

1. Кузьмичев Н. Д. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. В. 5. С. 291.
2. Кузьмичев Н. Д., Славкин В. В. // Там же. 1992. Т. 18. № 8. С. 11—15.
3. Кузьмичев Н. Д., Славкин В. В. // Тез. докл. 24-го совещания по физике низких температур. — Казань. 1992. Т. 1. С. 182.
4. Головашкин А. И., Кузьмичев Н. Д., Левченко И. С., Мотулевич Г. П., Славкин В. В.: Препринт 163. — М.: ФИАН, 1990.
5. Головашкин А. И., Кузьмичев Н. Д., Левченко И. С., Мотулевич Г. П., Славкин В. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1374.
6. Кузьмичев Н. Д., Славкин В. В.: Деп. 28.12.91. № 4833 – В91/ВИНИТИ.
7. Кузьмичев Н. Д., Славкин В. В. // Тез. докл. 24-го совещания по физике низких температур. — Казань. 1992. Т. 1. С. 181.
8. Kuzmichev N. D., Slavkin V. V. // Physica C. 1997. V. 282—287. P. 2091.
29. Кузьмичев Н. Д. // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 1934.
30. Пат. 2013857 от 30.05.1994 г. Управляемый формирователь гармоник.
31. Кузьмичев Н. Д., Славкин В. В. // Деп. 18.02.91. № 796—В91/ВИНИТИ.
32. Кузьмичев Н. Д., Славкин В. В. // Деп. 18.02.91. № 797—В91/ВИНИТИ.

Статья поступила в редакцию 29 августа 2006 г.

## The drive form of harmonics on based of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ polycrystals

*N. D. Kuzmichev*

The Mordovian State University, Saransk, Russia

*V. V. Slavkin*

Saransk Cooperative Institute, Saransk, Russia

*A. I. Golovashkin*

Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The drive form of harmonics (DFH) work out on based executed researches of nonlinear magnetic properties of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  polycrystals. By dc magnetic field and direct current can drive of the work out device. The DFH is simpler. He has wide spectra and wide range of form amplitude of harmonics.*

УДК 539.2

## Коэффициент поглощения расплава оксида алюминия

*В. К. Битюков, В. А. Петров*

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет)”, Москва, Россия

*Выполнен анализ имеющихся экспериментальных данных по спектральной и температурной зависимости коэффициента поглощения расплава оксида алюминия в области полупрозрачности и результатов их аппроксимации. Рассмотрены основные физико-химические процессы, влияющие на величину коэффициента поглощения. Показано, что всю совокупность данных можно разбить на две большие группы, различающиеся по уровню поглощения, однако сделать обобщения в пределах каждой из групп не представляется возможным вследствие большого разброса величин.*

Исследование температурной и спектральной зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$  расплава оксида алюминия  $Al_2O_3$  представляет большой научный и практический интерес. Научный интерес обусловлен тем, что оксид алюминия при плавлении очень сильно изменяет свои физические свойства. Электропроводность, например, увеличивается на три порядка величины, а плот-

ность уменьшается более чем на 20 %. При затвердении капель оксида алюминия малых размеров возможны значительное их переохлаждение, достигающее сотен кельвинов, а также образование метастабильных кристаллических фаз. Практический интерес связан с широким использованием выращиваемых из расплавов монокристаллов корунда в различных областях электроники, полу-

проводниковой и инфракрасной техники, а также с применением алюминизированных твердых ракетных топлив, при сгорании которых образуются капельки расплавленного оксида.

Немаловажным является и то обстоятельство, что оксид алюминия — единственный из тугоплавких оксидов, для расплава которых в настоящее время имеется достаточно большое количество экспериментальных данных по зависимости  $\alpha$  от температуры  $T$  и длины волны  $\lambda$ . Данные получены различными методами, на различных образцах и в разных окружающих средах. Расхождения между ними очень велики и достигают двух—трех порядков величины. Причины таких больших расхождений не выяснены, понятно лишь то, что они значительно превышают погрешности отдельных экспериментов. В этой связи представляется целесообразным провести анализ всей имеющейся в настоящее время информации по экспериментальным данным для коэффициента поглощения расплава оксида алюминия с учетом возможных физико-химических процессов, оказывающих влияние на его величину.

Оксид алюминия так же, как и оксиды циркония, иттрия, магния и некоторых других элементов, является полупрозрачным веществом и в твердом состоянии, и в расплаве. Спектральная область его условной полупрозрачности — если за границы области принять диапазон длин волн, где  $\alpha < 10 \text{ см}^{-1}$  — простирается при комнатной температуре примерно от 0,14 до 6,2 мкм, причем с увеличением температуры до 2300 К длинноволновая граница сдвигается в сторону коротких длин волн примерно до 4,8 мкм, а коротковолновая — к видимой области. В спектральной области наименьшего поглощения  $\lambda = 2,2\text{—}3,2 \text{ мкм}$   $\alpha$  увеличивается с 0,0014 до 0,12  $\text{см}^{-1}$ .

Спектральная и температурная зависимости коэффициента поглощения монокристалла оксида алюминия (лейкосапфира) в большей части области полупрозрачности достаточно хорошо изучены. Расхождения результатов различных авторов в интервале длин волн 3,5—6 мкм сравнительно невелики. Для спектрального диапазона 1—3 мкм при высоких температурах данных гораздо меньше. Имевшиеся до 1982 г. экспериментальные данные и рекомендуемые значения  $\alpha$  в интервале длин волн 0,5—7 мкм и в диапазоне температур 300—2300 К, т. е. почти до температуры плавления (2327 К), представлены в работе [1]. С тех пор новых данных для коэффициента поглощения кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при высоких температурах в области 1—3 мкм практически не опубликовано. Дополнительно появились лишь мелкомасштабные графики по зависимости излучательной способности  $\epsilon$  от длины волны [2, 3], хотя вопрос об

изменении терморadiационных характеристик в области предплавления обсуждался в работах [2—5]. Лишь в [6] масштаб графиков зависимости  $\epsilon(\lambda)$  позволяет сделать оценку величины коэффициента поглощения кристалла на основании представленных данных по  $\epsilon$ .

По-видимому, в работе [7] впервые был отмечен скачок коэффициента поглощения при переходе из твердого в расплавленное состояние. Хотя здесь прямых измерений  $\alpha$  расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проведено не было, но было обнаружено существенное различие в яркостной температуре твердой и жидкой фаз вблизи края бассейна с расплавом, образованным путем оплавления центральной части монокристалла лейкосапфира. Из оценок, сделанных в этой работе, следовало, что на длине волны 0,65 мкм после расплавления в водородно-кислородном пламени  $\alpha$  увеличивается в 30—40 раз и, возможно, даже больше. На длине волны 2,2 мкм яркость после расплавления увеличивалась в 15—20 раз. После затверждения необратимого изменения  $\alpha$  по сравнению с исходным кристаллом здесь не наблюдалось.

Скачкообразное увеличение коэффициента поглощения после расплавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  демонстрируют результаты, полученные при наблюдении яркости излучения капли расплава, удерживаемой на сапфировом волокне или тонком стержне в частично оплавленном состоянии, или при наблюдении горизонтальной нити, верхняя часть которой расплавлена [8—10]. Причины очень большого изменения  $\alpha$  при плавлении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  могут быть различными. На это изменение оказывают влияние состав и давление окружающей среды, взаимодействие с материалом контейнера (если он есть), примеси в исходных образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти же причины могут сказываться и на температурной зависимости  $\alpha$ . Но нельзя сбрасывать со счетов такую важную внутреннюю причину, как возможное изменение ближнего порядка и дефекты в расположении атомов в расплаве  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с решеткой кристалла. Искусственный кристалл чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (лейкосапфир) по структуре представляет собой термодинамически стабильную  $\alpha$ -фазу (корунд), в которой кислородная подрешетка имеет гексагональную плотно упакованную структуру. Однако у оксида алюминия существует целый ряд метастабильных фаз, получаемых, в частности, и путем очень быстрого охлаждения капелек расплава микронных размеров. Из них наиболее часто после такой быстрой кристаллизации обнаруживают неравновесную  $\gamma$ -фазу, в которой кислородная подрешетка имеет кубическую плотно упакованную структуру [11]. Это косвенно может свидетельствовать о том, что при плавлении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и после него при дальнейшем нагреве

ближний порядок в расположении атомов оксида алюминия может отличаться от расположения, существующего в корунде, и тем самым быть причиной немонотонного изменения коэффициента поглощения. Вместе с тем остается еще много неясного в формировании различных кристаллических структур при затвердевании капелек малых размеров. В наиболее детальном исследовании, результаты которого представлены в [11], было экспериментально получено, что затвердевшие капельки диаметром 0,01—0,1 мкм в основном рентгеноаморфны, диаметром 0,1—10 мкм представляют собой  $\gamma$ -фазу, а диаметром свыше 20 мкм — стабильную  $\alpha$ -фазу. По мнению авторов [11], последнее не означает, что  $\alpha$ -фаза получалась сразу при кристаллизации жидкости, и они считают весьма вероятным начальную кристаллизацию расплава  $Al_2O_3$  в виде  $\gamma$ -фазы, которая после рекристаллизации переходила в  $\alpha$ -фазу.

Следует, однако, отметить, что, несмотря на наличие явных доказательств больших различий в величинах коэффициента поглощения расплава и кристалла вблизи температуры плавления, говорящих о скачке коэффициента поглощения при плавлении, не все исследователи коэффициента поглощения расплава придерживаются этой точки зрения.

### Аналитические зависимости коэффициента (показателя) поглощения от длины волны и температуры

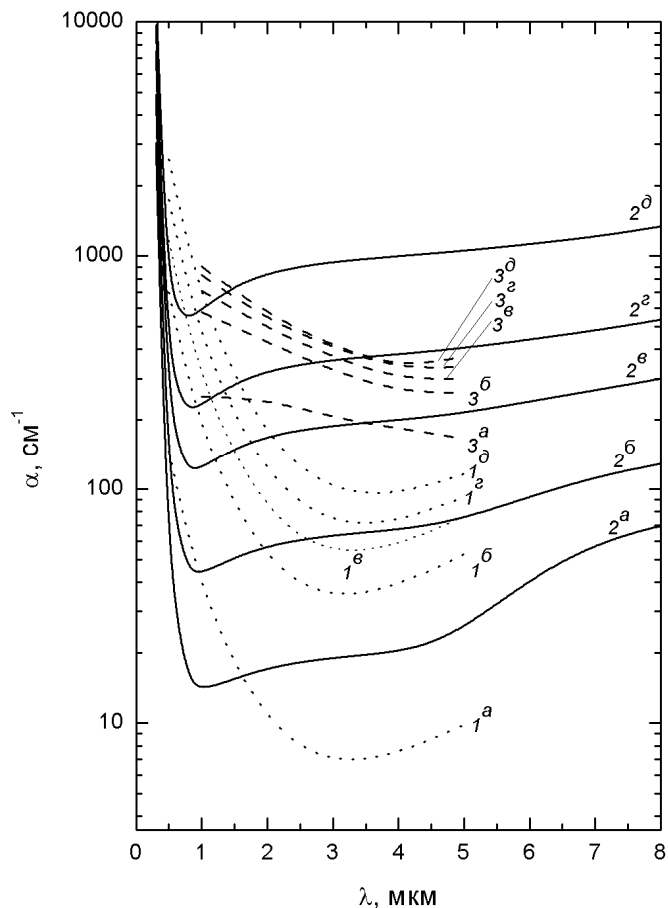
С начала исследований коэффициента поглощения  $\alpha$  или показателя поглощения  $\kappa$  ( $\kappa = \alpha\lambda/4\pi$ ) прошло свыше 40 лет. За это время предпринималось несколько попыток представить зависимость показателя поглощения оксида алюминия от длины волны и температуры в виде тех или аналитических выражений. Несомненно, что наличие аналитической зависимости  $\kappa = f(\lambda, T)$  существенно упрощает проведение расчетов радиационного, радиационно-кондуктивного и радиационно-конвективного переноса энергии с участием расплава  $Al_2O_3$ . Одной из первых попыток в этом направлении была работа [12], в которой объектом исследований являлись частицы, полученные при горении алюминизированных твердых топлив в условиях, близких к условиям горения в натурном ракетном двигателе. Горение происходило в атмосфере азота. Измерялись прямое двухнаправленное пропускание (рассеяние вперед под углом  $11^\circ$  по отношению к нормали пламени) и двухнаправленное отражение (рассеяние назад под углом  $17^\circ$  по отношению к нормали). Метод измерения был относительным. В качестве эталона использовались специальные кюветы, геометрически подоб-

ные исследуемому пламени, с суспензией из латексных сфер диаметром 107 и 200 нм для двух длин волн — 632,8 нм и 1,06 мкм, определявшихся применяемыми в качестве источников излучения гелий-неоновым и АИГ-лазерами, соответственно. В расчетах работы [12] использовалась теория Ми. Задавались значения показателей  $n$  и  $\kappa$  и параметры, характеризующие распределение частиц по размерам. Результаты расчетов пропускания и отражения сравнивались с полученными экспериментальными данными. В результате сложного и трудоемкого эксперимента были получены всего две точки по показателям поглощения и преломления при одной температуре 2680 К. Установлено, что  $\kappa = 0,006 \pm 0,004$  для обеих длин волн, а показатель преломления —  $n = 1,65$  и  $n = 1,64$  для длин волн 632,8 нм и 1,06 мкм, соответственно. На основе этих результатов при использовании дополнительных данных других исследователей (результаты [13], переданное авторам [12] частное сообщение от Рида (В. Reed), в котором приводится уравнение, описывающее зависимость  $\kappa$  частиц, отобранных из продуктов сгорания ракетного двигателя и нагретых в ударной трубе, от температуры и длины волны в диапазоне 1,7—4,5 мкм, и данные G. Gal и H. Kirch для температуры 3000 К в диапазоне 0,5—5 мкм, которые авторы [12] считают простой экстраполяцией из твердой фазы) был проведен дисперсионный анализ в рамках классической теории дисперсии. На основе модели двух осцилляторов с характеристическими длинами волн 0,1107 и 17,57 мкм, выбранными исходя из результатов опубликованных ранее работ по дисперсионному анализу кристаллического  $Al_2O_3$  при комнатной температуре [14, 15], и обычного подбора аппроксимационных зависимостей с помощью метода наименьших квадратов были получены выражения для ряда эмпирических коэффициентов, характеризующих дисперсионные параметры для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. В [12] представлены результаты расчета  $\kappa$  и  $n$  расплава  $Al_2O_3$  в интервале длин волн 0,5—5 мкм при температурах 2320, 2500, 2680, 2800 и 3000 К. Рассчитанные на основании данных [12] зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$  от длины волны при этих температурах показаны на рис. 1.

В работе [16] на основе результатов собственных измерений в спектральном диапазоне 0,2—7 мкм были представлены эмпирические выражения для четырех слагаемых показателя поглощения расплава  $Al_2O_3$ :  $\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3$ . Первое слагаемое определялось вкладом колебаний атомов, второе — вкладом свободных электронов, третье — фундаментальной полосой поглощения связанных электронов (поглощение в УФ-области из-за межзон-

ных переходов электронов), четвертое — длинноволновым краем Урбаха поглощения этой полосы. Какие-либо детали получения этих эмпирических выражений не были описаны, а исходные данные для излучательной способности капель из химически чистого  $Al_2O_3$ , находящихся на диске из вольфрама, не были представлены. В более поздней работе [17] предложенный в [16] подход получил дальнейшее развитие, были уточнены коэффициенты для составляющих показателя поглощения расплава  $Al_2O_3$  и дано некоторое обоснование выбранных эмпирических параметров. Оказалось, что поглощением из-за вклада колебаний атомов в расплаве в [17] пренебрегали, хотя тот или иной ближний порядок в расположении атомов в расплаве сохраняется, и вклад поглощения на колебаниях атомов в связи Al—O учитывать необходимо. Диапазоны длин волн, в которых нужно использовать эмпирические выражения для учета различных вкладов, в [17], к сожалению, не были определены. Проведенные нами расчеты вклада  $\kappa_2$  по эмпирическому соотношению и параметрам, приведенным в [17], показали, что эта составляющая после уменьшения с увеличением длины волны в ультрафиолетовой области начинает резко увеличиваться в видимой, и ее величина достигает десятков и даже сотен в инфракрасной области спектра. Поэтому мы в расчетах

суммарной величины показателя поглощения, который был выполнен для диапазона 0,2—8 мкм, ее не учитывали. Не вполне физическим является описание поглощения на крае Урбаха, которое начинает возрастать при длинах волн больше 2,5 мкм, но никаких изменений в эмпирическое соотношение для  $\kappa_3$  не было введено, поскольку вклад этого поглощения в ИК-области мал. Мы сочли нужным учесть вклад поглощения на колебаниях атомов  $\kappa_0$  в суммарное поглощение. При этом в качестве параметров, характеризующих это поглощение, были взяты параметры, использованные в [17] для кристаллической  $\gamma$ -фазы. В результате суммарный показатель поглощения рассчитали по формуле  $\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 + \kappa_3$ . Значения коэффициента поглощения  $\alpha$ , рассчитанного на основании полученных таким образом значений показателя поглощения  $\kappa$ , представлены на рис. 1. Как и должно быть, соотношение вкладов различных составляющих в  $\kappa$  существенно зависит от длины волны. При длине волны 0,5 мкм вклад поглощения на колебаниях атомов  $\kappa_0$  пренебрежимо мал, вклад свободных электронов  $\kappa_1 = 5,68 \cdot 10^{-5}$ , вклад из-за поглощения на крае Урбаха  $\kappa_3 = 5,19 \cdot 10^{-4}$ . При длине волны 3 мкм получили:  $\kappa_0 = 3,9 \cdot 10^{-9}$ ;  $\kappa_1 = 1,48 \cdot 10^{-3}$  и  $\kappa_3 = 3,34 \cdot 10^{-5}$ , а при длине волны 8 мкм:  $\kappa_0 = 2,65 \cdot 10^{-3}$ ;  $\kappa_1 = 5,51 \cdot 10^{-3}$ ;  $\kappa_3 = 5 \cdot 10^{-5}$ .



**Рис. 1. Рекомендуемые данные по спектральной и температурной зависимостям коэффициента поглощения расплава оксида алюминия, К:**  
 1 — данные [12] (а — 2320, б — 2500, в — 2680, г — 2800, д — 3000); 2 — данные [17] (а — 2327, б — 2500, в — 2680, г — 2800, д — 3000); 3 — данные [18] (а — 2327, б — 2500, в — 2680, г — 2800, д — 3000)

Третьей из работ, в которых реализована попытка представить аппроксимационные зависимости для показателя поглощения к расплава оксида алюминия, является работа [18]. В ней данные по показателю поглощения получали путем проведения измерений при работающем ракетном двигателе на твердом топливе. Автор работы [18] отмечает, что оптические свойства капель оксида алюминия в тракте двигателя из-за влияния различных примесей существенно отличаются от оптических свойств чистого оксида алюминия. Полученные экспериментальные данные по зависимости  $k(\lambda, T)$  были аппроксимированы в виде полиномов и степенных рядов. Температурная зависимость  $k$  для длин волн 1, 2, 3, 4 и 5 мкм была описана полиномом вида  $k_{\lambda i}(T) = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^3$ , а зависимость показателя поглощения от длины волны для температур 2500, 3000 и 3300 К описывалась

формулой вида  $k_{Ti}(\lambda) = \sum_{i=0}^8 A_i \lambda^i$ . Последнее соотно-

шение получено для интервала длин волн 0,5—5 мкм. К сожалению, проведенные нами расчеты с использованием значений  $A_i$ , приведенных в табл. 2.8 работы [18], дали очень странные величины  $k$ , которые не коррелировали с расчетами по полиномиальной зависимости. При 2500 К, например, значения  $k$  изменялись от 0,47 до 0,7, что говорит об ошибках в величинах коэффициентов, приведенных в табл. 2.8 [18]. Поэтому на рис. 1 приведены данные по  $\alpha$ , построенные на основании расчетов  $k$  по полиномиальной зависимости [18] для пяти длин волн — 1, 2, 3, 4 и 5 мкм.

Из рис. 1 видно, что между тремя опубликованными аналитическими описаниями температурной и спектральной зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$  расплава оксида алюминия имеются

большие качественные и количественные расхождения. При этом даже результаты расчетов по соотношениям, полученным в работах [12] и [18], в основу аппроксимации которых положены результаты для капель расплава продуктов сгорания твердых ракетных топлив, расходятся более чем на порядок. Это говорит о необходимости совместного анализа всех имеющихся данных по коэффициенту поглощения расплава  $Al_2O_3$  независимо от того, имеется ли аналитическое описание полученных зависимостей или нет.

### Экспериментальные данные по коэффициенту (показателю) поглощения

К настоящему времени опубликовано достаточное количество работ, в которых имеются данные по коэффициенту  $\alpha$  (показателю  $k$ ) поглощения расплава оксида алюминия. Однако из-за зависимости этих параметров как от температуры, так и от длины волны сравнить результаты различных исследователей затруднительно, поскольку в разных работах различаются как спектральные, так и температурные интервалы исследований. На рис. 2, где представлена зависимость коэффициента поглощения оксида алюминия от длины волны, мы попытались собрать результаты всех доступных нам работ, в которых приведены результаты прямых измерений  $k$ . Результаты обобщений и рекомендаций работ [12, 16, 18] на рис. 2 не показаны. Большинство результатов цитируемых работ представлено в виде кривых, но некоторые из них — отдельными точками при дискретных значениях длин волн, поскольку именно так они представлены в оригинальных публикациях. Рассмотрим результаты в хронологическом порядке их опубликования.

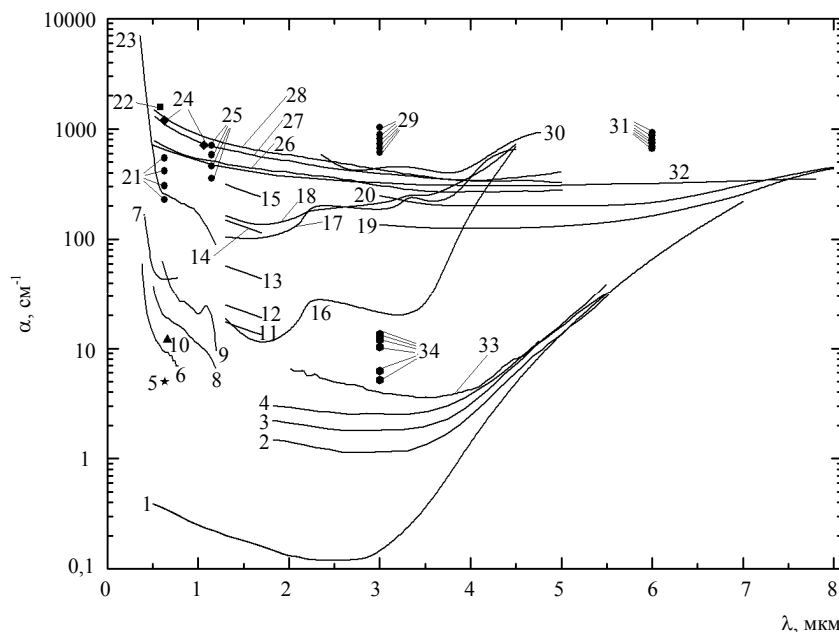


Рис. 2. Экспериментальные данные различных работ:

1 — данные, рекомендованные в [1] для кристалла при 2300 К; 2, 3, 4 — [3] для 2320, 2340 и 2360 К; 5 — [10] для 2473 К; 6, 7 — [29] для аргона и кислорода, соответственно; 8, 9 — [23] для 2330 и 2440 К; 10 — [9]; 11, 12, 13, 14, 15 — [19] для 2320, 2400, 2600, 2800 и 3000 К; 16, 17, 18 — [28] для частиц двигателя №1 при 2375, 2959 и 2736 К; 19, 20 — [31] для 2500 и 2700 К; 21 — [27] для 2400, 2500, 2600 и 2700 К; 22 — [20] для 2500–2900 К; 23 — [13] для 2550 К; 24 — [12] для 2680 К; 25 — [27] для 2400, 2500, 2600 и 2700 К; 26, 27, 28 — [18] для 2700, 3000 и 3300 К; 29 — [27] для 2400, 2500, 2600, 2700, 2800 и 2900 К; 30 — [28] для частиц коммерческого  $Al_2O_3$  при 2700 К; 31 — [27] для 2400, 2500, 2600, 2700, 2800 и 2900 К; 32 — [21] для 2950 К; 33 — [6] для 2300 К; 34 — [6] для 2327, 2400, 2500, 2600, 2700 и 2800 К

По-видимому, первой работой, в которой исследовалась излучательная способность потока продуктов сгорания с расплавленными частицами оксида алюминия для определения показателя поглощения расплава, была работа [19]. Полидисперсные частицы  $Al_2O_3$  (диаметром 1—10 мкм) нагревались в ракетном двигателе небольших размеров, работающем как водородно-кислородная горелка при атмосферном давлении (сопло было удалено). По результатам экспериментальных исследований установлено, что излучательная способность потока зависит от распределения частиц  $Al_2O_3$  по размерам и в области длин волн, где пламя не оказывает влияния на излучение, и существенно зависит от температуры в интервале от температуры плавления (2320 К) до 3000 К. Однако в этой работе величина показателя поглощения не была рассчитана. Такой расчет был сделан позднее в [20], и полученные данные по показателю поглощения  $k$  были усреднены в интервале длин волн 1,3—1,7 мкм. Согласно результатам этого расчета величина  $k$  с изменением температуры от температуры плавления до 3000 К увеличивается примерно в 18 раз. Если по этим данным рассчитать коэффициент поглощения  $\alpha$ , то оказывается, что в соответствии с результатами [20] величина  $\alpha$  для длины волны 1,3 мкм в этом интервале температур изменяется от 17,5 до 315  $см^{-1}$ , в то время как для длины волны 1,7 мкм она изменяется от 13,4 до 240  $см^{-1}$ . Соответствующие данные по  $\alpha$  представлены на рис. 2 как результат работы [19].

В работе [20] представлены так же полученные самим автором этой работы результаты исследования показателя поглощения для длины волны 0,588 мкм в интервале температур от 2460 до 2900 К. Эксперименты проведены в пламени водородно-кислородной горелки, куда вводились полидисперсные частицы оксида алюминия с диаметрами 0,1—0,5 мкм. Пламя горелки с физической точки зрения было оптически тонким. При этом предполагалось равенство температур частиц оксида алюминия и пламени. Температура пламени определялась по излучению линии Na. Показатель преломления  $n$  оксида алюминия не измерялся, а его значение принято равным  $n = 1,799$ , что соответствует показателю преломления для кристалла  $Al_2O_3$ . Концентрация частиц в пламени определялась на основании измерения массы частиц перед вводом и контролировалась в эксперименте путем измерения рассеяния при различных углах падения излучения. Распределение частиц по размерам определялось путем анализа собранных частиц на электронном микроскопе. Для дополнительной проверки достоверности получаемых результатов измерялось пропускание. Наблюдалось согласие рассчитанных на основе обоих изме-

рений значений концентрации частиц в единице объема в пределах погрешностей измерений. Всего проведено более чем 100 экспериментов при различной температуре продуктов сгорания (а следовательно, и частиц). Все полученные результаты были усреднены, и в качестве итогового результата приведено лишь одно значение  $k = 0,0074 \pm 0,0019$  (это соответствует  $\alpha = 1580 \pm 400 \text{ см}^{-1}$ ) для интервала температур 2500—2900 К. Именно это значение  $\alpha$  показано на рис. 2 как результат работы [20]. Но в тексте статьи приведены результаты пяти экспериментов для различных температур, на основании которых можно получить следующие значения коэффициента поглощения: при  $T = 2466 \text{ К}$   $\alpha = 919 \text{ см}^{-1}$ , при  $T = 2685 \text{ К}$   $\alpha = 1688 \text{ см}^{-1}$ , при  $T = 2700 \text{ К}$   $\alpha = 1795 \text{ см}^{-1}$ , при  $T = 2750 \text{ К}$   $\alpha = 1539 \text{ см}^{-1}$  и при  $T = 2885 \text{ К}$   $\alpha = 2009 \text{ см}^{-1}$ . Если исходить из этих данных, то у коэффициента поглощения должна быть возрастающая температурная зависимость. Значения  $\alpha$ , полученные в [20], значительно превышали результаты [19].

В работе [13] эксперименты проведены с частицами  $Al_2O_3$ , вводимыми в пропановое пламя, где для обеспечения необходимой температуры в качестве окислителя использовалась смесь кислорода с азотом или аргоном. Хотя исходные характерные размеры частиц имели порядок 0,3 мкм, однако из-за агломерации перед вводом твердых частиц после расплавления в пламени их распределение по размерам было довольно широким. Температура пламени определялась методом обращения на длине волны 589 нм по  $D$  линии натрия (для этого частицы соли NaCl вводились в тракт окислителя). Для определения показателя поглощения  $k$  регистрировался поток собственного излучения частиц, а для определения концентрации частиц в единице объема и их распределения по размерам проводились измерения рассеяния зондирующего лазерного излучения. В случае исследования расплавленных частиц излучение измерялось на расстоянии 22 мм от выхода из горелки. Здесь же представлены данные по показателю поглощения расплава оксида алюминия в спектральном диапазоне 0,35—1,2 мкм при температуре 2550 К. Получены довольно высокие значения коэффициента поглощения, особенно на коротковолновом крае исследованного диапазона. Высокие значения  $\alpha$  получены также для твердых частиц. При исследовании их излучение регистрировалось на расстоянии 100—130 мм от выхода горелки, при этом для сфероидизации путем оплавления частицы вводились в более нагретую зону. На основании таким образом проведенных экспериментов было сделано заключение, что при переходе частиц из расплавленного состояния в

твердое нет скачкообразного уменьшения излучения (следовательно, и коэффициента поглощения), а излучательная способность частиц монотонно уменьшается вплоть до низшей температуры исследований, составившей 1920 К. Полученные в [13] данные по показателю поглощения  $k$  твердых частиц были примерно на два порядка выше, чем рекомендуемые данные [1] для кристалла. Например, согласно [13] при  $\lambda = 0,7$  мкм и  $T = 2090$  К  $\alpha = 34,1$  см<sup>-1</sup>, в то время как в [1] при той же длине волны и  $T = 2100$  К  $\alpha = 0,29$  см<sup>-1</sup>. Авторы [13] объяснили высокие значения  $\alpha$  в твердой фазе влиянием примесей, хотя по паспортным данным поставщика материала содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в порошке составляло 99,9 %, и отличием структуры от монокристаллического Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но можно найти и другие объяснения полученным результатам. Например, можно предположить, что частицы неполностью затвердели, или что есть ошибки в определении их температуры, которая непосредственно не измерялась, а определялась по температуре газа, измеренной методом обращения спектральной линии натрия. Могут быть и другие причины, связанные с ограниченным временем пребывания расплава в потоке газа и кинетикой перехода от ближнего порядка расположения атомов расплава к структуре корунда.

В работе [21] алюминизированное смесевое топливо горело в атмосфере азота. Температура пламени определялась по яркости его излучения и пропусканию на длине волны 4,5 мкм. Она составляла 2950 К, что совпадало с расчетной температурой горения. В эксперименте измерялась зависимость спектральной излучательной способности пламени от длины волны. Учет вклада газообразных продуктов сгорания производился расчетным путем. Распределение частиц по размерам определялось с помощью электронного и оптического микроскопов путем анализа проб, отобранных из продуктов сгорания. Химический анализ проб показал, что в ней 98 % по массе составляют частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 % — алюминий и 1 % — примеси в виде частиц оксидов других металлов. Погрешность определения показателя поглощения при длинах волн  $\lambda \leq 4$  мкм оценивалась величиной  $\pm 30$  %, а при больших длинах волн —  $\pm 40$  %.

В работах [22—24] описаны результаты проведенных экспериментов по определению показателя поглощения монодисперсных частиц плавленого оксида алюминия. Методика эксперимента более подробно описана в [22]. Исследуемые сферические частицы диаметром  $50 \pm 5$  мкм получались путем оплавления порошка оксида алюминия соответствующих размеров либо с помощью кислородно-ацетиленовой горелки, либо с помощью

плазмотрона. Было обнаружено, что способ нагрева практически не влияет на исследуемые оптические свойства. Показатель поглощения рассчитывался на основе определения спектральной излучательной способности, которая, в свою очередь, рассчитывалась на основании результатов измерения отражения и пропускания потока частиц. Концентрация частиц в потоке определялась по результатам измерений скорости и массового расхода порошка за определенный промежуток времени. Температура светящихся частиц определялась методом сравнения излучения потока частиц с излучением вольфрамовой ленточной лампы, являвшейся эталонным источником. Измерения  $k$  проведены в интервале длин волн 0,3—1,2 мкм. Приведены данные по показателю поглощения расплава оксида алюминия для температур 2330 и 2440 К. На основании полученных результатов в [22—24], так же как и в [13], сделан вывод о том, что при плавлении показатель поглощения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не меняется скачкообразно, а монотонно растет с увеличением температуры, и это характерно для поликристаллического оксида алюминия, который получался при кристаллизации капель расплава. Скачок  $k$  при плавлении, по мнению авторов [22—24], характерен только для монокристалла. Следует заметить, однако, что оптические свойства поликристаллических частиц в [22—24], так же как и в [13], измерялись после кристаллизации расплава в потоке на определенном расстоянии от выхода из горелки или плазмотрона, т. е. не при плавлении, а при затвердевании, при этом полученные значения  $k$  твердых частиц вблизи температуры плавления много больше, чем величины, характерные для монокристалла корунда. Поэтому возможно предположение неполного затвердевания частиц, отличия кристаллической структуры исследованного материала от решетки корунда, а также влияния продуктов горения или продуктов разрушения электродов плазмотрона и некоторых других факторов.

По-видимому, первые результаты исследования коэффициента поглощения расплава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проведенного не на каплях расплава в потоке продуктов сгорания, пламени или плазмы, а на достаточно протяженных слоях расплава, были опубликованы в [25]. Эти результаты более подробно представлены в [26, 27]. К сожалению, данные по составу и содержанию примесей в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, использованном для получения расплава, в этих работах не приведены. Из обзорной работы [27] одного из авторов [25, 26] можно заключить, что для приготовления расплава применялся химически чистый оксид алюминия. Линза расплава удерживалась силами поверхностного натяжения в круглом отверстии специальной кюветы, сделанной из листового

вольфрама. Толщина расплава изменялась от 0,1 до 1 мм. Коэффициент поглощения определялся на основе измерений пропускания. Из суммарной интенсивности пропущенного и собственного излучения вычиталась интенсивность собственного излучения. Как следует из [27], основной проблемой в подобных измерениях является исключение возможного взаимодействия расплава  $Al_2O_3$  с вольфрамом. В работе утверждается, что “предварительная дегазация вакуумной камеры, фиксируемая вакуумными датчиками, не гарантирует успеха опытов. После прекращения заметного выделения газов по контрольным приборам требуется приблизительно еще 10 ч прогрева камеры при температуре нагревателя около 2000 К. После такой тщательной дегазации реакции расплава  $Al_2O_3$  с вольфрамом не происходит”. Представленные в [27] экспериментальные данные охватывают интервал температур 2400—2700 К для двух длин волн зондирующего лазерного излучения, равных 0,63 и 1,15 мкм. О составе окружающей среды при проведении экспериментов не сообщается. По косвенным признакам можно предположить, что измерения проведены в вакууме. Согласно полученным результатам различие коэффициента поглощения расплава и монокристаллического  $Al_2O_3$  вблизи температуры плавления составляет четыре порядка величины. Данные [27] заметно выше, чем ранее опубликованные значения [25]. На рис. 2 показаны результаты, приведенные лишь в [27]. Помимо экспериментальных данных в [27] представлены расчетные данные по температурной зависимости  $k$  для длин волн 3 и 6 мкм. К сожалению, подробности проведенного расчета неизвестны. Эти данные также показаны на рис. 2.

В работе [28] представлены результаты исследования в интервале температур 1700—3000 К и диапазоне длин волн 1,3—4,5 мкм оптических свойств субмикронных частиц (средний радиус 0,1 мкм) оксида алюминия, полученных путем отбора их тракта двух различных ракетных твердотопливных двигателей. Частицы из двигателя № 1 улавливались из ядра потока и внешне выглядели серыми. Частицы из двигателя № 2 улавливались с периферии потока близко к стенке сопла и внешне выглядели коричневыми. Измерения оптических свойств проведены на аэрозоле (частицы  $Al_2O_3$  в аргоне), создаваемом в зоне отражения традиционной ударной трубы. Температура частиц определялась с погрешностью  $\pm 3\%$  расчетным путем. Как отмечают авторы работы [28], агломерации частиц не происходило, холодные стенки ударной трубы позволяли проводить измерения интенсивности слабого излучения аэрозоля при минимальном влиянии излучения и отражения окружающей среды. Спектральную излучательную способность измеряли спектрометром на восьми дискретных

значениях длин волн в диапазоне 1,5—4,5 мкм (широкополосные фильтры) и тремя радиометрами, работающими с узкополосными фильтрами на длинах волн 1,3; 3,3 и 4,5 мкм. Кроме того, измерялось прямое направленное пропускание на длинах волн 0,488; 0,632 и 3,39 мкм. В каждом эксперименте параметры ударной трубы подбирались таким образом, чтобы при желаемой температуре частиц обеспечить оптическую толщину облака аэрозоля немного меньше единицы. Распределение частиц по размерам определялось двумя способами. Один был основан на измерении пропускания непосредственно в эксперименте (три указанные выше длины волны лазерного излучения), второй — на автоматизированном анализе зарегистрированных электронным микроскопом отобранных непосредственно в эксперименте частиц. Было обнаружено присутствие свободного алюминия в частицах, однако его количество определить не удалось. Кроме того, спектральный анализ (атомная эмиссионная спектроскопия) частиц из обоих двигателей обнаружил достаточно большое число примесей различных металлов. Их суммарное количество в частицах из двигателя № 1 могло достигать 2 % по массе, для двигателя № 2 оно было значительно больше. В этой связи на рис. 2 приведены данные только для частиц из двигателя № 1. Содержание углерода в частицах было ниже порога определения, который составлял 0,05 % по массе. Авторы [28] отмечают, что из-за достаточно большой погрешности в измерении температуры они не могут определенно утверждать, относятся ли данные при 2375 К к жидкой или твердой фазе. По всей видимости, частицы были частично оплавлены. Из-за значительных расхождений определения распределений частиц по размерам при двух способах измерений в [28] приводятся два значения показателя поглощения, рассчитанных, соответственно, для каждого из распределений. При использовании распределения, полученного на основе измерений пропускания излучения зондирующих лазеров, значения показателя поглощения в среднем в полтора раза выше. Приведенные на рис. 2 значения коэффициента поглощения  $\alpha$  были рассчитаны нами на основании среднего из двух значений  $k$ , приведенных в [28]. Если не ориентироваться на результаты при 2375 К, то согласно [28] коэффициент поглощения расплавленных частиц, отобранных из ракетных двигателей, слабо зависит от температуры.

В работе [28] отмечается, что для более чистых частиц из двигателя № 1 наблюдался скачок коэффициента поглощения при переходе частиц из расплавленного состояния в твердое, а для более грязных частиц из двигателя № 2 — нет. Здесь приведены также данные другого исследования



показателя поглощения в экспериментах с частицами чистого коммерческого оксида алюминия при 2700 К. Соответствующие значения  $\alpha$  показаны на рис. 2. Они выше, чем результаты работы [28] для частиц, отобранных из ракетных двигателей. Авторы [28] отмечают, что в этом исследовании много неопределенностей, связанных, в частности, с тем, что плохо определялось распределение частиц по размерам.

В 1988 г. опубликован первый результат по определению коэффициента поглощения расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в экспериментах с частично оплавленным монокристаллическим волокном [9]. Измерения проведены в слабом потоке высокочистого аргона. Волокно диаметром 0,25 мм нагревалось с одной стороны излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Данные получены путем измерения спектральной излучательной способности, а точнее, яркостной температуры на длине волны пирометра, равной 0,665 мкм, при температуре плавления (только что расплавлена средняя часть волокна). Нагретая и расплавленная часть волокна находилась в контакте с нерасплавленной частью. Величина  $\alpha$  составила  $12 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ .

В работе [10] коэффициент поглощения расплавов различных оксидов, в том числе и оксида алюминия, для длины волны гелий-неонового лазера 0,6328 мкм определялся путем измерения пропускания и отражения. Расплавленная зона в середине монокристаллического волокна диаметром около 1 мм или сферическая капля на его конце создавались с помощью лазерного нагрева. Среда, в которой проводились измерения, не указана. Для расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получена одна точка при температуре, примерно равной 2473 К. Значение коэффициента поглощения составило  $5 \text{ см}^{-1}$ .

Самая поздняя из известных нам работ по определению коэффициента поглощения расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из экспериментов с частицами опубликована в 1991 г. [12]. Методика эксперимента и характеристика частиц были описаны выше. На рис. 2 показан результат исследования – две точки на длинах волн 0,6328 и 1,064 мкм, полученные при температуре 2680 К.

Достаточно детально коэффициент поглощения расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , находящегося в контакте с твердой фазой, исследовался в работах [29, 30]. В [29] эксперименты проведены на волокне монокристаллического сапфира диаметром 0,25 мм. Содержание примесей различных металлических элементов составляло около 0,01 % по массе. В волокне имелись пустоты диаметром порядка 1 мкм. Расположенное горизонтально волокно нагревалось сверху излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Эксперименты проводили в условиях обдува различными газами под давлением 40–70 Па, что обеспечивалось совместной работой регулируемого клапана и ваку-

умного насоса. В стационарном температурном режиме верхняя часть волокна находилась в оплавленном состоянии. Регистрировался спектр излучения оплавленной зоны в горизонтальном направлении. Интенсивность излучения расплава сравнивалась с интенсивностью излучения вольфрамовой ленточной лампы, помещаемой на место нити и являвшейся эталоном для расчета спектральной излучательной способности  $\epsilon_\lambda$ . Излучательная способность рассчитывалась на основании измеренных спектрометром яркостных температур в предположении, что истинная температура расплава равна температуре плавления 2327 К. По рассчитанной таким образом  $\epsilon_\lambda$  и определенной путем наблюдения расплава через пирометр его толщины находили коэффициент поглощения. Данные получены в интервале длин волн 0,3–0,8 мкм. Обычные величины  $\epsilon_\lambda$  составляли 0,2–0,5. Обнаружено существенное различие (в 4–6 раз) в величинах  $\alpha$ , полученных в результате измерений в кислороде и аргоне (см. рис. 2). Кроме того, измерен коэффициент поглощения в атмосфере 10 %  $\text{H}_2$  + 90 %  $\text{N}_2$ . Полученное значение примерно в 1,5 раза выше, чем в аргоне. В процессе нагрева и плавления, а также при смене обдувающего газа был обнаружен ряд особенностей в поведении  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Было получено, что коэффициент поглощения после расплавления существенно меняется и через некоторое время достигает стабильных величин, различных для разных окружающих сред. Например, при замене окружающей расплав среды с аргона на кислород у сапфирового волокна диаметром 0,25 мм коэффициент поглощения достигал стабильного состояния примерно за 30 мин. Получено, что коэффициент поглощения в кислороде в 4–6 раз выше, чем в аргоне. Коротковолновый край электронного поглощения в кислороде смещен в область больших длин волн.

В работе [31] проведены измерения коэффициента поглощения расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом температурных волн. Нагрев керамических образцов, изготовленных в виде дисков диаметром 50 мм, осуществлялся в окружающем воздухе излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Мощность излучения модулировалась в интервале частот от 3 до 300 Гц. Частота модуляции выбиралась таким образом, чтобы длина тепловой волны была много меньше толщины расплава. Толщина бассейна с расплавом, созданным в средней части керамического образца, обычно составляла 1–2 мм. По сдвигу фаз между греющим излучением  $\text{CO}_2$ -лазера (почти поверхностный нагрев) и исходящим из расплава излучением выбранной длины волны можно было определять величину коэффициента поглощения, так как именно эта величина устанавливает глубину

слоя, из которого излучение выходит наружу. Экспериментальные данные по сдвигу фаз сравнивались с расчетными данными, полученными как результат решения прямой задачи радиационно-кондуктивного переноса энергии в слое расплава, в которой задавались различные значения коэффициентов поглощения. Таким образом подбиралось наиболее подходящее его значение. Данные по коэффициенту поглощения получены для температур 2500 и 2700 К. Материалом для получения расплава была керамика, полученная традиционным методом холодного прессования и последующего спекания. Содержание примесей не анализировалось.

В работе [3] наряду со спектральной излучательной способностью монокристалла оксида алюминия измерялась также и спектральная излучательная способность его расплава вблизи температуры плавления. Измерения  $\epsilon_\lambda$  были проведены при нагреве образцов излучением  $\text{CO}_2$ -лазера в окружающей воздушной атмосфере в диапазоне длин волн 1,7—28 мкм, т. е. захватывали как область полупрозрачности, так и область непрозрачности. Хотя основной целью исследований, результаты которых опубликованы в [3], было изучение эффекта предплавления, т. е. существенного увеличения излучательной способности монокристалла при приближении к температуре плавления, из представленных данных по  $\epsilon_\lambda$  при 2320, 2340 и 2360 К можно рассчитать коэффициент поглощения расплава. По предоставленной доктором Бруном дополнительной информации [32], расплав образовывался в средней части монокристаллического образца толщиной 1 мм путем двухстороннего лазерного нагрева и удерживался силами вязкости. Рассчитанные нами значения коэффициента поглощения по экспериментальным данным [3] для  $\epsilon_\lambda$  в области полупрозрачности показаны на рис. 2, из которого видно, что полученные значения  $\alpha$  достаточно низкие с минимумом в районе 2,5—3 мкм.

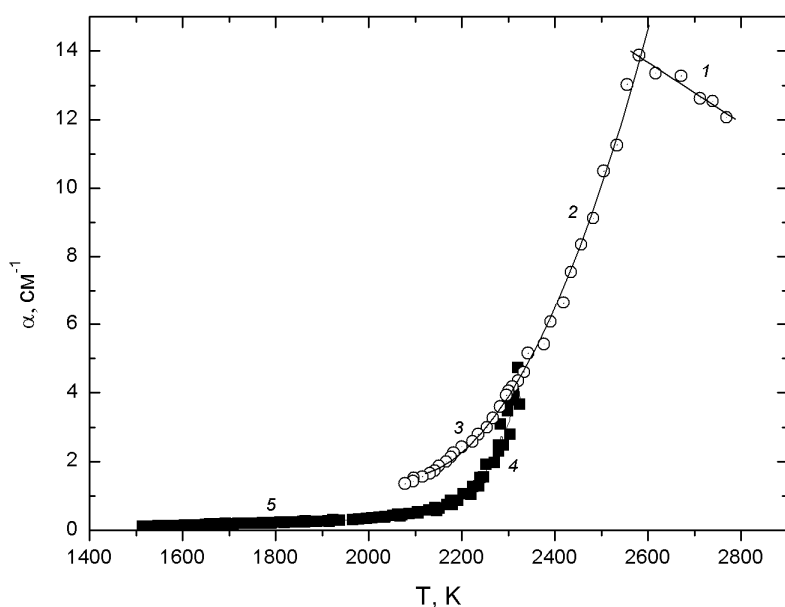
В работе [6] исследовалась спектральная излучательная способность капли расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  диаметром около 3 мм, которая свободно охлаждалась от температуры  $\sim 3000$  К в условиях аэродинамической левитации. Капля нагревалась прямым падающим излучением  $\text{CO}_2$ -лазера сверху и отраженным от стенок сопла излучением снизу. Температура поверхности капли измерялась сверху пирометром с фильтром на полосу 8,5—9,5 мкм с максимумом при 9 мкм. Принималось, что при длине волны 9 мкм излучательная способность поверхности равна 0,999. Наблюдавшееся переохлаждение могло превышать 200 К. Опорой для пирометра служил максимальный сигнал после рекалесценции (начало слабонаклонного плато

затвердевания), которому ставили в соответствие температуру затвердевания 2327 К. В квазистационарном режиме перед началом охлаждения разница температур между верхней частью капли и нижней могла достигать 200 К. Авторы считают, что примерно через 100 мс от начала охлаждения температура по капле выравнивалась. Левитация осуществлялась в кислороде, аргоне и смеси  $\text{Ar}+5\% \text{H}_2$ . Было получено, что при левитации в аргоне и его смеси с водородом капля расплава непрозрачна для всех температур и характеризуется очень малым переохлаждением или его отсутствием. Для левитации в кислороде в [6] представлены данные по спектральной излучательной способности в спектральном диапазоне 2—6 мкм при температурах 2800, 2500, 2300 и 2100 К. Две последние температуры относятся к переохлажденному состоянию, правда, для первой из них переохлаждение очень мало. Отметим, что при длинах волн, превышающих примерно 4,7 мкм, кривые для всех температур в пределах погрешности измерений совпадают. В более коротковолновой части  $\epsilon_\lambda$  для температур 2500 и 2800 К очень близки, а их величины превышают 0,9, что говорит о наличии в капле при этих температурах оптически бесконечного слоя. Реально из приведенных в [6] результатов по  $\epsilon_\lambda$  для расчета спектральной зависимости коэффициента поглощения расплава можно воспользоваться только данными для 2300 К. Результаты проведенного нами такого расчета показаны на рис. 2.

В дополнение к описанным выше результатам в [6] представлены данные по зависимости спектральной излучательной способности  $\epsilon_\lambda$  и показателя поглощения  $k$  для длины волны 3 мкм от температуры. Эти данные охватывают область расплава (2800—2327 К), переохлажденного расплава (2327—2070 К), промежуточную зону вблизи температуры затвердевания (2327—2200 К) и область твердой фазы 2200—1500 К. Характер изменения  $\epsilon_\lambda$  и  $k$  с температурой в этих областях различен. На рис. 3 он показан как зависимость рассчитанного нами коэффициента поглощения  $\alpha$  от температуры на основании данных [6] по  $k$  при нагреве в кислороде. В области 2580—2800 К (участок 1) коэффициент поглощения уменьшается с ростом температуры. Это вряд ли имеет какую-либо физическую причину. Скорее всего, это результат погрешности эксперимента, которая увеличивается по мере приближения к оптически бесконечному слою в связи с увеличением  $\alpha$  с температурой. При температуре 2580 К оптическая толщина капли составляла уже 4,2. При более низких температурах вплоть до температуры максимального переохлаждения (участки 2 и 3) коэффициент поглощения  $\alpha$  с температурой изменялся

монотонно. После выхода из переохлаждения уменьшение коэффициента поглощения с температурой (участок 4) происходит гораздо более круто, чем при тех же температурах в переохлажденной жидкости. Авторы [6], считая этот факт нуждающимся в изучении, отмечают, что после рекалесценции во время затвердевания капля состоит из смеси жидкость—твердая фаза с толстым твердым слоем, растущим от поверхности, который может иметь оптические свойства, отличающиеся от свойств жидкой и твердой фаз. Эта очень краткая формулировка особенностей процесса затвердевания капли ставит больше вопросов, чем дает ответов. Между тем на специфику быстрой кристаллизации расплава  $Al_2O_3$  имеются две разные точки зрения. Согласно одной из них в процессе затвердевания образуется кристаллическая  $\gamma$ -фаза, которая при дальнейшем охлаждении очень быстро переходит в равновесную  $\alpha$ -фазу [11, 16, 17], согласно другой — в процессе быстрой кристаллизации образуется протяженная двухфазная зона [5, 33]. Но обсуждение этого вопроса выходит за рамки настоящего обзора. Приведенные в [6] результаты показали, что при температурах ниже 2200 К темп уменьшения коэффициента поглощения с понижением температуры становится меньше и выходит на зависимость, характерную для кристалла сапфира.

такого поведения. Прежде всего усилия исследователей были направлены на изучение изменений в характере относительного расположения атомов кислорода и алюминия при фазовом переходе. Температура плавления  $Al_2O_3$  относительно невысока по сравнению с температурой плавления других важных оксидов, и это облегчало постановку и проведение исследований. Почти 50 лет тому назад было обнаружено, что при пламенном [34] и плазменном [35] напылении образуется менее плотный, чем корунд,  $\gamma$ -оксид алюминия. Получение и последующее сохранение этой неравновесной структуры, конечно, связано с большой скоростью охлаждения расплавленных частиц при напылении, однако образование именно  $\gamma$ -формы может говорить о соответствующем ближнем порядке в расположении атомов в расплаве. С другой стороны, прямые рентгеновские измерения структуры расплава, находящегося в контакте с кристаллом, при температуре расплава, близкой к температуре плавления [36], показали, что ближний порядок в расположении атомов соответствует структуре корунда. В последней каждый атом алюминия окружен шестью кислородными атомами и находится в октаэдрическом узле. В структуре неравновесной  $\gamma$ - $Al_2O_3$  атомы алюминия находятся преимущественно в тетраэдрической координации. Исследование процесса затвердевания капли расплава



**Рис. 3. Коэффициент поглощения  $Al_2O_3$  на длине волны 3 мкм, рассчитанный по данным [6]:**

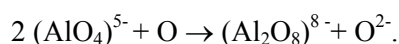
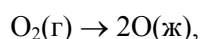
1, 2 и 3 — жидкость и переохлажденная жидкость; 4 и 5 — двухфазная область и твердая фаза

### Физико-химические процессы, оказывающие влияние на величину коэффициента поглощения расплава

Скачкообразное изменение целого ряда свойств при переходе оксида алюминия из твердого состояния в жидкое в течение длительного времени привлекает внимание и заставляет искать причины

диаметром в несколько миллиметров, удерживаемой в свободном состоянии с помощью аэродинамической левитации [37] с использованием различных газов, обнаружило существенное влияние состава газовой среды. Проведенные в [37] исследования ЯМР в расплаве показали, что ионы алюминия могут быть тетра-, пента- и гексакоординированными. При температуре 2400 К количество

ионов в указанных выше координациях составляет, соответственно, 20, 60 и 20 %. Среднее координационное число 4,94. С увеличением температуры наблюдается увеличение тетра- и уменьшение гексакоординированных ионов. Структура зависит от парциального давления кислорода в окружающей среде. Эксперименты в аргоне показали, что в расплаве могут появляться свободные атомы алюминия. При температуре 2620 К концентрация таких свободных атомов алюминия около 2,5 %, и они действуют как зародыши при кристаллизации. Равновесная концентрация свободных атомов алюминия в расплаве резко уменьшается с уменьшением температуры (0,3 % при 2473 К). В экспериментах с затвердеванием в аргоне наблюдают центральную полость, а в кислороде — увеличение объема шарика по сравнению с каплей и появление трещиноватости и пористости. В [37] предполагают, что это — влияние выхода растворенного кислорода. Растворение кислорода может идти по схеме



Структура расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в обычном и переохлажденном состояниях была предметом изучения в [38] с помощью дифракции рентгеновского синхротронного излучения. В этой работе капля диаметром 3—4 мм также удерживалась с помощью аэродинамической левитации в атмосфере различных газов (воздух, кислород, азот) и нагревалась излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Температурный интервал исследований составлял 2200—2700 К. Результаты, представленные в [38], показывают, что плавление  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к радикальным изменениям в структуре и координации. В расплаве  $\text{Al—O}$  координационное число составляет 4,4, т. е.  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  тетраэдры (основа структуры расплава) связываются с другими тетраэдрами, так что получается структура, подобная  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Эта структура не меняется значительно с температурой и остается в переохлажденной жидкости. В [38] сделано предположение о том, что существование в расплаве структуры, подобной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , делает возможной промежуточную метастабильную  $\gamma$ -фазу при затвердевании.

Принципиальным является вопрос о влиянии окружающей среды на коэффициент поглощения расплава. Прямых измерений этого эффекта немного. В [29] такие измерения были проведены с расплавленной зоной тонкого сапфирового волокна. Эти исследования описаны выше. В [30] методика измерений была другой. Образцы представляли собой сферы диаметром 2,5 мм, изготовленные из верхней левских кристаллов сапфира, которые приваривались к сапфировому волокну диаметром

0,5 мм и длиной 2—3 см. В отдельные образцы в расплав специально вводились примеси Si, Mg, Fe, W в количестве 0,5—1 % по массе. Измерения коэффициента поглощения проводились на нагреваемой  $\text{CO}_2$ -лазером висящей капле расплава методом измерения пропускания излучения лазера на красителях (длины волн 0,45 и 0,633 мкм). Эксперименты проведены в чистых газах Ar,  $\text{O}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  в их потоке при давлении 1 бар, а также в HCl и смесях  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  в потоке при пониженных давлениях. Зондирующее излучение проходило через область образца, где температура менялась примерно от 2370 до 2450 К. Авторы относят полученные результаты к средней температуре 2400 К. Получено, что в газовых смесях  $\text{CO}/\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  коэффициент поглощения сильно зависит от парциального давления кислорода в окружающем газе. Его величина изменяется от 55 до 20  $\text{см}^{-1}$ . В чистых аргоне, азоте и CO величина  $\alpha \approx 53\text{—}55 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в чистых  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  величина  $\alpha \approx 20\text{—}30 \text{ см}^{-1}$ . Есть отличия результатов [30] от результатов работы [29]. В частности, для коэффициента поглощения при длине волны 0,633 мкм при измерениях в аргоне в [30] получено  $\alpha \approx 50\text{—}60 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в [29]  $\alpha = 9 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ . Для кислорода соответствующие значения составили  $\alpha \approx 20\text{—}30$  и  $41 \pm 8 \text{ см}^{-1}$ . Правда, результаты, представленные в [29, 30], были получены при различных температурах. Кроме того, в экспериментах с обдувом кислородом были различные давления: в [29] — 40—70 Па, а в [30] —  $10^5$  Па. Полученную зависимость  $\alpha$  от парциального давления кислорода в смесях авторы объясняют влиянием отклонений от стехиометрии. Они пришли также к выводу, что парциальное давление кислорода в смесях газов, при котором наблюдается минимум поглощения, зависит от температуры. Давление, при котором имеет место минимум поглощения, увеличивается с температурой. При 2400 К это парциальное давление составляет около  $10^{-4}$  бар. В этой связи в [30] высказана гипотеза о том, что уменьшение поглощения с увеличением парциального давления кислорода соответствует приближению к стехиометрии, а увеличение поглощения при более высоких давлениях соответствует увеличению растворения кислорода.

Необходимо также отметить большое различие в величинах коэффициента поглощения при измерениях в аргоне (при одном и том же низком парциальном давлении кислорода, равном примерно  $1,8 \cdot 10^{-7}$  бар). Если по [29] в аргоне при температуре 2327 К получено  $\alpha = 9 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ , то по [30] при температуре 2400 К коэффициент поглощения изменяется от 50 до 60  $\text{см}^{-1}$ . Примеси кремния, магния, железа, вольфрама в количестве 0,5—1 % де-

лали каплю непрозрачной, т. е. коэффициент поглощения  $\alpha$  был больше  $55 \text{ см}^{-1}$ .

Проведенные измерения излучательной способности капли расплава в аргоне, результаты которых опубликованы в [6], однозначно показывают, что коэффициент поглощения в аргоне больше, чем в кислороде. Капля диаметром около 3 мм была непрозрачна во всем исследованном интервале длин волн. Более высокие значения коэффициента поглощения в аргоне по сравнению с кислородом косвенно иллюстрируют и результаты работ [8, 37]. Это говорит о возможной ошибке в соотношении величин коэффициента поглощения расплава в кислороде и аргоне в данных, опубликованных в [29].

Помимо прямых исследований [29, 30] влияния окружающей среды на коэффициент поглощения есть еще ряд косвенных наблюдений, относящихся к этому же вопросу. Такими наблюдениями являются, в частности, исследования затвердевания при охлаждении расплава. В [8] специально изучался процесс затвердевания висячей капли расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в кислороде или аргоне. Расплав был получен из монокристалла сапфира. Диаметр капли составлял примерно 2,5 мм. Было установлено, что для поддержания капли в только что расплавленном состоянии в кислороде требуется примерно на 20 % меньшая мощность излучения греющего  $\text{CO}_2$ -лазера по сравнению с аналогичным условием в аргоне. Яркость такой капли на длине волны 0,66 мкм в кислороде была на 37 % ниже, чем в аргоне. Характер кристаллизации в этих двух средах тоже разный. Сделано предположение, что оксид алюминия обогащается кислородом в кислороде и обедняется кислородом в аргоне. Из характера кристаллизации следовало, что в аргоне кристаллизация шла с поверхности слой за слоем по мере снижения температуры. В кислороде из-за меньшего коэффициента поглощения отвод тепла носил объемный характер, и кристаллизация шла в объеме. При кристаллизации из переохлажденного состояния (величина переохлаждения много меньше, чем у свободно висящей капли в условиях аэродинамической левитации) избыток металла или кислорода мог удаляться из расплава и обеспечивал серый цвет затвердевшего вещества в аргоне или “бульканье” и чешуйчатые пустоты в кислороде.

С помощью ЯМР [37] изучался процесс затвердевания капли в бесконтактных условиях (аэродинамическая левитация с помощью кислорода или аргона). В кислороде переохлаждение достигало 275 К, а в аргоне — 50—175 К. Более низкое переохлаждение в аргоне авторы связывали с обнаруженным с помощью ЯМР присутствием в расплаве атомов металлического алюминия, концентрация

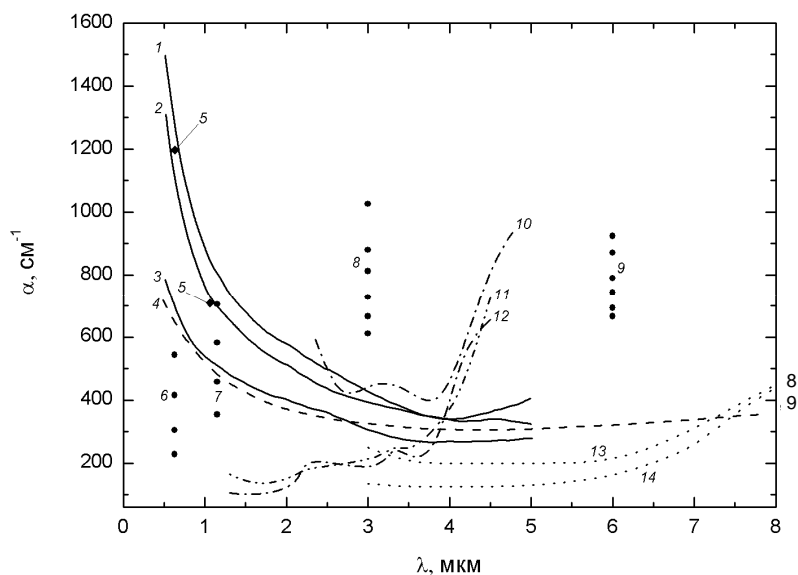
которых растет с ростом температуры. По мере повышения температуры расплава в квазистационарном режиме перед охлаждением в аргоне температура нуклеации также повышалась и составила 2153 К при охлаждении с 2723 и 2253 К — при охлаждении с 2900 К. Было получено также, что плотность расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в аргоне выше, чем в кислороде. Атомы алюминия являются зародышами кристаллизации в аргоне. Выполненные оценки показали, что при температуре 2623 К концентрация свободных атомов Al в аргоне около 2,5 %.

Проведенные нами измерения отражательной способности расплава на поверхности керамики в вакууме также показали, что отражательная способность меньше, чем значения, полученные в аналогичных условиях при измерениях в воздухе, т. е. коэффициент поглощения расплава в вакууме больше.

### Сопоставление имеющихся данных по коэффициенту поглощения

Рассматривая всю совокупность имеющихся данных по коэффициенту поглощения расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 2), можно отметить, что в целом разброс значений  $\alpha$  очень велик — от единиц до  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Однако на основании представленного выше анализа отдельных работ выделим среди полученных результатов хотя бы две группы.

Наиболее высокие значения  $\alpha$  получены в экспериментах с частицами, проведенных на работающих ракетных двигателях твердого топлива [12, 18, 21], либо с частицами, отобранными из таких двигателей [28]. Они более подробно показаны на рис. 4. К этим данным по уровню поглощения приближаются результаты работы [27] для длин волн 0,63 и 1,15 мкм, полученные в экспериментах с расплавом чистого оксида алюминия, находящегося в контакте с вольфрамом и нагреваемого в вакууме. По-видимому, высокие значения  $\alpha$ , полученные экспериментально в этой работе, обусловлены либо взаимодействием расплава с вольфрамом, либо влиянием вакуума. Вызывает сомнение соотношение коэффициентов поглощения на длинах волн 0,63 и 1,15 мкм, поскольку с уменьшением длины волны на длинноволновом крае электронного поглощения (край Урбаха) коэффициент  $\alpha$  должен расти. Что же касается полученных в [27] расчетных значений  $\alpha$  для длин волн 3 и 6 мкм, то следует отметить, что более высокое поглощение на длине волны 3 мкм по сравнению с 1,15 мкм вряд ли может иметь какое-либо физическое обоснование.



**Рис. 4. Коэффициент поглощения для частиц ракетных двигателей и расплавов, близких к ним по свойствам:**

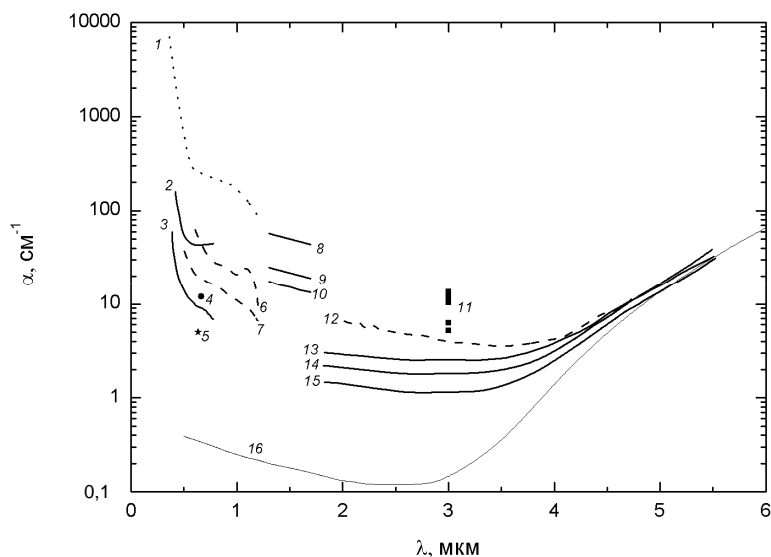
1, 2, 3 — данные [18] при 3300, 3000 и 2700 К; 4 — данные [21] для 2950 К; 5 — данные [12] для 2680 К; 6, 7 — данные [27] для 2400, 2500, 2600 и 2700 К; 8, 9 — данные [27] для 2400, 2500, 2600, 2700, 2800 и 2900 К; 10 — данные [28] для частиц коммерческого  $Al_2O_3$  при 2700 К; 11, 12 — данные [28] для частиц двигателя № 1 при 2736 и 2959 К; 13, 14 — данные [31] для 2700 и 2500 К

Результаты [28], полученные с более чистыми частицами, отобранными из ракетного двигателя № 1, также имеют высокие значения коэффициента поглощения. Приведенные в [28] данные по расплаву частиц коммерческого оксида алюминия, возможно, как отмечали сами авторы работы, имеют определенные методические погрешности. Вполне вероятно также, что они содержали достаточно большое количество примесей. О существенном влиянии примесей говорят и результаты работы [31], где расплав получали путем оплавления керамических образцов. Полученные значения  $\alpha$ , хотя и меньше, чем характерные величины для частиц из ракетных двигателей, но все же являются высокими. Вызывает вопрос характер зависимости коэффициента поглощения расплава  $Al_2O_3$  от длины волны, полученный в [28]. Крутому росту поглощения при  $\lambda > 4$  мкм вряд ли можно найти надежное физическое обоснование. Общий характер зависимости  $\alpha(\lambda)$  должен иметь минимум между длинноволновым краем электронного поглощения, находящимся в видимой части спектра, и коротковолновым краем полосы, обусловленной обертонами колебаний атомов связи Al—O. Однако последний вряд ли может проявляться уже при  $\lambda > 4$  мкм. По-видимому, минимум  $\alpha$  расплава, как это следует из рис. 1, 2 и 4, должен приходиться на район 3—3,5 мкм.

Характер поглощения от  $\lambda \approx 3$  мкм до рассматриваемого нами предельного значения  $\lambda = 8$  мкм для частиц, содержащих большое количество примесей, в значительной мере обусловлен свободными электронами, которые появляются благодаря и этим примесям, и дефектам структуры ближнего порядка и, возможно, как это следует из [38], появлению атомов свободного алюминия. По-видимому, наиболее правильно ход спектральной

зависимости коэффициента поглощения передают результаты обобщения [12] (см. рис. 1). Однако подбор эмпирических параметров, который, вероятно, сделан в [12] с целью обобщить данные для частиц ракетных двигателей, и для расплава монокристаллов, заставил авторов этой работы рекомендовать для частиц ракетных двигателей слишком низкие значения, даже ниже, чем результаты их собственных исследований. Но эти рекомендуемые значения лежат выше, чем данные для расплавов монокристаллов и частиц, полученных из порошка химически чистого оксида алюминия. Последние мы объединили в другую группу и представили на рис. 5, где для сравнения показаны рекомендуемые значения [1] для монокристалла вблизи температуры плавления (при 2300 К). Видно, что расплав имеет гораздо больший коэффициент поглощения, чем кристалл вблизи температуры плавления. Четко виден также сдвиг края электронного поглощения в расплаве в более длинноволновую область, что говорит об уменьшении ширины запрещенной зоны. Помимо большого повышения коэффициента поглощения в области высокой прозрачности заметно размытие минимума в зависимости  $\alpha(\lambda)$ , что может быть обусловлено вкладом свободных электронов.

К сожалению, температурный интервал, в котором получены данные для расплавов моно- и чистого поликристаллического оксида алюминия, ограничен сверху. Температура исследований почти во всех работах не превышает 2500 К. Исключение составляют лишь данные [6], где предельная температура достигала 2800 К. Во-первых, они получены лишь для одной длины волны, равной 3 мкм, а, во-вторых, при  $T > 2600$  К получено уменьшение  $\alpha$  с температурой, что связано с методической погрешностью, обусловленной, как было отмечено выше, большой оптической толщиной капли.



**Рис. 5.** Коэффициент поглощения для расплавов монокристаллов и близких к ним по свойствам:

1 — данные [13] для 2550 К; 2, 3 — данные [29] для кислорода и аргона, соответственно, при 2327 К; 4 — данные [9] для 2327 К; 5 — данные [10] для 2473 К; 6, 7 — данные [23] при 2440 и 2330 К; 8, 9, 10 — данные [19] для 2600, 2400 и 2320 К; 11 — данные [6] для 2327, 2400, 2500, 2600, 2700 и 2800 К; 12 — данные [6] для 2300 К; 13, 14, 15 — данные [3] для 2360, 2340 и 2320 К; 16 — данные [1] для кристалла при 2300 К

Но даже среди этих имеющихся данных разброс численных значений слишком велик, чтобы сделать их обобщение. На величину  $\alpha$  влияют среда, окружающая расплав, температурные и временные условия нагрева, чистота материала и некоторые другие факторы. Поэтому дать общие рекомендации по зависимости  $\alpha(\lambda, T)$  чистого расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не представляется возможным. Такая ситуация является типичной для оптических свойств веществ при высоких температурах.

### Заключение

Совместный анализ всех доступных экспериментальных данных по спектральной и температурной зависимостям коэффициента поглощения расплава оксида алюминия показывает, что их количественное сопоставление провести очень трудно. Данные получены на различных исходных материалах, в различном диапазоне длин волн, в различной окружающей среде и при разных температурно-временных условиях. Каждый из этих факторов влияет на величину  $\alpha$ . К этому нужно добавить недостаточно подробно описанные методы и условия измерений, а также отсутствие или неубедительное обоснование методических погрешностей.

В соответствии с имеющимися результатами можно отметить, что общий характер изменения  $\alpha$  с температурой и длиной волны у расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ближе к полупроводнику, чем к диэлектрику. В пределах рассмотренного диапазона длин волн от видимой области до 8 мкм наблюдается коротковолновый край электронного поглощения, влияние которого с ростом температуры распространяется не только на видимую, но и на ближнюю ИК-область. В этой области в отличие от кристалла существенный вклад в поглощение дают свобод-

ные электроны. Поэтому очень важное значение имеет наличие примесей и загрязнений, а также появление собственных дефектов в ближнем порядке расположения атомов, которые могут зависеть и от окружающей среды.

Не все еще ясно с изменением ближнего порядка и координационного окружения в расположении атомов в расплаве, и прежде всего здесь нужно отметить неисследованные кинетические аспекты проблемы.

Вся совокупность имеющихся данных по зависимости  $\alpha(\lambda, T)$  может быть разбита на две группы, различающиеся по уровню поглощения и максимальной температуре исследований. В первую группу с высоким поглощением можно включить совокупность данных, полученных путем экспериментов на частицах ракетных двигателей твердого топлива и на частицах, отобранных из таких двигателей. Значения коэффициента поглощения для этой группы даже в области максимальной прозрачности в районе длин волн 3–4 мкм при температурах 2500–3000 К составляют 200–400  $\text{см}^{-1}$ . Вторая группа охватывает результаты измерений, полученные на расплавах монокристаллов, находящихся либо в контакте с кристаллами, либо нагреваемых в условиях аэродинамической левитации. Сюда же могут быть присоединены результаты, полученные из порошков чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . К сожалению, уровень температур для этой группы не превысил 2600 К. В области максимальной прозрачности значения коэффициента поглощения в этой группе не превышают нескольких десятков  $\text{см}^{-1}$ .

Расхождения результатов различных авторов в каждой из этих групп весьма велики. Они обусловлены как влиянием исходного материала и внешних условий, так и погрешностями экспериментов. Поэтому дать общие рекомендации для

зависимости коэффициента поглощения расплава оксида алюминия даже в пределах каждой из этих групп нельзя.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-16290).

### Л и т е р а т у р а

1. Лингарт Ю. К., Петров В. А., Тихонова Н. А. Оптические свойства лейкосапфира при высоких температурах. I. Область полупрозрачности// Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 5. С. 872—880.
2. Rosenbaum O., De Sousa Meneses D., Auger Y., Chermann S., Echegut P. A Spectroscopic Method to Measure the Spectral Emissivity of Semi-Transparent Materials up to High Temperature// Rev. Sci. Instrum. 1999. V. 70. № 10. P. 4020—4025.
3. Brun J. F., De Sousa Meneses D., Echegut P. Spectral Emissivity of Dielectric Oxides below and above the Melting Point// CD-ROM Proceedings of the Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties. — Boulder, Colorado, USA. 2003. June 22—27. — 10 p.
4. Petrov V. A., Vorobyev A. Yu. Spectral emissivity and radiance temperature plateau of self-supporting  $Al_2O_3$  melt at rapid solidification// Collection of Manuscripts of the 17<sup>th</sup> European Conference on Thermophysical Properties/Ed. L. Vozar, I. Medved, L. Kubicar. — Bratislava, Slovakia. 2005. September 5—8. P. 219—231.
5. Воробьев А. Ю., Петров В. А., Титов В. Е., Чернышев А. П. Отражательная способность керамики из оксида алюминия при интенсивном поверхностном нагреве и последующем свободном охлаждении// Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 1.
6. Sarou-Kanian V., Rifflet J. C., Millot F. IR Radiative Properties of Solid and Liquid Alumina: Effects of Temperature and Gaseous Environment// Int. J. Thermophys. 2005. V. 26. № 4. P. 1263—1275.
7. Gryvnak D. A., Burch D. E. Optical and Infrared Properties of  $Al_2O_3$  at Elevated Temperatures// J. Opt. Soc. Amer. 1965. V. 55. № 6. P. 625—629.
8. Nelson L. S., Richardson N. L., Keil K., Skaggs S. R. Effects of Oxygen and Argon Atmospheres on Pendant Drops of Aluminum Oxide Melted with Carbon Dioxide Laser Radiation// High Temperature Science. 1973. V. 5. P. 138—154.
9. Abrevaya H., Nordine P. C. Evaporation and Energy Transfer for a Partially Molten, Laser-Heated Sapphire Filament// J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 7. P. 546—553.
10. Nason D. O., Yen C. T., Tiller W. A. Measurements of Optical Properties of Some Molten Oxides// J. Crystal Growth. 1990. V. 106. P. 221—226.
11. Levi C. G., Jayaram V., Valencia J. J., Mehrabian R. Phase Selection in Electrohydrodynamic Atomization of Alumina// J. Mater. Res. 1988. V. 3. № 5. P. 969—983.
12. Parry D. L., Brewster M. Q. Optical Constants of  $Al_2O_3$  Smoke in Propellant Flames// AIAA J. Thermophys. 1991. V. 5. № 2. P. 142—149.
13. Mularz E. J., Yuen M. C. An Experimental Investigation of Radiative Properties of Aluminum Oxide Particles// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1972. V. 12. P. 1553—1568.
14. Gervais F. Aluminum Oxide ( $Al_2O_3$ )// Handbook of Optical Constants of Solids. V. II. (E. D. Palik, ed.). — San Diego: Academic Press, 1991. P. 761—775.
15. Tropp W. J., Thomas M. E. Aluminum Oxide ( $Al_2O_3$ ) Revisited / Handbook of Optical Constants of Solids. V. III. (E. D. Palik, ed.). — San Diego: Academic Press, 1998. P. 653—682.
16. Anfimov N. A., Karabadjak G. F., Khmelinin B. A., Plastinin Y. A., Rodionov A. V. Analysis of Mechanisms and Nature of Radiation from Aluminum Oxide in Different Phase States in Solid Rocket Exhaust Plumes// AIAA Paper 93—2818, 1993. — 11 p.
17. Plastinin Y. A., Sipatchev H. Ph., Karabadjak G. F., Khmelinin B. A., Khlebnikov A. G., Shiskin Yu. N. Influence of Alumina Particles' Phase Transition on Its Radiation in the Middle Infrared and Ultraviolet Regions of Spectrum// AIAA Paper 2000—0735, 2000. — 20 p.
18. Кузьмин В. А. Тепловое излучение в двигателях и энергетических установках. — Киров: ООО «Фирма «Полекс»», 2004. — 231 с.
19. Carlson D. J. Emission of Condensed Oxides in Solid Propellant Combustion Products// Proc. 10-th Int. Symp. Comb. — Pittsburgh: The Combustion Institute, 1965. P. 1413—1424.
20. Adams J. M. A Determination of the Emissive Properties of a Cloud of Molten Alumina Particles// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1967. V. 7. P. 273—277.
21. Бахур Л. П., Леващенко Г. И., Таманович В. В. Уточнение мнимой части комплексного показателя преломления жидкой окиси алюминия// Журнал прикладной спектроскопии. 1977. Т. XXVI. Вып. 3. С. 514—520.
22. Рубцов Н. А., Емельянов А. А. Экспериментальное исследование оптических свойств потока частиц окиси алюминия при высоких температурах: Препринт № 25—78. — Новосибирск: Институт теплофизики СО АН СССР, 1978. — 38 с.
23. Рубцов Н. А., Емельянов А. А., Пономарев Н. Н. Исследование показателя поглощения плавленной окиси алюминия при высоких температурах// Теплофизика высоких температур. 1984. Т. 22. № 2. С. 294—298.
24. Рубцов Н. А., Аверков Е. И., Емельянов А. А. Свойства теплового излучения материалов в конденсированном состоянии. — Новосибирск: Институт теплофизики СО АН СССР, 1988. — 350 с.
25. Шуганов А. Б., Зыков В. Ю., Вафин Д. Б., Клабуков С. М. Экспериментальное исследование оптических констант расплавленной окиси алюминия с помощью ОКГ// Тепловые процессы и свойства рабочих тел двигателей летательных аппаратов// Межвуз. сб. Вып. 2. — Казань: КАИ, 1978. С. 80—86.
26. Шуганов А. Б., Зыков В. Ю. Влияние оптических констант конденсата на уровень радиационных тепловых потоков// Тепло- и массообмен в двигателях летательных аппаратов// Там же. 1979. С. 106—111.
27. Шуганов А. Б. Оптические свойства окиси алюминия при высоких температурах// Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 1. С. 39—43.
28. Konopka W. L., Reed R. A., Calia V. S. Measurements of Infrared Optical Properties of  $Al_2O_3$  Rocket Particles// Progress in Astronautics and Aeronautics: Spacecraft Contamination: Sources and Prevention. — New York: AIAA, 1984. V. 91. P. 180—196.
29. Weber J. K. R., Krishnan S., Anderson C. D., Nordine P. C. Spectral Absorption Coefficient of Molten Aluminum Oxide from 0.385 to 0.780  $\mu m$ // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 3. P. 583—587.
30. Weber J. K. R., Nordine P. C., Krishnan S. Effects of Melt Chemistry on the Spectral Absorption Coefficient of Molten Aluminum Oxide// Ibid. № 11. P. 3067—3071.
31. Vorobyev A. Yu., Petrov V. A., Titov V. E., Chernyshev A. P. Measurement of the Absorption Coefficient of Liquid Alumina by Thermal Wave Technique// High temperatures-High Pressures. 1999. V. 31. P. 227—234.
32. Brun J. F. Частное сообщение. 2006.
33. Воробьев А. Ю., Петров В. А., Титов В. Е., Фортвов В. Е. Образование двухфазной зоны при быстрой кристаллизации



тугоплавких оксидов// Докл. РАН. 2001. Т. 380. № 3. С. 342—345.

34. Ault N. N. Characteristics of Refractory Oxide Coatings Produced by Flame-Spraying// J. Am. Ceram. Soc. 1957. V. 40. № 3. P. 69-74.

35. Thompson V. S., Whittemore O. J. Structural Changes on Reheating Plasma-Sprayed Alumina// Ceram. Bull. 1968. V. 47. № 7. P. 637—641.

36. Nukui A., Tagai H., Morikawa H., Iwai S.-I. Structural Conformation and Solidification of Molten Alumina // J. Am. Ceram. Soc. 1976. V. 59. № 11—12. P. 534—536.

37. Coutures J.-P., Rifflet J.-Cl., Florian P., Massiot D. Etude par analyse thermique et par RMN tres haute temperature de  $^{27}\text{Al}$  de la solidification de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en l'absence de nucleation heterogene: effets de la temperature du liquide et de la pression partielle d'oxygene// Rev. Int. Hautes Temper. Refract., Fr. 1994. V. 29. P. 123—142.

38. Ansell S., Krishnan S., Weber J. K. R., Felten J. J., Nordine P. C. Structure of Liquid Aluminum Oxide// Phys. Rev. Letters. 1997. V. 78. № 3. P. 464—466.

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2007 г.

## Absorption coefficient of molten aluminum oxide

V. K. Bityukov, V. A. Petrov

Moscow State Institute of Radio Engineering, Electronics, and Automation  
(Technical University), Moscow, Russia

*A review of the available experimental data and recommended analytical approximations on the spectral and temperature dependencies of the absorption coefficient of molten aluminum oxide in semitransparent wavelength range is presented. An effect of main physical and chemical processes on the absorption coefficient is considered. It is shown that total set of data can be divided into two big groups, differed greatly in the values of absorption. However, it is impossible to obtain the recommended values for each group due to a big discrepancy of data.*

УДК 669.71:519.6

## Повышение эффективности электролиза алюминия с помощью математического моделирования

А. В. Алаторцев, Р. Н. Кузьмин, Н. П. Савенкова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

О. Г. Проворова

Красноярский государственный университет, Красноярск, Россия

*Рассмотрены возможности повышения эффективности работы алюминиевых электролизеров с помощью математического моделирования, проведенного на основе многомерных уравнений Навье—Стокса и системы уравнений Максвелла с учетом индуцированных токов. Представлены расчеты динамики поверхности раздела между металлом и электролитом для различных геометрий электролизера, проведенные с помощью вычислительного комплекса, реализующего предложенную математическую модель.*

В настоящее время развиты две технологии производства первичного алюминия в электролизерах: с предварительно обожженными анодами и с самообжигающимися анодами. Наиболее распространенными в мире являются электролизеры с обожженными анодами (70 % добываемого алюминия). Технология электролиза с обожженными анодами подразумевает периодическую замену анодов, в процессе чего могут происходить нежелательные возмущения среды, приводящие к сни-

жению эффективности производства вплоть до остановки электролизера.

В работе предлагается дальнейшее развитие динамической модели МГД-процессов в алюминиевом электролизере [1], позволяющее моделировать процесс замены анодов. Проводится исследование устойчивости работы электролизера при различных схемах замены анодов, их числе в электролизере и форме электролизера.