

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕТАЛЛА ПРИ ГОРЕНИИ ЧАСТИЦ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

В. В. Карасев¹, А. А. Онищук¹, С. А. Хромова¹, О. Г. Глотов¹,
В. Е. Зарко¹, Е. А. Пилюгина¹, Ч.-Цз. Тсай²

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, karasev@ns.kinetics.nsc.ru

²Национальный университет Чао Туна, г. Шинчу, Тайвань

Изучено образование наночастиц оксидов металлов в процессе горения капель алюминия и титана, движущихся в воздухе со скоростью до 3 м/с. В качестве источника горящих частиц использовали пиротехническую смесь, содержащую окислитель, связующее и металлические частицы размером $4 \div 350$ мкм. С помощью просвечивающей электронной микроскопии показано, что при горении образуются агрегаты фрактальной структуры с размером $1 \div 10$ мкм, состоящие из первичных частиц (сферул) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ диаметром $5 \div 150$ нм. Для наблюдения броуновской диффузии агрегатов, а также их движения в электрическом и гравитационном полях использовали видеомикроскопическую регистрацию. Определены распределение по зарядам агрегатов TiO_2 и эквивалентный радиус броуновской подвижности. При горении Al зона образования наночастиц удалена от поверхности частицы примерно на расстояние ее радиуса, при горении Ti она расположена непосредственно вблизи поверхности. Коагуляция оксидного аэрозоля в следе горячей частицы приводит к аэрогелированию с образованием гигантских агрегатов. Предложены аналитические выражения для приближенного расчета параметров оксидных частиц и зон их формирования.

Ключевые слова: горение частиц, алюминий, титан, образование оксида, наночастицы, сферулы, агрегаты, морфология, подвижность, заряд, фрактальная размерность.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование горения одиночных металлических частиц представляет интерес как с фундаментальной [1, 2], так и с прикладной [3] точки зрения. В частности, сжигание металлических порошков в аэродисперсном факеле [3] рассматривается как способ синтеза наноразмерных оксидных частиц для изготовления полупроводниковых, керамических, каталитических материалов. Вместе с тем известно, что алюминий, магний, титан, бериллий, цирконий могут быть использованы как энергетические компоненты твердых топлив, взрывчатых веществ, пиротехнических составов [2, 4, 5]. Горение одиночной частицы металла в воздухе при атмосферном давлении часто рассматривается как простейшая физическая модель про-

цессов, протекающих при горении частиц в составе энергетических композиций или в технических устройствах. Поэтому процесс горения одиночных частиц в контролируемых условиях выбран многими исследователями для теоретического и экспериментального изучения [1, 6–8]. Особенность механизма горения металлических частиц — образование конденсированного оксида, первоначально в виде наноразмерных частиц. В ходе последующей эволюции совокупность наноразмерных частиц может трансформироваться в совокупность субмикронных и микронных частиц; их распределение по размерам необходимо учитывать в расчетах многих процессов в технических устройствах. Однако в связи с недостатком экспериментальных данных законченной модели горения металла, включающей образование оксидных наночастиц, до настоящего времени не существует.

Целью данной работы является изучение механизма образования наночастиц TiO_2 и Al_2O_3 в процессе горения частиц Ti и Al в воздухе при атмосферном давлении. Основное внимание уделено определению размера пер-

²Chuen-Jinn Tsai.

Institute of Environmental Engineering National Chiao Tung University, 300, Hsinchu, Taiwan.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 04-03-33162, 04-03-33163, 05-03-90576-NSC-а, 05-02-08290-OFI-а, NSC-Taiwan-RFBR No. 94WFA0600016-Contract No. RP05E15), INTAS (грант № 03-53-5203), МНТЦ (проект 3305).

вичных оксидных наночастиц; эквивалентных размеров, морфологии и электрического заряда агрегатов, образованных из наночастиц, а также стадий горения металлической капли.

Горение Al было изучено достаточно подробно в [8], поэтому настоящая работа в большей степени посвящена исследованию горения титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Горение частиц металлов и образование оксидного аэрозоля изучали в двух типах экспериментов. В экспериментах первого типа сжигали образцы пиротехнической смеси, содержащей металлические порошки с размером частиц $4 \div 350$ мкм, перхлорат аммония в качестве окислителя и связующее НТРВ (полибутадиеи с концевыми гидроксильными группами). Образец сжигали при 1 атм в камере объемом 20 л в воздухе, очищенном от атмосферного аэрозоля фильтром АФА. Время горения образца составляло несколько секунд. При горении образец диспергировал горящие частицы металла, их последующее горение происходило в воздухе. Зарегистрированная с помощью видеосъемки скорость движения капель составляла $0.1 \div 0.5$ м/с, время горения $20 \div 300$ мс. В течение 20 мин после сгорания образца из камеры периодически отбирали пробы аэрозоля. Пробу направляли либо в термореципитатор для осаждения частиц на подложку с целью их последующего дисперсного и морфологического анализа по электронно-микроскопическим изображениям, либо в аэрозольную оптическую кювету, аналогичную кювете Милликена для наблюдения и регистрации движения агрегатов (коагулировавших частиц) видеокамерой с микроскопным объективом и He-Ne-лазерным осветителем. Свет, рассеянный аэрозольными частицами под углом 90° , проходил через микрообъектив, который формировал их увеличенные изображения на матрице ССД-камеры. Размеры визуализируемой области в плоскости резкости объекта — около 0.3×0.4 мм. Пространственное разрешение оптической системы 3 мкм, объекты меньшего размера регистрируются в виде пятен. Конструкция кюветы позволяет включать однородное электрическое поле, для чего в кювете имеется два параллельных плоских электрода, расстояние между которыми составляет 0.25 см. Видеорегистрация движения дает возможность определять коэффициент бро-

уновской диффузии агрегатов, их скорость седиментации, а за счет наложения поля позволяет рассчитать их заряд и дипольный момент.

В экспериментах второго типа одиночные частицы размером $100 \div 350$ мкм вводили в безметалльный состав (перхлорат аммония плюс органическое связующее), которым заполняли кварцевый капилляр с внутренним диаметром 2.5 мм. При горении состава частицы зажигались и одна за другой вылетали из капилляра со скоростью $1 \div 3$ м/с. Движение горящих частиц регистрировали с использованием скоростной видеосъемки. На траектории движения частиц устанавливали стеклянную подложку под небольшим углом между вектором скорости частицы и поверхностью подложки — $5 \div 17^\circ$. На подложку была нанесена формваровая пленка, на которую термофоретически осаждался оксидный аэрозоль из ореола и шлейфа, создаваемого горящей частицей. Полученный осадок анализировали при помощи оптической и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Основное достоинство данной методики заключается в том, что полученный аэрозольный осадок дает информацию о характеристиках оксидных частиц вблизи поверхности горящей частицы, т. е. на ранних стадиях их роста (вплоть до 0.1 мс). Время горения капли до соударения с подложкой варьировалось изменением расстояния от капилляра до подложки и составляло $50 \div 150$ мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Размеры и морфология агрегатов, образующихся при горении пиротехнической смеси

Образуемый при горении металла в составе пиротехнических смесей аэрозоль представляет собой агрегаты Al_2O_3/TiO_2 цепочно-разветвленной формы с размером $0.1 \div 10$ мкм, состоящие из первичных сферических частиц (сферул) диаметром $5 \div 150$ нм. Типичные изображения агрегатов приведены на рис. 1. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура сферул TiO_2 — анатаз (60 %) и рутил (40 %), сферул Al_2O_3 — α - и γ -фаза.

Электронно-микроскопические изображения агрегатов использовали для измерения их эквивалентного геометрического радиуса, который определяется как

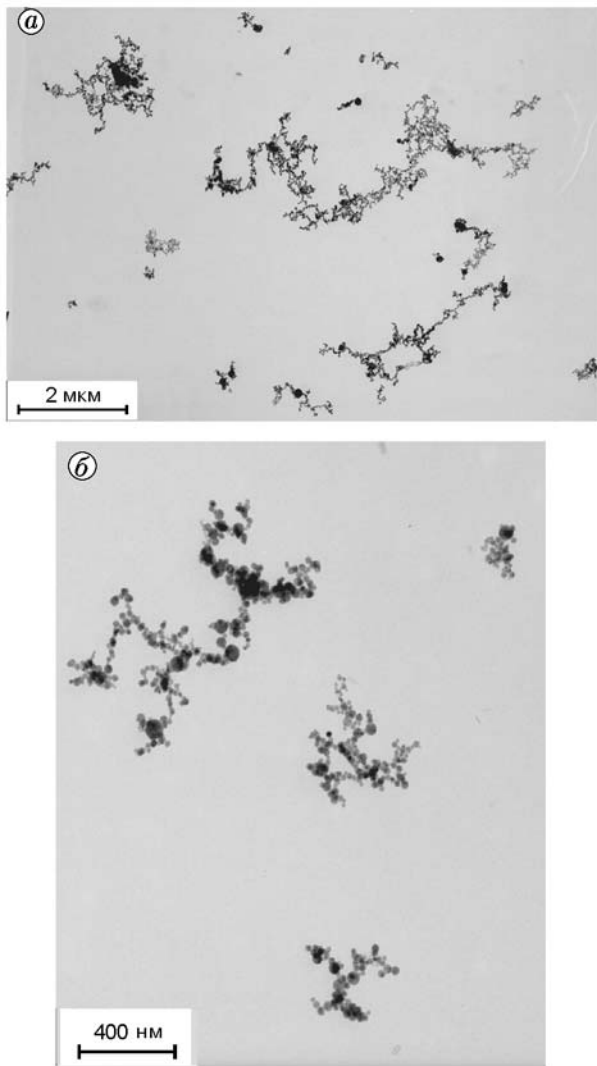


Рис. 1. Агрегаты TiO_2 (а) и Al_2O_3 (б), отобранные из реакционного сосуда через 1 мин после сжигания пиротехнической смеси

$$R = 0.5\sqrt{LW}, \quad (1)$$

где L — максимальная длина агрегата, W — максимальная протяженность в направлении, перпендикулярном L .

Для описания структуры агрегатов использовалось понятие фрактальной размерности D_f [9], являющейся показателем степени в соотношении

$$M_a \sim R^{D_f}, \quad (2)$$

связывающем массу агрегата M_a с эквивалентным геометрическим радиусом R .

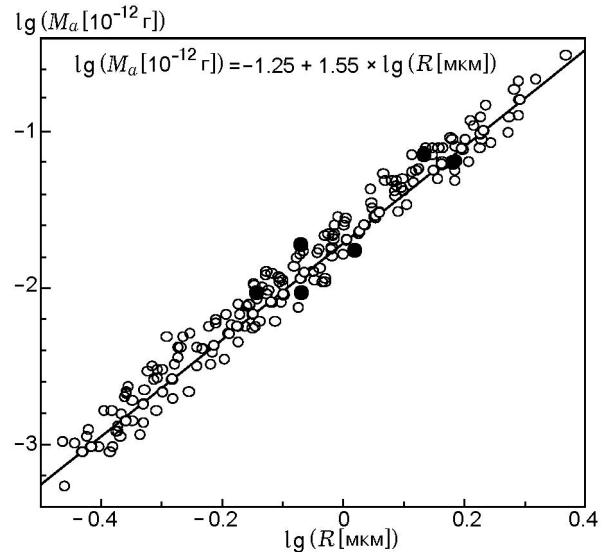


Рис. 2. Зависимость массы от геометрического радиуса для агрегатов TiO_2 :

• — масса определена суммированием масс входящих в состав агрегата первичных наночастиц (из снимков ПЭМ), ○ — для определения массы измеряли интегральную оптическую плотность изображений отдельных агрегатов

При определении фрактальной размерности использовали два подхода для оценки массы агрегата. Первый подход основан на измерении (в условных единицах) интегральной оптической плотности ПЭМ-изображения агрегата, определяемой как сумма значений серого (в интервале $0 \div 255$) для всех пикселей агрегата. Предполагается, что оптическая плотность изображения пропорциональна локальной толщине объекта и масса пропорциональна плотности. При этом сделана поправка на толщину формваровой подложки. Такой способ определения массы обоснован теоретическими исследованиями [9], где показано, что фрактальная размерность двумерной проекции эквивалентна фрактальной размерности трехмерного объекта, если $D_f < 2$. Во втором подходе измеряли диаметры всех сферул, входящих в агрегат, массу агрегата вычисляли путем умножения суммарного объема сферул на плотность $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Оба подхода дают близкие значения D_f . Для агрегатов TiO_2 $D_f = 1.55 \pm 0.1$ (рис. 2). В случае агрегатов Al_2O_3 $D_f = 1.6 \pm 0.1$ для частиц с размерами 10, 110 и 340 мкм и $D_f = 1.8 \pm 0.1$ для частиц размером 4 мкм. Кроме того, оказалось, что величина фрактальной размерности в обоих случаях (Al_2O_3 и TiO_2) не зависит от времени коагуляции (т. е. вре-

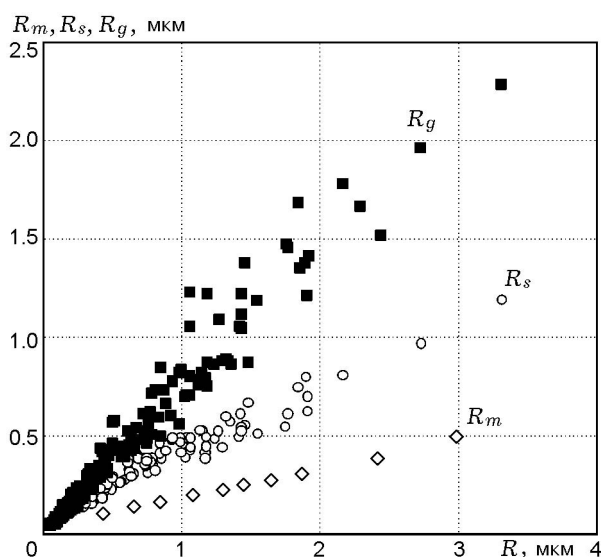


Рис. 3. Зависимость радиуса броуновской подвижности, среднепроекционного радиуса и радиуса гирации от геометрического для агрегатов TiO_2

мени, прошедшем между сжиганием образца и отбором пробы) в исследованном интервале $1 \div 20$ мин.

С использованием подхода, описанного в [10], для агрегатов TiO_2 был определен радиус подвижности (R_m) как функция эквивалентного геометрического радиуса (уравнение (1)). Кроме того, из обработки ПЭМ-негативов были определены количественные соотношения между характерными размерами (радиусами): эквивалентным геометрическим (R), гирации (R_g), среднепроекционным (R_s). В результате получено полезное соотношение $R : R_g : R_s : R_m = 6 : 4.5 : 2 : 1$ (рис. 3). Ниже приведены процедуры определения эквивалентных радиусов.

Радиус подвижности R_m определяли по данным регистрации броуновской диффузии агрегатов в результате следующей процедуры [10]. Вначале вычисляли коэффициент диффузии D из уравнения Эйнштейна

$$\overline{(\Delta x)^2} = 2D\tau, \quad (3)$$

где $\overline{(\Delta x)^2}$ — среднее значение квадрата смещения агрегата по оси x за одинаковые интервалы времени τ . Затем вычисляли R_m из следующего уравнения, связывающего R_m с коэффициентом диффузии:

$$D = \frac{kTC_C}{6\pi R_m \eta}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, η — вязкость воздуха, λ — длина свободного пробега молекул газа, $C_C = 1 + \lambda A/R_m$ — поправочный коэффициент ($A = 1.257$) [11].

Радиус гирации R_g по определению есть среднеквадратичное удаление точек фрактала от центра масс. В данном случае R_g вычисляли по бинаризованным (черно-белым) ПЭМ-изображениям агрегатов следующим образом:

$$R_g = B \sqrt{\frac{1}{\Pi} \sum_{i=1}^{\Pi} r_{0i}^2}, \quad (5)$$

где B — масштаб изображения, мкм/пиксел; i — номер пиксела в изображении агрегата; Π — общее число пикселов в изображении агрегата; r_{0i} — расстояние i -го пиксела от центра масс. Координаты центра масс вычисляются как средние арифметические значения абсцисс и ординат всех пикселов изображения агрегата.

Среднепроекционный радиус R_s — радиус круга с площадью, равной площади агрегата. Площадь агрегата численно равна числу пикселов, так что

$$R_s = B \sqrt{l^2 \Pi / \pi}, \quad (6)$$

где l^2 — площадь пиксела с размерностью [пиксел²].

Размеры сферул

При исследовании горения индивидуальных частиц Al обнаружено, что распределение сферул Al_2O_3 по размерам является функцией диаметра горячей металлической капли. Для этого было проведено четыре серии экспериментов первого типа с образцами, генерирующими горящие частицы с известным распределением по размерам, а именно: монодисперсные с $d_{10} = 340$ мкм, $K_{var} = 0.11$; монодисперсные с $d_{10} = 110$ мкм, $K_{var} = 0.14$; полидисперсные с эффективным размером 10 мкм и $K_{var} = 0.54$; частицы с узким распределением по размерам с $d_{10} = 4.0$ мкм, $K_{var} = 0.23$. Здесь $K_{var} = \sigma/d_{10}$ — коэффициент вариации, $\sigma = \sqrt{d_{20}^2 - d_{10}^2}$ — среднеквадратичное отклонение. Получено распределение по размерам первичных частиц Al_2O_3 (рис. 4) и зависимость среднесчетного радиуса первичных сферул r_{prim} от радиуса $r = d_{10}/2$ горячей частицы Al (рис. 5).

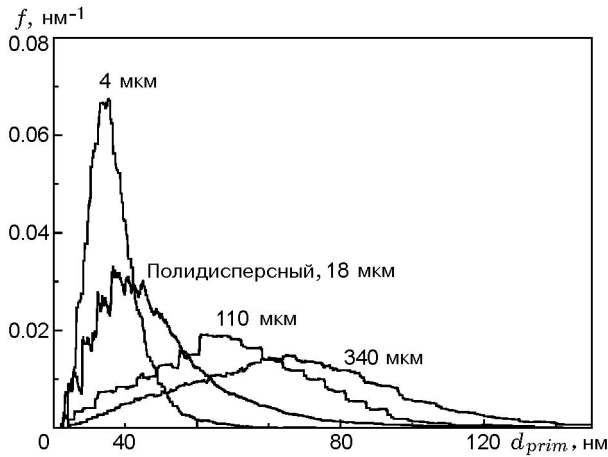


Рис. 4. Распределение по размерам первичных частиц Al_2O_3 , полученных сжиганием пиротехнических смесей, содержащих монодисперсный порошок Al с размерами частиц 4, 110 и 340 мкм и полидисперсный порошок со средним диаметром частиц 18 мкм

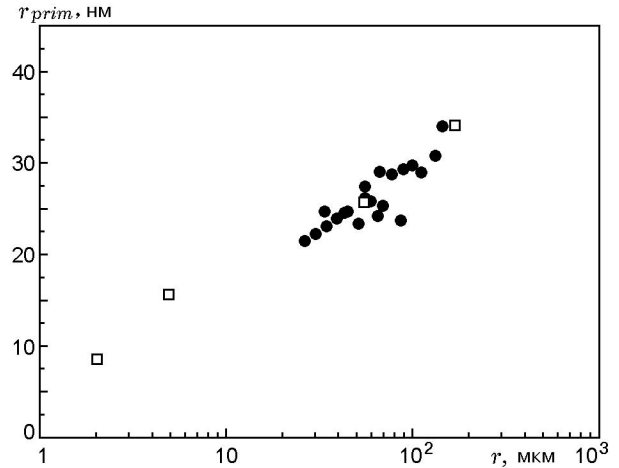


Рис. 5. Зависимость среднего радиуса первичных частиц от радиуса исходной частицы Al из пиротехнической смеси:

□ — экспериментальные данные, • — расчет с использованием аналитической модели (см. уравнение (26)) и данных рис. 9

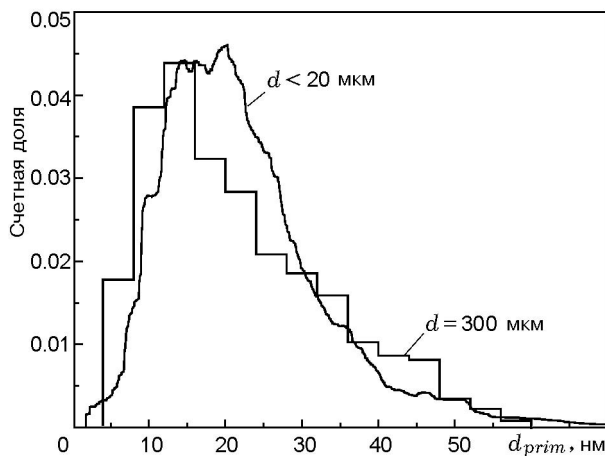


Рис. 6. Распределение по размерам первичных частиц TiO_2 , образующих агрегаты, получаемые при горении одиночных частиц Ti диаметром $d = 300$ мкм (размеры сферул: $d_{10} = 22.4$ нм, $d_{30} = 27.9$ нм) и пиротехнической смеси с размерами частиц $d < 20$ мкм (размеры сферул: $d_{10} = 22.7$ нм, $d_{30} = 28.3$ нм)

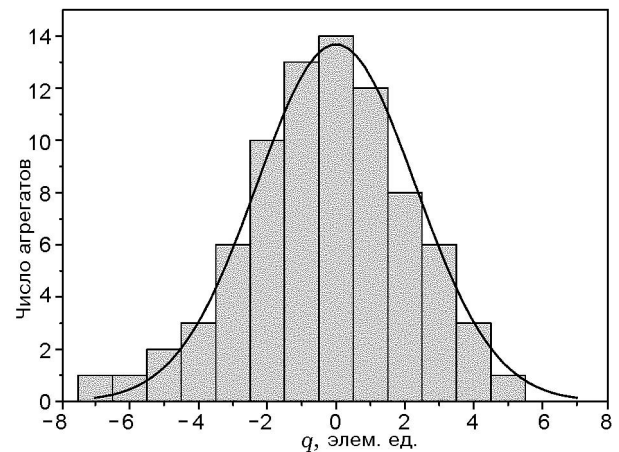


Рис. 7. Распределение агрегатов TiO_2 , имеющих радиус подвижности $R_m \approx 0.18$ мкм, по зарядам: сплошная линия — аппроксимация гауссовским распределением $f(q) = \frac{1}{\Sigma} \exp\left(-\frac{q^2}{2R_E kT}\right)$, где $\Sigma = \sum_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{q^2}{2R_E kT}\right)$, q — электрический заряд, $R_E = 0.31$ мкм — эквивалентный зарядовый радиус

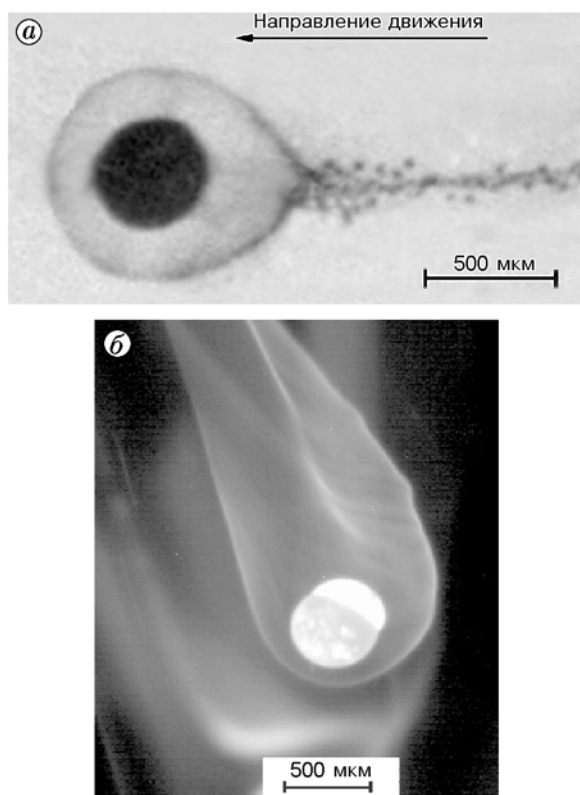


Рис. 8. Горящая капля Al:
 а — теневое изображение за синим светофильтром,
 б — в собственном свечении

В случае горения частиц Ti корреляция между диаметром сферул TiO_2 и размером исходных частиц Ti не обнаружена. Так, на рис. 6 представлены распределения сферул по размерам, полученные в случае горения монодисперсных одиночных капель титана с размером 300 мкм (эксперименты первого типа) и частиц титана с размером меньше 20 мкм в составе пиротехнической смеси (эксперименты второго типа). Видно, что функции распределения похожи и средние размеры первичных оксидных сферул близки.

Распределение зарядов на агрегатах TiO_2

Используя данные видеомикроскопической регистрации скорости движения агрегатов в однородном электрическом поле напряженностью 200 В/см, вычисляли их заряд из уравнения баланса сил электростатического взаимодействия и вязкого трения:

$$n_{ch}eE = \frac{6\pi v\eta R_m}{1 + \lambda A/R_m}. \quad (7)$$

Здесь n_{ch} — число элементарных зарядов на агрегате, e — величина элементарного заряда, E — напряженность электрического поля, v — составляющая скорости агрегата, возникающая при включении поля. Вначале (аналогично [10]) регистрировали движение агрегата в отсутствие поля и определяли его радиус подвижности R_m , затем включали поле и определяли скорость v . В результате построено несколько гауссовских распределений по зарядам для агрегатов с квазимонодисперсными радиусами подвижности [12]. На рис. 7 представлен один из таких графиков для радиуса подвижности из диапазона 0.15 ÷ 0.20 мкм. В [12] дано более детальное обсуждение свойств этих распределений.

Данные по распределению зарядов на агрегатах Al_2O_3 приведены в [8].

Видеорегистрация процесса горения каплей Al и Ti в воздухе

На рис. 8 показаны типичные изображения горячей капли алюминия. Характерные особенности горения частицы алюминия — наличие на поверхности линзообразного оксидного колпачка и удаленная от поверхности зона реакции (ореол или шлейф), где образуются наночастицы оксида алюминия в реакции между парами металла и кислородом воздуха. Радиус зоны R_{reac} реакции (ореола) зависит от радиуса горячей капли r (рис. 9). Время горения в воздухе капли Al диаметром около 100 мкм

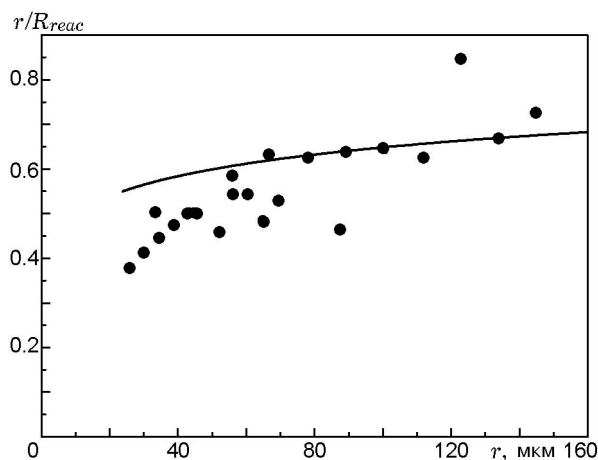


Рис. 9. Отношение радиуса r горячей частицы Al к радиусу ореола R_{reac} как функция радиуса частицы Al (точки) [17] (сплошная линия — решение уравнений (18), (19))

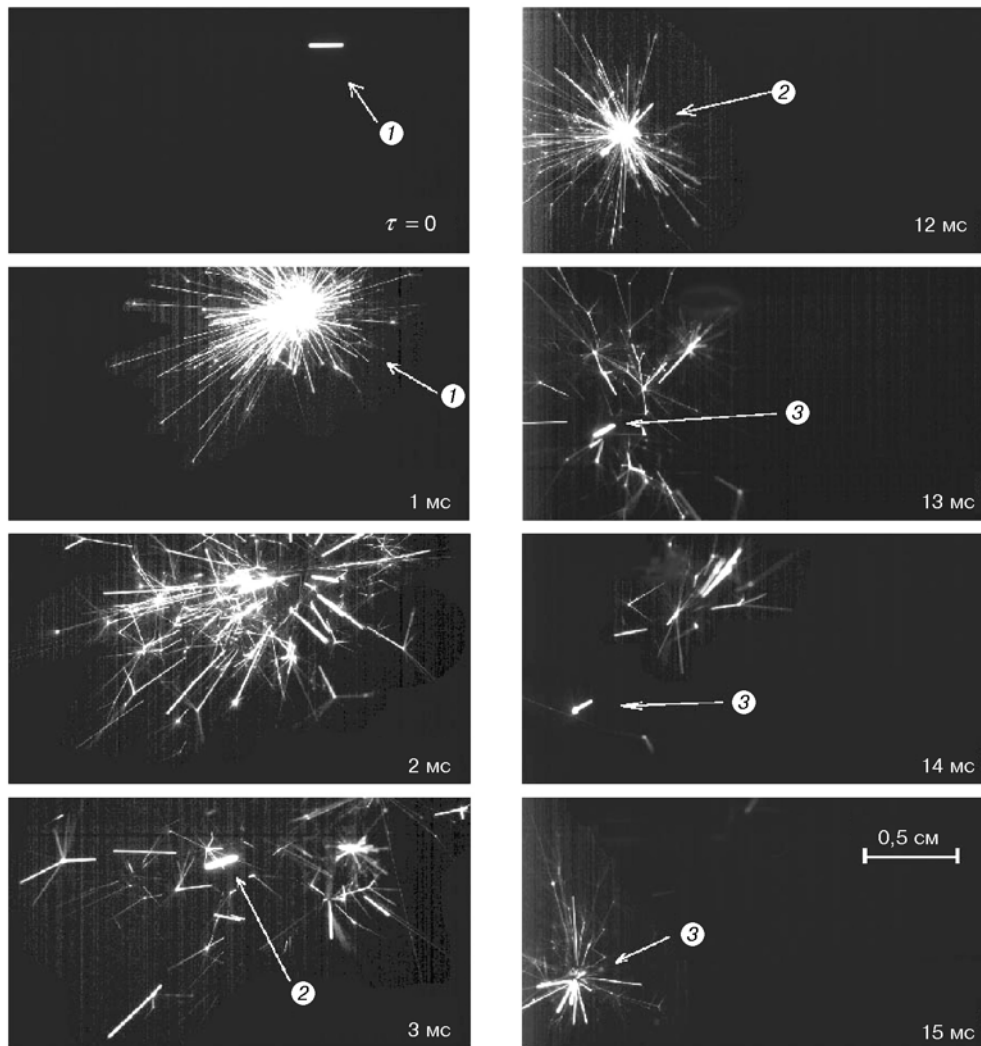


Рис. 10. Последовательность кадров, иллюстрирующая взрыв в конце горения титановой капли:

начальной диаметр капли 200 мкм, длительность экспозиции кадра 0.9 мс, на каждом кадре показано начальное для него время, 1–3 — взрывающиеся фрагменты

составляет $20 \div 30$ мс. В конце горения пламя обычно постепенно гаснет в течение $1 \div 3$ мс. Примерно 1 % общего числа частиц алюминия в конце горения взрывается.

Частицы Ti в отличие от Al взрываются практически все, серия кадров на рис. 10 иллюстрирует этот процесс. Светлый отрезок (след) на первом кадре ($\tau = 0$) — траектория частицы за время 0.9 мс. На следующем кадре ($\tau = 1$ мс) — момент взрыва частицы. Видно, что большая часть образованных фрагментов снова взрывается через $\tau = 1 \div 3$ мс. В отдельных случаях наблюдаются последовательные взрывы. Так, фрагмент 3, взорвавшийся

на последнем кадре ($\tau = 15$ мс), появился в результате взрыва фрагмента 2.

На рис. 11 показана горящая капля Ti с оксидным дымовым шлейфом. Можно отметить, что, в отличие от горения частицы Al, не наблюдается удаленной от поверхности зоны реакции, т. е. зона образования оксидных наночастиц находится непосредственно вблизи поверхности капли.

Для получения данных о начальных стадиях образования оксидных наночастиц использовали «отпечатки» зоны ореола и шлейфа горящих металлических капель при столкновении их с подложкой под малым углом. На

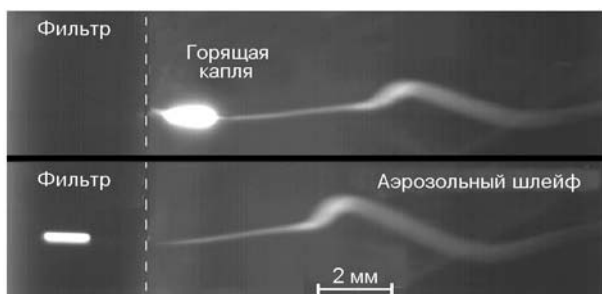


Рис. 11. Два последовательных кадра горящей титановой капли в собственном сечении, оксидный шлейф — в рассеянном под углом 90° освещении: диаметр капли 200 мкм, частота кадров 1000 кадр/с, длительность экспозиции кадра 0.9 мс; левая сторона кадра находится за плотным фильтром, чтобы частично подавить собственное свечение горячей частицы и зарегистрировать ее диаметр

рис. 12 и 13 показаны термофоретические осадки Al_2O_3 и TiO_2 , образующиеся при ударе капли Al и Ti, и соответствующие профили оптической плотности этих осадков. В случае алюминия профиль плотности имеет два максимума, что свидетельствует о том, что зона реакции расположена на некотором расстоянии от поверхности частицы (см. также рис. 8). В случае горения титановой капли, в отличие от алюминия, наблюдается монотонный спад плотности осадка от центра. ПЭМ-изображение осадка TiO_2 показано на рис. 14. Видно, что вблизи поверхности капли имеются одиночные частицы и сравнительно небольшие агрегаты, в то время как в зоне шлейфа наблюдаются длинные цепочечные агрегаты.

Приведенные результаты демонстрируют существенные различия в механизмах горения Ti и Al.

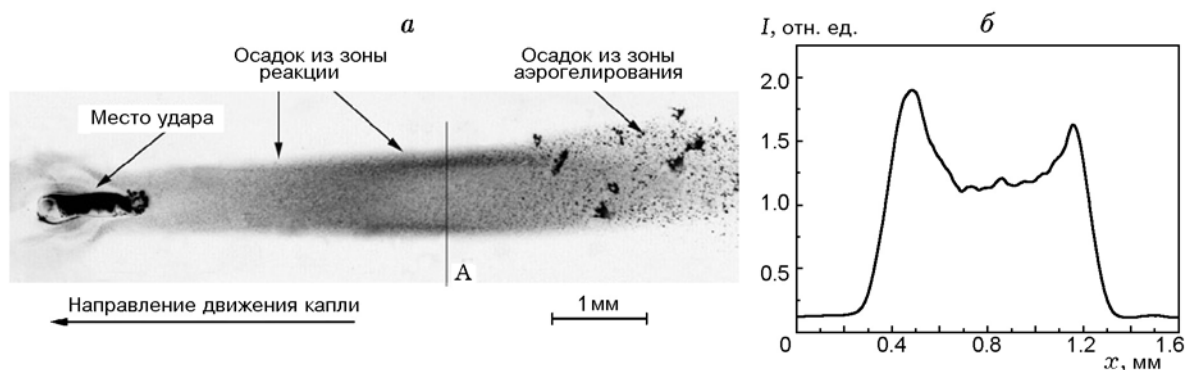


Рис. 12. Осадок от горящей частицы Al с начальным диаметром 300 мкм, образовавшийся при ударе ее о подложку под малым углом (а), и профиль плотности осадка Al_2O_3 в сечении А (б)

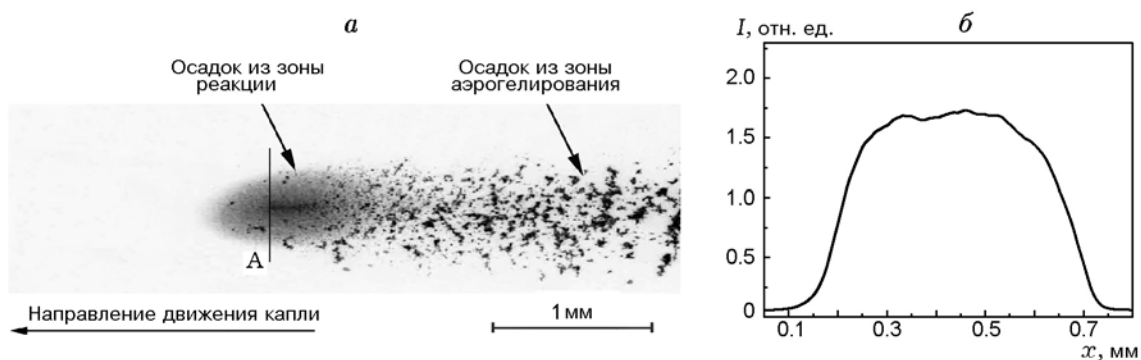


Рис. 13. Осадок от горящей частицы Ti с начальным диаметром 300 мкм, образовавшийся при ударе ее о подложку под малым углом (а), и профиль плотности осадка TiO_2 из зоны реакции в сечении А (б)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Размер ореола
(расположение реакционной зоны)
при горении Al

Температура горячей капли Al соответствует точке кипения алюминия и равна $T_s \approx 2500$ К [13]. Температура в зоне реакции ограничена температурой диссоциации Al_2O_3 , причем $T_{\text{reac}} \approx 3200$ К [14]. Диффузионный поток паров алюминия, идущий от поверхности, и поток кислорода, движущийся навстречу, взаимодействуют в зоне реакции с образованием газообразных субоксидов AlO , Al_2O , AlO_2 , Al_2O_2 , которые в результате химической конденсации [14] образуют жидкие наночастицы Al_2O_3 .

Положение реакционной зоны относительно поверхности можно приближенно оценить, решая стационарные уравнения диффузии для паров Al и O_2 :

$$I_{\text{Al}} = -4\pi\rho^2 \frac{dC_{\text{Al}}}{d\rho} D_{\text{Al}}, \quad (8)$$

$$I_{\text{O}_2} = -4\pi\rho^2 \frac{dC_{\text{O}_2}}{d\rho} D_{\text{O}_2}, \quad (9)$$

где I_{O_2} и I_{Al} — диффузионные потоки кислорода и алюминия; ρ — радиальная координата; C_{O_2} и C_{Al} — концентрации кислорода и алюминия; D_{O_2} и D_{Al} — коэффициенты диффузии кислорода и алюминия. Граничные условия: $C_{\text{Al}} = C_{\text{Al}}^0$ при $\rho = r$; $C_{\text{Al}} = 0$ при $\rho = R_{\text{reac}}$; $C_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2}^\infty$ при $\rho = \rho^*$; $C_{\text{O}_2} = 0$ при $\rho = R_{\text{reac}}$. Здесь r — радиус частицы Al, R_{reac} — радиус реакционной зоны, C_{Al}^0 — концентрация паров алюминия вблизи поверхности (соответствующая парциальному давлению 1 атм); $C_{\text{O}_2}^\infty$ — концентрация кислорода на бесконечности. Величина ρ^* будет определена ниже. Следует отметить, что коэффициенты диффузии в уравнениях (8), (9) зависят от температуры, а значит, и от радиальной координаты ρ .

Профиль температуры в окрестности частицы можно найти из уравнения теплопроводности

$$q = -4\pi\rho^2 \lambda(T) \frac{dT}{d\rho}, \quad (10)$$

где λ — коэффициент теплопроводности (для воздуха $\lambda \approx 27 \times T^{0.8}$ эрг/(см·с·К) [15]). Граничные условия для уравнения (10): $T = T_R$

при $\rho = R_{\text{reac}}$; $T = T_s$ при $\rho = r$; $T = T_0$ при $\rho = \rho^*$ (T_0 — комнатная температура). Решение уравнения (10):

$$T^{1.8} = T_s^{1.8} + \frac{1 - r/\rho}{1 - r/R_{\text{reac}}} [T_R^{1.8} - T_s^{1.8}], \quad (11)$$

$$r \leq \rho \leq R_{\text{reac}},$$

$$T^{1.8} = T_s^{1.8} + \frac{1 - R_{\text{reac}}/\rho}{1 - R_{\text{reac}}/\rho^*} [T_0^{1.8} - T_R^{1.8}], \quad (12)$$

$$R_{\text{reac}} \leq \rho \leq \rho^*.$$

Коэффициенты диффузии O_2 и Al могут быть записаны [15] в виде

$$D_{\text{O}_2} = D_{\text{O}_2}^0 T^{1.8}, \quad (13)$$

$$D_{\text{Al}} = D_{\text{Al}}^0 T^{1.8}. \quad (14)$$

Подставляя выражения (11), (12) в (13), (14), решаем уравнения (8), (9):

$$I_{\text{Al}} = \frac{4\pi D_{\text{Al}}^0 C_{\text{Al}}^0 [T_s^{1.8} - T_R^{1.8}]}{\left[\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{\text{reac}}}\right] \ln\left(\frac{T_s^{1.8}}{T_R^{1.8}}\right)}, \quad (15)$$

$$I_{\text{O}_2} = \frac{4\pi D_{\text{O}_2}^0 C_{\text{O}_2}^\infty [T_R^{1.8} - T_0^{1.8}]}{\left[\frac{1}{R_{\text{reac}}} - \frac{1}{\rho^*}\right] \ln\left(\frac{T_R^{1.8}}{T_0^{1.8}}\right)}. \quad (16)$$

Потоки кислорода и алюминия связаны стехиометрическим соотношением

$$I_{\text{Al}} = \frac{4}{3} I_{\text{O}_2}. \quad (17)$$

Соотношение коэффициентов диффузии: $\frac{D_{\text{Al}}}{D_{\text{O}_2}} = \sqrt{\frac{\mu_1 \sigma_1}{\mu_2 \sigma_2}} \approx 1.34$ [16], где $\mu_1 =$

$\frac{m_{\text{O}_2} m_{\text{N}_2}}{m_{\text{O}_2} + m_{\text{N}_2}}$; $\mu_2 = \frac{m_{\text{Al}} m_{\text{N}_2}}{m_{\text{Al}} + m_{\text{N}_2}}$; m_{Al} , m_{O_2} , m_{N_2} — атомные (молярные) массы Al, O_2 и N_2 соответственно, σ_1 и σ_2 — сечения столкновения между O_2 и N_2 и между Al и N_2 соответственно. Принимая во внимание, что $\frac{C_{\text{Al}}^0}{C_{\text{O}_2}^\infty} \approx 0.57$, из уравнений (15)–(17) получаем

$$\frac{R_{\text{reac}}/r - 1}{1 - R_{\text{reac}}/\rho^*} \approx 1.92. \quad (18)$$

Величина ρ^* в уравнении (18) соответствует расстоянию, на котором концентрацию кислорода можно считать примерно равной начальной концентрации $C_{O_2}^\infty$. Ее можно грубо оценить как

$$\rho^* \approx R_{reac} + l_{diff}, \quad (19)$$

где l_{diff} — характерная длина диффузии, $l_{diff} = \sqrt{2D_{O_2}\tau_*}$, $D_{O_2} \approx 2.3 \text{ см}^2/\text{с}$ — коэффициент диффузии кислорода при некоторой промежуточной температуре, например 1500 К, $\tau_* = R_{reac}/v_{gas}$ — характеристическое время, v_{gas} — скорость набегающего потока в зоне реакции. Решая совместно уравнения (18), (19), находим отношение r/R_{reac} . Результат вычислений представлен на рис. 9 (см. кривую). Как видно, имеется удовлетворительное согласие с экспериментальными данными (см. точки на рис. 9).

Размер сферул Al_2O_3

Результаты экспериментов [17] показали, что диаметр оксидных сферул зависит от размера горячей частицы (см. рис. 5). Для объяснения этой зависимости оценим диаметр сферул, используя простую модель. На рис. 12, б видно, что ширина зоны реакции составляет примерно $0.3R_{reac}$. Тогда величина реакционного объема равна

$$V_{reac} = 4\pi R_{reac}^2 \cdot 0.3R_{reac}. \quad (20)$$

Пересыщение паров оксида в зоне реакции очень велико, поэтому предположим, что начальный кластер содержит два атома Al. Тогда для скорости нуклеации с учетом (15) и (20) имеем выражение

$$\omega = \frac{I_{Al}}{2V_{reac}} = \frac{D_{Al}C_{Al}^0\varphi^3}{0.4r^2(1-\varphi)}, \quad (21)$$

где $\varphi = r/R_{reac}$ — измеренное в экспериментах [17] отношение радиусов горячей капли и зоны реакции (см. рис. 9). Время пребывания в реакционной зоне можно найти с использованием уравнения Стокса для тангенциальной составляющей скорости v_t [18]:

$$v_t = -v_\infty \left(1 - \frac{3}{4}\varphi - \frac{1}{4}\varphi^3\right) \sin \theta, \quad (22)$$

где v_∞ — скорость потока газа при $\rho \rightarrow \infty$, θ — угловая координата. Можно приближенно положить время пребывания равным

$$\tau \approx \int_{\pi/6}^{\pi-\pi/6} \frac{R_{reac} d\theta}{v_\infty(1-3\varphi/4-\varphi^3/4)\sin\theta} \approx \frac{2.6r}{v_\infty\varphi(1-3\varphi/4-\varphi^3/4)}. \quad (23)$$

Пределы интегрирования выбраны здесь на основе анализа видеоизображений. Концентрацию наночастиц в зоне реакции n оценим из условия равенства скоростей нуклеации и коагуляции:

$$Kn^2 = \omega, \quad (24)$$

где K — константа коагуляции. Средний радиус наночастиц найдем из уравнения материального баланса, связывающего массу атомов Al, поступающих в зону реакции за время τ , и суммарную массу наночастиц в зоне реакции:

$$\frac{\omega\tau}{n} = \frac{4}{3}\pi r_{part}^3 \frac{\rho_{Al_2O_3}}{M} N_A, \quad (25)$$

где r_{part} — средний радиус наночастиц в зоне реакции, $\rho_{Al_2O_3} \approx 4 \text{ г/см}^3$ — плотность, M — молярная масса Al_2O_3 , N_A — число Авогадро. Используя уравнения (21), (23), (25), для среднего радиуса наночастиц оксида алюминия в зоне реакции имеем выражение

$$r_{part}^3 = \frac{3M\sqrt{K\omega\tau}}{4\pi N_A \rho_{Al_2O_3}} = \frac{7.8M}{4\pi N_A \rho_{Al_2O_3} v_\infty} \times \sqrt{\frac{K D_{Al} C_{Al}^0}{0.4} \frac{1}{1-3\varphi/4-\varphi^3/4} \sqrt{\frac{\varphi}{1-\varphi}}}. \quad (26)$$

Наночастицы увлекаются потоком газа, образуя дымовой шлейф. Температура быстро падает при удалении от горячей частицы и на выходе из реакционной зоны достигает точки затвердевания оксида (см. рис. 8, а). Далее происходит коагуляция твердых частиц, формирующих агрегаты. Поэтому будем считать, что размер сферул равен размеру наночастиц на выходе из реакционной зоны.

Для оценки r_{part} примем, что коэффициент диффузии атомов Al в азоте определяется соотношением [16]

$$D_{Al} = \frac{3}{8(r_{Al} + r_{N_2})^2 C_{N_2} \Omega} \sqrt{\frac{RT(m_{Al} + m_{N_2})}{2\pi m_{Al} m_{N_2}}}, \quad (27)$$

где r_{Al} и r_{N_2} — радиусы атома Al и молекулы N_2 соответственно, R — газовая постоянная, Ω — интеграл столкновений. При температуре около 3 000 К величина $\Omega \approx 0.6$ [16] и $D_{Al} \approx 15$ см²/с. Средняя константа коагуляции для частиц размером $5 \div 60$ нм составляет $K \approx 10^{-7}$ см³/с при температуре 3 000 К [19]. Учитывая, что скорость набегающего потока воздуха по порядку величины составляет $v_\infty \approx 10$ см/с, и используя экспериментальные значения отношения r/R_{reac} (см. рис. 9), можем оценить радиус первичных частиц как функцию размера исходной горячей капли. Результаты расчетов представлены на рис. 5. Видно, что при сделанных допущениях расчетная оценка хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Взрыв горячей капли титана

Физическая картина горения капли титана следующая. После зажигания температура жидкой частицы быстро увеличивается вследствие реагирования с кислородом на поверхности, что сопровождается выделением тепла. За счет диффузии кислорода и азота в каплю она представляет собой жидкий раствор Ti—O—N. Концентрация азота в капле достигает 10 ат. % [7], что недостаточно для формирования твердофазного TiN. Температура капли за первые 150 мс горения достигает 2 700 К, затем падает до 2 200 К, и процесс завершается взрывом [7] (см. рис. 10). Снижение температуры спустя 150 мс после начала горения, вероятно, связано с падением скорости тепловыделения из-за уменьшения скорости диффузии кислорода в капле, вследствие выравнивания его профиля концентрации. В итоге достигается температура затвердевания. К этому моменту средняя концентрация кислорода в частице составляет около 40 ат. % [7]. С увеличением концентрации растворенного кислорода растет температура фазового перехода. Для системы Ti—O она приблизительно равна 2 100 К. В ходе фазового перехода происходит образование двух твердых фаз: TiO и Ti₂O₃. Присутствие растворенного азота способствует понижению температуры фазового перехода на несколько десятков градусов, однако в дальнейших качественных оценках мы не будем этого учитывать. Твердая фаза начинает образовываться, вероятно, на лобовой части движущейся частицы, которая должна быть холоднее из-за набегающего потока воздуха, затем образуется

твердая оболочка, покрывающая всю поверхность жидкого ядра. При образовании твердой оболочки происходит высвобождение газообразного азота внутрь частицы. Предполагается, что взрыв частицы реализуется, когда избыточное давление азота внутри оболочки становится равным пределу ее прочности.

Предел прочности сферической оболочки можно оценить как

$$E_{lim} = 4\pi\sigma[r_{sh}^2 - (r_{sh} - \delta)^2], \quad (28)$$

где $\sigma = 40$ МПа — предел прочности на разрыв на единицу поверхности, r_{sh} — внешний радиус твердой оболочки, δ — толщина твердого слоя (т. е. разница между внешним радиусом и радиусом жидкой внутренней части). Из анализа большого количества видеоизображений взрывающихся капель диаметром 100 мкм была получена средняя скорость фрагментов ($v_f \approx 360$ см/с) и их количество (≈ 100). Суммарная кинетическая энергия фрагментов $E_{kin} = \frac{mv_f^2}{2} \approx 0.14$ эрг, где m — масса капли. Увеличение поверхностной энергии E_{surf} за счет образования новой поверхности фрагментов можно найти, используя значения поверхностного натяжения оксида титана $\gamma \approx 270$ дин/см [15]. Оценка дает значение $E_{surf} = 0.31$ эрг. Общая энергия, затраченная на диспергирование жидкости, составляет $E_{tot} = E_{kin} + E_{surf} = 0.45$ эрг. Эта энергия является частью работы избыточного давления, другая ее часть идет на расширение газа в результате взрыва. Можно оценить нижний предел избыточного давления, полагая, что суммарная энергия разлетающихся фрагментов E_{tot} равна работе W_p , создаваемой избытком давления.

Для расчета избыточного давления растворенного газа в случае тонкой оболочки используем закон Вант-Гоффа

$$W_p = NRT \ln \frac{p_{in}}{p_0} \approx NRT \ln \frac{NRT}{(4/3)\pi r^3 p_0}. \quad (29)$$

Здесь p_{in} — давление внутри оболочки, p_0 — атмосферное давление, N — число молей растворенного газа. При $r_{sh} = 5 \cdot 10^{-3}$ см, $W_p = 0.45$ эрг и $T = 2 100$ К получаем следующее решение уравнения (29): $N = 5.1 \cdot 10^{-12}$, что соответствует давлению внутри оболочки $p_{in} = 1.7 \cdot 10^5$ Па. Приравнивая величины избыточного давления и предела прочности (28), получа-

ем соотношение для определения давления разрыва оболочки:

$$p_{in} - p_0 = \left[\frac{1}{(1 - \delta/r_{sh})^2} - 1 \right] \sigma. \quad (30)$$

Решение уравнения (30) дает значение $\delta \approx 4.4 \cdot 10^{-6}$ см. Используя это значение δ и давление p_{in} , получим концентрацию азота в приповерхностном слое непосредственно перед взрывом — $C_N \approx 8$ %. Это значение концентрации C_N , оцененное как нижний предел, согласуется с экспериментальными данными [7], где $C_N = 10$ % для капли титана диаметром 240 мкм.

Образование наночастиц TiO_2

Образование наночастиц оксида титана контролируется испарением оксида с поверхности горячей капли. Давление паров p и температура падают при удалении от частицы, при этом степень пересыщения $S = p/p_{sat}$ растет, поскольку давление насыщенных паров p_{sat} сильно зависит от температуры. На некотором расстоянии от поверхности величина пересыщения достигает критического значения и начинается процесс нуклеации.

Из-за наличия градиента температуры наночастицы движутся от поверхности под действием термофоретической силы. Кроме того, они увлекаются набегающим потоком и формируют дымовой шлейф (см. рис. 11). Как следует из рис. 13, *a*, диаметр дымового ореола (т. е. зоны вокруг горячей капли, где частицы обнаруживаются при помощи оптической и электронной микроскопии) составляет ≈ 500 мкм при диаметре исходной капли 300 мкм. Следовательно, ширина зоны дымового ореола вокруг частицы — около 100 мкм. Время пребывания оксидных наночастиц τ в этой зоне определяется как скоростью набегающего потока, так и термофоретической скоростью, поэтому можно оценить ширину зоны образования наночастиц как произведение термофоретической скорости u_T на время τ . Оценка времени τ по уравнению (23) при $\varphi = 0.5$ дает значение $\tau \approx 2 \cdot 10^{-4}$ с. Термофоретическая скорость определяется следующим образом [11]:

$$u_T = -0.55\nu \frac{\nabla T}{T}, \quad (31)$$

где $\nu \approx 3$ дин·см — кинематическая вязкость воздуха при $T = 2000$ К. Для вычисления $\frac{\nabla T}{T}$

в уравнении (31) используем профиль температуры в окрестности частицы, полученный в результате решения уравнения теплопроводности (10) с граничными условиями $T = T_s$ при $\rho = r$ и $T = T_0$ при $\rho \approx 3\sqrt{2a\tau} \approx 6r$, где $a = 2.2$ см²·с — температуропроводность воздуха при $T = 1200$ К (промежуточное значение между T_s и T_0). Решение уравнения (10):

$$T^{1.8}(\rho) \approx T_s^{1.8} - 1.2(T_s^{1.8} - T_0^{1.8}) \left[1 - \frac{r}{\rho} \right], \quad (32)$$

$$R \leq \rho \leq 6r.$$

Такая оценка дает $\frac{\nabla T}{T} \approx 30$ см⁻¹ в зоне образования наночастиц, и с использованием выражения (31) определяется скорость термофореза $u_T \approx 50$ см/с. В итоге термофоретическая «длина» равна $u_T \times \tau \approx 100$ мкм, что согласуется с экспериментально измеренной шириной зоны образования наночастиц (зоной дымового ореола).

Оценим скорость генерации пара оксида титана F . В экспериментах по видеорегистрации определено, что время горения капли Ti радиусом $r = 150$ мкм до взрыва составляет $t_{burn} \approx 0.2$ с. Предположим, что в течение этого времени примерно половина атомов Ti переходит в пар, т. е. коэффициент перехода в пар $\alpha = 0.5$. Тогда

$$F = \alpha \frac{4\pi r^3}{3} \frac{\rho_{Ti}}{M_{Ti}} N_A \frac{1}{t_{burn}} \approx 1.8 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}, \quad (33)$$

где $\rho_{Ti} = 4.1$ г/см³ и $M_{Ti} = 47.9$ г — плотность и атомная масса титана. Считая, что среднеобъемный радиус сферул $r_{prim} = 14$ нм (см. рис. 6), найдем концентрацию частиц:

$$n_{part} = \alpha \left(\frac{r}{r_{prim}} \right)^3 \frac{\rho_{Ti} M_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2} M_{Ti}} \frac{\tau}{t_{burn}} \frac{1}{V_n} = 1.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, \quad (34)$$

где $\rho_{TiO_2} = 3.8$ г/см³ — плотность оксида, $M_{TiO_2} = 79.9$ г — его молекулярная масса, V_n — объем зоны, содержащей наночастицы. Критическая скорость нуклеации $\Phi_{cr} \approx n_{part}/\tau \approx 10^{17}$ см⁻³·с⁻¹. Для оценки расстояния от поверхности капли, на котором начинается нуклеация, используем классическую теорию нуклеации с учетом фактора Рейсса [20, 21]. Выражение для скорости нуклеации имеет вид

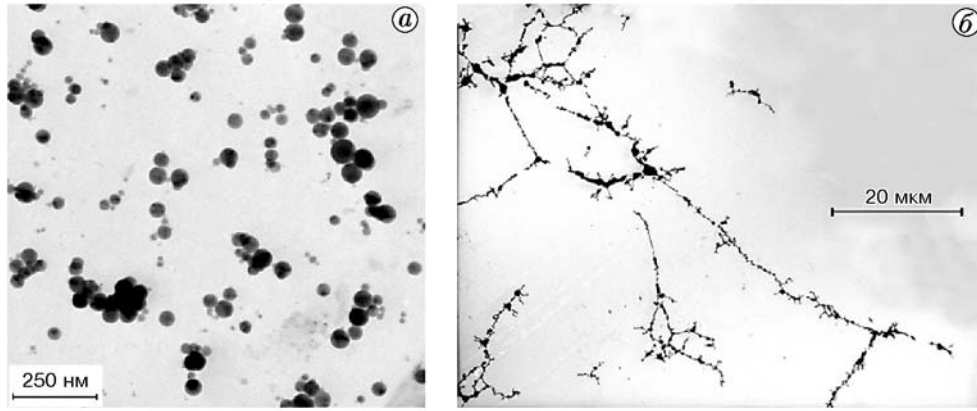


Рис. 14. Фрагменты фотопластинки с ПЭМ-изображениями частиц оксида титана: *a* — из зоны реакции, *b* — из зоны аэрогелирования

$$\Phi \approx \frac{p_{sat} S}{2kT\pi r_{cr}} \sqrt{\frac{3 \ln S}{\rho_{TiO_2} \varpi}} \times \exp\left(-\frac{16\pi m_{TiO_2}^2}{3\rho_{TiO_2}^2 (\ln S)^2} \left(\frac{\gamma}{kT}\right)^3\right), \quad (35)$$

где $\varpi = 6 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$ — коэффициент изотермического сжатия оксида титана, γ — поверхностное натяжение, r_{cr} — радиус критического зародыша (т. е. такого, который находится в неустойчивом равновесии с паром), m_{TiO_2} — масса молекулы TiO_2 . Пересыщение S связано с радиусом критического зародыша уравнением Кельвина [20]:

$$\ln S = \frac{2\gamma m_{TiO_2}}{kT \rho_{TiO_2} r_{cr}}. \quad (36)$$

Зависимость давления насыщенного пара оксида титана от температуры имеет вид [22]

$$\lg p_{sat} = 11.2 - 27000/T, \quad (37)$$

размерность p_{sat} — Торр. Давление паров оксида титана оценим из стационарного уравнения диффузии:

$$I_{TiO_2} = -4\pi\rho^2 \frac{dC_{TiO_2}}{d\rho} D_{TiO_2}, \quad (38)$$

где C_{TiO_2} — концентрация пара оксида титана, D_{TiO_2} — коэффициент диффузии молекул оксида титана, зависящий от температуры следующим образом: $D_{TiO_2} \approx 8.2 \cdot 10^{-6} T^{1.7} \text{ см}^2/\text{с}$

(расчет аналогичен расчету для D_{Al} , формула (27)). С учетом (32) коэффициент диффузии можно представить как функцию координаты ρ : $D_{TiO_2} \approx 0.01/\rho^{1.5} \text{ см}^2/\text{с}$. Теперь, интегрируя уравнение (38) с граничными условиями $C_{TiO_2} = C_{TiO_2}^0$ при $\rho = r$ (здесь $C_{TiO_2}^0$ — концентрация насыщенного пара у поверхности) и $C_{TiO_2} = 0$ при $\rho \approx 3\sqrt{2D_{TiO_2}\tau} \approx 5r$ (где $D_{TiO_2} \approx 1.4 \text{ см}^2/\text{с}$ для $T = 1200 \text{ К}$), имеем

$$C_{TiO_2} \approx \left[1.8 - 0.8\sqrt{\frac{\rho}{r}}\right] C_{TiO_2}^0 \quad (39)$$

или

$$p_{TiO_2} \approx \left[1.8 - 0.8\sqrt{\frac{\rho}{r}}\right] p_{sat}^*, \quad (40)$$

где значение p_{sat}^* соответствует $T = 2500 \text{ К}$. Зависимость пересыщения S от ρ найдем из уравнений (37) и (40), аппроксимируя ее линейной функцией:

$$\lg S \approx 0.046(\rho - 150), \quad (41)$$

где размерность ρ — мкм. Решая систему уравнений (35), (36), (41), находим координату, при которой скорость нуклеации достигает значения $\Phi_{cr} = 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Координата равна $\approx 165 \text{ мкм}$, а значение пересыщения $S_{cr} \approx 5$. Таким образом, пренебрегая зависимостью поверхностного натяжения от радиуса критического зародыша, можно сделать заключение о том, что процесс нуклеации начинается на расстоянии около 15 мкм от поверхности капли.

Результаты видеорегистрации (см. рис. 8, *a*) и исследования следов столкновения капель с подложкой (см. рис. 12, *a*, 13, *a*, 14, *b*)

свидетельствуют, что в дымовом шлейфе идет процесс аэрогелирования, т. е. образование длинных агрегатов цепочно-разветвленной формы, размеры которых сравнимы с диаметром шлейфа. Причиной этого является высокая концентрация наночастиц вокруг горячей капли (см. также [23]). Видеорегистрация показывает, что дымовой шлейф не перемешивается с окружающим воздухом, по меньшей мере в течение $t_{tail} = 0.01$ с. Если принять концентрацию наночастиц в зоне образования (ореола) равной 10^{13} см $^{-3}$ (см. уравнение (34)), можно полагать, что после выноса наночастиц потоком в шлейф горячей капли их концентрация возрастет до 10^{14} см $^{-3}$ вследствие охлаждения продуктов горения до комнатной температуры. Используя в качестве нижнего предела константы скорости коагуляции значение $K \approx 2 \cdot 10^{-9}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$ [19], оценим концентрацию частиц в шлейфе после времени коагуляции 0.01 с: $n_{tail} \approx \frac{1}{K t_{tail}} = 5 \cdot 10^{10}$ см $^{-3}$.

Как видно на рис. 14, б, наночастицы образуют длинные цепочно-разветвленные агрегаты с «поперечным сечением» в среднем около 10 сферул. Характерная длина таких цепочек l_{aggr} через время коагуляции t_{tail} равна

$$l_{aggr} = \frac{10^{14}}{10 \cdot 5 \cdot 10^{10}} d_{prim} = 4 \text{ мкм.} \quad (42)$$

С другой стороны, среднее расстояние между агрегатами в этот момент времени равно

$$l = \frac{1}{\sqrt[3]{n_{tail}}} \approx \frac{1}{\sqrt[3]{5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}}} \approx 2.7 \text{ мкм.} \quad (43)$$

Принимая во внимание, что эффективное расстояние электростатического взаимодействия (благодаря наличию зарядов на агрегатах) составляет величину порядка длины агрегата [8], а также то, что константа коагуляции при высоких концентрациях аэрозоля значительно больше константы Смолуховского [23], становится понятно, что к моменту времени 10^{-2} с аэрогелирование заведомо произойдет. Оценим предельную длину агрегатов, образовавшихся в результате аэрогелирования. Диаметр «ореола-шлейфа» (т. е. зоны аэрозолеобразования вокруг горячей капли) составляет ≈ 100 мкм. Тогда эффективный объем, заполненный аэрозолем, равен приблизительно $V_{coag} \approx 10^{-6}$ см 3 . Предельная длина цепочеч-

ных агрегатов в этом объеме через 10^{-2} с равна $l_{max} = (V_{coag}/10) \cdot 5 \cdot 10^{10} \cdot 20 \text{ нм} = 100 \text{ мкм}$, что согласуется с длиной агрегатов, представленных на рис. 14, б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Горение частиц Al и Ti размером $4 \div 350$ мкм в воздухе сопровождается образованием аэрозольных частиц оксида металла в виде агрегатов с размерами от долей до сотен микрометров, состоящих из первичных сферических частиц (сферул) диаметром $5 \div 150$ нм. Фрактальная размерность агрегатов $D_f \approx 1.6$.

Для агрегатов TiO $_2$ соотношение между эквивалентным геометрическим радиусом, радиусом гирации, среднепроекционным радиусом и радиусом подвижности следующее: $R : R_g : R_s : R_m = 6 : 4.5 : 2 : 1$. Агрегаты имеют симметричные относительно нуля, колоколообразные распределения по зарядам с характерной величиной заряда порядка нескольких элементарных единиц.

При горении частиц Al соотношение между радиусами капли и зоны реакции (ореола), а также радиус первичных частиц (сферул) зависят от размера горячей частицы. Полученные зависимости объяснены на основе простой диффузионной модели.

Горение капель Ti сопровождается серией последовательных взрывов. Эта особенность механизма горения Ti объяснена с использованием приближенной модели, в основе которой лежит предположение о выделении растворенного азота во внутренний объем при образовании кристаллической оболочки вокруг жидкой капли и повышении давления внутри оболочки. Модель предсказывает повышение концентрации растворенного азота в жидкой капле перед взрывом до ≈ 8 ат. %.

При горении титана реагирование металла идет в гетерогенном режиме и образование наночастиц оксида происходит в результате нуклеации паров оксида на расстоянии около 15 мкм от поверхности горячей капли Ti диаметром 300 мкм. При этом пересыщение пара оксида титана $S_{cr} \approx 5$.

В дымовом шлейфе горящих одиночных частиц обнаружены агрегаты Al $_2$ O $_3$ и TiO $_2$ длиной от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров. Образование таких агрегатов объяснено процессом аэрогелирования, происходящего в условиях высокой концентрации сферул.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dreizin E. L.** Experimental study of aluminum particle flame evolution in normal and microgravity // *Combust. Flame.* 1999. V. 116. P. 323–333.
2. **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.
3. **Золотко А. Н., Вовчук Я. И., Полетаев Н. И. и др.** Синтез наноксидов в двухфазных ламинарных пламенах // *Физика горения и взрыва.* 1996. Т. 32, № 3. С. 24–33.
4. **Бржустовский Т., Глассмен И.** Парофазные диффузионные пламена при горении магния и алюминия // *Гетерогенное горение* / Под ред. В. А. Ильинского, И. Н. Садовского. М.: Мир, 1967. С. 91–125.
5. **Dreizin E. L.** Phase changes in metal combustion // *Progr. Energy and Combust. Sci.* 2000. V. 26. P. 57–78.
6. **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: The Combustion Inst., 1996. P. 1899–1908.
7. **Molodetsky I. E., Vicenzi E. P., Dreizin E. L., Law C. K.** Phases of titanium combustion in air // *Combust. Flame.* 1998. V. 112. P. 522–532.
8. **Karasev V. V., Onischuk A. A., Glotov O. G., et al.** Formation of charged aggregates of Al_2O_3 nanoparticles by combustion of aluminum droplets in air // *Combust. Flame.* 2004. V. 138. P. 40–54.
9. **Friedlander S. K.** *Smoke Dust and Haze.* New York; Oxford: Oxford Univ. Press, 2000.
10. **Karasev V. V., Ivanova N. A., Sadykova A. R., et al.** Formation of charged soot aggregates by combustion and pyrolysis: charge distribution and photophoresis // *J. Aerosol Sci.* 2004. V. 35. P. 363–381.
11. **Williams M. M. R., Loyalka S. K.** *Aerosol Science Theory and Practice.* Pergamon Press, 1991.
12. **Khromova S. A., Karasev V. V., Onischuk A. A., et al.** Formation of nanoparticles of TiO_2 and Al_2O_3 at combustion of metal droplets // *Nonequilibrium Processes. V. 2: Plasma, Aerosols, and Atmospheric Phenomena* / G. Roy, S. Frolov, A. Starik (Eds). Moscow: Torus Press, 2005. P. 225–234. ISBN 5-94588-034-5.
13. **Левинский Ю. В.** Р–Т–Х-диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 2 кн. М.: Металлургия, 1990.
14. **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. Ch. 2.19. P. 689–722.
15. **Физические величины:** Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
16. **Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.** *The properties of gases and liquids.* McGrawHill, New York, 4th edition. 1987.
17. **Глотов О. Г., Зарко В. Е., Карасев В. В.** Проблемы и перспективы изучения образования и эволюции агломератов методом отборов // *Физика горения и взрыва.* 2000. Т. 36, № 1. С. 161–172.
18. **Лойцянский Л. Г.** *Механика жидкости и газа.* 6-е изд. М.: Наука, 1987.
19. **Фукс Н. А.** *Механика аэрозолей.* М.: Изд-во АН СССР, 1955.
20. **Debenedetti P. G., Reiss H.** Reversible work of formation of an embryo of a new phase within a uniform macroscopic mother phase // *J. Phys. Chem.* 1998. V. 108, Issue 13. P. 5498–5505.
21. **Onischuk A. A., Purtov P. A., Baklanov A. M., et al.** Evaluation of surface tension and Tolman length as a function of droplet radius from experimental nucleation rate and supersaturation ratio: Metal vapor homogeneous nucleation // *J. Phys. Chem.* 2006. V. 124. 014506.
22. **Казенас Е. К., Цветков Ю. В.** *Испарение оксидов.* М.: Наука, 1997.
23. **Sorensen C. M., Hageman W. B., Rush T. J., et al.** Aerogelation in a flame soot aerosol // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 1783–1785.

Поступила в редакцию 28/VI 2006 г.