РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЫ С ПРОДУКТАМИ УНОСА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ УСЛОВИЙ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ Н. Н. Пилюгин, Е. Б. Рудный

В работе проведены расчеты равновесного состава воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия (с учетом образования конденсированного Al_2o_3) для условий баллистических экспериментов в области задней критической точки за телом (2000 К < т < 4600 К, 60 мм. рт. ст. < р < 600 мм. рт. ст., 10^{-4} < x_{A1} < 0.12, где т – температура, р – давление, x_{A1} – суммарная доля алюминия). Полученные результаты являются исходными для дальнейшего исследования сложных неравновесных процессов, протека-ющих в дальнем следе, а также представляют самостоятельный интерес для приложений в физике низкотемпературной плазмы с участием присадок алюминия.

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЫ С ПРОДУКТАМИ УНОСА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ УСЛОВИЙ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ Н. Н. Пилюгин, Е. Б. Рудный

При больших гиперзвуковых скоростях полета в атмосфере становится заметным унос массы тела [1]. Продукты испарения с поверхности могут влиять на распределения нейтральных и заряженных частиц и спектральную интенсивность излучения, которые, в конечном итоге, определяют наблюдаемые параметры потока около летящего тела [2]. Таким образом, экспериментальное изучение следов за аблирующими телами представляет значительный интерес. Многие особенности физических процессов, протекающих в следах, могут быть изучены в баллистических установках при известных начальных условиях в трассе [3].

К веществам, сравнительно легко попадающим вследствие абляции в след, относится алюминий и его окислы. В лабораторных баллистических экспериментах при изучении характеристик следов за телами часто применяются модели либо из чистого дюралюминия [4-8]. либо покрытые тонким слоем меди для предотвращения уноса алюминия с поверхности. В ряде случаев в момент выстрела происходит разрушение защитной пленки меди. В ряде работ экспериментально изучалось влияние уноса алюминия на излучение [4, 5] и распределение электронной концентрации в следе [6-8].

Обзор данных по измерениям спектрального излучения в следах за алюминиевыми моделями, летящими в баллистической трассе со скоростями V_∞ = 4 - 5 км/с при давлениях p_∞ = 40 мм. рт. ст. ÷ 1.5 атм, выявил следующие особенности. Область свечения паров алюминия имеет протяженность до ≈ 200 диаметров тела и ширину 2 - 3 диаметра и

- 1 -

существенно зависит от давления набегающего потока. В спектре следа отмечено присутствие AlO, AlO₂, Al₂O₂ и Al, а также частиц конденсированного оксида Al₂O₃, возникающих при сгорании алюминия.

Анализ результатов СВЧ измерений в следах за алюминиевыми сферами [6-8] показывает, что изменение линейной концентрации электронов в следе связано с процессами, в которых участвуют ионы Al⁺, Alo⁻, Alo⁻₂ и, возможно, заряженные микрочастицы конденсированного оксида алюминия.

Для теоретического объяснения процессов в следе при наличии уноса алюминия необходимо знать химический состав образующейся многокомпонентной плазмы. В данной работе приведены систематические вычисления равновесного состава продуктов окисления алюминия. Расчеты равновесного состава воздушной плазмы с парами алюминия (с учетом образования конденсированного Al_2O_3) проведены для условий баллистических экспериментов [6-8] в области задней критической точки за телом. Полученные результаты являются исходными для дальнейшего исследования сложных неравновесных процессов, протекающих в дальнем следе [2, 3, 8] и также представляют самостоятельный интерес для приложений в физике низкотемпературной плазмы с участием присадок алюминия [9].

Выбор диапазона расчетных параметров

При выборе диапазона расчетных параметров предполагалось, что для экспериментов [6-8] образование соединений алюминия протекает в области задней критической точки и при этом устанавливается химическое равновесие при заданной температуре Т и давлении р. Обоснованием этому служат оценки времени нахождения частиц газа в области возвратно-циркуляционной зоны и характерного времени протекания реакций.

- 2 -

Область возвратно-циркуляционной зоны располагается от тела на расстояниях 1 \approx 2D [2], характерная скорость в этой области: V \approx 0.05 V_{∞}. Тогда при V_{∞} \approx 4 км/с, D = 1 см, t_{Газ} \sim 1/V \approx 10⁻⁴ с, а характерное время релаксации химических реакции в данной области t_x \approx 10⁻⁵ - 10⁻⁶ с [2, 3]. Таким образом, число Дамкелера равно Dam \approx t_{Газ}/t_x = 10 - 10²>> 1 и условия в окрестности задней критической точки близки к равновесным. (вставка А)

Температура т, давление р и положение задней критической точки x_T/D определялись на основе теории Чепмена-Корста по аппроксимационным формулам [2]:

> $x_T/D = 0.1625 + 0.05625 M_{\infty}$ $p/p_{\infty} = 1 + 0.03648 M_{\infty}^2/(x_T/D)$ $T = 10.02 M_{\infty}^2 + F(p)$

 $F(p) = 10^{3} \cdot \{1529(p/p_{0}) + 3.851\} / \{1000(p/p_{0}) + 3.085\}$

где P_0 - давление при нормальных условиях, M_{∞} - число Маха набегающего потока, D - диаметр тела. Суммарная доля алюминия в этой области тела x_{A1} рассчитывалась на основе парциальных давлений компонентов пара оксида $A1_2O_3$, определяемых из работ [10-13].

В результате определены следующие характерные диапазоны параметров для экспериментов [6-8]: 2000 К < т < 4600 К, 60 мм. рт. ст.
, 10⁻⁴ < $\chi_{\rm Al}$ < 0.12.

Расчеты выполнены в приближении локального термодинамического равновесия. Однако, наличие в ближнем следе градиентов температуры и концентраций может вызывать диффузионные потоки элементов и нарушать их начальные балансовые соотношения. Оценить максимальную величину отклонения от исходного соотношения концентраций элементов в набегающем потоке и следе за счет диффузии можно следующим образом.

В следе за телом при скоростях V_m = 6 км/с градиенты

- 3 -

температуры и концентраций меньше, чем в пограничном слое около лобовой поверхности затупленного тела, во-первых, за счет меньшего изменения самих величин (в следе изменения температуры составляют $\Delta T \approx 3000 \div 4000$ К, в пограничном слое $\Delta T \approx 6000 \div 7000$ К), во-вторых, за счет разных характерных толщин изменений (в следе характерные длины порядка d, в пограничном слое характерная толщина составляет $d/\sqrt{Re} \simeq 0.01$ d, где d – диаметр тела, Re – число Рейнольдса). В [14] показано, что при сверхзвуковом неравновесном обтекании тела воздухом величина диффузионного разделения элемента кислорода зависит ОΤ концентрации атомов на внешней границе пограничного слоя и характера протекания гомогенных и гетерогенных каталитических реакций. Максимальная концентрация элемента килорода для идеальной каталитической поверхности достигается при условиях, когда на внешней границе пограничного слоя молекулы кислорода О_о почти полностью продиссоциированы, а азот еще не начал диссоциировать, поскольку атомы кислорода диффундируют к телу быстрее молекул азота (из-за различия в массах).

Расчеты, проведенные в [14] показывают, что максимальное значение массовой концентрации химического элемента кислорода в пограничном слое равно 0.27 и достигается при значении С_{Ое} = 0.231, которое соответствует завершению диссоциации кислорода на внешней границе пограничного слоя. В [14] показано, что эти расчеты находятся в хорошем согласии в данными, полученными другими авторами.

Таким образом, диффузионное разделение элементов в пограничном слое на теле приводит к увеличению концентрации элемента кислорода не более, чем на 15%. Если использовать это максимальное значение, то балансовое соотношение элементов воздуха в следе для мольных концентраций N : 0 изменится от 0.8 : 0.2 до 0.77 : 0.23.

- 4 -

Метод расчета

Расчет равновесного состава проведен по программе VCS [15] с использованием термодинамических данных из банка ИВТАН-ТЕРМО (версия 1986 г.) [12] и справочника [13]. Использована модель идеального ассоциированного газа. В рамках этой модели, химический потенциал компонентов плазмы описывается как

$$\mu_{i} = \mu_{i}^{O} + RT \ln (p_{i}/p^{O})$$

где μ_{i}^{o} стандартный химический потенциал (мольная стандартная энергия Гиббса идеализированного состояния данного газа при стандартном давлении), $p^{o} = 101325$ Па – стандартное давление, p_{i} – парциальное давление газа. Для конденсированного оксида алюминия считалось, что $\mu_{i} = \mu_{i}^{o}$.

В банке данных ИВТАН-ТЕРМО [12] и справочнике [13] приведены данные, из которых были рассчитаны мольные энергии Гиббса для 35 газофазных и одного конденсированного соединения, которые могут образовываться из элементов N, O, Al и электрона. Это нейтральные молекулы (O, O₂, O₃, N, N₂, N₂, NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, Al, Al₂, AlO, AlO₂, Al₂O, Al₂O₃, Al₂O₂, AlN), положительные ионы, (O⁺, O⁺₂, N⁺, N⁺₂, NO⁺, NO⁺₂, N₂O⁺, Al⁺), электрон е, отрицательные ионы (O⁻, O⁻₂, NO⁻₂, NO⁻₃, AlO⁻, AlO⁻₂) и конденсированный оксид алюминия Al₂O₃.

Для нахождения равновесного состава существует целый ряд численных методов [15], основанных на минимизации общей энергии Гиббса системы

$$G = \sum_{i} n_{i} \mu_{i}$$

при постоянных температуре, давлении и элементном составе при условии неотрицательности равновесных чисел молей n_i. В настоящей работе все расчеты проведены с использованием подпрограммы VCS, где реализован так называемый стехиометрический алгоритм, предложенный Villars, Cruise и Smith [15]. Наш опыт работы показал, что данная подпрограмма является одной из самых эффективных при расчете равновесного состава воздушных плазм.

В рамках стехиометрического алгоритма выбирается максимальное количество линейно независимых реакций и минимизация энергии Гиббса проводится относительно так называемых химических переменных, связанных с химическими реакциями. Необходимые химические реакции генерируются автоматически и таким образом, чтобы обеспечить быструю сходимость при минимизации. Начальное приближение для равновесных чисел молей в подпрограмме VCS выбирается автоматически.

Критерием сходимости в подпрограмме VCS служит достижение равновесия в каждой химической реакции

$$|\sum_{i} \nu_{ii} \mu_{i}| < 5 \cdot 10^{-6}$$

где ν_{ij} - стехиометрический коэффициент (і - номер вещества, ј номер реакции). Также гарантируется соблюдение материального баланса для каждого элемента с относительной точностью $5 \cdot 10^{-8}$ и условия электронейтральности $|\Sigma_i n_i^+ - \Sigma_i n_i^-| < 5 \cdot 10^{-9}$.

Для достижения сходимости в наших расчетах требовалось пятнадцать – тридцать итераций. Время расчета одного варианта равновесного состава составляло менее одной минуты на ПЭВМ класса АТ без сопроцессора.

Из полученных равновесных чисел молей рассчитывались мольные доли $x_i = n_i / \sum_i n_i$, равновесные парциальные давления $p_i = x_i p$, где р – общее давление, и равновесные концентрации $N_i = p_i / RT$. Для конденсированного оксида алюминия из равновесного числа молей рассчитывалась концентрация микрочастиц в единице объема, в предположении, что радиус r одной микрочастицы задан

$$N_{Al_2O_3(s)} = \frac{1 \cdot M}{4/3 \cdot \pi r^3 \rho} \cdot \frac{p}{\sum_i n_i \cdot RT}$$

- 6 -

где M - молекулярная масса. В расчетах, согласно измерениям [2] принято, что r = 0.035 мкм.

Результаты расчетов и их обсуждение

Некоторые результаты расчетов равновесного состава при параметрах, типичных для экспериментов [6-8], приведены на рис. 1 - 6. На рис. 1 - 4 показаны зависимости объемных концентраций основных компонентов плазмы от температуры при фиксированном давлении (60 мм. рт. ст. - рис. 1, 2; 300 мм. рт. ст. - рис. 3, 4) и начальном элементном составе в мольных долях (0.8 N + 0.2 O + 0.1 Al - рис. 1, 3; 0.8 N + 0.2 O + 0.001 Al - рис. 2, 4). Рис. 5 и 6 показывают зависимости алюмосодержащих компонентов от содержания алюминия в воздухе при постоянной температуре (2500 К - рис. 5, 3000 К - рис. 6) и постоянном давлении 300 мм. рт. ст.

Из рисунков 1 – 4 следует, что концентрация отрицательных ионов в зависимости от температуры имеет максимум в окрестности температуры 3500 К. Концентрация микрочастиц конденсированного оксида алюминия при температурах 2000 – 3000 К сильно зависит от общего количества унесенного алюминия. Отметим, что расчетные значения при р = 300 мм. рт. ст и $x_{A1} = 0.1$ составляет $N_{A1_2O_3(s)} \approx 10^{11}$ см⁻³, что хорошо согласуется с данными, полученными из баллистических экспериментов [8]. Сравнение рис. 1 и 3, а также 2 и 4 показывает, что изменение давления в указанных диапазонах сравнительно слабо влияет на изменение состава плазмы.

В поведении концентраций компонентов плазмы от количества унесенного алюминия (см. рис. 5 и 6) можно выделить три участка. При малом общем количестве алюминия конденсированный оксид алюминия не образуется и концентрации алюмосодержащих компонентов линейно зависят от количества унесенного алюминия. Далее начинается область

- 7 -

образования конденсированного оксида и концентрации газофазных компонентов выходят на плато. При дальнейшем увеличении общего содержания алюминия происходит резкое изменение всех концентраций. Критическая точка соответствует стехиометрическому соотношению Al : 0 = 3 : 2. Ниже нее существует конденсированный оксид в избытке кислорода (практически весь алюминий в виде конденсированного оксида), а выше - конденсированный оксид с избытком газофазного алюминия (практически весь кислород перешел в конденсированный Если оксид). для учета эффекта диффузионного разделения элементов отношение начальных мольных долей азота и кислорода изменить с 0.8 : 0.2 до 0.77 : 0.23, то это приводет лишь к небольшому смещению критической стехиометрической точки вправо из-за повышения доли элемента кислорода в системе.

Обсудим влияние уноса алюминия на концентрацию электронов. Добавка алюминия в поток воздуха дает два противоположных эффекта. Во-первых, происходит образование оксидов AlO и AlO₂, которые захватывают электрон

> $Alo + e = Alo^{-}$ $Alo_{2} + e = Alo_{2}^{-}$

с образованием стабильных отрицательных ионов Alo^- и Alo_2^- . Обратим внимание, что концентрация этих отрицательных ионов в равновесных условиях больше, чем концентрация ионов O^- , O_2^- , NO_3^- . Во-вторых, происходит образование атомарного алюминия, который имеет сравнительно низкий потенциал ионизации и приводит в результате реакции

$$Al = Al^{+} + e$$

к увеличению концентрации электронов в потоке.

Выполненные расчеты показывают, что в условиях термодинамического равновесия процесс, связанный с ионизацией алюминия, преобладает. Оксиды алюминия обладают недостаточной термодинамической

- 8 -

стабильностью и почти полностью диссоциируют при температурах выше 3500 К. В то же время при более низких температурах (2000 – 3000 К) не удается создать большую концентрацию газофазных оксидов алюминия, достаточную для понижения концентрации электронов, из-за образования конденсированного оксида Al_2O_3 (практически весь добавленный алюминий переходит в этот оксид). Отметим, что в работе [16] при изучении ионного состава метаново-кислородных пламен концентрация отрицательных ионов Alo_2^- оказалась ниже предела чувствительности измерений.

Таким образом, оксиды алюминия в газовой фазе могут способствовать понижению концентрации электронов, если благодаря неравновесным условиям будет замедлены распад газофазных оксидов алюминия до атомов алюминия и их конденсация с образованием Al₂O₃.

В заключение отметим, что достоверность полученных расчетов основана на достоверности использованных мольных энергий Гиббса. Анализ имеющихся литератураных данных [11-13, 17, 18] показал, что термодинамические свойства всех соединений алюминия, за исключением молекулы AlO2, достаточно надежны. Так, согласно данным двух фундаментальных справочников [17] (1978 год) и [13] (1980 год) энергии Гиббса образования хорошо согласуются между собой - при 2000 К они (81.9 и 85.4 кДж/моль), А10 (-73.7 и -75.2 составляют: Al кДж/моль), Alo⁻ (313.1 и 314.9 кД/моль), Al₂O (-269.8 и 282.2 кДж/моль), Al₂0₂ (-410.3 и -386.0 кДж/моль). Наибольшая разница здесь наблюдается для молекулы Al₂0₂, она приводит к разнице в константе равновесия с ее участием в 2.3 раза при 3500 К. Однако, как можно заметить из рис. 1-4, молекула Al₂O₂ не является основным компонентом исследуемой системы и такая разница не приводит к изменениям в концентрациях остальных соединений.

- 9 -

Гораздо большая разница наблюдается для молекулы $Alo_2 (\Delta_f G_{2000}^{\circ})$ = -190.6 [17] и -99.2 кДж/моль [13]) - разница в константе равновесия при 3500 К составляет 23 раза. Данные справочника [17] основаны на работе [19], в то время как в справочнике [13] результаты данной работы сочтены ошибочными. Критическое обсуждение экспериментальных данных об энергии Гиббса Alo_2 также можно найти в [11-13, 17, 18, 20 - 22]. Как следствие разного выбора энергии Гиббса для молекулы Alo_2 , термохимические справочники [136 17] дают отличающиеся значения энергии Гиббса образования иона $Alo_2^- (\Delta_f G_{2000}^{\circ})$ = -472.6 [17] и -376.0 кДж/моль [13]), котя данные по сродству к электрону Alo_2 в обоих справочниках очень близки между собой.

В наших расчетах использовано значение энтальпии образования Alo_2 из справочника [13]. Это означает, что в расчетах молекула Alo_2 считалась более неустойчивой по сравнению с данными работы [19]. Для проверки того, как это может сказаться на полученных результатах, выполнено несколько расчетов с энергией Гиббса молекулы Alo_2 и иона Alo_2 из справочника [17]. Основное отличие по сравнению с рис. 1-4 получено для концентраций Alo_2 и Alo_2 – они возрасли (примерно в 23 раза при 3500 К). Однако, это мало отразилось на концентрации остальных компонентов. Так, равновесная концентрацию электронов изменилась не более чем на 15%.

Благодарности

Частичное финансирование данной работы осуществлено Российским Фондом фундаментальных исследований (проект 93-03-5650) и Международным научным фондом (ISF - short-term grant).

- 1. Апштейн Э.З., Пилюгин Н.Н., Тирский Г.А. // Ж. Космич. Исслед., 1979, т. 17, вып. 2, с. 246-255.
- Безменов А.Е., Алексашенко В.А. Радифизические и газодинамические проблемы прохождения атмосферы. М., Машиностроение, 1982, 191 с.
- Андреев Е.П., Пилюгин Н.Н., Таганов О.К. Тихомиров С.Г. Исследование излучения газов в аэробаллистическом эксперименте.
 М., изд. Москов. ун-та, 1988, 135 с.
- 4. Мишин Г.И., Серов Ю.Л., Явор И.П. // В сб. "Физикогазодинамические баллистические исследования", Л., Наука, 1980, с. 139-149.
- 5. Mach H. // Raumfahrtforschung, 1974, b. 18, N 1, p. 1-9.
- 6. Карнеги В. М. // РТК, 1965, т. 3, N 10, с. 37-42.
- 7. Langan W.T. Cresswell I.D., Browne W.G. // AIAA J., 1965, v. 3, N 12, p. 2211-2218.
- 8. Пилюгин Н. Н. // ТВТ, 1994 (в печати).
- 9. Гришин Ю. М., Тлатов А. Г. // I Всесоюзный симпозиум по радиационной плазмодинамике. Тезисы докладов, ч. I, М., Энергоэтомиздат, 1989, с. 107-112.
- 10. Бронштэн В.А. Физика метеорных явлений. М., Наука, 1981, 415 с.
- 11. Lamoreaux R.H., Hildenbrand D.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987, v. 16, N 3, p. 419-443.
- 12. Гурвич Л. В. // Вестн. АН СССР, 1983. N 3. с. 54-65.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в
 4-х томах. Отв. ред. В. П. Глушко, М., Наука, 1978-1983 гг.
- 14. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. // Изв. АН СССР, МЖГ, 1988, N 4, с. 115-121.

- 15. Smith W.R., Missen R.W. Chemical reaction. Equilibrium analysis. Theory and algorithms. 1982, John Wiley & Sons, NY, 364 pp.
- 16. Crovisier P.N., Horton J.H., Hassanali C.S., Goodings J.M. // Can. J. Chem., 1992, v. 70, N 3, p. 839-848.
- 17. JANAF Thermochemical Tables, 1978 Supplement. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1978, v. 7, N 3, p. 793-940.
- Srivastava R.D., Farber M. // Chem. Rev. 1978, v. 78, p. 627-638.
- 19. Farber M., Srivastava R.D., Uy O.M. J. Chem. Phys. 1971, v. 55, p. 4142.
- 20. Kashireninov O.E., Chervonnyi A.D., Piven V.A. // High Temp. Sci., 1982, v. 15, N 2/3, p. 79-91.
- 21. Dhima A., Stata B., Allibert M. //High Temp. Sci., 1986, v. 21, N 3, p. 143-159.
- 22. Nemukhin A.V., Almlof J. // J. Mol. Struct., 1992, v. 253, p. 101-107.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

- Рис. 1. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия (p = 60 мм. pt. ct., начальный элементный состав 0.8 N + 0.2 O + 0.1 Al). а - нейтральные компоненты, b - заряженные компоненты.
- Рис. 2. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия (p = 60 мм. pt. ct., начальный элементный состав 0.8 N + 0.2 O + 0.001 Al). а нейтральные компоненты, b - заряженные компоненты.
- Рис. 3. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия (р = 300 мм. рт. ст., начальный элементный состав 0.8 N + 0.2 O + 0.1 Al). а - нейтральные компоненты, b - заряженные компоненты.
- Рис. 4. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия (p = 300 мм. pt. ct., начальный элементный состав 0.8 N + 0.2 O + 0.001 Al). а нейтральные компоненты, b - заряженные компоненты.
- Рис. 5. Концентрации основных алюмосодержащих компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия (T = 2500 K, p = 300 мм. рт. ст., начальный элементный состав 0.8 N + 0.2 O + χ Al).
- Рис. 6. Концентрации основных алюмосодержащих компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия (T = 3000 K, p = 300 мм. рт. ст., начальный элементный состав 0.8 N + 0.2 O + χ Al).







