

УДК 629.7.018.3

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЫ С ПРОДУКТАМИ УНОСА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ УСЛОВИЙ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

© 1994 г. Н. Н. Пилюгин, Е. Б. Рудный

НИИ механики МГУ, г. Москва

Поступила в редакцию 15.12.93 г.

Проведены расчеты равновесного состава воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия (с учетом образования конденсированного Al_2O_3) в области задней критической точки за телом для условий баллистических экспериментов ($2000\text{ К} < T < 4600\text{ К}$, $60\text{ мм рт. ст.} < p < 600\text{ мм рт. ст.}$, $10^{-4} < \chi_{Al} < 0.12$, где T – температура, p – давление, χ_{Al} – суммарная доля алюминия). Полученные результаты являются исходными для дальнейшего исследования сложных неравновесных процессов, протекающих в дальнем следе, а также представляют самостоятельный интерес для приложений в физике низкотемпературной плазмы с участием присадок алюминия.

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, относятся 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 [4, 5] экспериментально изучалось влияние уноса алюминия на излучение, в [6, 8] – на распределение электронной концентрации в следе.

Обзор данных по измерениям спектрального излучения в следах за алюминиевыми моделями, летящими в баллистической трассе со скоростями $V_\infty = 4 - 5\text{ км/с}$ при давлениях $p_\infty = 40\text{ мм рт. ст.} - 1.5\text{ атм}$, выявил следующие особенности. Область свечения паров алюминия имеет протяженность до ≈ 200 диаметров тела, ширину 2 - 3 диаметра и существенно зависит от давления набегающего потока. В спектре следа отмечено присутствие AlO , AlO_2 , Al_2O_2 и Al , а также частиц конденсиро-

ванного оксида Al_2O_3 , 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 T и давлении p . Обоснованием этому служат оценки времени нахождения частиц газа в области возвратно-циркуляционной зоны и характерного времени протекания реакций.

Область возвратно-циркуляционной зоны располагается от тела на расстояниях $l \approx 2D$ [2], характерная скорость в этой области: $V \approx 0.05V_\infty$. Тогда при $V_\infty \approx 4$ км/с, $D = 1$ см, $t_{\text{раз}} \sim 1/V \approx 10^{-4}$ с, а характерное время релаксации химических реакций в данной области $t_x \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ с [2, 3]. Таким образом, число Дамкелера равно $Da \approx t_{\text{раз}}/t_x = 10 - 10^2 \gg 1$ и условия в окрестности задней критической точки близки к равновесным.

Температура T , давление p и положение задней критической точки x_T/D определялись на основе теории Чепмена–Корста по аппроксимационным формулам [2]

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

$$F(p) = 10^3 \{1529(p/p_0) + 3.851\} / \{1000(p/p_0) + 3.085\},$$

где p_0 – давление при нормальных условиях; M_∞ – число Маха набегающего потока; D – диаметр тела. Суммарная доля алюминия в этой области тела χ_{Al} рассчитывалась на основе парциальных давлений компонентов пара оксида Al_2O_3 , определяемых из [10 - 13].

В результате определены следующие характерные диапазоны параметров для экспериментов [6 - 8]: $2000 \text{ К} < T < 4600 \text{ К}$, $60 \text{ мм рт. ст.} < p < 600 \text{ мм рт. ст.}$, $10^{-4} < \chi_{\text{Al}} < 0.12$.

Расчеты выполнены в приближении локально-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 $V_\infty = 6$ км/с градиенты температуры и концентраций меньше, чем в пограничном слое около лобовой поверхности затупленного тела. Во-первых, это определяется изменением самих величин (в следе изменения температуры составляют $\Delta T \approx 3000 - 4000 \text{ К}$, в пограничном слое $\Delta T = 6000 - 7000 \text{ К}$), во-вторых, разными характерными толщинами изменений (в следе характерные длины порядка d , в пограничном слое характерная толщина составляет $d/\sqrt{\text{Re}} \approx 0.01 d$, где d – диаметр тела, Re – число Рейнольдса). В [14] показано, что при сверхзвуковом неравновесном обтекании тела воздухом величина диффузионного разделения элемента кислорода зависит от концентрации атомов на внешней границе пограничного слоя и характера протекания гомогенных и гетероген-

ных каталитических реакций. Максимальная концентрация элемента кислорода для идеальной каталитической поверхности достигается при условиях, когда на внешней границе пограничного слоя молекулы кислорода O_2 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 $C_{\text{O}_2} = 0.231$, которое соответствует завершению диссоциации кислорода на внешней границе пограничного слоя. В [14] показано, что эти расчеты находятся в хорошем согласии с 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 $\text{N} : \text{O}$ изменится от $0.8 : 0.2$ до $0.77 : 0.23$.

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p_i/p^0),$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал (мольная стандартная энергия Гиббса идеализированного состояния данного газа при стандартном давлении); $p^0 = 101325 \text{ Па}$ – стандартное давление; p_i – парциальное давление газа. Для конденсированного оксида алюминия считалось, что $\mu_i = \mu_i^0$.

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 , O_2 , O_3 , N , N_2 , N_2 , NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , Al , Al_2 , AlO , AlO_2 , Al_2O , Al_2O_3 , Al_2O_2 , AlN), положительные ионы, (O^+ , O_2^+ , N^+ , N_2^+ , NO^+ , NO_2^+ , N_2O^+ , Al^+), электрон e , отрицательные ионы (O^- , O_2^- , NO_2^- , NO_3^- , AlO^- , AlO_2^-) и конденсированный оксид алюминия Al_2O_3 .

Для нахождения равновесного состава существует целый ряд численных методов [15], основан-

ных 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 данной 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

$$\left| \sum_i v_{ij} \mu_i \right| < 5 \times 10^{-6},$$

где v_{ij} – стехиометрический коэффициент (i – номер вещества, j – номер реакции). Также гарантируется соблюдение материального баланса для каждого элемента с относительной точностью 5×10^{-8} и условия электронейтральности $\left| \sum_i n_i^+ - \sum_i n_i^- \right| < 5 \times 10^{-9}$.

Для достижения сходимости в данных расчетах требовалось от пятнадцати до тридцати 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 p – общее давление, и равновесные концентрации $N_i = p_i / kT$. Для конденсированного оксида алюминия из равновесного числа молей рассчитывалась концентрация микрочастиц в единице объема в предположении, что радиус r одной микрочастицы задан

$$N_{Al_2O_3(s)} = \frac{nM}{4/3\pi r^3 \rho \sum_i n_i RT},$$

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 ($0.8N + 0.2O + 0.1Al$ – рис. 1, 3; $0.8N + 0.2O + 0.001Al$ – рис. 2, 4). На рис. 5 и 6 представлены 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 рис. 1 - 4 следует, что концентрация отрицательных ионов в зависимости от температуры имеет максимум в окрестности 3500 К. Концентрация микрочастиц конденсированного оксида алюминия при 2000 - 3000 К сильно зависит от общего количества унесенного алюминия. Отметим, что при $p = 300$ мм рт. ст. и $\chi_{Al} = 0.1$ расчетные значения $N_{Al_2O_3(s)} \approx 10^{11}$ см⁻³, что хорошо согласуется с данными, полученными из баллистических экспериментов [8]. Сравнение рис. 1 и 3, а также рис. 2 и 4 показывает, что изменение давления в указанных диапазонах сравнительно слабо влияет на изменение состава плазмы.

В распределениях концентраций компонентов плазмы в зависимости 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 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 $Al : O = 3 : 2$. 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 оксид). Если 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 приведет 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.

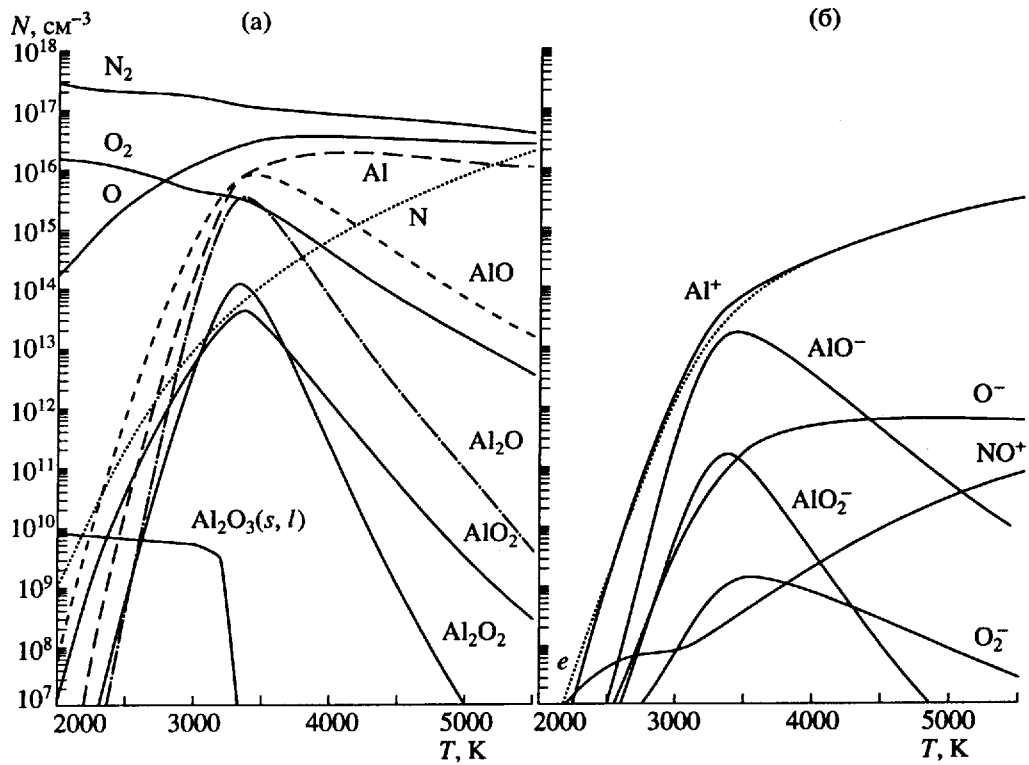


Рис. 1. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия ($p = 60$ мм рт. ст., начальный элементный состав $0.8N + 0.2O + 0.1Al$). а – нейтральные компоненты, б – заряженные компоненты.

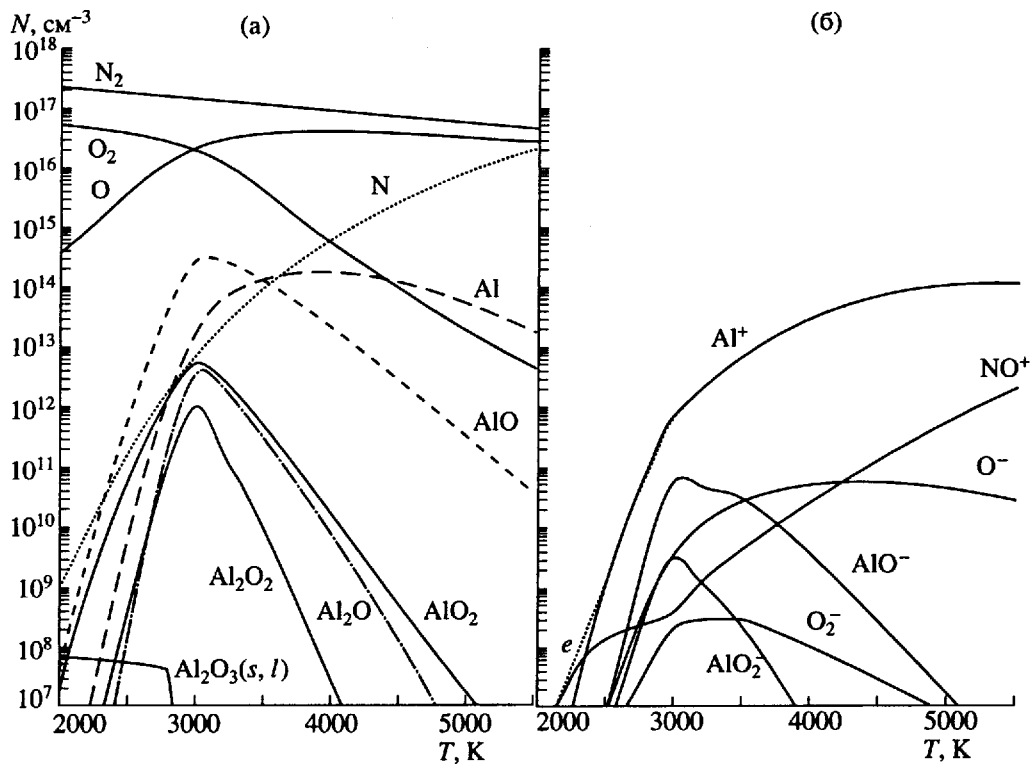


Рис. 2. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия ($p = 60$ мм рт. ст., начальный элементный состав $0.8N + 0.2O + 0.001Al$). а – нейтральные компоненты, б – заряженные компоненты.

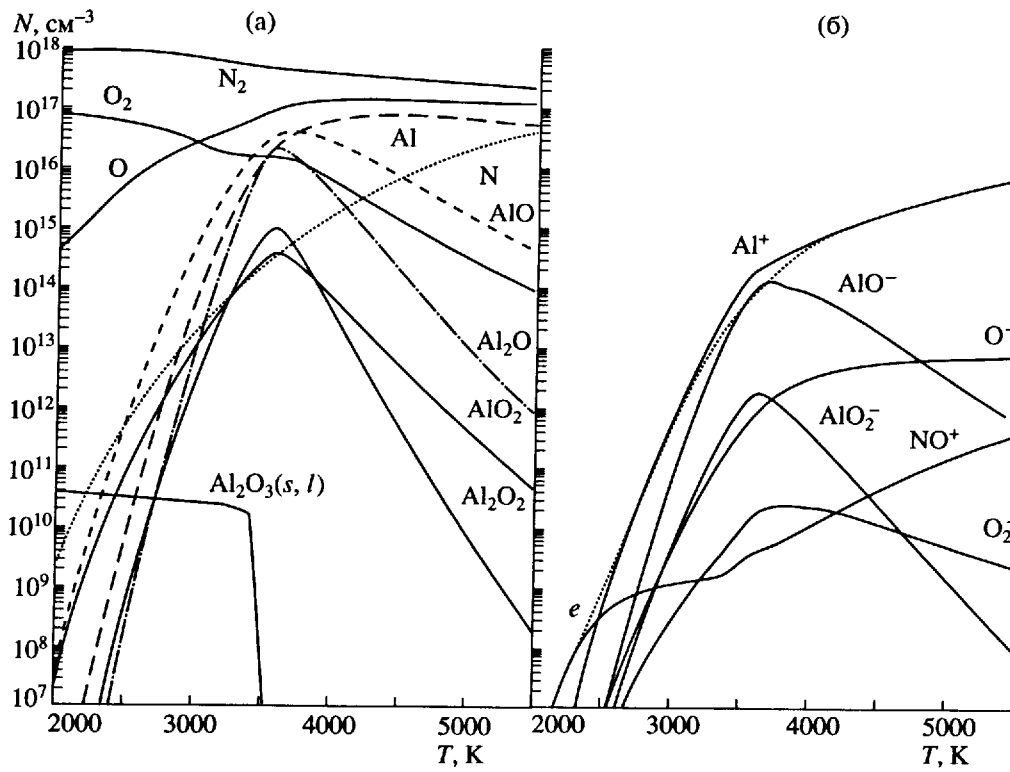


Рис. 3. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия ($p = 300$ мм рт. ст., начальный элементный состав $0.8N + 0.2O + 0.1Al$). а – нейтральные компоненты, б – заряженные компоненты.

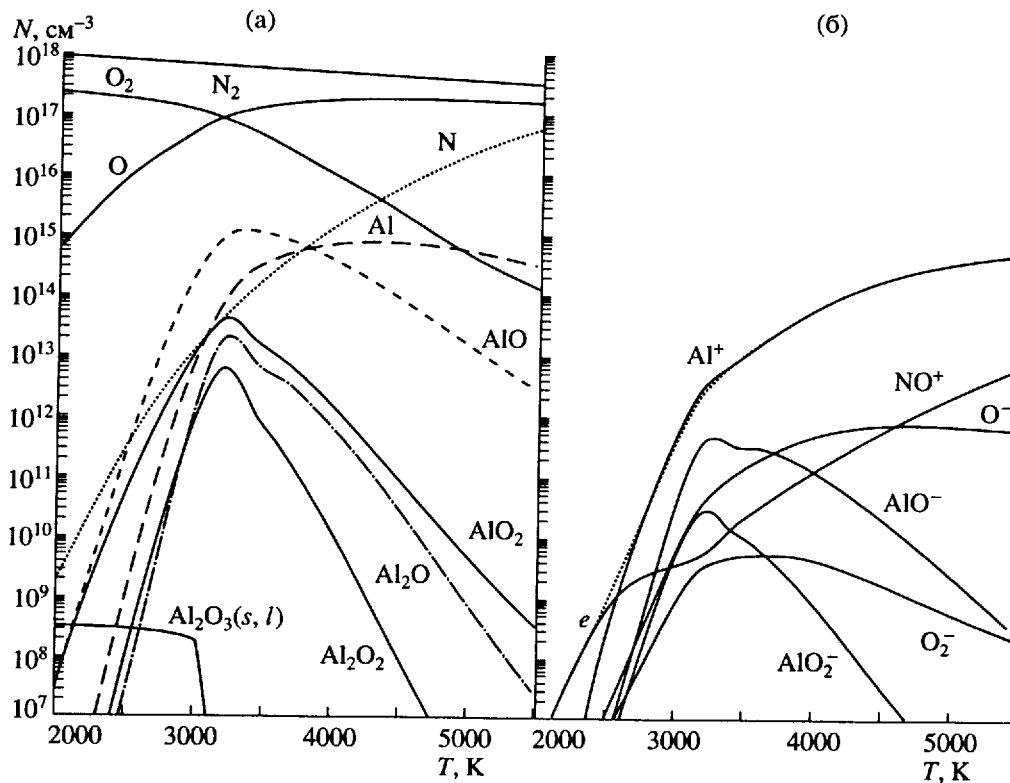


Рис. 4. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия ($p = 300$ мм рт. ст., начальный элементный состав $0.8N + 0.2O + 0.001Al$). а – нейтральные компоненты, б – заряженные компоненты.

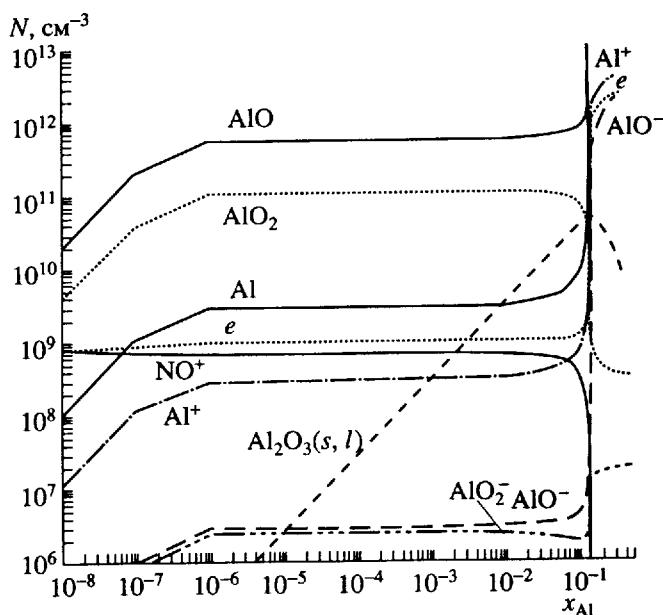


Рис. 5. Концентрации основных алюмосодержащих компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия ($T = 2500$ К, $p = 300$ мм рт. ст., начальный элементный состав $0.8N + 0.2O + \chi_{Al}$).

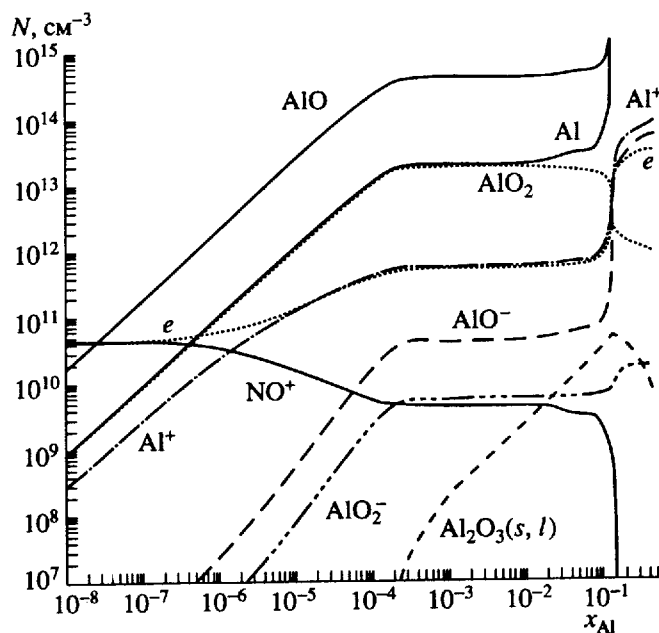
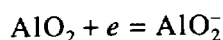
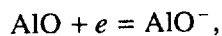


Рис. 6. Концентрации основных алюмосодержащих компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия ($T = 3000$ К, $p = 300$ мм рт. ст., начальный элементный состав $0.8N + 0.2O + \chi_{Al}$).

Во-первых, происходит образование оксидов AlO и AlO_2 , которые захватывают электрон



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



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 стабильностью и почти полностью диссоциируют при температурах выше 3500 К. В то же время при более низких температурах (2000 - 3000 К) не удастся 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 [16] при изучении ионного состава метаново-кислородных пламен концентрация отрицатель-

ных ионов AlO_2^- оказалась ниже предела чувствительности измерений.

Таким образом, оксиды алюминия в газовой фазе могут способствовать понижению концентрации электронов, если благодаря неравновесным условиям будут замедлены распад газофазных оксидов алюминия до атомов алюминия и их конденсация с образованием Al_2O_3 .

В заключение отметим, что достоверность полученных расчетов основана на достоверности использованных мольных энергий Гиббса. Анализ имеющихся литературных данных [11 - 13, 17, 18] показал, что термодинамические свойства всех соединений алюминия, за исключением молекулы AlO_2 , достаточно надежны. Так, согласно данным двух фундаментальных справочников [17] (1978 г.) и [13] (1980 г.) энергии Гиббса, образования хорошо согласуются между собой - при 2000 К они составляют: Al (81.9 и 85.4 кДж/моль), AlO (-73.7 и -75.2 кДж/моль), AlO^- (-313.1 и -314.9 кДж/моль), Al_2O (-269.8 и -282.2 кДж/моль), Al_2O_2 (-410.3 и -386.0 кДж/моль). Наибольшее отличие наблюдается для молекулы Al_2O_2 . Это отличие приводит к отклонению в константе равновесия с ее участием в 2.3 раза при 3500 К. Однако, как можно заметить из рис. 1 - 4, молекула Al_2O_2 не является основным компонентом исследуемой системы и такое отличие не приводит к изменениям в концентрациях остальных соединений.

Существенно большее отклонение наблюдается для молекулы AlO_2 ($\Delta_f G_{2000}^0 = -190.6$ [17] и

–99.2 кДж/моль [13]) – отличие в константе равновесия при 3500 К составляет 23 раза. Данные [17] основаны на результатах [19], в то время как в справочнике [13] результаты этой работы сочтены ошибочными. Критическое обсуждение экспериментальных данных по энергии Гиббса AlO_2 также можно найти в [11 - 13, 17, 18, 20 - 22]. Как следствие разного выбора энергии Гиббса для молекулы AlO_2 , термодинамические справочники [13, 17] дают отличающиеся значения энергии Гиббса образования ионов AlO_2^- ($\Delta_f G_{2000}^0 = -472.6$ [17] и -376.0 кДж/моль [13]), хотя данные по средству к электрону AlO_2 в обоих справочниках очень близки между собой.

В данных расчетах использовано значение энтальпии образования AlO_2 из [13]. Это означает, что в расчетах молекула AlO_2 считалась более неустойчивой по сравнению с результатами [19]. Для проверки того, как это может повлиять на полученные результаты, выполнено несколько расчетов с энергией Гиббса молекулы AlO_2 и иона AlO_2^- из [17]. Основное отличие по сравнению с рис. 1 - 4 получено для концентраций AlO_2 и AlO_2^- , которые возросли (примерно в 23 раза при 3500 К). Однако это слабо повлияло на концентрации остальных компонентов. Так, равновесная концентрация электронов изменилась не более чем на 15%.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Апиштейн Э.З., Пилюгин Н.Н., Турский Г.А. // Космические исследования. 1979. Т. 17. Вып. 2. С. 246.
2. Безменов А.Е., Алексащенко В.А. Радиофизические и газодинамические проблемы прохождения атмосферы. М.: Машиностроение, 1982. 191 с.
3. Андреев Е.П., Пилюгин Н.Н., Таганов О.К., Тихомиров С.Г. Исследование излучения газов в аэробаллистическом эксперименте. М.: Изд-во МГУ, 1988. 135 с.
4. Мишин Г.И., Серов Ю.Л., Явор И.П. // В сб.: Физико-газодинамические баллистические исследования. Л.: Наука, 1980. С. 139.
5. Mach H. // Raumfahrtforschung. 1974. Bd 18. № 1. S. 1.
6. Карнеги В.М. // ПТК. 1965. Т. 3. № 10. С. 37.
7. Langan W.T., Cresswell I.D., Browne W.G. // AIAA J. 1965. V. 3. № 12. P. 2211.
8. Пилюгин Н.Н. // ТВТ. 1994. Т. 32. № 3. С. 339 - 353.
9. Гришин Ю.М., Тлатов А.Г. // I-й Всес. симп. по радиационной плазмодинамике. Тез. докл. Ч. 1. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 107.
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. № 3. P. 419.
12. Гурвич Л.В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1978 - 1983.
14. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. № 4. С. 115.
15. Smith W.R., Missen R.W. Chemical reaction. Equilibrium analysis. Theory and algorithms. N.Y.: John Wiley & Sons, 1982. 364 p.
16. Crovisier P.N., Horton J.H., Hassanali C.S., Goodings J.M. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. № 3. P. 839.
17. JANAF Thermochemical Tables, 1978 Supplement // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1978. V. 7. № 3. P. 793.
18. Srivastava R.D., Farber M. // Chem. Rev. 1978. V. 78. P. 627.
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. № 2/3. P. 79.
21. Dhima A., Stata B., Allibert M. // High Temp. Sci. 1986. V. 21. № 3. P. 143.
22. Nemukhin A.V., Almlöf J. // J. Mol. Struct. 1992. V. 253. P. 101.