

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ

Э. Л. Дрейзин

Технологический институт Нью-Джерси, Отделение механической инженерии
Ньюарк, NJ 07102-1982, штат Нью-Джерси, США, dreizin@njit.edu

Обобщены результаты экспериментальных исследований горения одиночных металлических частиц. Свободно падающие монодисперсные капли жидкого металла с хорошо воспроизводимыми начальными температурами и скоростями получали в импульсном микродуговом разряде между массивным холодным катодом и расходоуемым проволочным анодом. В кислородсодержащих средах капли немедленно воспламенялись и температурную историю их горения регистрировали методом оптической пирометрии. Горящие капли гасили в различные моменты времени несколькими способами, обеспечивающими различные скорости охлаждения. Структуру погашенных частиц анализировали с целью восстановления их эволюции в процессе горения. Эксперименты проводили с частицам Al, Mg, Zr, Ti, Ta, W, Mo, Fe и Cu. Кроме того, подобные эксперименты были выполнены с бором. Частицы бора получали путем оплавления кончика вибрирующей борной проволоки в факеле ацетиленкислородной горелки. Большинство экспериментов проведено в воздухе, использовали также углекислый газ и смеси аргон — кислород и гелий — кислород. Ограниченное число экспериментов с частицами алюминия выполнено в условиях невесомости. Целью экспериментов было установление взаимосвязи между температурой и составом горящей частицы. Растворение кислорода и других газов в металле горящей капли приводит к изменению ее фазового состава, что сопровождается резкими изменениями режима горения. Для интерпретации наблюдаемого поведения частиц использовали равновесные диаграммы фазового состояния металл — газ. На основе экспериментальных данных предложен расширенный механизм горения, в котором в дополнение к реакциям, происходящим на и над поверхностью горящего металла, выделены реакции и фазовые изменения внутри горящего металла.

Ключевые слова: частица металла, горение, фазовые диаграммы.

ВВЕДЕНИЕ

Применение металлических добавок в ракетном топливе и других энергетических составах стимулировало активное исследование механизмов горения металлов на протяжении нескольких десятилетий [1–3]. Простейшей экспериментальной моделью, выбранной многими исследователями, а потому наиболее широко изученной, было горение одиночной металлической частицы в воздухе при атмосферном давлении [4–10]. Предполагалось, что установление механизма горения одиночных металлических частиц в воздухе позволит упростить теоретическое моделирование практически важных систем, в которых металлические аэрозоли горят при повышенном давлении в присутствии CO_2 , CO и H_2O в качестве основных окислителей. Однако даже в этой «упрощенной» постановке процессы горения протекают при чрезвычайно высоких температурах ($2500 \div 3500$ °C), включают образо-

вание наноразмерных частиц дыма, агрегацию этих частиц и характеризуются сложными процессами тепло- и массопереноса. Глассменом и др. [1, 11, 12] описаны основополагающие принципы современного моделирования процесса горения металлической частицы, базирующиеся на модели горения капли углеводородного топлива. Лоу в [13, 14] впервые обратил внимание на важность процессов тепло- и массопереноса, обусловленных образованием конденсированных продуктов горения, например, дыма. Продолжающиеся экспериментальные исследования привели к разработке более детальных представлений [15, 16], развивающих оригинальные модели Глассмана и Лоу. Появилась возможность более или менее удовлетворительно предсказывать некоторые глобальные экспериментальные параметры, например, скорость горения и размер пламени. Однако множество наблюдаемых при горении металлической частицы явлений осталось без

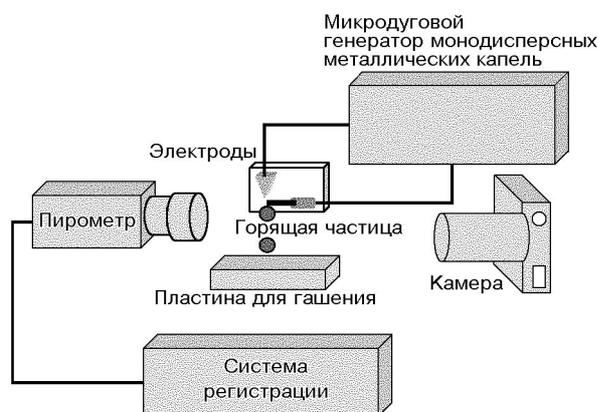


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования горения монодисперсных металлических частиц

объяснения, например, резкие переходы от симметричного к асимметричному пламени при горении частиц алюминия [4, 7]; треки с внезапными увеличениями яркости, очертаниями напоминающие наконечник стрелы (далее для краткости — «стреловидные треки») при горении частиц циркония и других металлов [6, 7]. В таких случаях эффективно изменяются скорость и время горения частицы. Однако ясное понимание механизма процессов отсутствовало. В последнее время при изучении горения одиночных монодисперсных металлических частиц, образуемых в импульсном микродуговом разряде, уделяли внимание именно быстрым изменениям режима горения. В итоге пришли к выводу, что резкая смена режима горения обусловлена фазовыми переходами в горящей металлической частице. В настоящей работе представлен обзор некоторых экспериментальных результатов, дающих основу этому заключению, а также обсуждены типы фазовых превращений внутри горящих металлических частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Образование и воспламенение металлических частиц

Принципиальная схема устройства приведена на рис. 1. Металлические капли образуются при быстром плавлении расходуемого проволочного анода в импульсном разряде микродугои. Во время действия импульса микродугои небольшой объем анодного провода вначале

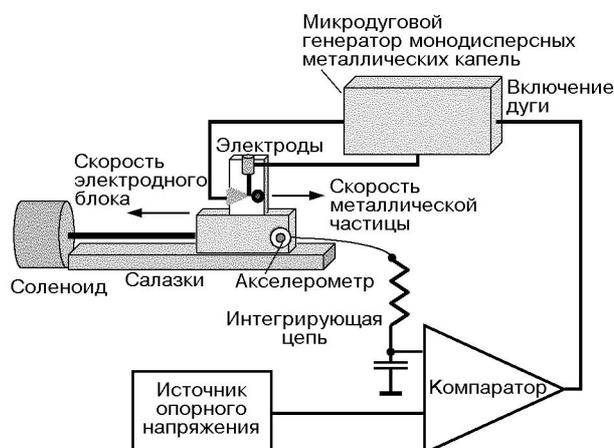


Рис. 2. Схема установки для создания горящих неподвижных металлических частиц в экспериментах в условиях микрогравитации

расплавляется, затем приобретает форму сферической капли. Разряд микродугои продолжается до тех пор, пока капля не достигнет предельного размера, определяемого равновесием силы поверхностного натяжения и силы электродинамического давления, действующей на каплю в дуговом разряде [17]. В конце импульса микродугои капля отделяется от анода. Ее скорость (≈ 1 м/с), размер и температура в момент отрыва хорошо воспроизводятся. Для большинства металлов начальные температуры каплей можно варьировать от температуры плавления до температуры, близкой к температуре кипения, так что капли, полученные в окислительной среде, сразу воспламеняются. Размер образуемых каплей можно регулировать в диапазоне $50 \div 500$ мкм с точностью $\pm 5\%$. Эта методика использована для изучения горения каплей Al, Mg, Ti, Zr, Cu, Mo, W, Fe и Ta [8–25].

В ряде экспериментов [26, 27] микродуговой генератор каплей был установлен в прозрачной камере, изготовленной из поликарбоната Lexan[®]. В камере создавали газовую среду требуемого состава. Горение Al изучали в смесях аргон — кислород, гелий — кислород и в углекислом газе.

Еще одна серия экспериментов [28] с алюминиевыми частицами была проведена в условиях микрогравитации с целью установления влияния вынужденной конвекции на резкие изменения режима горения. Экспериментальная установка (рис. 2) находилась на борту само-

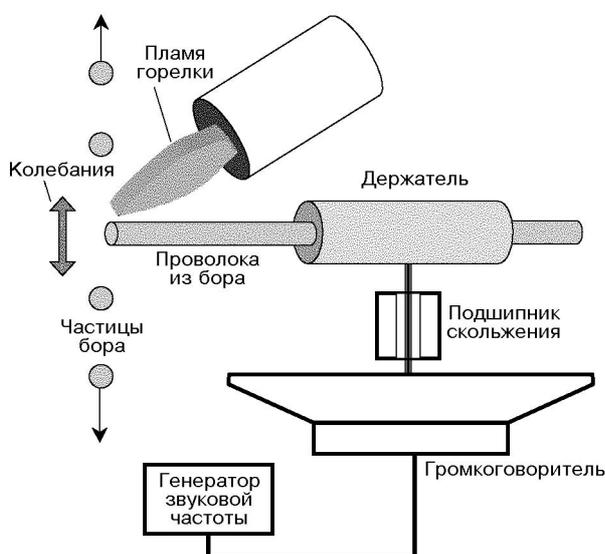


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для создания и зажигания частиц бора

лета DC-9, полет которого по параболической траектории обеспечивал невесомость в течение $25 \div 30$ с. Микродуговой генератор капель был помещен на салазки, скользящие по линейной направляющей. Начальная скорость образованной капли компенсировалась перемещением всего электродного блока на салазках в противоположном направлении в течение импульса микродуги, в результате удалось исследовать неподвижные капли. Салазки, связанные стальным кордом с сердечником соленоида, при включении соленоида начинали перемещаться с почти постоянным ускорением. На салазках был установлен акселерометр. Его выходной сигнал поступал в интегрирующую схему, формирующую сигнал, пропорциональный линейной скорости перемещения салазок. Сигнал интегратора подавался на вход электронного компаратора, другой вход компаратора был присоединен к источнику опорного напряжения. Когда напряжение от интегратора достигало уровня опорного напряжения, компаратор подавал импульс для включения микродуги. Уровень опорного напряжения выбирали так, чтобы скорость перемещения салазок в момент включения дуги была равна начальной скорости образующейся капли. Скорости противоположны по направлению, таким образом, скорость капли в лабораторной системе отсчета близка к нулю.

Для создания горящих частиц бора приме-

няли иную технику, поскольку используемую для этих целей борную проволоку с тонкой сердцевиной из вольфрама невозможно сильно нагреть в микродуге вследствие недостаточной электропроводности. Борную проволоку вводили во внутреннюю коническую часть ацетилен-кислородного пламени, имеющего максимальную температуру 3720 К [29]. Пламя создавалось миниатюрной ацетиленовой горелкой. Осевые линии пламени и проволоки взаимно перпендикулярны в горизонтальной плоскости. Одновременно проволока совершала колебания в вертикальном направлении (рис. 3). При попадании в высокотемпературную зону кончик борной проволоки расплавлялся. Расплавленная часть срывалась из-за ускорения, развиваемого при колебании, и образовывала каплю. Колебания, создаваемые с помощью громкоговорителя, передавались проволоке через вертикальный стержень, движущийся в подшипнике скольжения. Нижний торец стержня приложен к катушке громкоговорителя, на верхнем торце закреплена горизонтальная медная трубка, через которую была пропущена проволока. На громкоговоритель подавался усиленный сигнал от звукового генератора. Диаметр полученных таким образом частиц бора варьировался от 150 до 270 мкм. Начальная скорость частиц в вертикальном направлении (в плоскости колебаний) составляла $4 \div 8$ м/с. Время пребывания частиц в пламени диаметром 8 мм было менее 1 мс, после выхода из пламени частицы свободно падали в окружающем воздухе.

Оптическая диагностика в реальном времени

Были сфотографированы треки и измерена яркостная температура [18–20] горящих капель меди, железа, тантала, молибдена и вольфрама. В опытах с каплями алюминия, циркония, титана, магния и бора в реальном времени были измерены цветовые температуры горения с использованием пирометра, работающего на трех длинах волн [21–29]. В пирометре применены три фотоумножительные (ФЭУ) трубки Hamamatsu HC120-01 с временем отклика 50 мкс, которое существенно меньше типичного времени изменения температуры горячей частицы диаметром $100 \div 300$ мкм. Оптический световод с тремя ответвлениями применяли для равномерного распределения сигнала излучения на три канала. На входе каждого ФЭУ были установлены узкополосные интерференционные светофильтры. Для того что-

бы минимизировать влияние спектральных полос излучения молекул соединений металл — кислород, для каждого металла использовали подходящие наборы интерференционных фильтров. Поле обзора пирометра не ограничивали, так что в измеренном сигнале был вклад как излучения горящей частицы, так и излучения окружающей частицу зоны пламени, содержащей дым. Поэтому, вследствие сильной зависимости интенсивности излучения от температуры, измеренные значения, по существу, характеризуют самую высокую температуру в зоне пламени. В серии экспериментов с алюминием между движущейся частицей и пирометром помещали набор узких щелей, чтобы разделить излучение от поверхности частицы и от зоны пламени [22].

Треки горящих частиц регистрировали 35-миллиметровой фотокамерой с использованием вращающегося диска-обтюратора со щелями либо без него. В экспериментах в условиях микрогравитации, а также в некоторых экспериментах при нормальной гравитации треки регистрировали скоростной видеокамерой NAC-200.

Гашение частиц и анализ продуктов горения

Частицы гасили на разных расстояниях от зоны генерации/воспламенения и соответственно в различные моменты времени от начала горения. Благодаря хорошей воспроизводимости начальных параметров время горения частиц, погашенных в одном и том же месте, было одинаковым. Кроме того, сравнивая химический и фазовый составы разных частиц, погашенных в разные моменты времени, можно было судить об эволюции состава единственной горящей частицы металла. Для эффективного «замораживания» высокотемпературных фаз в горящей частице использовали методику быстрого гашения — посредством столкновения частицы с тонкой алюминиевой фольгой, при ударе частица наполовину внедрялась в фольгу и приваривалась к ней. Такой способ гашения обеспечивал очень высокую скорость охлаждения и минимальное искажение формы частицы. Частично сгоревшие и быстро погашенные частицы заливали клеем на основе эпоксидной смолы и изготавливали шлифы, которые подвергали визуальному и фазовому анализу на сканирующем электронном микроскопе (scanning electron microscope, SEM), снабженном детекторами для спектроскопии



Рис. 4. Схема эксперимента для исследования динамики свечения частицы в процессе гашения в инертном газе после горения в воздухе в течение заданного промежутка времени

энергетического рассеяния (energy dispersive spectroscopy, EDS) и спектроскопии рассеяния на разных длинах волн (wavelength dispersive spectroscopy, WDS). Для визуального анализа дымового следа вокруг погашенной частицы использовали стеклянные пластинки в случае применения оптического микроскопа либо кремниевые подложки в случае SEM.

Для установления влияния газофазных и гетерогенных реакций окисления на динамику охлаждения реагирующих частиц применяли также гашение в инертном газе (рис. 4). Окислительная среда отделялась от инертного газа пленкой мыльного пузыря. Горящая частица, пробивая мыльную пленку, попадала в инертную среду после определенного времени горения. Предполагалось, что эти эксперименты позволят выявить влияние предыстории горения частицы на ее охлаждение, возможно сопровождающееся фазовыми переходами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Качественные наблюдения треков горящих частиц

Стреловидные треки, взрывы, внезапные изменения скорости и интенсивности свечения горящих частиц, зарегистрированные для исследованных металлов, указывают на наличие быстрых изменений в режиме горения частицы. Стреловидные треки наблюдали при горении частиц Cu , Ta , W , Mo , Fe и V . Частицы Mo также могли быстро изменять скорость в момент, когда их излучение возрастало. Частицы

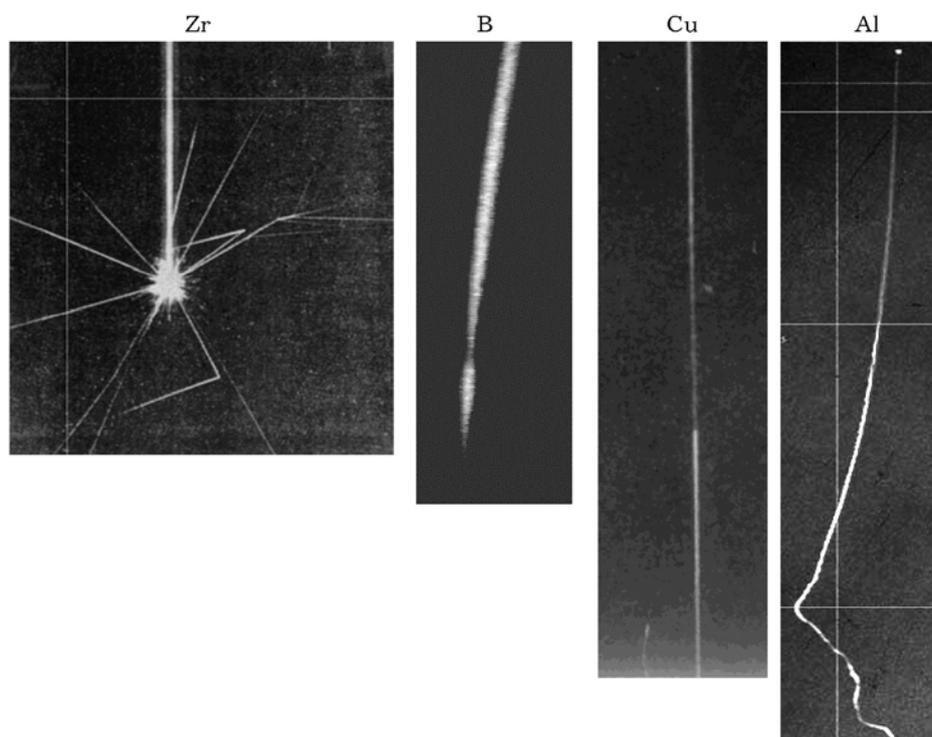


Рис. 5. Фотографии треков металлических частиц, горящих в воздухе: показаны типичные наблюдаемые события: взрыв частицы Zr, стреловидный трек частицы B, колебания интенсивности свечения частицы Cu, изменение направления движения частицы Al

Zr и Ti постоянно взрывались в конце горения. Для частиц Al, Mg и B после периода плавного сферически-симметричного горения внезапно начинались быстрые колебания интенсивности свечения. Частицы Al после начала колебаний интенсивности свечения изменяли направление движения и часто взрывались до потухания. На рис. 5 представлены примеры треков горящих частиц нескольких металлов. Чтобы определить, вызваны ли быстрые изменения режима самим продолжающимся процессом горения, изучали треки частиц, вначале горящих в воздухе в течение заданного времени, а затем влетающих в инертный газ (гелий). Эксперименты проводили по схеме рис. 4 с частицами Cu, Mo, W, Fe (сталь) и Ta [19, 20], т. е. для всех металлов, у которых при горении в воздухе наблюдались стреловидные треки. Типичное увеличение яркости горящей в воздухе частицы (см. рис. 5) хорошо видно на записи зависимости яркостной температуры от времени. Примеры таких зависимостей представлены на рис. 6. Заметим, что измеренные значения температуры скачка яркости свечения (например, для частиц Ta, Mo и W выше 2000 °C) могут

иметь значительные систематические погрешности, поскольку выходят за предел калибровки пирометра. Если горящие частицы оказывались в инертной среде через короткое время, в пределах нескольких миллисекунд после воспламенения, скачков яркости и стреловидных треков не было, но они имели место, если до попадания в инертную среду частицы находились в воздухе в течение некоторого времени (для большинства металлов примерно 1/3 типичного полного времени горения или более). Данное наблюдение указывает на то, что стреловидные треки не являются результатом продолжающегося окисления, например, посредством реагирования на поверхности или в паровой фазе. Это также показывает, что начальное взаимодействие горящих частиц с окислительной средой весьма значимо для последующих процессов, приводящих к появлению стреловидных треков.

Взаимосвязь изменений температуры и состава частицы в процессе горения

Результаты экспериментов для всех выше-

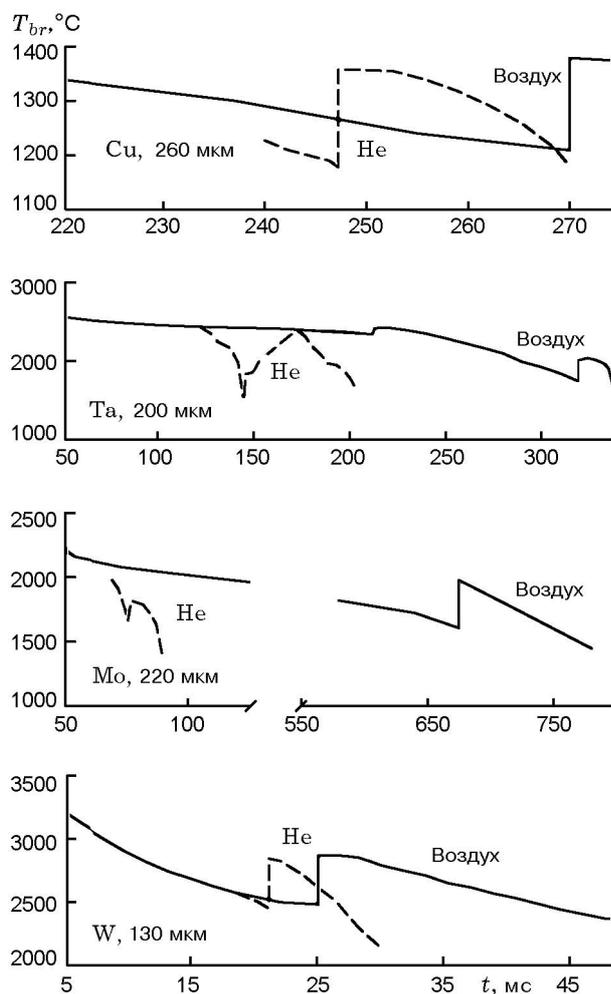


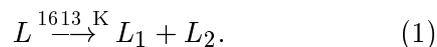
Рис. 6. Яркостная температура горения металлических частиц в воздухе (сплошные линии), яркостная температура тех же металлических частиц, вначале горевших в воздухе, а затем введенных в гелий (штриховые линии)

упомянутых металлов подробно описаны в работах [18–30]. Ниже будут кратко рассмотрены лишь экспериментальные данные, соответствующие трем характерным случаям, с последующим обсуждением влияния внутренних фазовых изменений в частице на процесс ее горения.

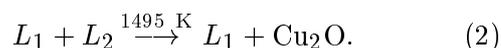
Медь. Горящие частицы меди диаметром ≈ 250 мкм гасили в воде или жидком азоте; в обоих случаях скорость охлаждения $\approx 10^5$ К/с, морфология поверхности и шлифов частиц выглядела похоже. На поверхности частиц, погашенных менее чем через 100 мс после воспламенения, оксидной пленки не обнаружено.

Внутри частицы наблюдали множество мелких сферических оксидных включений диаметром несколько микрометров. Оксидная пленка формировалась позднее, во время горения частицы. Количество оксидных включений, а также толщина оксидной пленки с течением времени увеличивались. Для частиц, погашенных до скачка яркости и температуры, средний размер внутренних оксидных включений оставался меньше 10 мкм. Оксидная пленка и мелкие оксидные включения видны на шлифе частицы, погашенной до температурного скачка. Пример такого типичного шлифа приведен на рис. 7,а. На шлифе частицы, погашенной после скачка температуры, видно одно большое (> 50 мкм) оксидное включение (рис. 7,б). Обследование множества шлифов показало четкую корреляцию между формированием «большого» оксидного включения и скачком температуры.

Интерпретация этих наблюдений [19, 20, 30] основана на диаграмме состояния [31] бинарной системы Cu–O (рис. 8). Медные капли, полученные в микродуге, имеют высокую температуру, ≈ 2075 К [19, 20]. При таких температурах жидкий раствор $\text{CuO}_x(l)$, $0 < x < 0,5$, обозначенный на фазовой диаграмме буквой L , является равновесной фазой бинарной системы Cu–O. Согласно диаграмме состояния [31] после охлаждения до температуры 1613 К раствор становится неустойчивым и разделяется (расплаивается) на две несмешивающиеся жидкости L_1 и L_2 :



При дальнейшем снижении температуры до 1495 К происходит монотектическое выделение твердого Cu_2O :



Температура этого монотектического фазового перехода в пределах ошибки эксперимента соответствует скачку яркостной температуры, наблюдаемому при (1475 ± 50) К. Разумно предположить, что имеется связь между монотектической реакцией и скачком яркостной температуры. Заметим, что для объяснения внезапного увеличения температуры необходимо также предположить, что фазовый состав частицы до температурного скачка соответствует некоторой метастабильной жидкости L_m , например, переохлажденной жидкости L . В про-

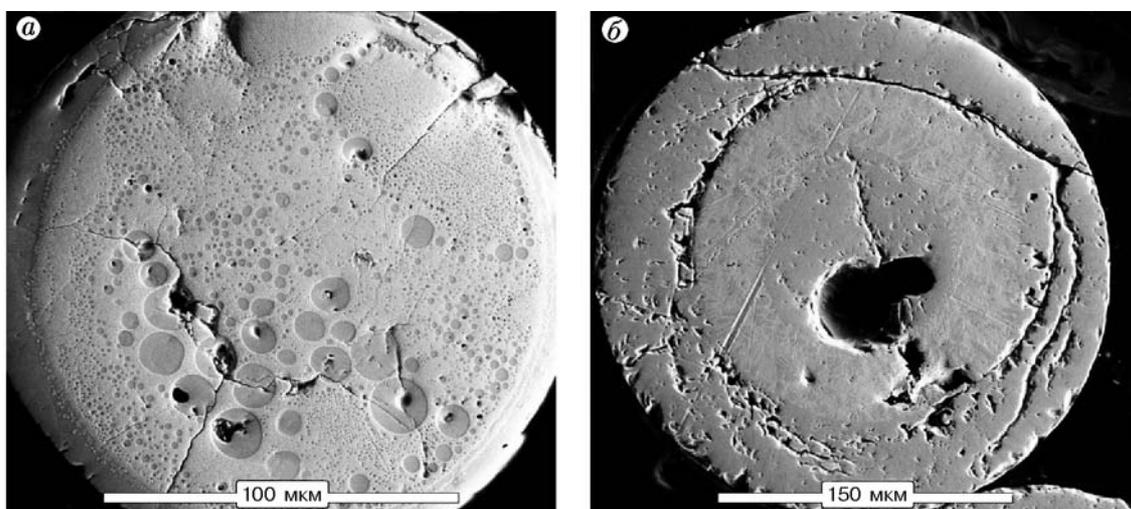


Рис. 7. Типичные электронно-микроскопические изображения шлифов частиц меди, погашенных до и после скачка яркостной температуры:

обе частицы покрыты оксидной пленкой и содержат оксидные включения внутри; *a* — частица погашена до скачка температуры, множество мелких оксидных включений, *b* — погашена после скачка температуры, большинство мелких включений объединились в одно большое включение

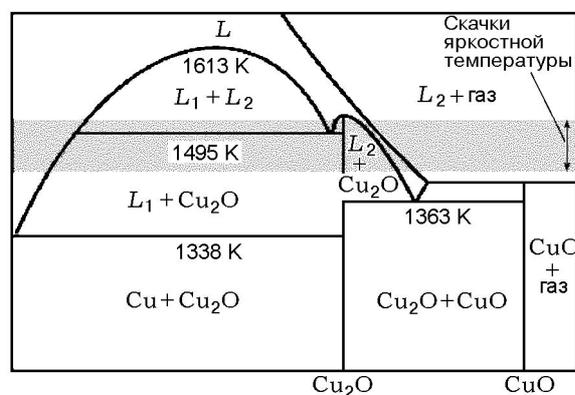


Рис. 8. Равновесная диаграмма состояния бинарной системы Cu–O [31]

тивном случае все фазовые изменения происходили бы при одной и той же температуре.

Как отмечалось выше, мелкие оксидные включения наблюдали внутри частиц, погашенных в жидком азоте сразу после воспламенения, т. е. при температуре частицы в пределах $1800 \div 2050$ К. Однако при этих температурах двухкомпонентная система Cu–O может существовать только как однородный жидкий раствор *L*. Поэтому наблюдаемое разделение фаз свидетельствует о том, что скорость охлаждения была недостаточно высокой для того, чтобы заморозить однородную жидкость

капли. Вместо этого в процессе замораживания происходит частичное разделение фаз согласно уравнениям (1) и (2), что и приводит к возникновению отдельных оксидных включений. Большое количество включений и их малый размер обусловлены относительно высокой скоростью охлаждения. Подобные разрозненные включения небольшого размера наблюдали внутри всех частиц, погашенных до скачка температуры (1495 К), что указывает на достаточно быструю кинетику их образования. Согласно диаграмме состояния (см. рис. 8) разделение фаз (1) в охлаждающемся растворе кислорода в жидкой меди должно происходить при температуре 1613 К. Поэтому можно предвидеть некоторые отличия в морфологии частиц, погашенных при температурах ниже 1613 К, а именно большие размеры оксидного включения. Наблюдения внутренней морфологии для частиц, погашенных при температурах выше и ниже 1613 К (но выше 1475 К), согласуются с предположением, сделанным выше. Фазы *L*₁ и *L*₂ не разделяются во время горения частицы, единственная жидкая фаза *L* становится метастабильной ($L \rightarrow L_m$) при температуре ниже 1613 К. При дальнейшем охлаждении температура частицы достигает уровня монотектического фазового перехода (2) при 1495 К. При этой температуре происходит разделение фаз:

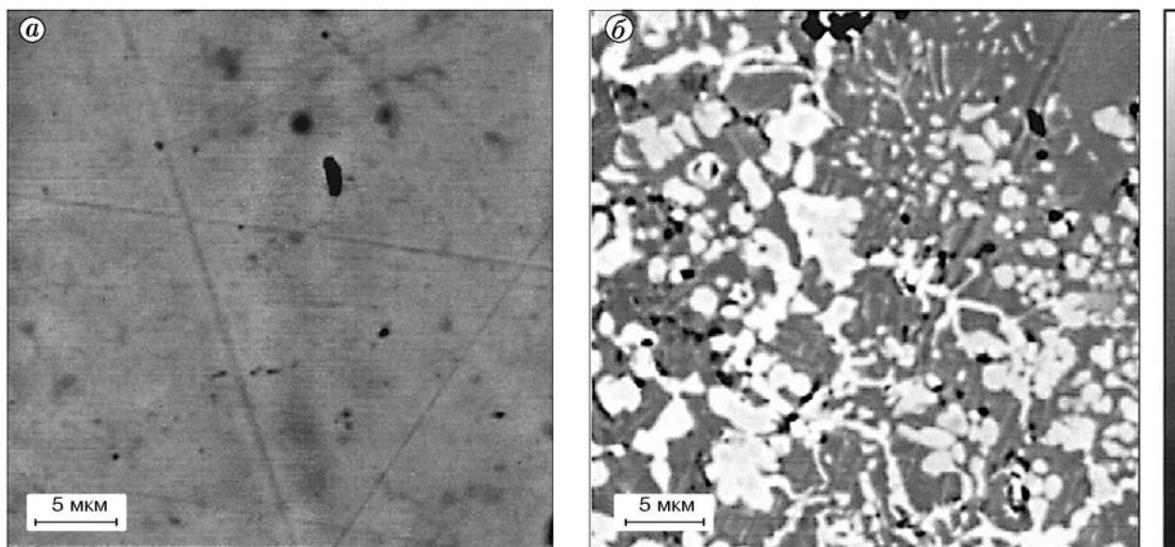
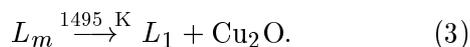


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения фрагментов шлифов частиц циркония одного и того же начального размера, горевших в течение одного и того же времени и погашенных методом быстрого (а) и медленного (б) гашения:

б: темные пятна — пустоты, структура двухфазная



Согласно оценке [19] этот фазовый переход может сопровождаться выделением тепла, способного нагреть всю частицу в газообразной окружающей среде. В этом процессе предпочтительно образование крупных оксидных включений, а разрозненные мелкие включения образуются при быстром охлаждении однофазных капель. Реакция (3) может протекать, если частица, содержащая метастабильную жидкость L_m , охлаждается до 1495 К независимо от того, находится ли частица в воздухе или в инертном газе. Это согласуется с экспериментальными наблюдениями скачков яркости/температуры в обеих средах. Таким образом, для интерпретации экспериментально наблюдаемого поведения и внутренней структуры горящих медных частиц имеется механизм, включающий образование метастабильной фазы и обеспечивающий разделение фаз.

Цирконий. Исследовали частицы диаметром 240 мкм, полученные в разряде микродуги, горящие в воздухе и погашенные в различные моменты времени от начала горения. Использовали два способа гашения: «быстрая закалка» со скоростью охлаждения $\approx 10^6$ К/с посредством соударения с тонкой алюминиевой фольгой и «медленная закалка» со скоростью охлаждения $\approx 10^4$ К/с путем введения

в инертный газ. На рис. 9 представлены фрагменты шлифов двух частично сгоревших частиц циркония с одним и тем же временем горения, но погашенных разными способами. Внутреннее строение частиц выглядит по-разному. Шлиф быстро охлажденной частицы почти однороден, на шлифе медленно охлажденной частицы ясно видны многочисленные пустоты и двухфазная структура. На рис. 10 представлены распределения локальных концентраций кислорода и азота, измеренные на этих шлифах методом WDS. В случае быстро охлажденной частицы концентрации кислорода и азота слабо изменяются по радиусу частицы. Видно, что концентрация кислорода везде меньше, чем у стехиометрического оксида ZrO_2 (горизонтальная штриховая линия на рис. 10). В случае медленно охлажденной частицы измеренные локальные концентрации кислорода изменяются от почти нулевого значения до уровня, соответствующего стехиометрическому оксиду ZrO_2 , что дает двухфазную структуру, хорошо заметную на рис. 9, б. Подобным образом локальные концентрации азота существенно меняются по радиусу и в случае медленно охлажденной частицы (см. рис. 10, б). Несмотря на то, что радиальные распределения кислорода и азота в частице варьируются в зависимости от скорости охлаждения, анализ множества погашенных частиц показал, что осреднен-

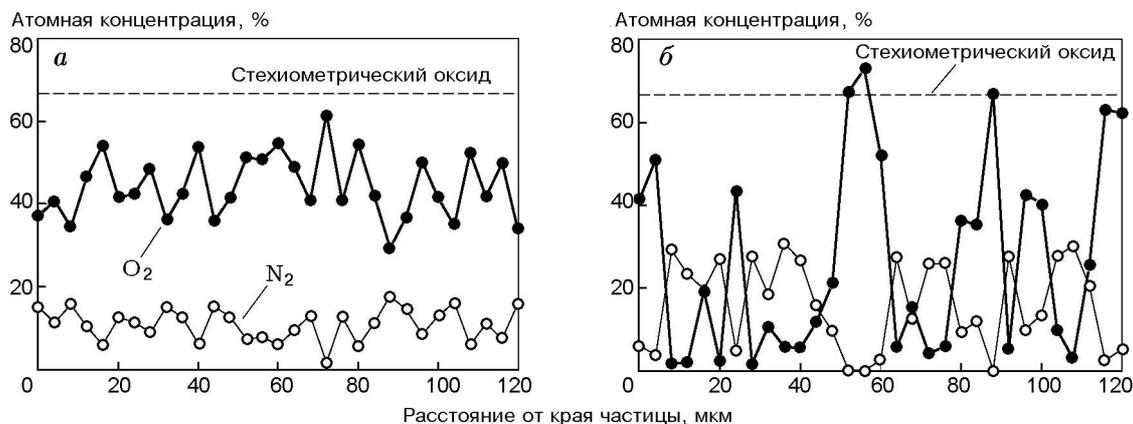


Рис. 10. Элементарные концентрации кислорода и азота, измеренные на шлифе частично сгоревшей частицы циркония в случае быстрого (*a*) и медленного (*b*) гашения

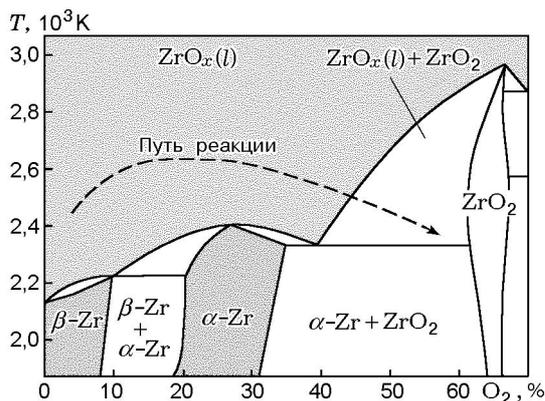


Рис. 11. Равновесная диаграмма состояния бинарной системы Zr–O [31]: штриховая линия — «путь реакции» — совокупность состояний, т. е. состава и температуры частицы в процессе горения

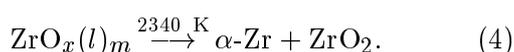
ные по частице концентрации кислорода и азота не зависят от скорости охлаждения, а зависят только от времени горения [23, 24]. Таким образом, можно предположить, что разделение фаз, создающее двухфазную морфологию внутри медленно охлажденных частиц, произошло во время их охлаждения. Подобное разделение фаз не успевало произойти в быстро охлаждаемых частицах. Поэтому они дают лучшее представление о фазах, существующих в расплавленной горячей частице.

Многочисленные измерения температуры и состава частицы как функции времени горения представлены в виде зависимости температуры горячей частицы от концентрации растворенного кислорода. Этот график, нало-

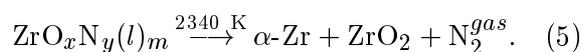
женный на равновесную диаграмму состояния системы Zr–O [23, 30], показан на рис. 11. Строго говоря, анализ фазовых превращений в цирконии, горящем в воздухе, должен основываться на тройной диаграмме состояния системы Zr–O–N. Такая диаграмма в настоящее время отсутствует, однако известно [31], что бинарные диаграммы состояния для Zr–O и Zr–N качественно подобны. Цирконий способен растворить значительные количества как кислорода, так и азота [31, 32], и структуры твердых фаз α -Zr (твердые растворы ZrO_x и ZrN_x) подобны: атомы O и N размещены в промежутках между узлами октаэдрической кристаллической решетки металла [33]. Поскольку в частицах циркония, согласно проведенным измерениям, содержание кислорода более высокое по сравнению с азотом и взаимодействие циркония с кислородом составляет основу процесса горения, можно провести упрощенный анализ, основанный на диаграмме состояния системы Zr–O, показанной на рис. 11. Иными словами, допустим, что малые количества азота не вносят значительных изменений в предсказываемые по диаграмме интервалы стабильности для различных фаз Zr–O [23, 30], и, кроме того, предположим, что атомы азота в растворе ведут себя подобно атомам кислорода.

В случае, когда расплавленная капля чистого циркония первоначально подвергается воздействию кислорода при температуре выше точки плавления 2125 К, соответствующее термодинамическое состояние на фазовой диаграмме расположено в области стабильности единственной жидкой фазы — раство-

ра $ZrO_x(l)$. Жидкий раствор $ZrO_x(l)$ остается равновесным состоянием частицы до тех пор, пока «путь реакции» не пересечет линию ликвидуса. Стехиометрический оксид может образоваться только после того, как концентрация растворенного кислорода превысит предел растворимости, который в зависимости от температуры изменяется от 40 до 66 % (линия ликвидуса). После того, как «путь реакции» пересек линию ликвидуса (т. е. когда состояние частицы в координатах «температура — фазовый состав» описывается точкой, находящейся вне затемненной области, рис. 11), равновесное состояние системы включает в себя две фазы: насыщенный жидкий раствор $ZrO_x(l)_{sat}$ и твердый стехиометрический оксид ZrO_2 . Такой фазовый состав действительно наблюдали для частиц, погашенных в аргоне, когда дальнейшее окисление было невозможно из-за отсутствия кислорода и скорость охлаждения была достаточно низкой, что позволило системе достичь равновесного фазового состава. Однако при быстром гашении частиц на алюминиевой фольге стехиометрический оксид не наблюдался (см. рис. 9 и 10). Наиболее неожиданно то, что содержание кислорода в частицах, быстро погашенных незадолго до взрыва (всегда происходящего в конце горения частицы Zr в воздухе), превышало не только предел растворимости кислорода в твердом растворе Zr–O, но и предел растворимости кислорода в жидком $ZrO_x(l)$ при температуре горения. На фазовой диаграмме это показано как продолжение «пути реакции» в область двухфазных состояний. Таким образом, непосредственно перед взрывом горящая частица содержит метастабильную (пересыщенную) фазу с содержанием растворенного кислорода выше предела растворимости в $ZrO_x(l)$, но ниже, чем в стехиометрическом ZrO_2 . Экспериментально измеренная температура частицы в момент взрыва соответствовала температуре эвтектического фазового перехода (≈ 2340 К, на рис. 11 соответствует концу «пути реакции»). При этой температуре равновесный предел растворимости кислорода в цирконии резко уменьшается и начинает образовываться твердый раствор (α -Zr). Пересыщение оставшейся жидкости вследствие выделения кислорода из фазы α -Zr еще более возрастает, что приводит к образованию стехиометрического оксида:



Реакция (4) экзотермическая, и выделившегося тепла достаточно, чтобы вызвать скачки температуры [24, 30] и появление стреловидных треков, наблюдавшихся ранее при горении циркония в чистом кислороде [6]. При горении частицы в воздухе в жидком растворе цирконий — газ присутствует также растворенный азот, так что уравнение реакции (4) следует модифицировать:



Таким образом, выпадение стехиометрического оксида ZrO_2 в осадок из раствора $ZrO_xN_y(l)$ должно сопровождаться выделением газообразного азота, образующего пустоты внутри частицы. Такие пустоты, как видно на рис. 9, б, действительно появляются в частицах, горящих в воздухе и погашенных в аргоне. Когда при горении в воздухе температура частицы снижается до 2340 К, в результате фазового превращения (5) немедленно появляется свежая поверхность α -Zr, обладающая высокой реакционной способностью, а также пустоты, которые способствуют эффективному переносу газообразного кислорода к этой поверхности. Поэтому скорость горения циркония резко возрастает. Увеличение температуры и расширение пузырьков азота приводят к взрывам частиц, наблюдаемым при горении в воздухе.

Таким образом, описанный механизм вызывает наблюдаемые скачки температуры, стреловидные треки и взрывы частиц с достижением эвтектического состояния внутри частицы [23, 30].

Алюминий. Горение алюминиевых частиц, образованных и зажженных в разряде импульсной микродуги, протекает в три стадии [21, 22]. Во время первой стадии пламя частицы сферически симметрично, светящийся след гладкий (см. пример для Al на рис. 5). Температура частиц, измеренная оптическим пирометром с использованием трех длин волн, близка к 3000 К. Это значение выше точки кипения алюминия 2730 К, поэтому характеризует, скорее всего, зону парофазного пламени, а не поверхность частицы. Во второй стадии горения увеличивается общая интенсивность свечения частицы, появляются сильные колебания интенсивности свечения, искажается первоначально сферически-симметричная форма пламени и дымового облака. В третьей стадии горения продолжают колебания интенсивности

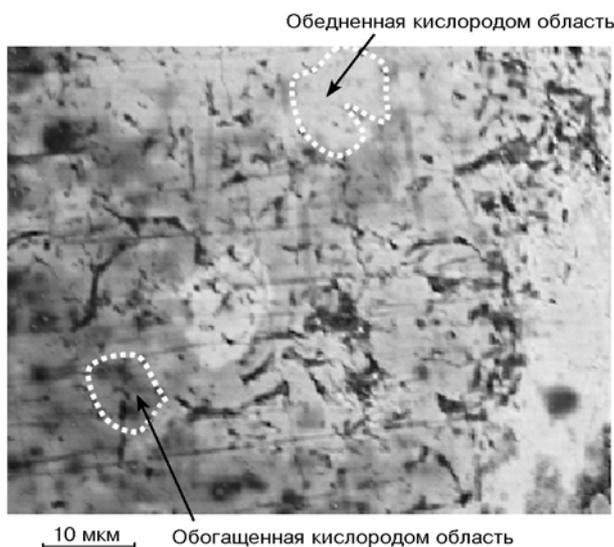


Рис. 12. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента шлифа алюминиевой частицы, горевшей в воздухе и быстро погашенной во второй стадии горения:

темные области соответствуют более низкой средней атомной массе, т. е. более высокой концентрации растворенного кислорода, что подтверждается количественными измерениями методом WDS

свечения частицы; общая интенсивность свечения снижается и остается примерно на постоянном уровне; измеренная температура понижается до ≈ 2300 К [22]. Также наблюдаются значительные «случайные» изменения скорости частицы.

Содержание растворенного кислорода внутри частиц, погашенных на первой стадии, было ниже предела обнаружения (≈ 1 ат. %) методом WDS. После внезапного увеличения интенсивности свечения, сопровождающегося уменьшением цветовой температуры частицы приблизительно с 3000 до 2800 К [22], что указывает на переход во вторую стадию горения, внутреннее строение погашенных частиц изменялось. Внутри частиц, погашенных во второй стадии горения, методами электронной микроскопии и WDS [22] идентифицированы области, как обогащенные кислородом (≈ 10 ат. %), так и обедненные кислородом (< 1 %) (рис. 12). На поверхности частиц, погашенных в третьей стадии горения, имеются оксидные колпачки. Асимметричное горение, типичное для второй и третьей стадий, непосредственно наблюдали при горении алюминиевой частицы в воздухе и газовых

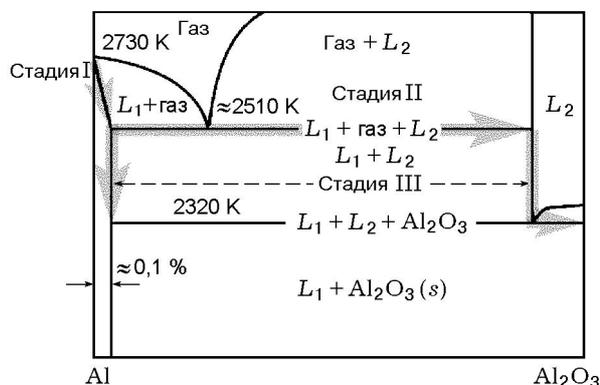


Рис. 13. Равновесная диаграмма состояния бинарной системы Al–O [31]:

стрелки показывают «путь реакции» на разных стадиях горения алюминиевой частицы

смесях Ar/O₂ и He/O₂ [22, 26, 27]. Однако степень возмущающего воздействия асимметрии на свечение и траекторию частицы различна для разных инертных разбавителей и концентраций кислорода. При горении во всех упомянутых средах в частицах обнаружен растворенный кислород, а на них — оксидные колпачки. При этом размеры оксидных колпачков отличались при горении частиц в разных средах в течение одного и того же времени.

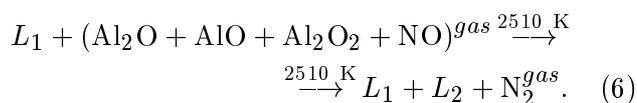
Согласно гипотезе, широко обсуждаемой в литературе [15, 16], нарушение первоначальной сферической симметрии диффузионного пламени, примыкающего к расплавленной алюминиевой частице, происходит из-за конвективных и всплывающих (восходящих) потоков. Однако эта гипотеза противоречит результатам экспериментов в условиях микрогравитации [28]. В этих экспериментах одиночные алюминиевые частицы образуются, воспламеняются и сгорают в условиях, когда конвективные потоки значительно меньше по сравнению с существующими при нормальной гравитации. Тем не менее асимметрия пламени развивалась точно так же, как при нормальной гравитации. Таким образом, всплывающие и конвективные потоки не являются основной причиной перехода к асимметричному горению.

Используя имеющиеся экспериментальные данные и диаграмму состояния системы алюминий — кислород [31, 32], схематично показанную на рис. 13, можно предложить следующий механизм, связывающий фазовые переходы в алюминиевой частице с наблюдаемы-

ми стадиями горения. Алюминий воспламеняется при температуре вблизи или выше точки плавления естественного защитного слоя оксида Al_2O_3 (2323 К) [34]. Поскольку адиабатическая температура пламени для алюминия весьма высока, например, в воздухе она выше 3500 К, частица быстро саморазогревается до температуры кипения алюминия 2730 К (установление первой стадии горения). Развивается сферическое парофазное пламя, в котором в результате многоступенчатого газофазного окисления алюминия образуется конденсированный оксид Al_2O_3 [35]. Оценки термодинамически равновесных концентраций кислородсодержащих газовых компонентов показали, что при горении алюминия в воздухе наряду с субоксидами Al_2O , AlO и Al_2O_2 , которые образуются при горении в чистом O_2 и в смесях Ar/O_2 и He/O_2 , образуется также значительное количество NO . Высокотемпературные газообразные субоксиды, образовавшиеся в пламени, частично переносятся назад к частице [26] и становятся источником кислорода для гетерогенных реакций на поверхности частицы. Скорость переноса кислорода к поверхности частицы, соответственно количество поглощенного кислорода и, в конечном счете, размер образованного оксидного колпачка зависят от состава газовой среды сжигания. Возможные механизмы переноса кислорода к поверхности частицы — диффузия и термофорез кислородсодержащих молекул, образованных в парофазном пламени. В [26, 30] показано, что при горении частицы в воздухе NO может значительно увеличить перенос кислорода от зоны пламени к поверхности частицы. При температуре горения и при соотношениях горючее — окислитель в диапазоне $0,25 \div 2$ равновесная концентрация NO близка к концентрации атомарного кислорода. Поэтому в условиях избытка горючего, например, в окрестности горячей частицы, NO , O и субоксиды Al_2O , AlO и Al_2O_2 являются основными кислородсодержащими агентами (конечно, NO отсутствует при горении в чистом O_2 и в смесях Ar/O_2 и He/O_2). Можно ожидать, что время жизни NO намного больше времени жизни атомарного кислорода вследствие высокой активности последнего. Поэтому при горении в воздухе молекулы NO могут эффективно переносить кислород к поверхности горячей частицы. Это согласуется с наблюдениями [26]: оксидные колпачки на алюминиевых частицах, горящих в воздухе, больше, чем

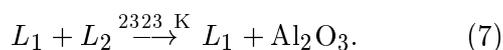
у таких же частиц, горящих в чистом O_2 или смесях Ar/O_2 или He/O_2 .

На диаграмме состояния системы алюминий — кислород (см. рис. 13) видно, что расплавленный алюминий может растворить приблизительно 0,1 ат. % кислорода, образовав жидкость L_1 . Как и в случае циркония и меди, на начальной стадии горения частица алюминия представляет собой однородный раствор кислорода в жидком металле. Однако в отличие от металлокислородных систем, рассмотренных выше, особенность диаграммы состояния алюминий — кислород заключается в том, что растворимость кислорода в жидкости L_1 увеличивается при уменьшении температуры. Поэтому сценарий, наблюдаемый при горении Zr и Cu , в котором равновесный раствор кислорода в металле становился пересыщенным при охлаждении частицы, не подходит для горения алюминия, как следует из диаграммы состояния системы $\text{Al}-\text{O}$ при давлении 1 атм. Вместо этого температура кипения раствора уменьшается от 2730 К для чистого Al и до 2510 К для насыщенного раствора L_1 , и при этом концентрация растворенного в L_1 кислорода увеличивается. Как видно на диаграмме рис. 13, при 2510 К состояние трех фаз: жидкости L_1 , газа и обогащенной кислородом жидкости L_2 — равновесное. Вторая стадия горения устанавливается, когда начинает образовываться новая жидкая фаза L_2 в результате гетерогенной реакции между насыщенным раствором L_1 и кислородсодержащими молекулами газа:



Образование зародышей жидкости L_2 (и самой жидкости L_2) порождает неоднородности внутри и на поверхности частицы, поскольку жидкости L_1 и L_2 несмешивающиеся [31]. Эта неоднородность в распределении кислорода внутри капле объясняет механизм появления обогащенных кислородом зон, обнаруженных в частицах, погашенных во второй стадии горения [22]. Температура кипения жидкости L_2 около 3250 К, что намного выше, чем для жидкости L_1 (2510 К). Поэтому, даже когда количество новой фазы L_2 невелико, скорость испарения алюминия резко уменьшается вокруг каждого островка фазы L_2 или ее зародыша. Пространственная неоднородность испарения алюминия приводит к асимметрии пламени частицы, наблюдаемой во второй стадии горения. В

то же время большая часть объема частицы все еще остается кислородно-бедной фазой L_1 (почти чистый алюминий) и поэтому продолжает кипеть. Асимметрия парообразования заставляет частицу вращаться. Поскольку островки обогащенной кислородом фазы плавают в почти чистом расплавленном алюминии, характер вращения в процессе горения может изменяться. Стефановский поток от кипящей поверхности почти чистого алюминия будет уменьшать направленные к этой поверхности диффузионный и термофоретический потоки кислородсодержащих агентов по сравнению с теми же потоками, направленными к обогащенным кислородом островкам. Вследствие этого в процессе горения за счет газофазного переноса кислородсодержащих агентов к частице будет продолжаться образование новых областей, богатых кислородом, и будут обогащаться уже имеющиеся области. Реакция горения (6) продолжается в течение второй стадии, при этом температура частицы остается ≈ 2510 К. Постепенно размер частицы уменьшается, тепловой поток от пламени становится меньше необходимого для поддержания кипения, и температура частицы начинает снижаться. Когда температура частицы оказывается ниже точки кипения жидкости L_1 , наступает третья стадия горения: скорость горения быстро падает из-за резкого уменьшения скорости испарения алюминия. Согласно диаграмме состояния при температуре 2323 К происходит монотектический фазовый переход:



В результате этой реакции из смеси двух жидкостей выделяется твердый оксид алюминия. Эта реакция продолжается в третьей стадии при постоянной температуре, и Al_2O_3 гетерогенно вырастает на включениях жидкости L_2 , образованных на второй стадии. Поскольку жидкости L_1 и L_2 несмешивающиеся и имеют разные плотности, вращение горячей частицы, начавшееся во второй стадии вследствие неравномерного по поверхности испарения алюминия, вызывает сепарацию жидкостей L_1 и L_2 . Сепарация приводит к образованию одного большого оксидного колпачка вместо множества мелких оксидных включений. Описанный механизм позволяет качественно интерпретировать явления, наблюдаемые разными

исследователями в экспериментах с горящими частицами алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В описанных исследованиях горения металла в газообразных окислителях обнаружены изменения состава частиц. Внутри горячей металлической частицы образуются новые фазы как в виде твердых растворов, так и в виде растворов газов (кислорода, азота) в металле. Весьма характерным является растворение кислорода в горящем металле, обеспечивающее протекание эвтектических, монотектических и перитектических фазовых переходов. Эти фазовые переходы могут резко изменять режим горения, вызывая скачки температуры и взрывы частиц. Исследования частично сгоревших и быстро погашенных частиц показали, что следующие особенности обусловлены фазовыми переходами в горящем металле: взрывной характер горения частиц циркония и титана; скачки температуры при горении алюминия, титана, бора и меди; стреловидные треки при горении циркония, бора, молибдена и вольфрама; развитие асимметрии пламени у частиц алюминия и бора. Таким образом, чтобы интерпретировать имеющиеся разнообразные экспериментальные наблюдения, механизмы горения металлов должны включать, наряду с парофазными и гетерогенными реакциями, растворение кислорода и других газов с последующими фазовыми переходами.

Для экспериментальных исследований горения частиц с использованием микродугового генератора металлических капель чрезвычайно важной была поддержка Исследовательского центра им. Льюиса, НАСА (NASA Lewis Research Center). Автор выражает благодарность Н. Ф. Calcote, W. Felder, С. Н. Berman, D. G. Keil, С. К. Law, I. Molodetsky и Е. Р. Vicenzi за совместные усилия, полезные обсуждения и критические замечания, а также признательность В. Е. Зарко за предложение подготовить эту статью. В заключение автор выражает благодарность О. Г. Глогову за перевод статьи с английского на русский язык.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бржустовский Т., Глассмен И. Парофазные диффузионные пламена при горении магния и алюминия. I. Аналитическое исследование // Гетерогенное горение / Под ред.

- В. А. Ильинского, И. Н. Садовского. М.: Мир, 1967. С. 91–125.
2. **Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И.** Модели воспламенения металлов // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 4. С. 558–570.
3. **Price E. W., Sigman R. K.** Combustion of aluminized solid propellants // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, Wu-Zhen Ren (Eds). Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185. Reston, VA: AIAA Inc., 2000. Ch. 2.18. P. 663–687.
4. **Maćek A.** Fundamentals of combustion of single aluminum and beryllium particles // 11th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1967. P. 203–217.
5. **Maćek A., Semple J. M.** Combustion of boron particles at atmospheric pressure // Combust. Sci. Technol. 1969. V. 1, N 3. P. 181–191.
6. **Nelson L. S., Rosner D. E., Kurzius S. C., Levine H. S.** Combustion of zirconium droplets in oxygen/rare gas mixtures. Kinetics and mechanism // 12th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1968. P. 59–70.
7. **Prentice J. L.** Combustion of pulse-heated single particles of aluminum and beryllium // Combust. Sci. Technol. 1970. V. 1, N 5. P. 385–398.
8. **Bhatia R., Sirignano W. A.** Convective burning of a droplet containing a single metal particle // Combust. Flame. 1993. V. 93, N 3. P. 215–229.
9. **Shafirovich E. Ya., Goldshleger U. I.** Pulsating combustion of magnesium particles in CO₂ // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 135, N 1–6. P. 241–254.
10. **Bucher P., Ernst L., Dryer F. L., et al.** Detailed studies on the flame structure of aluminum particle combustion // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, Wu-Zhen Ren (Eds). Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185. Reston, VA: AIAA Inc., 2000. P. 689–722.
11. **Brzustowski T. A., Glassman I.** Spectroscopic investigation of metal combustion // IAA Accession No. A65-10970. 1964.
12. **Mellor A. M., Glassman I.** A physical criterion for metal ignition // Western States Sect. Combust. Inst. 1964. Paper WSS-CI 64-20.
13. **Law C. K.** Simplified theoretical model for the vapor-phase combustion of metal particles // Combust. Sci. Technol. 1973. V. 7, N 5. P. 197–212.
14. **Law C. K.** Models for metal particle combustion with extended flame zones // Combust. Sci. Technol. 1976. V. 12, N 4–6. P. 113–124.
15. **Turns S. R., Wong S. C., Ryba E.** Combustion of aluminum-based slurry agglomerates // Combust. Sci. Technol. 1987. V. 54, N 1–6. P. 299–318.
16. **Brooks K. P., Beckstead M. W.** Dynamics of aluminum combustion // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 769–780.
17. **Suslov A. V., Dreizin E. L., Trunov M. A.** Formation of monodisperse refractory metal particles by an impulse discharge // Powder Technol. 1993. V. 74, N 1. P. 23–30.
18. **Суслов А. В., Дрейзин Э. Л., Трунов М. А.** Исследование горения монодисперсных металлических частиц, полученных в импульсной дуге // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 4. С. 25–27.
19. **Dreizin E. L., Suslov A. V., Trunov M. A.** Temperature jumps in free metal particle combustion // Combust. Sci. Technol. 1992. V. 87, N 1–6. P. 45–58.
20. **Dreizin E. L., Suslov A. V., Trunov M. A.** General trends in metal particle heterogeneous combustion // Combust. Sci. Technol. 1993. V. 90, N 1–4. P. 79–99.
21. **Dreizin E. L., Trunov M. A.** Surface phenomena in aluminum combustion // Combust. Flame. 1995. V. 101, N 3. P. 378–382.
22. **Dreizin E. L.** Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air // Combust. Flame. 1996. V. 105, N 4. P. 541–556.
23. **Molodetsky I. E., Dreizin E. L., Law C. K.** Evolution of particle temperature and internal composition for zirconium burning in air // 26th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1996. V. 2. P. 1919–1927.
24. **Molodetsky I. E., Dreizin E. L.** High-temperature oxygen dissolution in liquid zirconium // Materials Research Society Symposium Proceedings 418 (Decomposition, Combustion, and Detonation Chemistry of Energetic Materials). 1996. P. 195–200.
25. **Molodetsky I. E., Dreizin E. L., Vicenzi E. P., Law C. K.** Phases of titanium combustion in air // Combust. Flame. 1998. V. 112. P. 522–532.
26. **Dreizin E. L.** On the mechanism of asymmetric aluminum particle combustion // Combust. Flame. 1999. V. 117. P. 841–850.
27. **Rossi S., Dreizin E. L., Law C. K.** Combustion of aluminum particles in carbon dioxide // Combust. Sci. Technol. 2001. V. 164. P. 209–237.
28. **Dreizin E. L.** Experimental study of aluminum particle flame evolution in normal and microgravity // Combust. Flame. 1999. V. 116. P. 323–333.
29. **Dreizin E. L., Keil D. G., Felder W., Vicenzi E. P.** Phase changes in boron ignition and combustion // Combust. Flame. 1999. V. 119. P. 272–290.
30. **Dreizin E. L.** Phase changes in metal combustion // Progress in Energy and Combust. Sci. 2000. V. 26, N 1. P. 57–78.
31. **Binary Alloy Phase Diagrams** / T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak. (Eds). ASM Publ., Materials Park, OH. 1990.

32. **Левинский Ю. В.** $p-T-x$ -диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Металлургия, 1990.
33. **Fast J. D.** Interaction of Metals and Gases. New York; London: Academic Press, 1965.
34. **Price E. W.** Combustion of metalized propellants // Fundamentals of Solid Propellant Combustion / К. К. Kuo, М. Summerfield (Eds). New York: AIAA, 1984. P. 479–514.
35. **Bucher P., Yetter R. A., Dryer F. L., et al.** Flame structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air // 26th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1997. P. 1899–1908.

*Поступила в редакцию 14/II 2003 г.,
в окончательном варианте — 25/III 2003 г.*
