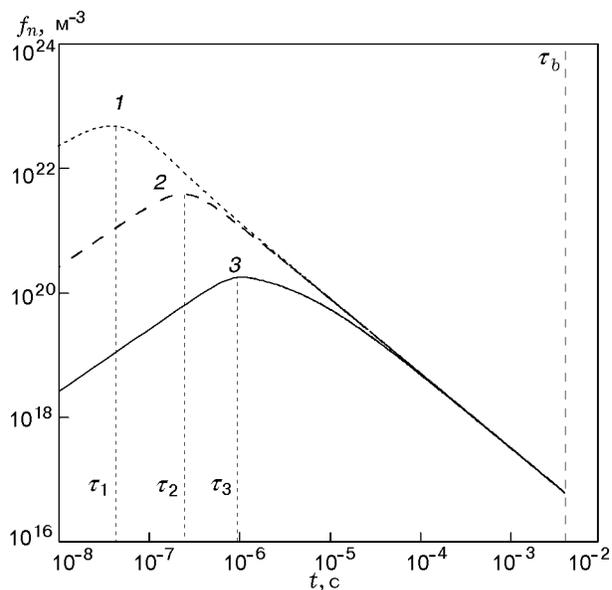


Рис. 9. Зависимость концентрации частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от времени при значениях константы скорости тройной реакции  $K = 10^{-41} \text{ м}^6/\text{с}$  (1),  $10^{-43} \text{ м}^6/\text{с}$  (2),  $10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$  (3) ( $f_{10} = 3.4 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ )

$K = 10^{-41}$ ,  $10^{-43}$  и  $10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$  соответствуют времена нуклеации  $\tau = 3.8 \cdot 10^{-8}$ ,  $2.7 \cdot 10^{-7}$  и  $10^{-6} \text{ с}$  и число молекул в зародышах  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $n = 3, 50, 1490$ . Во всем диапазоне изменения  $K$  скорость зародышеобразования  $J = f_{10}/\tau$  существенно превышает скорость образования мономеров  $W_{ox} \ll J$  (см. таблицу), т. е. конденсацию лимитирует скорость  $W_{ox}$ , что должно приводить к узким зонам химической конденсации в микропламени (см. рис. 1). Ширина зоны химической конденсации  $l_c \sim \tau v_z$ , где  $v_z$  — скорость движения зародышей в зоне конденсации микропламени. С учетом полученных выше оценок характерного времени нуклеации предельное значение  $l_c^{\max}$  оценим из условия  $l_c^{\max} \sim \tau v_z < \tau v_T \sim (1 \div 100)\tau_c v_T = (1 \div 100)l_g$ , где  $\tau_c = \beta(1)^{-1} \approx 10^{-8} \text{ с}$  — характерное время между столкновениями молекул пара. Частота столкновений  $\beta$  определяется (8),  $l_g$  — длина свободного пробега молекул пара. К сожалению, мы не нашли в литературе экспериментальных данных о размере зоны конденсации микронных частиц металлов, а также методики прямого или косвенного измерения этой величины.

Из проведенных расчетов следует (см. рис. 9), что время пребывания частиц продуктов сгорания в зоне накопления (фактиче-

ски — время горения частицы металла) во много раз больше времени нуклеации ( $\tau_b \gg \tau$ ). Это означает, что рост частиц в зоне накопления определяется процессом коагуляции, параметры которого начиная с некоторого времени ( $t > 10^{-5}$  с на рис. 9) не зависят от константы  $K$  во всем ее диапазоне (кривые для концентрации частиц сливаются в одну линию). Тогда можно ожидать, что все детали нуклеации (ее скорость, размер зародышей, механизм конденсации — химическая, гомогенная или гетерогенная) не оказывают существенного влияния на конечный размер частиц. Исключение составляет случай, когда зародыши на выходе стадии нуклеации одноименно заряжены, в результате чего их дальнейшая коагуляция затруднена кулоновским отталкиванием частиц и их размер определяется в основном стадией нуклеации.

Другим важным параметром конденсирующейся системы является начальная концентрация мономеров ( $f_1(0) = f_{10}$ ). В рассмотренных экспериментальных условиях концентрация паров имеет одинаковый порядок для всех металлов (см.  $f_1$  в таблице), но в общем случае может сильно зависеть от температуры и давления. Уменьшение  $f_{10}$  увеличивает время нуклеации ( $\tau \sim 1/f_{10}$ ) и размер ( $r_n = r_w(f_{10}/f_n)^{1/3}$ ) образующихся на этой стадии

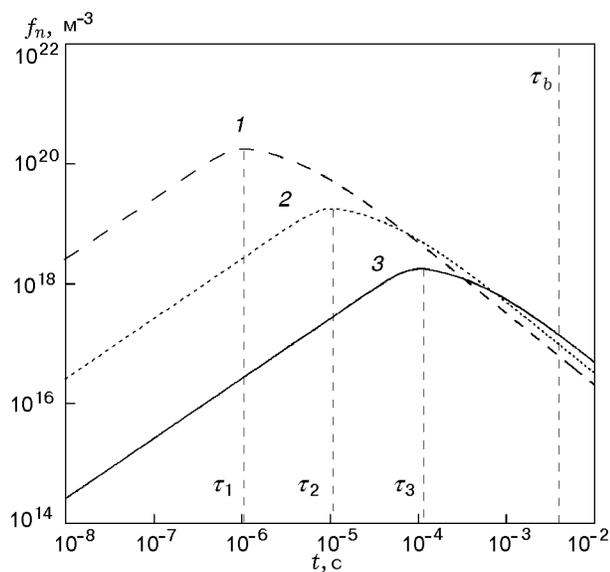


Рис. 10. Зависимость концентрации частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от времени ( $K = 10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$ ):

1 —  $f_{10} = 3.4 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ , 2 —  $f_{10} = 3.4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ,  
3 —  $f_{10} = 3.4 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$

зародышей (рис. 10). При этом скорость нуклеации ( $J = f_{10}/\tau$ ) может оказаться сопоставимой и даже меньше скорости образования мономеров, что приведет к образованию широких зон конденсации. При выполнении неравенства  $\tau_b \gg \tau$  концентрация частиц конденсированной фазы слабо зависит от начальной концентрации мономеров (рис. 10), а их размер — как  $n \sim f_{10}/f_n(\tau_b)$ .

Простые соотношения для оценок характерного времени нуклеации  $\tau$  и числа молекул в зародышах  $n$  легко получить, если учесть, что коагуляцией частиц при  $t < \tau$  можно пренебречь, а концентрация молекул пара за время  $\tau$  изменится незначительно ( $f_1 \approx f_{10}$ ). Положив в уравнениях (21)–(23)  $k = 0$  и  $\frac{df_1}{dt} = 0$ , запишем

$$\frac{df_n}{dt} = K f_1^2 N_c, \quad (24)$$

$$\frac{dn}{dt} = k_0 n^{2/3} f_1. \quad (25)$$

Из уравнения (24) определяем характерное время нуклеации  $\tau = f_n / K f_{10}^2 N_c$ , из уравнения (25) после интегрирования от 0 до  $\tau$  — количество молекул в зародышах  $n = (k_0 f_{10} \tau / 3)^3$ .

Процесс нуклеации полностью завершается, когда все молекулы конденсирующегося пара связаны в зародышах ( $f_{10} = n f_n$ ). Тогда, с точностью до числового множителя, зависимость времени нуклеации от параметров системы определяется соотношением

$$\tau \approx \frac{1}{k_0 f_{10}} \left( \frac{k_0}{K N_c} \right)^{1/4}.$$

Для оксида алюминия при  $f_{10} = 3.4 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ ,  $K = 10^{-41}$ ,  $10^{-43}$  и  $10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$ ,  $k_0 = 1.2 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$  получаем значения  $\tau = 4 \cdot 10^{-8}$ ,  $1.3 \cdot 10^{-7}$  и  $0.4 \cdot 10^{-6}$  с, соответствующие по порядку величины временам, полученным выше из решения системы (21)–(23).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что причиной быстрой нуклеации продуктов газофазного горения металлов в пылевых пламенах является влияние размерных и электрических эффектов на свободную энергию образования зародышей.

Быстрый режим нуклеации позволяет не учитывать испарение молекул с поверхности зародышей и поэтому не требует детального анализа потенциального барьера нуклеации, определение которого через макропараметры среды для малых зародышей физически плохо обосновано.

В режиме быстрой нуклеации на первый план выходит задача определения кинетики образования зародышей конденсированной фазы в результате, как правило, тройных столкновений молекул или протекания химических реакций. В исследованных нами системах в области констант скорости тройных столкновений  $K = 10^{-45} \div 10^{-41} \text{ м}^6/\text{с}$  характерное время нуклеации много меньше времени горения частицы металла, т. е. большую часть времени пребывания микропламени в зоне горения частицы оксидов металлов растут в результате коагуляции частиц. Причем скорость нуклеации выше скорости образования мономеров, которая ограничивает процесс конденсации. На стадии нуклеации практически «мгновенно» формируется начальная аэрозоль с некоторой концентрацией и размером зародышей. Как известно, при больших временах коагуляции концентрация частиц коагулирующего аэрозоля слабо зависит от их начальной концентрации. Это свойство коагуляции с большой долей уверенности позволяет утверждать, что при выполнении условия  $t \gg \tau$  кинетика процессов, предшествующих коагуляции частиц конденсированной фазы, не влияет заметно на конечную концентрацию частиц продуктов сгорания. Другими словами, механизм нуклеации (при прочих одинаковых условиях) — гомогенная, гетерогенная, химическая — не должен оказывать существенного влияния на дисперсность первичных сферических глобул оксидов металлов, если время нуклеации мало по сравнению с временем коагуляции. Следует иметь в виду, что время коагуляции определяется не только временем пребывания частицы в зоне горения пламени, но и некоторыми другими факторами, например ранней остановкой коагуляции заряженных частиц в результате кулоновского отталкивания.

По мнению автора, для выявления закономерностей фазообразования в пылевых пламенах металлов необходимо основные усилия сосредоточить на исследовании коагуляции зародышей, образовавшихся на стадии нуклеации. Учитывая высокие температуры горения

металлов, необходимо исследовать роль ионизации двухфазной среды в формировании дисперсных свойств продуктов сгорания и их зависимости от параметров пламени.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Zolotko A. N., Poletayev N. I., Vovchuk J. I., Florko A. V.** Nanoparticles formation by combustion techniques: gaseous dispersed synthesis of refractory oxides // *Gas Phase Nanoparticle Synthesis* / C. Granqvist, L. Kish, W. Marlow (Eds). — London: Springer, 2005. — P. 123–156.
2. **Золотко А. Н., Вовчук Я. И., Полетаев Н. И., Флорко А. В., Альтман И. С.** Синтез наноксидов в двухфазных ламинарных пламенах // *Физика горения и взрыва*. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 24–33.
3. **Полетаев Н. И., Золотко А. Н., Дорошенко Ю. А.** Дисперсность продуктов сгорания металлов в ламинарном пылевом факеле // *Физика горения и взрыва*. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 30–44.
4. **Лушников А. А., Сутугин А. Г.** Современное состояние теории гомогенной нуклеации // *Успехи химии*. — 1976. — Т. 45, вып. 3. — С. 385–415.
5. **Глотов О. Г., Онищук А. А., Карасев В. В.** Размер и морфология наноксидного аэрозоля, образующегося при горении частицы алюминия // *Докл. АН*. — 2007. — Т. 412, № 2. — С. 206–209.
6. **Карасев В. В., Онищук А. А., Хромова С. А., Глотов О. Г., Зарко В. Е., Пилюгина Е. А., Тсай Ч. Ц.** Образование наночастиц оксида металла при горении частиц титана и алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 33–47.
7. **Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Ennan A. A.** Heterogeneous ion-induced nucleation in thermal dusty plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2011. — V. 44. — 215201(1)-(7).
8. **Куни Ф. М., Шекин А. К., Гринин Ф. П.** Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния // *Успехи физ. наук*. — 2001. — Т. 171, вып. 4. — С. 345–385.
9. **Григорьев Ю. М., Доронин С. И., Филимонов И. А.** Макрокинетика физико-химической конденсации в двухфазных системах типа газ — твердое тело // *Физика горения и взрыва*. — 1998. — Т. 34, № 3. — С. 37–45.
10. **Слезов В. В., Сагалович В. В.** Диффузионный распад твердых растворов // *Успехи физ. наук*. — 1987. — Т. 151, вып. 1. — С. 67–103.
11. **Полетаев Н. И.** Определение времени горения частиц горючего в осесимметричном ламинарном факеле // *Химическая и радиационная физика*. Т. 4 / под ред. А. А. Берлина, Г. Б. Манелиса, А. Г. Мержанова, И. Г. Ассовского. — М.: Торус Пресс, 2011. — С. 281–285.

12. Полетаев Н. И., Флорко А. В. Излучательные характеристики пылевого факела алюминия. Конденсированная фаза // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 4. — С. 49–58.
13. Головкин В. В., Полетаев Н. И., Флорко А. В. Роль излучения в тепловом балансе ламинарного диффузионного факела железа // Физика аэродисперсных систем. — 2004. — Вып. 41. — С. 211–223.
14. Ильченко Э. П., Полетаев Н. И., Флорко А. В., Флорко Т. А. Изучение характеристик пылевых пламен частиц циркония // Физика аэродисперсных систем. — 2005. — Вып. 42. — С. 66–75.
15. Poletayev N. I., Zolotko A. N., Florcko A. V., Vovchuk J. I. Combustion synthesis and investigation of metal oxide nanopowders properties // Chemie Ingenieur Technik. — 2001. — V. 73, N 6. — P. 711.
16. Rienstra-Kiracofe J. C., Tschumper G. S., Schaefer H. F., Nandi S., Ellison G. B. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations // Chem. Rev. — 2002. — V. 102. — С. 231–282.
17. Desai S. R., Wu H., Rohlfing C. M., Wang L.-S. A study of the structure and bonding of small aluminum oxide clusters by photoelectron spectroscopy:  $Al_xO_y$  ( $x = 1 - 2$ ,  $y = 1 - 5$ ) // J. Chem. Phys. — N 106(4). — P. 1309–1317.
18. Бекстед М. В., Лианг У., Паддупаккам К. В. Математическое моделирование горения одиночной алюминиевой частицы (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 15–33.
19. Huang Y., Risha G. A., Yang V., Yetter R. A. Effect of particle size on combustion of aluminum dust in air // Combust. Flame. — 2009. — V. 156. — P. 5–13.
20. Сидоров А. Е., Шевчук В. Г. Ламинарное пламя в мелкодисперсных пылях // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 24–28.
21. Зельдович Я. Б. К теории горения перемешанных газов // Журн. техн. физики. — 1949. — Т. 19, вып. 10. — С. 1199–1210.
22. Becker R., Doring W. Kinetic treatment of grain-formation in supersaturated vapours // Ann. Phys. — 1935. — V. 24, N 8. — С. 719–752.
23. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // Журн. эксперим. и теорет. физики. — 1942. — Т. 12, № 12. — С. 525–538.
24. Волмер М. Кинетика образования новой фазы. — М.: Наука, 1986.
25. Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. — Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
26. Fisenko S. P., Kane D. B., Samy M. Kinetics of ion-induced nucleation in vapor-gas mixture // J. Chem. Phys. — 2005. — V. 123. — 104704.
27. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
28. Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В., Кармокова Р. Ю., Кармоков А. М. К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. — 2007. — Т. 33, вып. 2. — С. 1–7.
29. Shi F. G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals // J. Matter. Res. — 1994. — V. 9, N 5. — P. 1307–1312.
30. Быков Т. В., Щекин А. К. Поверхностное натяжение, длина Толмена и эффективная константа жесткости поверхностного слоя капли с большим радиусом кривизны // Неорган. материалы. — 1999. — Т. 35, № 6. — С. 759–763.
31. Самсонов Г. В. Физико-химические свойства окислов. — М.: Металлургия, 1986.
32. Doroshenko J. A., Poletayev N. I., Vishnyakov V. I. Dispersion of dust sizes in the plasma of aluminum dust flame // Phys. Plasmas. — 2009. — V. 16, N 9. — 094504.
33. Mills K. The Estimation of Slag Properties. — Southern Africa Polymetallurgy, 2011.
34. Thomson J. J., Thomson G. H. Conduction of Electricity through Gases. — Cambridge, 1928.
35. Vosel S. V., Onischuk A. A., Purtov P. A. Translation-rotation correction factor in the theory of homogeneous nucleation // J. Chem. Phys. — 2009. — V. 131. — 204508.
36. Смирнов Б. М. Кластерная плазма // Успехи физ. наук. — 2000. — Т. 170, вып. 5. — С. 495–534.
37. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1988.
38. Аршинов А. А., Мусин А. К. Равновесная ионизация в дисперсных системах // Радиотехника и электроника. — 1962. — № 5. — С. 890–899.
39. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. — М.: Атомиздат, 1974.
40. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 86th Edition. — Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2005.
41. Friedlander S. K. Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior. — New York: Wiley-Interscience, 1977.

Поступила в редакцию 27/I 2014 г.,  
в окончательном варианте — 8/VIII 2014 г.