柴油高压喷雾燃烧火焰碳烟颗粒形貌及其纳观结构分析

韩笑¹, 王怡峰^{1*}, 姜浩^{2,3,4}, 李铁^{2,3,4}, 贺鹏飞^{2,3,4}

1. 哈尔滨工程大学动力与能源工程学院, 哈尔滨 150001;

2. 上海交通大学船舶海洋与建筑工程学院, 上海 200240;

3. 上海交通大学海洋工程国家重点实验室, 上海 200240;

4. 上海交通大学高新船舶与深海开发装备协同创新中心, 上海 200240

* E-mail: wyl19850130@163.com

收稿日期: 2019-03-26; 接受日期: 2019-11-05; 网络版发表日期: 2019-12-04

国家自然科学基金青年基金(批准号: 51506122)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: HEUCFJ180304)和黑龙江省自然科学基金(编号: QC2018055)资助项目

摘要 柴油机是热效率最高、单位体积和比功率密度最大、应用最广泛的动力装置之一。但柴油机喷雾混合扩散燃烧的本质会导致颗粒物的大量产生。为了深入了解柴油机缸内温度和压力条件下喷雾火焰中碳烟颗粒的生成及其演化的详细机制, 本研究利用热泳探针采样及高分辨透射电子显微镜成像(HRTEM)的方法对定容燃烧弹(CVCC)中柴油喷雾火焰中生成的颗粒进行了采集并结合成像分析研究了其表观形貌、纳观结构的特性, 并进一步提取了其形貌结构的参数。本文还详细考察了不同负荷(喷油量)对基元颗粒和团聚体的形态特征及分形几何参数的影响。结果表明, 随着喷油量的升高, 团聚体分形维数增加, 团聚体颗粒结构越来越紧凑。不同喷油量下的基元粒径呈正态分布, 粒径随喷油量的增加而增加。颗粒的微晶长度随喷油量增加而增加, 但微晶曲率和微晶碳层间距随喷油量增加而减少, 由此表明随着喷油量的增加, 颗粒样品的石墨化程度提高, 氧化活性下降。我们在此基础上还进一步分析了回转半径、颗粒投影面积、圆度和球度、基元粒子数等相关参数的结果。

关键词 定容燃烧弹(CVCC), 热泳探针, 碳烟颗粒采样, 纳观结构

1 引言

柴油机是热效率最高、应用范围最广的动力装置之一, 广泛应用于社会生产国计民生的各个部门。但由于其喷雾扩散燃烧的本质, 柴油机氮氧化物和颗粒物(particulate matter, PM)排放较高^[1,2], 且呈现trade-off

关系。虽然目前通过采用高压共轨、废气再循环、优化燃烧室结构形状等措施可以大幅降低碳烟排放总质量, 但是超细颗粒(nanoparticulates, 如PM_{2.5})的数量却会显著增加。超细颗粒可以直接进入肺泡和血管中, 且其表面富含大量有毒物质(如多环芳香烃等), 人类一旦吸入会引起呼吸系统的炎症, 甚至会促使癌症发

引用格式: 韩笑, 王怡峰, 姜浩, 等. 柴油高压喷雾燃烧火焰碳烟颗粒形貌及其纳观结构分析. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 261–275

Han X, Wang Y F, Jiang H, et al. Morphology and nano-structure analysis of soot particles sampled within high-pressure diesel reacting jet flames under diesel-like conditions (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 261–275, doi: [10.1360/SST-2019-0119](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0119)

生^[3-9]. 深入了解碳烟前驱体和成熟颗粒的内部形态特征以及纳观结构, 对于准确描述颗粒表面反应的动力学和开发可靠的计算模型是至关重要的, 且有助于我们深入理解碳烟颗粒的形成和演化过程. 因此, 运用先进的试验手段, 分析柴油机缸内微粒的生成和演化历程具有十分重要的理论及现实意义.

火焰中碳烟颗粒的生成和演化问题是当前国际燃烧学界和内燃机清洁高效燃烧理论研究的前沿和热点. 目前国内外学者已经提出了多种适用于碳烟颗粒采样的方法^[10-27], 但其中应用最为广泛的还是基于热泳原理的热泳探针采样技术^[17-27]. 利用热泳原理^[28]对颗粒进行采样实际上就是基于碳烟颗粒和微栅碳膜间温差所产生的热扩散作用, 碳烟颗粒可以吸附在碳膜表面, 且其原生形貌可以被冻结. 这样, 颗粒的形貌结构就可以利用透射电子显微镜来进行解析.

尽管先前有大量关于利用热泳探针进行颗粒采样的研究报道, 但绝大部分都是在燃烧器上进行的, 与发动机的运行工况完全不同. 事实上碳烟颗粒的形貌和纳观结构高度依赖于环境压力、燃料特性、火焰温度和颗粒在火焰中的滞留时间等因素^[10-15]. 由于背景环境的温度和压力相差很大, 因此这些研究无法提供对柴油机运行工况下颗粒物内部结构演变历程的真实详细信息. 此外, 尽管研究人员针对柴油机尾气颗粒物的采集和分析^[10-14,16]曾做了大量工作, 但碳烟颗粒的生成涉及燃料裂解、微晶成核、颗粒凝并、表面生长、团聚和氧化等多个过程, 这些研究仅能反映这些过程综合作用的最终结果, 却无法反映出颗粒物在生成过程中内部结构的具体发展和演化历程. 据笔者所知, 针对类似发动机运行工况(高压和高温)下射流火焰中颗粒采样的相关研究鲜有报道. 直到最近, Kook和Pickett^[17]在定容燃烧弹(constant volume combustion chamber, CVCC)中利用热泳探针采样法对准稳态柴油喷雾射流火焰不同位置处生成的颗粒物进行了采集, 并进一步采用消光法和平面激光诱导发光法测量了碳烟体积分数, 从而得出其与碳烟微尺度结构的相关性. 随后, 他们又利用热泳探针采样和TEM成像方法研究了射流火焰撞壁对颗粒形态结构的影响^[21]. 最近, Zhang等人^[29]在单缸光学轻型柴油机中进一步分析了油束-油束间的偏差变动和相互干涉对颗粒形态变化的影响. 此外, Aizawa团队^[30-32]以及Rohani和Bae^[33]也成功利用热泳探针火焰中生成的颗粒进行了采集. 这些研

究极大地丰富了我们对于碳烟颗粒形成、生长、氧化过程内在机理的认识, 但由于微栅碳膜不能长时间承受高温, 因此以上研究都是在小油量工况(<15 mg)下开展的, 而针对更高油量工况下的研究工作还未见报道.

有鉴于此, 本文尝试利用热泳探针采样的方法, 针对柴油机大油量负荷工况下瞬态喷雾射流火焰中生成的碳烟颗粒进行采集分析, 并着重考察不同喷油量对喷雾射流火焰中颗粒的形貌特征和纳观结构属性的具体影响.

2 实验装置和程序

2.1 用于碳烟颗粒采样的实验测试装置和工况

颗粒采样实验在定容燃烧弹中进行, 其相关结构如图1所示, 有关其更多的细节参考文献[34]. 在该容弹中通过预燃由氮气、氧气和乙烯组成的可燃混合气可以实现类似于真实发动机运行工况下的背景温度和压力. 该容弹特别配备了一个预混合容器来确保可燃混合气的均匀性, 当空气-燃料混合气被输送到燃烧室时, 容弹上的两个火花塞可将其点燃. 弹体中的动态压力由压力传感器(KISTLER 6125C)和电荷放大器(KISTLER 5018A)来记录. 采样实验中柴油单次喷射是通过电控(Bosch CP1H3)共轨喷油系统实现的. 为了避免油束间的相互干涉, 实验中特别选用了单孔直径0.28 mm的喷油器, 实验中喷油压力均为120 MPa. 采样实验中选取了5个油量工况(10, 20, 25, 30, 50 mg)以考察喷油量水平对颗粒样本的微晶形态和结构的影响, 并在采样距离为30, 40, 50, 60, 70 mm处均进行了采样, 之所以在实验中选择了5个采样位置是为了能够捕捉到射流火焰在喷雾轴线方向上传播到不同位置时碳烟颗粒生成和氧化的发展变化历程. 事实上, 不同采样位置采集到的基元颗粒和团聚体尺寸大小的差异可以反映出颗粒沿着射流火焰轴向不同位置生成和氧化过程随着火焰在时间和空间发展进程中的变化情况. 具体选择的5个采样位置相对于射流火焰的分布如图2所示. 在某个采样位置时, 探针不动, 火焰掠过探针, 火焰中的颗粒物被采集, 随着时间的发展, 射流火焰不断传播且形态不断变化, 通过调整在金属堵头和采样探针之间的镶块(长方体状, 前后面开有螺纹孔)的数量来改变采样探针相对于喷孔之间的距离(采样位置)使得探针与喷孔之间的距离分别为30, 40, 50, 60, 70 mm.

图 1 (网络版彩图) (a) 碳烟颗粒采样定容燃烧弹系统示意图; (b) 定容燃烧弹实物照片
Figure 1 (Color online) (a) Sketch of the experimental setup for in-flame soot sampling; (b) photograph of the CVCC.

图 2 (网络版彩图) 喷雾射流火焰中的采样位置
Figure 2 (Color online) Sampling positions in the jet spray flame.

本文主要考察不同负荷(喷油量)对基元颗粒和团聚体的形态特征及分形几何参数的影响, 因此文中只给出了采样距离为70 mm时颗粒的形貌及纳观结构. 实验用的燃料是十六烷值为50的商用柴油, 其理化性能如表1所示. 采样实验工况如表2所示. 其中, 由于该定容燃烧弹为密闭容器, 若在燃烧弹壁面开口, 则难以保证密封, 若在壁面安装石英玻璃, 则可能会导致石英玻璃破裂, 均会带来安全隐患, 因此当前难以实现对采样探针实际温度的测量, 表2当中所列采样探针的温度为383 K是一个估计值.

此外, 为了提高喷油始点时环境温度和压力的可重复性, 我们采用了基于压力反馈的控制程序来触发喷油. 图3显示了预混合气燃烧后容弹内的压力曲线(5次测试). 由于预混合气的燃烧, 压力快速上升然后逐渐下降, 当达到4.0 MPa的目标压力时, 燃油喷射被触

表 1 实验用柴油的理化特性

Table 1 Physicochemical properties of the diesel fuel used

燃料特性	数值
密度 (kg/m^3)	818
表面张力 (mN/m)	28.5
运动黏度@20°C (mm^2/s)	3.35
蒸发潜热 (kJ/kg)	270 ^{a)}
十六烷值	50
低热值 (MJ/kg)	42.8
氢/碳/氧质量分数 (%)	12/85/0

a) 根据正十七烷的参数估计得到.

发, 此时由于燃油蒸发而导致压力曲线略有下降, 如图3中放大部分所示. 通过精确控制预燃混合气的初始条件来确保喷油始点的工况条件的准确性.

2.2 热泳采样探针的设计

我们利用自行设计的热泳采样探针来收集瞬态柴油喷雾射流火焰中的碳烟颗粒. 探针由不锈钢制成, 其上有用于放置微栅的浅圆形环槽(直径4.5 mm)和用于固定微栅位置的盖板, 此盖板通过螺栓固定在探针主体上. 含有颗粒气溶胶的射流火焰可通过盖板上1个直径为1 mm的孔进入探针, 颗粒沉积在TEM微栅上, 取样后, 将几滴乙醇滴到微栅碳膜表面(表面上不同区

表 2 采样实验条件

Table 2 Experimental conditions

工况	参数	数值
环境工况	环境密度 (kg/m^3)	15
	环境温度 (K)	900
	环境压力 (MPa)	4
	环境氧浓度 (%)	21
喷油工况	喷油压力 (MPa)	120
	燃油喷射量 (mg)	10, 20, 25, 30, 50
	CVCC壁温 (K)	383
	喷嘴	$\Phi 0.28 \text{ mm} \times 1$
	燃油	商用柴油
采样工况	采样探针与喷孔的距离 (mm)	30, 40, 50, 60, 70
	采样探针的温度 (K)	383

域, 每个区域一滴), 随后将微栅碳膜放置到透射电子显微镜下进行成像分析, 即淬熄颗粒进一步的反应, 达到“冻结”碳烟一次颗粒及其团聚体真实形态的目的, 使颗粒样本免受加热和额外氧化的作用. 其中, 盖板上孔的位置如图4(d)所示. 在每次采样后, 取下探针并收集碳膜. 实验中采用了两种碳膜, 即普通碳膜和TEM微栅碳膜. 普通碳膜用于低倍电子显微镜成像分析, 分析颗粒团聚体的形貌, 而微栅碳膜用于高倍电子显微镜成像分析, 主要分析团聚体中基元颗粒的纳观结构. 此外, 在大油量工况($\geq 15 \text{ mg}$)时, 由于碳膜不能长时间承受高温, 因此我们用具有高熔点的石英硅片来代替碳膜. 将石英硅片放置在浅圆形环槽上, 同样用盖板固定其位置, 取样后, 将几滴乙醇滴到石英硅片的表面, 然后将微栅碳膜浸润到滴有乙醇的石英硅片表面区域, 使得微栅碳膜也粘上含有颗粒样本的乙醇

图 3 (网络版彩图)基于容弹内压力曲线反馈控制程序确定燃油喷射时刻

Figure 3 (Color online) Determination of fuel injection timing based on the feed-back control of in-chamber pressure.

溶液, 最后, 同样将微栅碳膜放置到透射电子显微镜下进行成像, 便可实现对颗粒样品的观察. 图4中显示了采样探针的示意图和实物照片, 采样探针通过直径为2 mm的螺杆连接到容弹镶块, 为了减少射流火焰冲击, 探针的长宽高分别为28.5, 5和4 mm. 用于固定微栅位置的盖板还可以起到隔热的作用, 以防止在高温负荷下TEM微栅发生热烧蚀, 该盖板上还安装了一个角铁形状的搁板块以充当屏蔽, 来避免盖板本体过热. 探针与喷射油束中心线共轴, 即实际采样点位于喷雾轴线上, 从而可以最大程度地采集火焰中的碳烟颗粒, 同时使流动扰动最小化. 图4(c)为在真实采样条件下定容燃烧弹内碳烟颗粒采样装置总成的示意图.

2.3 TEM成像分析和图像后处理方法

颗粒样品的HRTEM图像是通过Talos F200X透射

图 4 (网络版彩图) (a) 采样探针示意图; (b) 采样探针实物照片; (c) 真实运行工况下定容燃烧弹中碳烟颗粒采样探针总成装配示意图; (d) 采样探针实物图

Figure 4 (Color online) (a) Schematic of the sampling probe; (b) photograph of the sampling probe; (c) cross sectional sketch of the CVCC and the close-up view of the sampling probe assembly inside the CVCC; (d) photograph of the sampling probe.

电子显微镜拍摄的, 通过图像后处理分析, 可获得团聚体和基元颗粒的形貌特征和纳观结构. 由于实验中的柴油喷雾射流火焰属于典型的扩散火焰, 是非预混的, 燃烧过程本身会受到燃油和空气混合的影响, 具有时间和空间上的不均匀性和随机性. 这导致了火焰中碳烟颗粒的浓度分布在时间和空间上也是不均匀的, 从而使得在微栅上不同位置处采集的颗粒的密度是不一致的. 有鉴于此, 将微栅上的采样点分别布置在上、下、左、右、中五个方位, 如图5所示. 而且不仅要在每个方位上拍, 还要分别拍10张, 这样每个微栅样品可以得到50张图片.

在低倍电子显微镜下拍摄主要为了观察采集样品的表现形貌, 在高倍电子显微镜下拍摄是为了观察样品的纳观结构, 这样每个样品总共可以得到100张图片. 这有助于获得更多数量的颗粒团聚体和基元颗粒, 有利于统计分析.

这些图片是通过我们自行开发的(以美国Sandia实验室的程序为蓝本)¹⁾ MATLAB代码进行后处理的: 首先对TEM图像进行二值化, 基于傅里叶变换通过采用不同的带通滤波器对背景噪声进行滤波, 这样, 原先的灰度图像就转化为二值化图像; 其次, 通过图像骨骼化把粗细不均的二值化图像转换成纹理宽度仅为一个像素的点线图像, 这样, 骨骼化图像变为矢量图像, 以便提取每个微晶片段的骨架; 一旦确定了二进制图像的骨骼, 就可以识别并存储表示微晶纹理的所有像素; 最后, 通过分析微晶纹理的几何特征就可得到微晶长度、曲率和层面间距等参数的统计结果. 具体流程如图6所示.

具体来说, 团聚体的回转半径(R_g)为

$$R_g^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m r_i^2, \quad (1)$$

其中, R_g 是回转半径, m 是每个团聚体包含的像素数, r_i 是团聚体的每个像素与其质心之间的距离. 团聚体的分形维数为

$$n = k_f \left(\frac{R_g}{d_p} \right)^{D_f}, \quad (2)$$

其中, k_f 是前因子(通常取 $k_f=8.5$)^[35], d_p 是基元颗粒的平均直径, n 是每个团聚体含有的基元颗粒数, 可由

图5 (网络版彩图)微栅上采样点示意图

Figure 5 (Color online) Observation locations on TEM grids.

图6 (网络版彩图)图片后处理过程流程图

Figure 6 (Color online) Flow chart of the image processing program used to process HRTEM images.

式(3)得出:

$$n = \left(\frac{A_a}{A_p} \right)^\alpha, \quad (3)$$

其中, A_a 是颗粒团聚体的投影面积, A_p 是基元颗粒的投影面积, α 是考虑基元颗粒间重叠效应的经验系数, 根据文献可设为1.09^[22]. 式(1)中需要的团聚体质心可以用以下方式确定: 如果 $(x, y)_i$ 是构成团聚体TEM图像的

1) Pickett L. Engine combustion network experimental data archive. Sandia National Laboratories, <http://www.ca.sandia.gov/ECN/>

某个像素的坐标, 则质心(x' , y')的坐标可由式(4)计算, 其中 m_{pixel} 是所分析的颗粒团聚体所包含的像素总数:

$$(x', y') = \left(\frac{1}{m_{\text{pixel}}} \sum_i^{m_{\text{pixel}}} x_i, \frac{1}{m_{\text{pixel}}} \sum_i^{m_{\text{pixel}}} y_i \right). \quad (4)$$

然后, 可由式(5)得出团聚体的每个像素与其质心之间的距离 r_i .

$$r_i^2 = \frac{1}{m_{\text{pixel}}} \sum_i \left((x_i - x')^2 + (y_i - y')^2 \right). \quad (5)$$

另外, 为了分析颗粒团聚体的形貌特征, 特别引入圆度 C 和球度 Φ 两个参数^[27,36]. 这两个参数用于量化颗粒形状与球形的偏离程度. 圆度 C 可表示为

$$C = \frac{P_p^2}{A_p}, \quad (6)$$

其中, P_p 是 A_p 的周长, 而 A_p 是团聚体的二维投影面积. 球度 Φ 可表示为

$$\Phi = \frac{D_A}{D_C}, \quad (7)$$

其中, D_A 是颗粒团聚体的当量圆直径, 其面积等于团聚体的面积, D_C 是完全包围团聚体的圆的直径. 式(4)~(7)中所需的部分参数如图7所示.

3 结果与讨论

3.1 利用高速自发光成像观察火焰与探针的相互作用

首先, 我们利用火焰高速自发光成像研究了柴油喷雾火焰与采样探针之间的相互影响, 采样与图像拍摄同步进行. 图8(a)显示了探针在安装和未安装的情

况下燃烧的放热率曲线. 结果发现无论采样探针存在与否, 放热率的趋势没有显著差异. 值得注意的是, 本实验所用采样方法即为超高速采样, 探针固定不动, 柴油喷雾射流火焰高速通过探针, 火焰在发展过程中的任何位置只要掠过探针表面均会被采样, 整个过程只需要8 ms左右; 而传统的采样方法例如TSPD(thermophoretic sampling particle diagnostic)系统一般是通过一个双向运动的气缸带动探针进入火焰并离开, 探针顶部装有透射电子显微镜铜网用来承载观察样品, 而这个过程往往需要耗时数十毫秒.

其次, 如图8(b)所示, 柴油喷雾射流火焰直接撞击采样探针表面会导致火焰停滞和近壁面涡流, 但仅仅出现在面向来流方向(图像中的左侧)的探针前端. 掠过探针的喷雾射流并没有明显受到影响. 因此, 我们可以认为探针的引入不会显著改变探针面向射流火焰来流方向碳烟采样区域上游以及采样位置处的燃烧和颗粒形成过程. 此外, 整体来看, 在采样位置为70 mm时, 探针不动, 火焰掠过探针以被采样, 随着时间的发展, 火焰也从无到有, 从发展到壮大, 形态发生了较大的差异.

3.2 采样PM的TEM图像

正如图4(c)所示, 我们所有实验中的喷油器和采样探针是共线的、水平对置的, 在实验中探针和火焰始终在同一高度. 基于这样的条件, 我们将不同负荷下柴油喷雾射流火焰采样PM的图像进行对比与分析. 其中每个负荷油量下拍摄的TEM图片总体来说是一致的. 一致是说颗粒的形貌结构和基元颗粒是基本上一致的. 尽管这种碳烟颗粒分布的不均匀性导致了采集到的碳烟颗粒样本在TEM碳膜上分布不均且密度

图7 (网络版彩图)式(4)~(7)中所需部分参数的示意图(将图放大, 可看到边框, 周长即为边框总长, 区域即为该边框所包含的全部范围(黑色总面积))

Figure 7 (Color online) Schematic of the key morphological parameters required in the eqs. (4)~(7).

图 8 (网络版彩图)安装和不安装采样探针时柴油喷雾射流火焰的放热率曲线和化学自发光图像。(a) 不同轴向位置(30, 50, 70 mm)的放热率曲线;(b) 化学自发光图像(氧气浓度: 21%, 喷油压力: 120 MPa, 喷油量: 30 mg, t 为喷射开始后的时间, 采样位置: 70 mm)

Figure 8 (Color online) The heat release rate profiles and high-speed natural luminosity images of a diesel spray flame with and without the sampler. (a) Comparison of the heat release rate profiles at different axial locations (30, 50, 70 mm); (b) high-speed natural luminosity images ($[O_2]=21\%$, $P_{inj}=120$ MPa, $Q_f=30$ mg, t : time after start of injection, sampling position: 70 mm).

差异很大, 但同一油量工况下采集的颗粒样本形态是基本一致的, 颗粒团聚体所包含的基元颗粒数目差别很小, 基元颗粒的直径也变化不大。

在实验中选择喷油量分别为10, 20, 25, 30, 50 mg的5个油量来做对比, 但由于20和25 mg油量的实验结果比较接近且与总体趋势是一致的, 因此在本文后续中, 我们将只给出喷油量10, 30和50 mg负荷下的结果, 为的是不同负荷之间保持20 mg的油量差异, 以达到增强对比效果的目的。不同油量的分析结果具体如下。

3.2.1 碳烟颗粒表现形貌

图9中显示了4种喷油量下采样颗粒的一系列低分辨率和高分辨率TEM图像。由图可见, 团聚体呈现出开放式的链状形态, 且其边缘附着了一些小的基元颗

粒及团聚物, 其尺寸分布在一个比较窄的范围。随着喷油量的增加, 团聚体包含的颗粒数逐渐增多。在喷油量为20 mg时, 团聚体包含了多达70个基元颗粒, 且长度不超过1 μm , 如图9(c)和(f)中所示。50 mg油量时团聚体由数十乃至数百个基元颗粒组成, 其长度多达几微米, 如图9(a)和(h)中所示。此外, 在喷油量较高时会偶然出现面积较大的球状无定形态物质, 这些物质是由大分子量的多环芳香烃在颗粒表面的吸附作用而形成的^[23]。

3.2.2 碳烟颗粒的纳观结构

为了对颗粒样品进行纳观结构分析, 采用高倍率(最高达1050000)的HRTEM图像进行观察。结果如图10所示。由于团聚体颗粒存在聚合倾向, 大多数基元颗粒与其相邻部分有重叠。然而, 仍可观察到含有

图9 4种喷油量下柴油喷雾射流火焰中采样PM在低分辨率下的TEM图像(氧气浓度: 21%, 喷油压力: 120 MPa, 采样距离: 70 mm)

Figure 9 TEM images of the soot particles directly sampled within the reacting diesel jet spray for different Q_s cases at low magnification levels ($[O_2]=21\%$, $P_{inj}=120$ MPa, sampling position: 70 mm).

独立基元颗粒的图像, 通过对其进行处理可以得到石墨烯微晶片层的结构特性。其中, 刚形成不久的碳烟颗粒即早期碳烟, 微晶片层方向杂乱, 没有明确的中心, 更容易呈现为无序或无定形的纳观结构; 而随着燃烧的发展, 成熟的颗粒微晶长度增加, 边缘更为清晰, 可能会发展为有序的洋葱结构, 且在燃烧的后期会出现明显的中心和典型的核壳纳观结构。此外, 正如上文所述, 我们采样的颗粒遍布整个微栅表面(都是在70 mm处采集的), 而在这些颗粒中同时包含早期碳烟颗粒和成熟碳烟颗粒。

图10(a1)中显示了喷油量为10 mg时基元颗粒的HRTEM图像。可以发现, 图中白色圆圈所标记的特定区域存在薄的焦油状聚合物。此外, 箭头所标记处的微晶碳层高度弯曲且形态非常模糊。相较而言, 图10(a2)中所示的成熟颗粒中的微晶长度较短且一定程度上相互平行。当喷油量为20 mg时, 未成熟碳烟颗粒的微晶不连续(图10(b1)), 比较类似于堆叠在一起的微晶碳

图10 4种喷油量下柴油喷雾射流火焰中采样未成熟和成熟PM纳观结构的HRTEM图像(氧气浓度: 21%, 喷油压力: 120 MPa, 采样距离: 70 mm)

Figure 10 Representative HRTEM images of young and mature soot particle nanostructure directly sampled within the reacting diesel spray flame under four Q_s conditions ($[O_2]=21\%$, $P_{inj}=120$ MPa, sampling position: 70 mm).

层。特别地, 在未成熟颗粒的外部可以看到少数可分辨的呈放射状的微晶碳层, 而成熟颗粒则呈现出长度较短且相互交叉的微晶碳层, 如图10(b2)中所示。

在30 mg情况下, 由于燃烧温度升高, 基元颗粒的微晶碳层组织结构变得更加有序, 如图10(c1)中所示。图10(c1)与(b1)中微晶碳层都呈现出相似的弯曲结构。不过, 两者微晶碳层的晶面间距还是有明显差距的。

在50 mg情况下, 尽管图像中仍然可以发现无定形结构碳层, 但是基元颗粒表现出相对较高的石墨化程度, 微晶结构变得更加有序。从图10(d1)和(d2)中可以看到混乱堆叠在一起的微晶碳层, 但是成熟颗粒的微晶碳层相对较短, 存在不连续的石墨烯片段, 且长度较短, 曲率较低, 如图10(d2)所示。

3.3 采样PM的结构参数分析

3.3.1 碳烟形态特征的表征

图11显示了在不同喷油量下采样的碳烟颗粒(包

图 11 (网络版彩图)不同喷油量下柴油喷雾射流火焰中采样PM的 R_g 直方图(误差范围估计为93%置信度, 氧气浓度: 21%, 喷油压力: 120 MPa, 采样距离: 70 mm)

Figure 11 (Color online) Histogram of R_g of soot particles directly sampled within the reacting diesel jet spray under different Q_s conditions. Error ranges are estimated with 93% confidence ($[\text{O}_2] = 21\%$, $P_{\text{inj}} = 120 \text{ MPa}$, sampling position: 70 mm).

括基元颗粒和团聚体颗粒)的回转半径(R_g)的结果, 并给出了碳烟颗粒的总数和在每个喷油量工况下其在TEM图像上的投影面积, 其中, 团聚体和基元颗粒总数的统计有两种方法, 其一是基于Nano Measurer软件(复旦大学开发), 通过人为计数便可得出, 具体操作界面如下图12所示. 其二用MATLAB编写图像处理程序, 可以帮助我们自动计算颗粒数. 最终本文给出的颗粒数结果是通过以上两种方法综合得到的.

由图11可知, 在10 mg工况下, 有许多颗粒 R_g 值在20 nm附近, 这说明样本中含有大量基元颗粒. 而在20 mg工况下, 约16%的团聚体 R_g 值低于20 nm, 说明样品中仍然存在一部分单独的基元颗粒和仅由几个基元颗粒组成的小团聚体. 此外, 当比较30和50 mg工况时, 可以发现尽管50 mg工况时采样颗粒总数(1424)大于30 mg工况时采样颗粒的总数(1011), 但颗粒投影面积反而更小. 这其实是氧化所致. Langmuir-Hinshelwood (LH)机制的观点认为, 氧气分子会首选吸附在层面中央, 未知的碳原子会形成一个物理吸附的前体状态, 氧气分子然后会扩散到存在物理缺陷的位点, 如碳层边缘位置的碳原子. 如果氧气分子扩散到颗粒的孔隙处, 那么就有可能发生颗粒的内部氧化. 因此, 导致颗粒数多, 投影面积反而小的原因就是“oxidation-induced fragmentation”, 即由于50 mg油量负荷的燃烧温度要比30 mg负荷更高, 因此氧化的作用也更强, 其直

图 12 (网络版彩图)Nano Measurer操作界面

Figure 12 (Color online) Nano Measurer operation interface.

接导致的结果就是更大尺寸的颗粒团聚体分裂为尺寸较小的团聚体(回转半径 $<20 \text{ nm}$), 且随着燃烧温度的升高, 颗粒氧化快速进行, 很可能在这些颗粒分裂成更小的颗粒之前就已经氧化, 这也可能是50 mg负荷下出现碳烟投影面积反而更小现象的一个原因^[37,38].

图13(a)和(b)显示了不同喷油量下柴油喷雾射流火焰中采样PM的圆度 C 和球度 Φ 与投影面积之间的关系. 由该图可得, 采样颗粒圆度 C 的取值在17.5~24.5之间, 且颗粒粒径大小对其有一定的影响; 而采样颗粒球度 Φ 的取值在0.4~0.9之间, 颗粒粒径大小对其影响不显著, 总体来看, 不同喷油量下采集的颗粒样本具有相似的 C 和 Φ 值, 表明采样颗粒的圆度和球度与团聚体颗粒的形状和大小相关性较小. 此外, 随着粒径增加, 颗粒的圆度和球度并没有明显增加, 即颗粒的几何性质不会随着粒径的增加而发生突变, 说明从基元颗粒到团聚体颗粒的转变是一个连续渐进的过程.

C 和 Φ 值之间的相关性如图13(c)所示. 结果发现数据主要分布在虚线和实线包围的区域内. 结合式(6)和(7)可知, 实线表示一系列的圆, 球度越小, 在 D_c 一定时, D_A 越小, 所以由1个单位圆逐渐变为2个粒径为1/2的圆和3个粒径为1/3的圆. 虚线表示一系列的椭圆, 当面积一定时, 若长轴与短轴相等, 则为单位圆, 若长轴与短轴不等, 即为椭圆, 且圆度越大, 球度越小, 粒径长轴与

图 13 (网络版彩图) (a) 不同喷油量下柴油喷雾射流火焰中采样PM的圆度与投影面积关系; (b) 球度与投影面积的关系; (c) 球度与圆度的关系

Figure 13 (Color online) (a) Circularity and (b) sphericity versus projection area; (c) circularity versus sphericity of the soot particles sampled from the reacting diesel spray flame under three fuel injection mass conditions ($[O_2]=21\%$, $P_{inj}=120$ MPa, sampling position: 70 mm).

短轴之比也越大, 颗粒越容易呈椭圆状(虚线上图形的长轴与短轴之比在1/1~4/1之间), 而图中显示在不同喷油量下采集的颗粒具有相似的 C 和 ϕ 值, 说明大多数颗粒的形状是不规则的, 既不是球形也不是椭圆状。

由图14可知, D_f 值在1.66~1.86范围内变化, 且随喷油量的增加而增加, 说明采样颗粒团聚体变得愈加紧凑。根据文献[16], 有两个主要因素导致颗粒具有较大

的分形维数, 一是较高的颗粒前驱体浓度(种子晶核密度), 二是较快的表面增长速率。这两个因素多在大负荷时发生作用(较高的气体温度和燃料浓度^[16])。此外, 根据Gaddam和Vander Wal^[16]的研究, 当团聚体颗粒物的 D_f 值接近1.8时, 团聚体的增长将通过有限扩散作用下的碰撞凝并来实现, 这也可能是图9中团聚体颗粒随喷油量变大的一个原因。

图 14 (网络版彩图)3种喷油量下柴油喷雾射流火焰中采样PM的 R_g/d_p 的对数图。每个星号代表一个测量的颗粒团聚体, 线性回归线的斜率是分形维数 D_f , 采样距离: 70 mm

Figure 14 (Color online) Logarithmic plots of R_g/d_p for soot particles sampled from the reacting diesel spray flame at three Q_s conditions. Each asterisk represents a measured soot aggregate ($[O_2]=21\%$, $P_{inj}=120$ MPa, sampling position: 70 mm).

3.3.2 采样颗粒纳观结构特性的表征

图15显示了3种喷油量工况下基元颗粒的粒径分布情况. 为了获得统计意义上合理的结果, 在10, 30和50 mg三个工况下拍摄的大量TEM图片上分别进行了2438, 3731和4672次测量. 可以看到, 所有工况下粒径都呈正态分布. 三个工况下粒径的数学期望如图15所示, 且喷油量水平与基元颗粒粒径呈正相关. Farron等人^[39]指出, 在喷油量较高时会产生较大的颗粒, 这是由于喷油量的增加可能导致燃烧室内存在更多的局部浓区, 因此有利于微晶成核, 表面增长以及颗粒团聚并同时抑制颗粒的氧化过程. 然而, 略大的基元粒径也可能是由于更高的颗粒生成速率所导致的, 或是无序的PAH堆叠所造成的.

为了获得关于微晶石墨烯片段结构的几何信息, 对采样颗粒物的HRTEM图像进行解析. 其中, 微晶长度(L_a)表示微晶碳层两个端点之间的真实几何距离;

图 15 (网络版彩图)不同负荷下基于TEM的颗粒基元粒径直方图(喷油量为10, 30和50 mg, 氧气浓度: 21%, 喷油压力: 120 MPa, 采样距离: 70 mm)

Figure 15 (Color online) TEM-based normalized primary particle diameter histograms for three Q_s cases (10, 30 and 50 mg, $[O_2]=21\%$, $P_{inj}=120$ MPa, sampling position: 70 mm).

图 16 (网络版彩图)基于TEM图像的微晶结构参数示意图

Figure 16 (Color online) Scheme of the fringe parameters based on the TEM images.

微晶曲率表示微晶碳层两个端点之间的真实几何距离(L_a)与两个端点之间的直线距离(D_s)之比; 微晶碳层间距(F_d)是两个相邻碳层之间的垂直距离^[14], 图16为其示意图. 这些参数对确定微晶片层的物理化学属性具有重要意义^[10].

由图17可知, 所有工况下的微晶长度分布是相似的. 不同喷油量下颗粒微晶长度的数学期望分别为 (1.107 ± 0.472) nm (10 mg) $<(1.234\pm0.773)$ nm (30 mg) $<(1.639\pm0.966)$ nm (50 mg), 即喷油量与微晶平均长度呈正相关. 众所周知, 平面石墨烯碳层主要由碳层边缘处的碳原子和层面中央位置的碳原子共同组成, 且边缘处碳原子远比层面中央位置处碳原子容易发生氧化反应^[10,15]. 而较长的微晶碳层意味着大多数碳原子位于层面中央部分, 氧化活性较差. 因此单就微晶长度而言, 随着喷油量的增加, 居于微晶层面中央位置的碳原子数目增加, 采样颗粒活性越差.

由图18可知, 三种喷油量下颗粒微晶曲率的数学期望分别为1.237, 1.155和1.138, 即喷油量与微晶曲率呈负相关. 事实上, 研究发现碳层的弯曲现象是由其结构中的5个碳原子组成的“五元碳环”引起的, 这种环结构由于其内部电子轨道的交叠导致电子共振稳定性下降, 使其结构中化学键的张力增强, 弯曲处C-C键能被削弱, 单个碳原子被凸出, 层面间距增加, 并因此更易于发生氧化反应. 具有高弯曲度的碳层更容易在相邻微晶碳层间斥力的作用下塌陷形成更小的碳层, 或是脱落以及从其外表面剥离^[11]. 由此可见, 单就微晶曲率而言, 随着喷油量的增加, 采样颗粒中平直的石墨烯碳层越来越多, 因而颗粒的氧化活性越来越差.

由图19可知(由于片状石墨烯单层的厚度是 0.344 nm^[40], 且石墨烯层的间距应该在 $0.2\sim0.5$ nm范围之内, 因此在TEM图像分析时将碳层间距大于 0.5 nm和小于 0.2 nm的数据剔除), 三种喷油量下颗粒微晶碳层间距的数学期望分别为 0.431 , 0.398 和 0.347 nm, 且

图 17 (网络版彩图)在喷油量分别为(a) 10 mg, (b) 30 mg和(c) 50 mg条件下, 柴油喷雾射流火焰中采样PM的微晶长度直方图(氧气浓度: 21%, 喷油压力: 120 MPa, 采样距离: 70 mm)

Figure 17 (Color online) Histograms of lattice fringe length for the soot particles directly sampled within diesel reacting jet flame under three Q_s conditions ($[O_2]=21\%$, $P_{inj}=120$ MPa, sampling position: 70 mm).

图 18 (网络版彩图)在喷油量分别为(a) 10 mg, (b) 30 mg和(c) 50 mg条件下, 柴油喷雾射流火焰中采样PM的微晶曲率直方图(氧气浓度: 21%, 喷油压力: 120 MPa, 采样距离: 70 mm)

Figure 18 (Color online) Histograms of fringe tortuosity for the soot particles directly sampled within diesel reacting jet flame under three Q_s conditions ($[O_2]=21\%$, $P_{inj}=120$ MPa, sampling position: 70 mm).

图 19 (网络版彩图)在喷油量分别为(a) 10 mg, (b) 30 mg和(c) 50 mg条件下, 柴油喷雾射流火焰中采样PM的微晶碳层间距直方图(氧气浓度: 21%, 喷油压力: 120 MPa, 采样距离: 70 mm)

Figure 19 (Color online) Histograms of fringe separation distance for the soot particles directly sampled within diesel reacting jet flame under three Q_s conditions ($[O_2]=21\%$, $P_{inj}=120$ MPa, sampling position: 70 mm).

喷油量与微晶碳层的间距呈负相关。

由于较大的碳层间距有利于氧气进入, 从而使得碳层边缘位置处的碳原子易发生氧化反应, 提高其反应活性及石墨烯微晶的氧化能力^[10]。因此, 单就微晶碳层间距而论, 随着喷油量的提高, 间距变窄的微晶碳层增多, 采样颗粒氧化活性下降, 这与图17中微晶长度和

图18中微晶曲率的结果是一致的。此外, 图19中显示微晶碳层的间距随着微晶曲率的降低而减少。事实上, 由于电子轨道交叠, 会引起电子间的相互排斥, 从而使得相邻微晶碳层间产生斥力, 而微晶碳层为了达到最小能量的稳定状态, 微晶间距会变大, 这也会使得颗粒微晶碳层的层面间距与曲率呈现相同的趋势。

4 结论

本研究中, 我们利用热泳探针采样技术在定容燃烧弹中针对真实发动机运行工况下瞬态喷雾射流火焰中生成的碳烟颗粒进行了实验研究, 并利用高倍透射电子显微镜对样本进行了成像分析以确定其形貌特征和纳观结构属性. 采样实验分别在5个喷油量工况下进行(喷油量: 10, 20, 25, 30, 50 mg), 从而考察采样颗粒的内部结构及相对应的几何参数随喷油量变化的规律. 通过处理图像, 从而提取颗粒数密度、粒径分布、分形形貌特性和其他相关的纳观结构参数. 本文主要的结论如下.

(1) 采样颗粒的TEM图像显示, 团聚体呈现开放式的链状形态, 且其边缘附着了一些小的基元颗粒及团聚物, 其尺寸分布范围较窄. 随着喷油量的增加, 团聚体包含的颗粒数逐渐增多. 高倍率的TEM图像显示绝大多数颗粒样本呈现类“洋葱”形状的微晶纳观结构. 随着喷油量的提高, 采样颗粒纳观结构的有序程度明显提高.

(2) 小油量工况下, 采样颗粒的回转半径结果表明样本中包含了大量基元颗粒以及仅由几个基元颗粒组成的小型团聚体. 当喷油量提高后, 尽管样本包含的颗

粒总数目增加, 但其二维投影面积却减小. 所有油量工况下采集的颗粒样品的粒径均呈高斯正态分布, 且喷油量较高时颗粒样本中基元颗粒的粒径越大, 团聚体的尺寸也越大.

(3) 颗粒的分形维数随着喷油量的提高而逐渐变大, 说明采样颗粒团聚体越来越紧凑. 不同喷油量下采集的颗粒样本有着相似的球度和圆度, 表明绝大多数的颗粒形状是不规则的, 既不是球状也不是链状. 随着喷油量的增加, 颗粒的球度和圆度没有发生突变, 这说明从基元颗粒转变为团聚体颗粒实际上是一个渐变的过程.

(4) 随着喷油量的增加, 采样颗粒的微晶曲率和微晶碳层间距逐渐下降, 而微晶长度却明显增加, 这说明喷油量的增加会导致采样颗粒样品中纳观结构的有序程度提高. 样品中微晶碳层活性较差的内部碳原子所占的比例变大, 碳层愈加平直, 拥有较弱C-C键的奇数碳环的数量显著下降, 碳层难以发生氧化. 此外, 由于喷油量增加导致燃烧温度上升, 小的芳香族自由基增多而不饱和烃类物种减少, 且碳烟表面的碳键被激活, 这些小的芳香烃通过表面生长形成更为有序的纳观结构. 总之, 随着喷油量的增加, 采样颗粒样本出现了更多结构有序的石墨组织, 并且具有更高的抗氧化性.

参考文献

- Reitz R D, Duraisamy G. Review of high efficiency and clean reactivity controlled compression ignition (RCCI) combustion in internal combustion engines. *Prog Energy Combust Sci*, 2015, 46: 12–71
- Dec J E. Advanced compression-ignition engines—Understanding the in-cylinder processes. *Proc Combust Inst*, 2009, 32: 2727–2742
- Niessner R. The many faces of soot: Characterization of soot nanoparticles produced by engines. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 5: 12366–12379
- Claxton L D. The history, genotoxicity, and carcinogenicity of carbon-based fuels and their emissions. Part 3: Diesel and gasoline. *Mutat Res/Rev Mutat Res*, 2015, 763: 30–85
- Kennedy I M. The health effects of combustion-generated aerosols. *Proc Combust Inst*, 2007, 31: 2757–2770
- Penconek A, Moskal A. Deposition of diesel exhaust particles from various fuels in a cast of human respiratory system under two breathing patterns. *J Aerosol Sci*, 2013, 63: 48–59
- Oravijärvi K, Pietikäinen M, Ruuskanen J, et al. Diesel particle composition after exhaust after-treatment of an off-road diesel engine and modeling of deposition into the human lung. *J Aerosol Sci*, 2014, 69: 32–47
- Su D S, Serafino A, Müller J O, et al. Cytotoxicity and inflammatory potential of soot particles of low-emission diesel engines. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1761–1765
- Frank B, Schlögl R, Su D S. Diesel soot toxification. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 3026–3027
- Vander Wal R L, Mueller C J. Initial investigation of effects of fuel oxygenation on nanostructure of soot from a direct-injection diesel engine. *Energy Fuels*, 2006, 20: 2364–2369
- Savic N, Rahman M M, Miljevic B, et al. Influence of biodiesel fuel composition on the morphology and microstructure of particles emitted from diesel engines. *Carbon*, 2016, 104: 179–189

- 12 Al-Qurashi K, Lueking A D, Boehman A L. The deconvolution of the thermal, dilution, and chemical effects of exhaust gas recirculation (EGR) on the reactivity of engine and flame soot. *Combust Flame*, 2011, 158: 1696–1704
- 13 Giechaskiel B, Maricq M, Ntziachristos L, et al. Review of motor vehicle particulate emissions sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number. *J Aerosol Sci*, 2014, 67: 48–86
- 14 Pfau S A, La Rocca A, Haffner-Staton E, et al. Comparative nanostructure analysis of gasoline turbocharged direct injection and diesel soot-in-oil with carbon black. *Carbon*, 2018, 139: 342–352
- 15 Li Z, Song C, Song J, et al. Evolution of the nanostructure, fractal dimension and size of in-cylinder soot during diesel combustion process. *Combust Flame*, 2011, 158: 1624–1630
- 16 Gaddam C K, Vander Wal R L. Physical and chemical characterization of SIDI engine particulates. *Combust Flame*, 2013, 160: 2517–2528
- 17 Kook S, Pickett L M. Soot volume fraction and morphology of conventional and surrogate jet fuel sprays at 1000-K and 6.7-MPa ambient conditions. *Proc Combust Inst*, 2011, 33: 2911–2918
- 18 Köylü Ü Ö, McEnally C S, Rosner D E, et al. Simultaneous measurements of soot volume fraction and particle size/microstructure in flames using a thermophoretic sampling technique. *Combust Flame*, 1997, 110: 494–507
- 19 Zhang R, Kook S. Influence of fuel injection timing and pressure on in-flame soot particles in an automotive-size diesel engine. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 8243–8250
- 20 Lee K O, Megaridis C M, Zelepouga S, et al. Soot formation effects of oxygen concentration in the oxidizer stream of laminar coannular nonpremixed methane/air flames. *Combust Flame*, 2000, 121: 323–333
- 21 Zhang R, Kook S. Structural evolution of soot particles during diesel combustion in a single-cylinder light-duty engine. *Combust Flame*, 2015, 162: 2720–2728
- 22 Megaridis C M, Dobbins R A. Morphological description of flame-generated materials. *Combust Sci Tech*, 1990, 71: 95–109
- 23 Alfè M, Apicella B, Barbella R, et al. Structure-property relationship in nanostructures of young and mature soot in premixed flames. *Proc Combust Inst*, 2009, 32: 697–704
- 24 Maricq M M, Xu N. The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust. *J Aerosol Sci*, 2004, 35: 1251–1274
- 25 Abid A D, Tolmachoff E D, Phares D J, et al. Size distribution and morphology of nascent soot in premixed ethylene flames with and without benzene doping. *Proc Combust Inst*, 2009, 32: 681–688
- 26 Camacho J, Lieb S, Wang H. Evolution of size distribution of nascent soot in n- and i-butanol flames. *Proc Combust Inst*, 2013, 34: 1853–1860
- 27 Schenk M, Lieb S, Vieker H, et al. Morphology of nascent soot in ethylene flames. *Proc Combust Inst*, 2015, 35: 1879–1886
- 28 Suzuki S, Kuwana K, Dobashi R. Effect of particle morphology on thermophoretic velocity of aggregated soot particles. *Int J Heat Mass Transfer*, 2009, 52: 4695–4700
- 29 Zhang R, Zhang Y, Kook S. Morphological variations of in-flame and exhaust soot particles associated with jet-to-jet variations and jet-jet interactions in a light-duty diesel engine. *Combust Flame*, 2017, 176: 377–390
- 30 Yamaguchi T, Kondo K, Nishigai H, et al. Direct sampling, TEM analysis and optical measurement of soot particles at different axial locations in a transient spray flame. *SAE Int J Fuels Lubr*, 2012, 5: 316–328
- 31 Okabe K, Sakai M, Mizutani Y, et al. Aromatic additive effect on soot formation and oxidation in Fischer-Tropsch diesel (FTD) spray flame-morphology and nanostructure analysis of in-flame soot particles via HRTEM. *SAE Int J Fuels Lubr*, 2013, 6: 807–816
- 32 Aizawa T, Nishigai H, Kondo K, et al. Transmission electron microscopy of soot particles directly sampled in diesel spray flame—A comparison between US#2 and biodiesel soot. *SAE Int J Fuels Lubr*, 2012, 5: 665–673
- 33 Rohani B, Bae C. Morphology and nano-structure of soot in diesel spray and in engine exhaust. *Fuel*, 2017, 203: 47–56
- 34 Jiang H, Li T, Wang Y, et al. Morphology and nano-structure analysis of soot particles sampled from high pressure diesel jet flames under diesel-like conditions. *Meas Sci Technol*, 2018, 29: 045801
- 35 Köylü Ü Ö, Faeth G M, Farias T L, et al. Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combust Flame*, 1995, 100: 621–633
- 36 Blott S J, Pye K. Particle shape: A review and new methods of characterization and classification. *Sedimentology*, 2007, 55: 31–63
- 37 Ghiassi H, Toth P, Jaramillo I C, et al. Soot oxidation-induced fragmentation: Part 1: The relationship between soot nanostructure and oxidation-induced fragmentation. *Combust Flame*, 2016, 163: 179–187
- 38 Ghiassi H, Jaramillo I C, Toth P, et al. Soot oxidation-induced fragmentation: Part 2: Experimental investigation of the mechanism of

fragmentation. *Combust Flame*, 2016, 163: 170–178

- 39 Farron C, Matthias N, Foster D, et al. Particulate characteristics for varying engine operation in a gasoline spark ignited, direct injection engine. Technical Report. SAE Technical Paper, 2011-01-1220, 2011
- 40 Shibuta Y, Elliott J A. Interaction between two graphene sheets with a turbostratic orientational relationship. *Chem Phys Lett*, 2011, 512: 146–150

Morphology and nano-structure analysis of soot particles sampled within high-pressure diesel reacting jet flames under diesel-like conditions

HAN Xiao¹, WANG YiFeng¹, JIANG Hao^{2,3,4}, LI Tie^{2,3,4} & HE PengFei^{2,3,4}

¹ School of Power and Energy Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

² School of Naval Architecture, Ocean & Civil Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

³ State Key Laboratory of Ocean Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

⁴ Collaborative Innovation Center for Advanced Ship and Deep-Sea Exploration, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

A diesel engine is one of the most widely used power devices with the highest thermal efficiency, largest unit volume, and specific power density. However, the essence of diesel spray diffusion combustion will lead to mass production of particulate matter. In order to understand further the mechanisms of formation and evolution of soot particles in the spray flame of a diesel engine under cylinder temperature and pressure, the thermally swimming probe sampling and high-resolution transmission electron microscopy imaging are used to capture and analyze the spray particles generated by diesel spray in a constant volume combustion bomb (CVCC). Along with imaging analysis, the apparent morphology, characteristics of nano-structure, and parameters of its morphology and structure are further studied. The effects of different loads (fuel injection) on the morphology and fractal geometry parameters of the primary particles and aggregates are investigated in detail. The results show that the fractal dimension of aggregates increases with the increase of load, while the structure of aggregates becomes more and more compact. The primary particle size obeys normal distribution under different loads, and the particle size also increases with the increase of load. The length of microcrystalline in particles increases with an increase in load, but the curvature of microcrystalline and spacing of the microcrystalline carbon layer decreases as the load increases, indicating an increase in the graphitization degree of granular samples and a decrease in the oxidation activity with the load. The parameters such as radius of rotation, projection area of particles, circularity, and sphericity, and the number of primary particles are further analyzed.

constant volume combustion chamber (CVCC), thermophoretic probe, soot sampling, nano-structure

doi: [10.1360/SST-2019-0119](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0119)