

УДК 536.46

ГАЗОДИСПЕРСНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

А. Н. Золотко, Н. И. Полетаев, Я. И. Вовчук

Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского национального университета им. И. И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина, incomb@ukr.net

Обсуждаются основные результаты многолетних исследований пламен металлической пыли, направленных на разработку научных основ метода газодисперсного синтеза нанопорошков оксидов металлов. Рассмотрены способы организации сжигания металлической пыли в кислородсодержащих средах, ключевые проблемы газодисперсного синтеза и возможные пути их решения. В работе проанализированы возможности управления дисперсным составом продуктов парофазного или газофазного горения металлических частиц вариацией макропараметров пылевого пламени и ионизацией конденсированной и газовой фаз в зоне горения с помощью добавок к горючему легкоионизирующихся атомов. Показано, что адекватное описание процессов конденсации в пламени невозможно без учета влияния электрофизических процессов на протекание нуклеации и коагуляции в пламени. Установлено, что ионизация конденсированной фазы является наиболее существенным фактором при коагуляции частиц наноксидов в пылевом пламени. Это позволяет ожидать, что воздействие на процесс ионизации частиц может оказаться наиболее эффективным методом управления дисперсностью целевых продуктов газодисперсного синтеза.

Ключевые слова: газозвесь частиц металла, пылевое пламя, газодисперсный синтез, ионизация пламени, наночастицы оксидов металлов, нуклеация, коагуляция.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия все шире и многообразнее становится сфера применения различных наноразмерных порошковых материалов. Особое место среди них занимают оксиды металлов. Они используются при создании ультратонких термостойких покрытий поверхностей, для получения люминофоров, функциональной и конструктивной керамики, нанокмполитов, катализаторов, пигментов, в качестве биологических сенсоров.

Первые эксперименты по созданию факельного горения газозвесей частиц различных металлов, проведенные в Институте горения и нетрадиционных технологий ОНУ, показали, что стационарный факел диспергированной в ламинарном потоке газа металлической пыли (пылевой факел) может обеспечить высокопроизводительное получение наночастиц оксидов с устойчиво воспроизводимым и контролируемым химическим и фазовым составом при узком распределении частиц оксидов по размерам. Развитие этих работ позволило сформулировать программу исследования факельного горения металлов как одного из перспективных методов технологического горения. Этот метод, названный авторами газодис-

персным синтезом (ГДС), можно рассматривать как одну из специфических ветвей метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1]. В программе исследования были выделены три ключевые проблемы, решение которых необходимо для разработки эффективной технологии контролируемого синтеза нанопорошков оксидов металлов.

Первая проблема — разработка практических способов реализации стационарных пылевых пламен металлов. Необходимо было создать такие способы организации процесса горения газозвеси частиц металлов, при которых стационарный факел был бы самоподдерживающимся, т. е. не нуждался бы в постоянно действующем дежурном пламени. Важной задачей было и обеспечение ламинарного течения в факеле, когда горение частиц металла и конденсация продуктов сгорания по высоте пламени протекают практически в одинаковых условиях и агломерация частиц твердого горючего не влияет на дисперсный состав продуктов сгорания, что способствует образованию достаточно узкой фракции продуктов.

Вторая проблема — это создание условий, при которых продуктами горения индивидуальных частиц металла микронных размеров в факеле являются наноразмерные частицы оксидов. Гипотеза авторов состояла в том, что, в

отличие от газовых пламен, зона горения пылевого пламени не является гомогенной, а состоит из микропламен отдельных частиц, которые могут иметь достаточно сложную зонную структуру [2]. То есть каждая частица горящего в пламени металла представляет собой миниатюрный химический реактор. Поэтому одна из ключевых идей, положенных в основу всех исследований, посвященных разработке метода ГДС, заключалась в том, что режим работы этих «мини-реакторов» следует организовывать так, чтобы был обеспечен парофазный или газофазный режим горения металла. Напомним, что парофазным мы, следуя [3, 4], называем горение паров практически кипящей капли металла, а газофазным — такой режим горения частицы металла (жидкой или твердой), когда на поверхности частицы образуются низшие газообразные оксиды, которые в пространстве вблизи нее доокисляются до высшего оксида и там же конденсируются [5].

И наконец, третья (основная) проблема метода ГДС — получение наноразмерного порошка оксида с наперед заданными дисперсными характеристиками, формой и фазовым составом, т. е. проблема разработки эффективных способов направленного управления свойствами целевых продуктов. Очевидно, что к таким способам можно отнести варьирование размера частиц горючего [6–8], концентраций горючего и окислителя в пылевом пламени [2, 9], полного давления [10, 11], а также электрическое воздействие на процессы горения и фазообразования в дисперсной системе [2].

Настоящая работа посвящена обобщению основных результатов проведенных в ИНГТ ОНУ экспериментальных и теоретических исследований, направленных на решение перечисленных выше проблем.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ПЫЛЕВЫХ ПЛАМЕН ГАЗОВЗВЕСЕЙ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Для получения стационарных пылевых пламен металлов, по аналогии с газовыми, принципиально могут быть использованы три способа организации процесса горения: диффузионный факел — горелки типа Бурке — Шумана [12, 13], предварительно перемешанный факел — горелки типа Бунзена, гибридный факел — в горелку подаются твердое дисперсное горючее, предварительно смешанное с горючим газом, и газообразный окислитель. Об-

зор различных методов получения как ламинарных, так и турбулентных пылевых пламен можно найти в монографии [14]. Необходимо подчеркнуть, что турбулентное пламя обычно используется в теплопроизводящих установках для повышения интенсивности горения. Для технологических применений, по мнению авторов, следует предпочесть ламинарное горение. В таком факеле реакционная зона достаточно узка пространственно ($1 \div 2$ мм [15, 16]), практически постоянно по толщине вдоль всей поверхности пламени, температурные градиенты в предпламенной и послепламенной зонах велики [16, 17] и зона рециркуляции продуктов сгорания отсутствует, тогда как турбулентное горение газозвеси сопровождается сильными пульсациями практически всех характеристик пламени, что приводит к полидисперсности конденсированных продуктов сгорания [18]. Не менее важно и то обстоятельство, что ламинарные факелы диспергированных горючих являются также удобным и относительно простым инструментом для научного исследования горения газозвесей.

Перечисленные выше ламинарные пылевые факелы были получены и подробно изучены с помощью экспериментальной установки, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Лабораторный стенд включал в себя коаксиальную пылевую горелку, блок подачи и распыла порошка, систему улавливания продуктов сгорания, контрольно-измерительную аппаратуру, различные блоки регистрации и диагностики пылевого пламени. Детальное описание экспериментального комплекса, методик спектральной диагностики и голографической интерферометрии пламени, а также определения характеристик продуктов сгорания приведены в работах авторов [2, 15–17, 19, 20].

Принципиально важные особенности горелки заключались в том, что она позволяла создавать:

1) ламинарный диффузионный двухфазный факел (ЛДДФ) — в случае, когда диспергированная в инертном газе взвесь металлических частиц подавалась по внутреннему цилиндру и сгорала в спутном потоке окислителя, который поступал по внешнему цилиндру горелки (подробно способ создания ЛДДФ, а также некоторые его свойства рассмотрены в работах [16, 19, 21–23]);

2) ламинарный, предварительно переме-

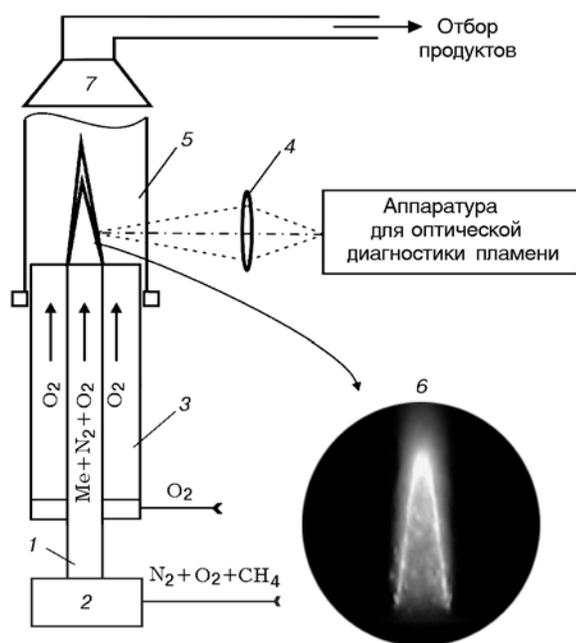


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования пылевых пламен металлов и синтеза наночастиц оксидов металлов:

1 — внутренний цилиндр горелки, 2 — блок подачи и распыла порошка, 3 — внешний цилиндр горелки, 4 — линза, 5 — защитное стекло, 6 — фотография факела, 7 — система отбора продуктов сгорания

шанный факел (ЛППФ) — в случае, когда несущий частицы газ являлся окислителем [13, 14, 17, 24, 25];

3) гибридное ламинарное пылевое пламя — в случае, когда горючее, подаваемое по внутреннему цилиндру, представляло собой смесь горючей пыли и горючего газа [26, 27].

Характерные фотографии внешнего вида факелов различных металлов представлены на рис. 2.

Каждый из указанных способов организации сжигания газозвеси частиц имеет с технологической точки зрения свои достоинства и недостатки. Поэтому выбор типа факела зависит от решаемой в технологии задачи и основывается на информации о свойствах и характеристиках каждого типа пламени [20, 21].

Отметим, что описанная лабораторная пылевая горелка представляет собой прототип технологического реактора для получения порошков наноксидов металлов [28]. Его производительность, например, по оксиду алюминия составляет $0.6 \div 0.8$ кг/ч. Синтез происходит в

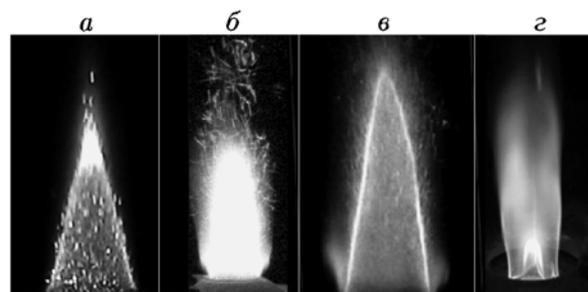


Рис. 2. Фотографии пылевых пламен металлов:

а — ЛДДФ циркония, б — ЛППФ железа, в — ЛДДФ алюминия, г — гибридный факел частиц цинка + пропан-бутан

стационарном режиме непрерывно (ограничение времени работы реактора задается только возможностями устройства, подающего порошок горючего), целевой продукт отлично воспроизводим, и его выход при отборе близок к 99 %.

Реализация стационарных ламинарных факелов газозвесей частиц различных металлов, описанных выше, позволила применить разнообразные экспериментальные методы диагностики пылевого пламени: голографическую интерферометрию [16, 17], спектральные методы [15, 29–32], фотометрические и зондовые методы [33]. Экспериментальные данные стали основой последующего теоретического моделирования факельного горения взвесей металлов [2, 9, 34].

Зона горения пылевого факела представляет собой достаточно сложную многофазную и многотемпературную систему. В газовой фазе одновременно присутствуют частицы металла (твердые и/или жидкие), низшие и высшие газообразные оксиды этих металлов, а также конденсированные (твердые и/или жидкие) оксиды, которые и являются продуктами сгорания. Очень важно и то, что для описания зоны горения факела необходимо выявлять и анализировать физические и химические процессы, которые происходят в областях с линейными масштабами, отличающимися друг от друга на несколько порядков: это и ширина зоны горения факела $l_f \approx 1$ мм, и радиус присоединенного объема газа для частицы в газозвеси $R_{add} \approx 10^2$ мкм, и радиус частиц металла $r_p \approx 1 \div 10$ мкм, и, наконец, размер частиц образующихся в пламени наноксидов $r_{ox} \approx 10^{-2} \div 10^{-1}$ мкм. Поэтому при экспе-

риментальном исследовании факела приоритет был отдан неразрушающим и невозмущающим объект методам — голографическим и спектральным.

Голографическая интерферометрия пылевого факела [16], полученного в условиях, когда газозвесь частиц твердого горючего и окисляющий газ подаются в горелку раздельно, показала, что скорость горения взвеси лимитируется скоростью диффузии окислителя к зоне горения, так же как это имеет место для диффузионных газовых пламен [12, 35], а передача тепла в предпламенной зоне ЛДДФ контролируется молекулярной теплопроводностью. Кроме того, данные интерферометрии позволили проследить изменение ширины зоны горения ЛДДФ по высоте факела в пределах от 0.8 до 1.2 мм при длине факела ≈ 10 см и экспериментально подтвердить гипотезу о дискретном характере зоны горения. Изучение теплового поля факела предварительно перемешанных дисперсного горючего и окислителя доказало, что и при такой организации горения газозвеси именно молекулярная теплопроводность контролирует передачу тепла из зоны горения в холодную газозвесь [17]. Следовательно, для пылевых ЛППФ металлов, характерная длина которых порядка 10 см, применимо понятие нормальной скорости пламени как фундаментальной характеристики горючей смеси и величина нормальной скорости может быть использована для теоретического описания пламени дисперсного горючего такого типа. В свою очередь, это позволило по экспериментальным зависимостям скорости пламени от параметров газозвеси, полученным при изучении ЛДДФ, установить, что наиболее вероятным является кинетический контроль скорости гетерогенных реакций на поверхности металла при горении взвесей мелких частиц Al и Fe (среднеарифметический диаметр $d_{10} \leq 5$ мкм), а горение частиц Mg, Zr и Ti тех же размеров лимитируется диффузией окислителя к частице [27].

Определяющая роль молекулярной теплопроводности при распространении пламени в ЛППФ была подтверждена результатами спектроскопии пламен [15, 29, 30]. Установлено, что пылевые пламена металлов длиной порядка 10 см являются оптически тонкими. Из этого следует, что роль излучения в тепловом балансе таких пламен сводится в основном к теплотерям. Величина этих потерь может превышать 30 % от общего тепловыделения хими-

ческих реакций при горении. По спектральной светимости пламени определены концентрации частиц конденсированной фазы и оптические характеристики излучателей при температуре горения и доказано, что для металлов, горящих в парофазном (или газофазном) режиме, основным источником излучения являются субмикронные частицы оксидов металлов [15, 30].

Ширина зоны горения осесимметричных ламинарных факелов определялась различными методами с применением преобразования Абеля для получения радиальных распределений: фотометрирование фотографий факелов по светимости пламени [33], спектральные методы [15], голографическая интерферометрия по изотермам теплового поля факела [16, 17]. Совокупность данных, полученных разными методами, позволила определить протяженность зоны горения для различных факелов и оценить время горения частиц металлов в газозвеси, что, как известно, является достаточно сложной экспериментальной задачей при горении мелких частиц металлов ($d_{10} \leq 10$ мкм). Отметим, что для определения времени горения микродисперсных частиц металлов в газозвеси гетерогенно горящих частиц, по мнению авторов, весьма перспективен метод автокорреляционной функции светимости пламени [33, 36].

Для определения температур газа, частиц металлов и частиц оксидов в зоне горения использовались различные спектральные методы. Температура газовой фазы в пылевых пламенах алюминия и магния определялась по резонансным линиям Al и Mg и по светимости молекулярных полос MgO и AlO [32, 37]. Температура газовой фазы гетерогенно горящих Zr, Ti, Fe определялась по интенсивности линий паров натрия, который добавляли в пламя [29, 30]. Установлено, что температура газовой фазы в зоне горения пылевого пламени в пределах погрешности измерений равна температуре субмикронных частиц оксидов металлов, если металл горит парофазно или газофазно. Для гетерогенно горящих металлов температуры газа и частиц горючего совпадают. Экспериментальные значения температуры конденсированной (T_c) и газовой (T_g) фаз в ЛДДФ и ЛППФ исследованных металлов приведены в табл. 1. Отметим, что изменение массовой концентрации горючего C_f оказывает слабое влияние на температуру горения. Рост температуры при увеличении C_f компенсируется возрастанием теп-

Таблица 1
Температура конденсированной и газовой фаз в зоне горения ЛДДФ и ЛППФ металлов

Металл	ЛДДФ		ЛППФ*	T_b , К [38]
	T_c , К	T_g , К	T_c , К	
Al	$3\,100 \pm 100$	$3\,200 \pm 100$	$3\,200 \pm 100$ (2)	2 793
Mg	$2\,650 \pm 100$	$2\,630 \pm 100$	Не измеряли	1 363
Zn	$1\,800 \div 2\,100$ [26]	Не измеряли	—//—	1 180
Zr	$2\,510 \pm 70$	$2\,500 \pm 50$	$3\,580 \pm 70$ (1.5)	4 682
Ti	$3\,000 \pm 100$	$2\,900 \pm 100$	$3\,100 \pm 100$ (1.8)	3 560
Fe	$1\,740 \pm 50$	$1\,670 \pm 20$	$1\,850 \pm 100$ (1.8)	3 170

*В скобках указаны коэффициенты избытка окислителя, при которых проводилось измерение температуры.

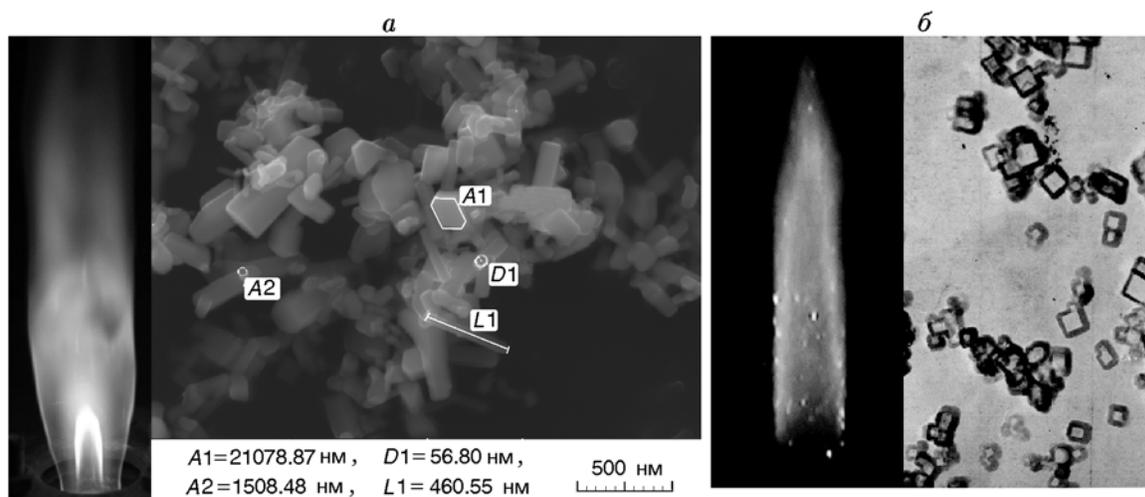


Рис. 3. Прямые фотографии факела и электронные фотографии продуктов [41]:

a — цинк, *б* — магний

лопотерь из-за сильной зависимости светимости частиц от температуры [15].

Для оксидов цинка, как и для магния, характерна ярко выраженная кристаллическая форма частиц. Для цинка и магния общим является близость температур горения их паров и температур плавления соответствующих оксидов. Температуры в зоне горения газовзвесей частиц Mg и Zn равны $T_c = 2\,650$ и $2\,100$ К соответственно. Температуры плавления соответствующих оксидов составляют $T_m = 3\,073$ и $2\,248$ К.

Рентгенофазовый и энергодисперсионный анализы, а также электронная микроскопия продуктов сгорания [9, 34, 39] показали, что, в отличие от наночастиц оксидов алюминия, железа или титана, частицы которых представля-

ют собой сплошные шары, оксиды цинка и магния образуются в виде гексагональных (ZnO, рис. 3, *a*) и кубических (MgO, рис. 3, *б*) поликристаллов с ярко выраженной кристаллической формой частиц. Поэтому можно предположить, что такие поликристаллы формируются в результате конденсации газообразных продуктов сгорания, минуя жидкую фазу, по схеме пар — кристалл [26, 40]. Заметим, что стационарное пламя газовой взвеси цинка в условиях лабораторной пылевой горелки удалось получить только в гибридном факеле — порошкообразный цинк + горючий газ в спутном потоке кислорода, причем цинк сначала испарялся в газовом пламени, а затем сгорал в газовой фазе (см. рис. 3, *a*).

Важным результатом спектрального ис-

следования газовой фазы в зоне горения пылевого факела частиц Al (по молекулярным полосам AlO и резонансной линии Al) было экспериментальное доказательство горения мелких частиц металла в микропламенах [2, 15]. Индивидуальный характер горения частиц в факеле позволяет существенно упростить теоретический анализ таких систем: описание горения частиц в факеле можно свести к рассмотрению процессов, происходящих в присоединенном объеме газа вблизи одиночной частицы* [9, 34, 39], т. е. в «мини-реакторе». Относительно разработки технологии ГДС наноксидов металлов в таких «мини-реакторах» необходимо указать следующее. Малый размер «мини-реакторов» (порядка несколько десятков микрон), высокая температура в нем ($T > 2000 \div 3000$ К) и большие пространственные градиенты температуры, малое время пребывания частиц в реакторе приводят к появлению уникальных свойств у образующихся в пламени наночастиц оксидов металлов. В то же время столь малые размеры химического реактора требуют поиска новых методов контроля и управления процессами образования оксидов, отличных от применяемых при синтезе наночастиц в пламенах металлоорганических и других металлосодержащих прекурсоров [42, 43].

ОБРАЗОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ ПРИ ГОРЕНИИ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ПЫЛЕВОМ ПЛАМЕНИ

Получение продуктов с заданными характеристиками — одна из главных задач любого технологического метода. При производстве наноразмерных порошков оксидов металлов их дисперсные параметры имеют важнейшее значение. В газодисперсном синтезе, когда факел горячей газозвеси есть основной элемент технологии, наночастицы формируются в микропламенах при конденсации оксида через ряд переходных состояний: образование промежуточных ансамблей-молекул, возникновение зародышей новой фазы, рост зародышей и появление физической поверхности раздела фаз. То есть синтез наноксидов в пламени относится к конденсационным способам производства наноксидов [42–45].

*Напомним, что под присоединенным мы понимаем средний объем газа, приходящийся на одну частицу в газозвеси.

На первый взгляд, очевидный путь управления дисперсностью целевого продукта при факельном сжигании порошков металлов (ГДС) состоит в варьировании параметров газозвеси. Поэтому остановимся, в первую очередь, на результатах изучения влияния размера частиц исходных металлов, массовой концентрации металла во взвеси и концентрации кислорода в окисляющем газе, а также полного давления.

В экспериментах с горением пылевых частиц алюминия при избытке окислителя в ламинарном ($d_{10} = 4.8 \div 14.6$ мкм) [9] и турбулентном ($d_{10} = 4.0, 4.3, 10.4$ мкм) [11] факелах не выявлено влияния размера частиц на дисперсные характеристики продуктов сгорания. В опытах с одиночными частицами [6, 7], в которых начальный размер частицы можно было варьировать в значительно более широком интервале, такая зависимость при горении алюминия обнаружена, хотя она и выражена слабо: с ростом диаметра частицы алюминия в интервале $d_{10} = 4 \div 340$ мкм средний диаметр частиц Al_2O_3 увеличился от $d_{ox} = 17$ нм до 68 нм. Диаметр частиц оксида титана не зависит от начального размера частицы титана [7]. Весьма слабая зависимость $d_{ox} \sim (d_{10})^{1/3}$ наблюдается и при горении частиц магния ($d_{10} = 2.0 \div 80.0$ мкм) [8]. Поэтому, учитывая приведенные выше данные, следует признать, что вариацию размера частиц горючего, по-видимому, нельзя рассматривать как эффективный способ регулирования дисперсного состава продуктов сгорания металлов в ГДС-методе.

Как оказалось, возможности управления дисперсностью продуктов сгорания путем изменения концентраций горючего и окислителя в пылевом пламени также весьма ограничены. Во-первых, эти параметры достаточно слабо влияют на средний размер $d_{ox} \sim (C_f/C_{O_2})^{1/4}$ [2, 9], а во-вторых, области их изменения ограничены. Границы этих областей заданы нижним и верхним концентрационными пределами распространения пламени по газозвеси частиц металла, а также необходимостью обеспечения максимально близкой к 100 % полноты сгорания горючего, т. е. значение коэффициента избытка окислителя должно быть всегда больше единицы. Например, для ЛППФ Al в чистом кислороде в интервале концентрации горючего $C_f = 0.2 \div 1.4$ кг/м³ характерный размер частиц изменяется в диапазоне $d_{ox} = 64 \div 120$ нм

[9]. Концентрация кислорода имеет естественный предел — чистый кислород. Нижний ее предел определяется условием достижения полноты сгорания металла.

Еще одно существенное ограничение вариации интегральных параметров газозвеси заключается в следующем. Синтез наночастиц оксидов и в диффузионных, и в предварительно перемешанных факелах, как отмечалось выше, возможен только в случае, когда в зоне горения факела обеспечены условия, при которых горение отдельных частиц металла происходит в парофазном или газофазном режиме. Такие условия для горящих парофазно металлов реализуются при температуре горения выше температуры кипения металла. Для металлов с высокой температурой кипения, таких как Zr, Ti, Fe, оказалось возможным организовать факельное горение и при температуре пламени существенно ниже температуры кипения соответствующего металла [2, 9, 20]. В этом случае частицы металла горят газофазно. Интенсификация газофазных реакций для таких металлов происходит практически скачкообразно при достижении частицей либо температуры кипения защитной оксидной пленки на поверхности частицы, либо температуры кипения раствора металла и оксида металла, либо температуры, при которой начинается интенсивная реакция расплавленного металла с жидким оксидом на поверхности их контакта. Для примера на рис. 4 приведены фотографии ЛППФ железа, отличающихся концентрацией

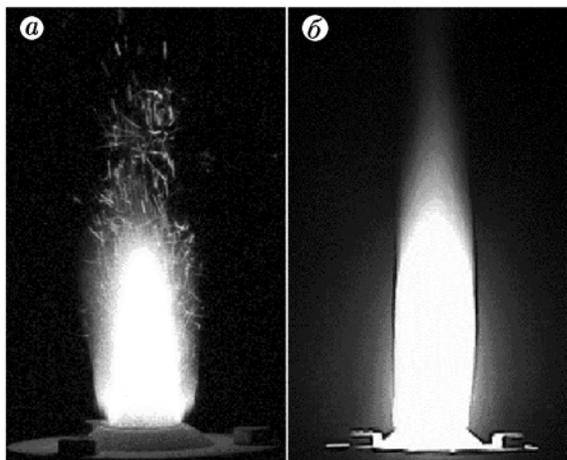


Рис. 4. Фотографии ЛППФ железа:

$C_f \approx 0.5 \text{ кг/м}^3$, а — $C_{O_2}/\rho_g = 0.23$, б — $C_{O_2}/\rho_g = 0.43$

кислорода в газозвеси. Увеличение температуры зоны горения в факеле с ростом концентрации O_2 приводит к интенсификации газофазных реакций и появлению нанодисперсной фракции в продуктах сгорания.

Количество опытных данных по влиянию полного давления на дисперсность оксидов металлов весьма ограничено. Однако имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что это влияние не очень велико. Так, для газозвесей частиц алюминия в работе [11] была только отмечена тенденция к увеличению размера частиц продуктов сгорания с повышением давления. Для частиц Mg диаметром $d_{10} = 2, 12$ и 76 мкм в работе [10] рост размера частиц продуктов сгорания с увеличением давления в диапазоне $p = 2 \div 11 \text{ МПа}$ аппроксимирован зависимостью $d_{10} \sim p^{1/3}$.

Важно отметить также, что способ организации пылевого пламени (ЛДДФ или ЛППФ), а также вид несущего газа влияют только на ширину распределения частиц оксидов по размерам, практически не изменяя моду распределения [9].

Существующие модели образования конденсированной фазы при горении металлов, как и эксперимент, прогнозируют слабое влияние макроскопических параметров пылевого пламени на дисперсность продуктов сгорания. Эти модели, как ранние [46, 47], так и более поздние [6, 7], основаны на предположении о гомогенной нуклеации продуктов горения (MgO, Al_2O_3) в условиях, когда скорость нуклеации продуктов много больше скорости диффузионного горения частицы металла. Результаты для одиночных частиц магния [47] предсказывают зависимость среднего размера частиц MgO , достаточно близкую к экспериментальной для газозвесей частиц: $d_{ox} \sim d_{10}^{1/3} p^{1/3}$ [8, 10]. Для продуктов сгорания алюминия расчетные оценки и экспериментальная зависимость размера первичных глобул Al_2O_3 от радиуса частиц алюминия $d_{ox} \sim \lg d_{10}$ хорошо согласуются между собой [7]. В моделях горения алюминия, в стационарной постановке для одиночных частиц [46] и в нестационарной для монодисперсной газозвеси [9], предполагалось, что горение контролируется кинетикой поверхностных реакций алюминия с кислородом с образованием промежуточного газообразного субоксида Al_2O и продукт такого газофазного горения возникает в результате химической конденсации. Обе модели правильно передают экспериментально

наблюдаемые зависимости размера частиц от параметров среды, но в отличие от работ [6, 7, 47] указывают на отсутствие зависимости дисперсности продуктов сгорания от дисперсности исходного горючего.

На наш взгляд, основная причина отличия зависимости $d_{ox} = f(d_{10})$ в работах [7, 47] и [9, 46] заключается в использовании разных допущений о механизме нуклеации, вследствие чего концентрации зародышей конденсированной фазы в зоне конденсации определялись по-разному.

В работах [9, 46] в предположении химической конденсации скорость изменения числа зародышей (N_z) задавалась уравнением

$$\frac{dN_z}{dt} = K_1 C_{sub} C_{O_2}. \quad (1)$$

Здесь C_{sub} и C_{O_2} — массовые концентрации молекул паров субоксидов металла и кислорода соответственно, K_1 — константа скорости зародышеобразования, определяемая частотой молекулярных столкновений и не зависящая от размера частиц оксида и металла*.

В предположении диффузионного контроля скорости гомогенной конденсации (скорость конденсации, как и скорость горения паров металла, ограничена диффузионным подводом паров металла) скорость изменения числа зародышей конденсированной фазы в присоединенном объеме $\frac{dN_z}{dt}$ можно оценить как

$$\frac{dN_z}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m_p \xi}{N_{cr} m_{ox} V_p} \right) \sim \frac{1}{V_p} \frac{dm_p}{dt},$$

где $V_p = \frac{4\pi\rho_p}{3C_f} r_p^3$ — присоединенный объем для частицы металла радиуса r_p , m_p — масса частицы металла, m_{ox} — масса молекулы оксида, ξ — стехиометрический коэффициент, ρ_p — плотность металла. (Полагаем, что критический зародыш содержит N_{cr} молекул.) Так как массовый расход паров металла на поверхности зоны горения пропорционален радиусу частицы металла и концентрации кислорода $\frac{dm_p}{dt} \sim r_p C_{O_2}$, скорость зародышеобразования

для конденсированной фазы $\frac{dN_z}{dt}$ можно представить в виде

$$\frac{dN_z}{dt} = K_2 C_f C_{O_2}, \quad (2)$$

где коэффициент пропорциональности $K_2 \sim 1/r_p^2$ также можно рассматривать как константу скорости образования зародышей. Как видим, величина K_2 , в отличие от константы K_1 в уравнении (1), зависит от размера частицы металла.

Поскольку константа скорости зародышеобразования определяет в рассматриваемых моделях зависимость размера частиц продуктов сгорания от начального размера частиц металла, различие представлений о режиме нуклеации приводит к отличиям в предсказаниях по этим моделям.

По мнению авторов, основной недостаток рассмотренных выше моделей заключается в отсутствии анализа роли коагуляции, тогда как эта стадия в процессе конденсации оксида, так же как и для газопламенных реакторов, может оказывать существенное влияние не только на значение среднего диаметра частиц конечного продукта, но и на формирование распределения частиц по размерам.

Слабое воздействие вариации макропараметров газозвеси и пылевого пламени металлов на дисперсность продукта является положительным моментом для технологии, так как не возникает необходимости в жестких требованиях к их стабильности. Но, с другой стороны, это обстоятельство ограничивает возможность целенаправленного изменения размера нанooksида путем вариации таких параметров. В этой связи более эффективными для управления размером продуктов сгорания могут быть методы электрофизического воздействия на зону горения факела.

При высокой температуре, развивающейся в зоне горения пылевого пламени, должна возникать заметная ионизация газовой и конденсированной фаз многофазной среды, которая не может не воздействовать на процессы как парофазного, так и газофазного горения индивидуальных частиц в пламени, а также на конденсацию продуктов. Важность учета электрофизических аспектов при горении металлов обсуждалась еще в ранней работе [2], и последующие исследования только подтвердили это заключение, особенно в связи с анализом процессов фазообразования в горящей газозвеси. Эксперимент [20] показал, что введение небольших легкоионизирующихся добавок (до 5 % по массе) в газозвесь алюми-

* Отметим, что для слабоактивированных реакций присоединения константа K_1 практически не зависит от температуры.

Таблица 2
Влияние примесей на дисперсность продуктов горения Al в ЛДДФ [9]

Примесь	Характеристики дисперсности						
	d_{10}	d_{20}	d_{30}	D , нм	d_{50}	d_m	S_c , $10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$
5 % C	34	39	46	19	30	30	5.6
2.5 % AlF_3	45	57	68	35	40	30	5.1
5 % Ba	69	81	95	42	60	40	3.4
5 % NH_4Cl	50	61	74	40	41	30	4.6
100 % Al	103	126	150	73	77	62	2.1

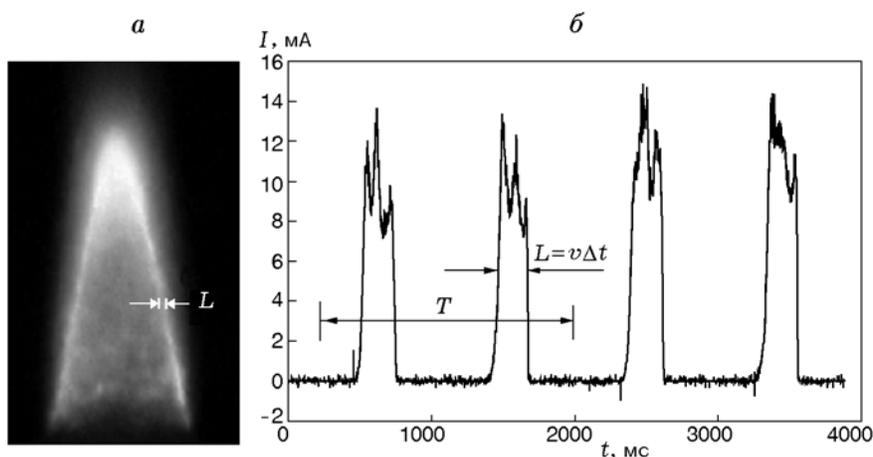


Рис. 5. Фотография (а) и временная развертка зондового тока (б) для ЛДДФ алюминия: $C_{f0} = 0.4 \text{ кг/м}^3$, $d_{10} = 4.8 \text{ мкм}$, T — период треугольного импульса развертки

ния ($d_{10} = 4.8 \text{ мкм}$) приводит к существенно увеличению дисперсности продуктов сгорания. В качестве примесей были выбраны элементы и химические соединения как с высокой степенью сродства к электронам, которые легко присоединяют свободные электроны, образуя электроотрицательные ионы, так и имеющие низкую работу выхода электронов из металла, которые могут увеличить их концентрацию в зоне горения частицы. В табл. 2 приведены результаты дисперсного анализа наноксидов алюминия, полученных в ЛДДФ при массовой концентрации горючего $C_f = 0.4 \text{ кг/м}^3$ и обдуве чистым кислородом [9]. Из таблицы видно, что введение таких добавок позволяет не только существенно изменить средние размеры частиц наноксида, но и сместить моду распределения (d_m) от 1.5 до 2 раз в область меньших размеров, чего не удавалось сделать

при помощи вариации макропараметров пылевого пламени.

В работе [20] эти результаты объяснены увеличением количества гетерогенных центров конденсации в результате термической ионизации газовой фазы и возрастанием роли гетерогенной ион-индуцированной нуклеации в процессах конденсации продуктов сгорания.

Прямое экспериментальное исследование электрической структуры зоны горения пылевых пламен разных металлов [27], выполненное методом двойного электрического зонда по радиальным распределениям зондового тока (рис. 5, б), позволило заключить, что зона горения факела представляет собой комплексную плазму, состоящую из электронов и ионов газовой фазы, заряженных частиц металла и конденсированных продуктов сгорания. Важно подчеркнуть, что для исследованных металлов (Al, Fe, Zr) ширина области локализации элек-

трических зарядов* совпала не только с высокотемпературной зоной горения на фотографиях факела, но и с шириной зоны горения, определенной по температурным профилям голографическими методами [16, 48] и фотометрированием фотографий факела (рис. 5, а) [33]. Связь границ пылевой плазмы с областью максимальных температур — зоной горения — свидетельствует в пользу термоэмиссионной природы пылевой плазмы в зоне горения факела.

Источниками заряженных компонентов термоэмиссионной плазмы в зоне горения могут быть частицы металла и оксида, а также кислород и газообразные субоксиды. Теоретический анализ показал [49, 50], что основной вклад в ионизацию зоны горения вносят нанодисперсные частицы оксидов металлов. Действительно, счетная концентрация наночастиц оксида N_{ox} на 5–6 порядков выше, чем концентрация частиц металла в пламени, и температура частиц металла ниже температуры конденсированного оксида. Решая уравнения Саха, легко убедиться, что ионизация газовой фазы (азот, кислород) при температуре горения незначительна.

При изучении термической ионизации пламени было также обнаружено, что ионизация конденсированной фазы в зоне горения приводит к появлению неустойчивости в плазме, если к пламени приложено постоянное электрическое поле [49, 51, 52]. В электрической цепи, содержащей конденсатор с пламенем, возбуждаются низкочастотные и высокочастотные моды колебаний. Подобные колебания наблюдались и при горении одиночной частицы магния в постоянном электрическом поле [50]. Наибольший научный и практический интерес представляет мода высокочастотных колебаний ($\nu \approx 10$ кГц), поскольку, по мнению авторов, она обусловлена колебаниями субмикронных частиц конденсированной фазы непосредственно в зоне горения пламени или вблизи нее и несет информацию о размере частиц и их электрических зарядах, которые обычно связаны между собой. На основе этой связи предложена экспериментальная методика определения характеристик дисперсной фазы в пламени по измеренным частотам их акустических колебаний [53]. Однако теоретическое обосно-

вание этой методики требует проведения тщательного анализа дисперсионного соотношения для комплексной плазмы в зоне горения, которое определяет спектр колебаний заряженных компонентов плазмы [52, 54–57]. Для определения зарядов частиц требуется также знание температуры конденсированной фазы в пламени, которая может быть определена спектральными методами.

Наибольший интерес, по-видимому, представляет влияние ионизации пламени на основные стадии образования конденсированной фазы продуктов сгорания — нуклеацию продуктов газозафазного горения и коагуляцию образовавшихся зародышей конденсированной фазы.

РОЛЬ ИОНИЗАЦИИ ПЛАМЕНИ В ПРОЦЕССАХ КОНДЕНСАЦИИ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПЫЛЕВЫХ ПЛАМЕНАХ

Экспериментальные и теоретические исследования влияния ионизации зоны горения в пылевом пламени на дисперсность продуктов сгорания металлов проведены в работах [27, 34, 39, 58, 59]. В работе [59] в изотермическом приближении рассмотрены особенности гомогенной и гетерогенной нуклеации продуктов горения частиц металлов в зоне горения ламинарного двухфазного факела. В предположении стационарности функции распределения зародышей по размерам были рассчитаны скорости нуклеации J продуктов сгорания металлов в зависимости от степени пересыщения конденсирующихся паров S в зоне конденсации горячей частицы металла. Для определения скоростей гомогенной и гетерогенной индуцированной нуклеации в [59] получено выражение для свободной энергии образования зародышей:

$$\Delta G = 4\pi r_{ox}^2 \sigma - \frac{4\pi k_B T_g \rho_{ox} \ln S}{3m_{ox}} r_{ox}^3 + \frac{e^2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_2\varepsilon_1} \left(\frac{\varepsilon_2(1 - Z_{ox}^2) - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \frac{1}{r_{ox}} - \frac{1}{a} \right) - Z_{ox} I_1, \quad (3)$$

учитывающее размерную поправку к коэффициенту поверхностного натяжения σ , электростатическую энергию заряженной капли, энергию иона при гетерогенной нуклеации на ионах, работу $I_1(r_{ox})$ ионизации зародыша в

*Ширина импульса тока в зоне горения ΔL определялась из соотношения $\Delta L = v\Delta t$, где v — линейная скорость движения зонда.

результате термоэлектронной эмиссии и захвата электронов частицей. В выражении (3) Z_{ox} — зарядовое число зародыша, ρ_{ox} — плотность оксида, S — степень пересыщения паров, r_{ox} и a — радиусы зародыша и иона соответственно, $\varepsilon_2, \varepsilon_1$ — диэлектрическая проницаемость жидкой и газовой фаз, ε_0 — электрическая постоянная, k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона.

С учетом этих поправок, за исключением случая захвата электронов зародышем, значение свободной энергии образования уменьшается. Следовательно, в пылевой плазме переход как гомогенной, так и гетерогенной нуклеации в безбарьерный режим может наблюдаться при невысокой степени пересыщения ($S \approx 1.2 \div 1.5$). Это иллюстрируют приведенные на рис. 6 зависимости свободной энергии гомогенной (рис. 6,а) и гетерогенной иониндуцированной нуклеации на ионах калия (рис. 6,б).

Оказалось, что для всех исследованных металлов гомогенная нуклеация продуктов сгорания относится к «быстрому» типу [60]. В работе [59] было предложено использовать для определения типа нуклеации значение безразмерного времени нуклеации $\Theta = \tau_z/\tau_c$, т. е. отношения характерного времени образования зародыша $\tau_z = f_{10}/J$ к среднему промежутку времени между столкновениями молекул мономеров $\tau_c = 4\pi r_{ox}^2 n_{10} v_T$. Концентрация мономеров в зоне конденсации n_{10} оценивалась по экспериментальным данным для соответствующего металла, v_T — средняя тепловая скорость движения молекул [60]. Если $\Theta < 10^3$, то нуклеацию можно считать «быстрой» [60]. В этом случае размеры закритических зародышей малы (несколько молекул), молекулы мономера исчерпываются быстро и потому скорости нуклеации J для всех металлов выходят на насыщение уже при низкой степени пересыщения S (рис. 7).

В рассматриваемых системах скорость гетерогенной нуклеации на ионах $J \sim n_{10}n_i$ становится сопоставимой со скоростью гомогенной нуклеации $J \sim (n_{10})^2$ только при больших концентрациях ионов $n_i \sim n_{10}$. Концентрация ионов обычно на много порядков меньше концентрации молекул мономеров, и иониндуцированная гетерогенная нуклеация, протекающая одновременно с гомогенной, не вносит большого вклада в скорость конденсации. Тем не менее она увеличивает результирующую

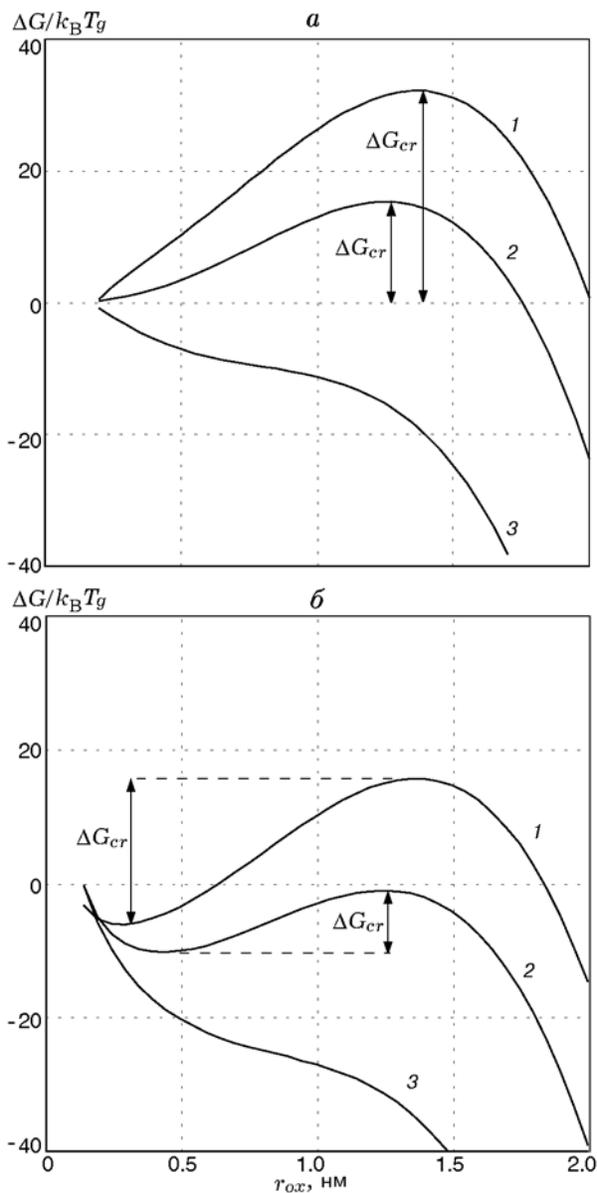


Рис. 6. Зависимость свободной энергии образования зародышей от их размера ($\text{Al}_2\text{O}_3, T_g = 3150 \text{ K}, W = 4.7 \text{ эВ}, S = 1.5$):

а — гомогенная нуклеация, б — гетерогенная нуклеация; 1 — захват электронов из газовой фазы ($Z_{ox} < 0, n_i = 10^{21} \text{ м}^{-3}$), 2 — незаряженные зародыши ($Z_{ox} = 0$), 3 — термоэмиссионная плазма ($Z_{ox} > 0, N_{ox} = 10^{16} \text{ м}^{-3}$)

щую скорость нуклеации.

Важно, что при описании конденсации с «быстрой» нуклеацией отпадает необходимость учитывать испарение зародышей и решать сложную задачу определения свободной энергии зародышей, имеющих размер в несколько молекул конденсирующегося пара.

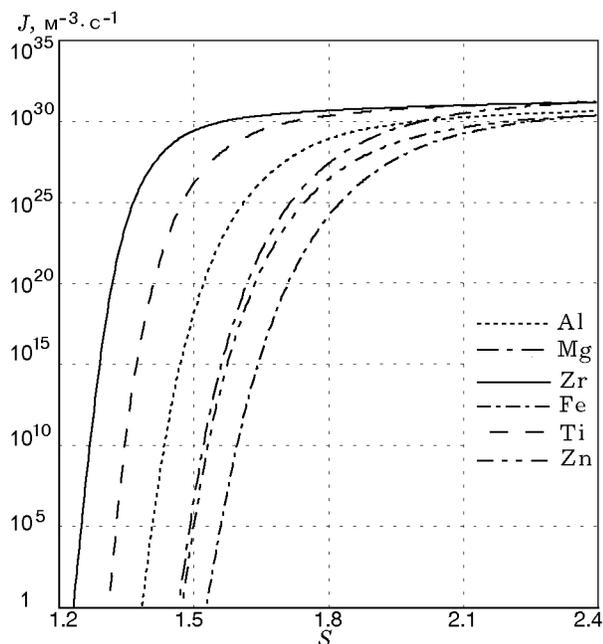


Рис. 7. Зависимость скорости нуклеации от степени пересыщения для разных металлов

Но тогда принципиальным становится определение скорости образования первичного зародыша — димера конденсирующегося пара, который обычно образуется в результате тройных столкновений или газофазных реакций (химическая конденсация).

Оценки константы скорости тройных столкновений в условиях пламени получены в работе [59] с использованием модели Томсона [61] для столкновений ионов между собой или с нейтральными молекулами с учетом их постоянного или индуцированного в электрическом поле дипольного момента. Третьим телом полагалась молекула буферного газа, например азота. По порядку величины константы скорости образования зародышей в результате тройных столкновений находятся в диапазоне $K = 10^{-45} \div 10^{-41} \text{ м}^6/\text{с}$. Для электронейтральных газов и слабоионизованных газов с неполярными молекулами $K \approx 10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$ [61]. Если молекулы конденсирующихся газов ионизованы и взаимодействуют с нейтральными молекулами, обладающими постоянным дипольным моментом, константа скорости образования молекул зародышей заметно больше ($K \approx 10^{-43} \text{ м}^6/\text{с}$) из-за поляризационного взаимодействия. Если частицы заряжены разноименно, значение K максимально: $K \approx 10^{-41} \text{ м}^6/\text{с}$.

Согласно оценкам [59] характерное время

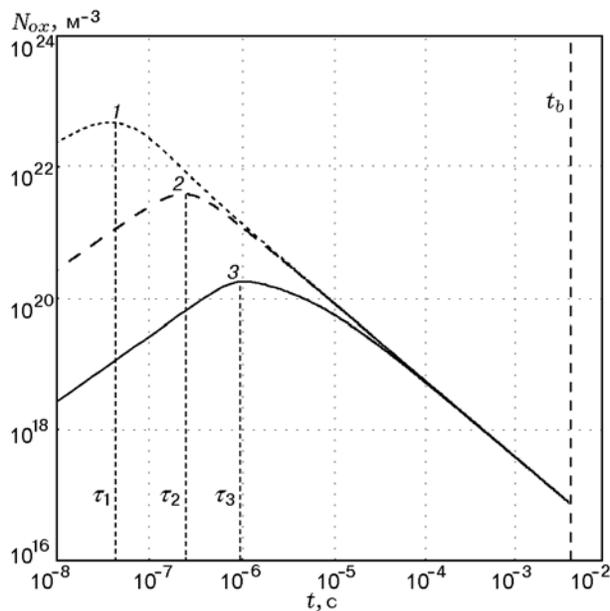


Рис. 8. Зависимость концентрации частиц конденсированной фазы от времени при разных константах скорости тройной реакции ($n_{10} = 3.4 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $t_b = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}$):

1 — $K = 10^{-41} \text{ м}^6/\text{с}$, 2 — $K = 10^{-43} \text{ м}^6/\text{с}$, 3 — $K = 10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$

нуклеации τ возрастает с уменьшением K и составляет $\tau = 10^{-8}, 10^{-7}, 10^{-6} \text{ с}$ при $K = 10^{-41}, 10^{-43}, 10^{-45} \text{ м}^6/\text{с}$ соответственно. Причем коагуляция частиц на стадии нуклеации практически не влияет на характерное время нуклеации. Зависимости концентрации частиц конденсированной фазы от времени для приведенных выше значений K показаны на рис. 8.

Заметим, что начиная с некоторого времени все зависимости на рис. 8 сливаются в одну. Это объясняется тем, что решение нестационарного уравнения коагуляции для достаточно больших времен перестает зависеть от начальной концентрации зародышей f_{10} . Этот результат имеет очень важное следствие. Кинетика процессов, предшествующих стадии коагуляции частиц конденсированной фазы и определяющих начальную концентрацию зародышей, практически не влияет на конечную концентрацию частиц продуктов сгорания в процессе их дальнейшей коагуляции. Следовательно, в рассматриваемых системах определяющее влияние на дисперсность продуктов сгорания должна оказывать длительность стадии коагуляции образовавшихся зародышей.

Важно отметить также, что для описа-

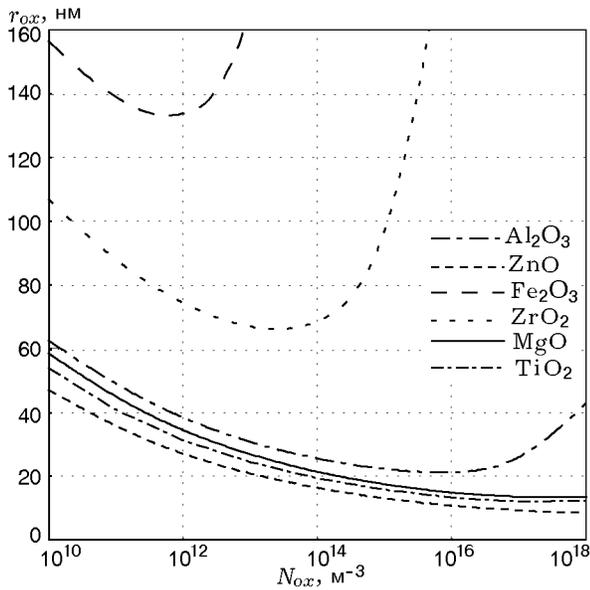


Рис. 9. Области существования дебаевской ($\Gamma_{ox} \leq 1$) термоэмиссионной пылевой плазмы продуктов сгорания металлов

ния ионизации растущих зародышей в процессе конденсации продуктов сгорания всех исследованных металлов применимо приближение идеальной плазмы [62]. Область идеальности пылевой плазмы в зависимости от размера (r_{ox}) и концентрации (N_{ox}) частиц можно определить по значению параметра $\Gamma_{ox} = \frac{Z_{ox}^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_1 r_D^{ox} k_B T_g}$, и верхняя граница этой области задается условием $\Gamma_{ox} = 1$. Здесь $r_D^{ox} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_g}{N_{ox} Z_{ox} e^2}}$ — дебаевский радиус экранирования частицы оксида, ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ_1 — диэлектрическая постоянная среды, T_g — температура плазмы [63]. На рис. 9 в координатах r_{ox} – N_{ox} приведены зависимости, рассчитанные для различных металлов с использованием соответствующих значений работы выхода электрона и температуры горения (см. табл. 1), которые отвечают условию $\Gamma_{ox} = 1$. Области идеальности пылевой плазмы лежат под этими зависимостями.

Представление о зоне факела ламинарного горения как об области низкотемпературной плазмы с конденсированной дисперсной фазой для оценки дисперсности продуктов сгорания металлов впервые было использовано в работе [2]. Авторы этой работы, не рассматривая механизма образования и роста наноксида, пред-

положили, что химическая конденсация оксида происходит во всем присоединенном к горячей частице металла объеме. Кроме того, они эмпирически обосновали допущение, что такой присоединенный объем может быть разбит на ячейки, в каждой из которых находится одна частица оксида, а характерный размер ячейки равен дебаевскому радиусу экранирования по электронному компоненту r_D^{ox} , т. е. выполняется соотношение $N_{ox}^{1/3} r_D^{ox} \cong 1$, или

$$\frac{\epsilon_0 k_B T_g}{N_{ox}^{1/3} Z_{ox} e^2} \cong 1. \quad (4)$$

Совместное с условием (4) решение уравнений массового баланса и зарядки частицы оксида [62] позволило авторам [2] получить зависимости размера наночастиц от массовой концентрации металла и температуры горения, которые качественно согласуются с экспериментом.

Другой подход к теоретическому выявлению связей между макропараметрами факела парофазно или газофазно горящих металлов и дисперсностью их наноксидов был предложен в работе [34]. Этот подход основан на результатах анализа возможных вариантов физической картины и процессов, определяющих динамику роста наноксида в пылевой плазме зоны горения факела. Авторы [34] показали, что определяющую роль в изменении размера частиц оксида играет слияние мелких заряженных капель при их столкновении, т. е. процесс коагуляции. Кинетика коагуляции униполярно заряженных частиц в термоэмиссионной плазме определяется экспоненциальной зависимостью константы скорости коагуляции от температуры аррениусовского типа, где в качестве энергии активации выступает энергия кулоновского взаимодействия коагулирующих частиц [64, 65]:

$$k = k_0 \exp \frac{U_{nm}}{k_B T_g}, \quad (5)$$

где k_0 — константа скорости коагуляции незаряженных частиц [66], $U_{nm}(R_{min}) = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_n Z_m e^2}{R_{min}}$ — энергия электростатического взаимодействия частиц с зарядовыми числами Z_n и Z_m , $R_{min} = r_n + r_m$ — минимальное расстояние, на которое сближаются частицы радиусов r_n и r_m . При коагуляционном росте капель увеличиваются их зарядовые числа и, как следствие, величина U_{nm} . Следовательно, при

неизменной температуре T_g падает значение константы k . В качестве критерия, позволяющего оценить максимальный размер образующихся капель, предложено следующее условие: коагуляция прекращается, когда в результате электростатического отталкивания частиц константа скорости коагуляции уменьшается в e раз. Это условие выполняется, когда энергия электростатического взаимодействия становится равной $U_{nm}^* = k_B T_g$, т. е. сравнивается с тепловой энергией:

$$\frac{(Z_{ox}^*)^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_{ox}^* k_B T_g} = 1. \quad (6)$$

Подстановка в (6) выражения $r_{ox} = r_W(N_{ox}^0/N_{ox})^{1/3}$, связывающего размер частицы оксида, концентрацию частиц и радиус ячейки Вигнера — Зейтса для отдельной частицы $r_W = (3m_{ox}/4\pi\rho_{ox})^{1/3}$ дает выражение

$$\frac{\epsilon_0 k_B T_g}{N_{ox}^{1/3} (Z_{ox}^*)^2 e^2} = \frac{1}{8\pi r_W N_{ox}^0} = K_2 \quad (7)$$

(N_{ox}^0 — начальная концентрация частиц оксида). Как видим, соотношения (4) и (7) отличаются только численными значениями констант. Следовательно, физический анализ кинетики коагуляции униполярно заряженных частиц в термоэмиссионной плазме с использованием критерия прекращения коагуляции $U_{nm}^* = k_B T_g$ объясняет, почему эмпирическая модель «вложенных в присоединенный объем ячеек» [7] адекватно описывала влияние макропараметров пламени на размер частиц продуктов сгорания.

В случае монодисперсных частиц оксида скорость коагуляции определяется уравнением [65]

$$\frac{dN_{ox}}{dt} = -\frac{1}{2} k(N_{ox}) N_{ox}^2, \quad (8)$$

где константа скорости коагуляции $k(N_{ox})$ зависит от режима нуклеации (свободномолекулярного или диффузионного) и наличия электрических зарядов у коагулирующих частиц. В свободномолекулярном режиме $k(N_{ox}) \equiv k_{00} = 4\sqrt{\frac{12k_B T_g r_{ox}}{\rho_{ox}}}$ [66], здесь $r_{ox} = r_W(n_{10}/N_{ox})^3$, $r_W = (3m_g/4\pi\rho_{ox})^{1/3}$.

Константы скорости коагуляции одноименно заряженных (k_{++}) и разноименно заряженных (k_{+-}) частиц зависят от энергии электростатического взаимодействия частиц $U_c =$

$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{ox}^2 e^2}{2r_{ox}}$ с зарядовыми числами Z_{ox} и могут быть записаны в виде [64]

$$k_{++} = k_{00} \exp\left(-\frac{U_c}{k_B T_g}\right), \quad (9)$$

$$k_{+-} = k_{00} \left(1 - \frac{U_c}{k_B T_g}\right).$$

Так как константа скорости коагуляции экспоненциально зависит от кулоновского потенциала взаимодействия заряженных частиц, при укрупнении частиц конденсированной фазы и уменьшении их счетной концентрации заряд частиц возрастает [67] и процесс коагуляции резко тормозится. В свою очередь, это приводит к уменьшению размера первичных глобул продуктов сгорания.

Уменьшение скорости коагуляции униполярно заряженных частиц конденсированной фазы порождает появление обратной по сравнению с нейтральными частицами зависимости размера частиц от температуры. Для электрически нейтрального аэрозоля размер частиц очень слабо зависит от температуры: $r_{ox} \sim T_g^{1/5}$. Если частицы заряжены, то, как следует из результатов численного решения уравнения (9) (рис. 10, кривые 1), чем выше температура

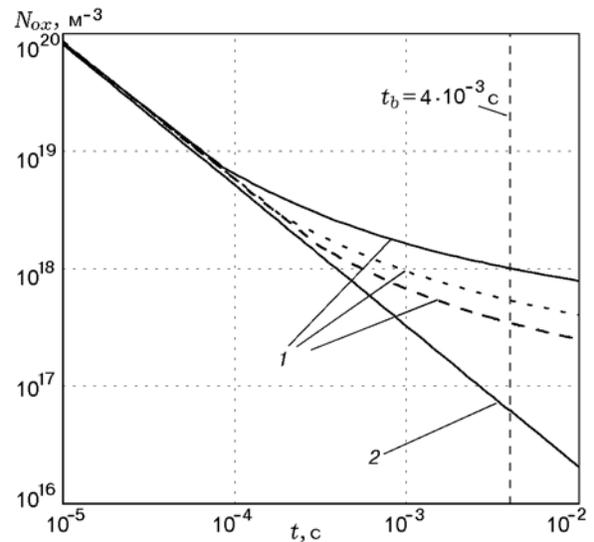


Рис. 10. Коагуляции частиц Al_2O_3 с учетом термической ионизации:

1 — с учетом термической ионизации [27]: сплошная линия — $T_g = 3150$ К, пунктирная линия — $T_g = 3000$ К, штриховая — $T_g = 2900$ К; 2 — без учета ионизации частиц ($Z_{ox} = 0$, $T_g = 3000$ К)

Таблица 3
Влияние температуры горения на дисперсность продуктов горения Al в ЛДДФ

T_g , К	Средний радиус r_{ox} , нм	
	расчет [27]	эксперимент [68]
2 900	23	38
3 000	20	32
3 150	16	28

T_g , тем больше концентрация частиц конденсированной фазы. Поскольку размер этих частиц обратно пропорционален кубу их концентрации $r_{ox} = r_w(n_{10}/N_{ox})^3$, следует ожидать уменьшения среднего размера оксида с увеличением температуры. Расчетные и опытные данные для факела алюминия приведены в табл. 3.

Из сопоставления зависимостей 1 и 2 на рис. 10 следует, что термическая ионизация конденсированной фазы должна сильно влиять на размер первичных глобул продуктов сгорания.

Полученные данные позволяют заключить, что активно управлять дисперсностью продуктов сгорания можно, варьируя тем или иным способом электрический заряд частиц конденсированной фазы в микропламени.

Один из самых простых способов изменения заряда частиц конденсированной фазы — это введение в пламя специально подобранных добавок легкоионизирующихся атомов, таких как атомы щелочных металлов или атомы веществ с высокой энергией сродства к электрону. Анализ ионизационного равновесия в комплексной плазме продуктов сгорания металлов в таких системах, а также экспериментальные исследования влияния ионизирующих примесей на дисперсность продуктов сгорания металлов выполнены в работах [34, 39, 58]. На рис. 11 приведены результаты расчета коагуляции продуктов факельного сгорания частиц алюминия ($T_g = 3150$ К) с добавками соли карбоната калия [58]. Зависимости 1–4 подтверждают достаточно сильное влияние добавок легкоионизирующихся атомов на скорость коагуляции частиц. Конечный размер частиц определялся по пересечению прямой $t_b = 4 \cdot 10^{-3}$ с зависимостью $N_{ox} = f(t, n_a)$. Для приведенных концентраций примеси n_a получены размеры частиц $r_{ox} = 39, 16, 7, 5$ нм.

Экспериментальные исследования влия-

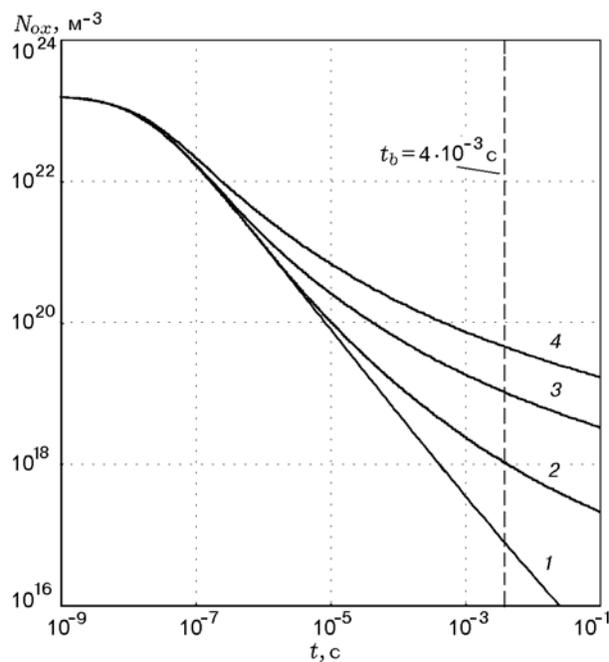


Рис. 11. Коагуляция частиц Al_2O_3 при горении Al с добавками K_2CO_3 :

1 — концентрация атомов калия $n_a = 3.3 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$,
2 — $n_a = 3.3 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, 3 — $n_a = 3.3 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$,
4 — $n_a = 3.3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$

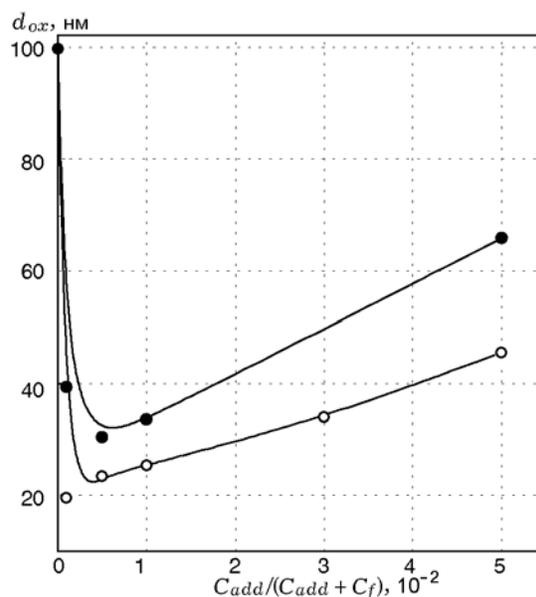


Рис. 12. Зависимость размера частиц оксида алюминия от относительной массовой концентрации присадок K_2CO_3 (кривая 1) и KCl (кривая 2) в исходном горючем:

точки — эксперимент, линии — аппроксимация

ния концентрации легкоионизирующихся добавок K_2CO_3 и KCl на дисперсность продуктов сгорания алюминия подтвердили возможность такого способа изменения размера частиц Al_2O_3 [34, 39]. Интересно, что в этих опытах зависимость среднего размера частиц Al_2O_3 от концентрации легкоионизирующейся добавки имела экстремальный характер (рис. 12). Наличие экстремума на зависимости, по мнению авторов, объясняется конкуренцией противонаправленных процессов: гетерогенной нуклеации продуктов горения на ионах газовой фазы и коагуляции образующихся кластеров. При невысоких ($n_a < 10^{17} \text{ м}^{-3}$) концентрациях атомов добавки преобладает электростатическое отталкивание заряженных частиц, препятствующее их коагуляции. При концентрации атомов примеси $n_a \approx 10^{19} \div 10^{20} \text{ м}^{-3}$ ионизационное равновесие в системе определяется ионизацией примеси. Эффекты, обусловленные взаимодействием ионного и пылевого компонентов плазмы, приводят к увеличению скорости коагуляции, а потому и к росту среднего размера частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Более чем 25-летние исследования возможностей применения горения металлов для технологических приложений позволили во многом достигнуть понимания механизмов горения и конденсации продуктов при факельном горении. Тем не менее можно утверждать, что выявлены далеко не все возможности этой перспективной технологии синтеза наноразмерных продуктов сгорания. В частности, не будет преувеличением утверждать, что в понимании и изучении электрофизических аспектов горения дисперсных систем мы находимся в начале пути. Практически не исследованы возможности ионизации двухфазной среды с помощью электрических полей, например стримерных высокочастотных разрядов, воздействие электрических и магнитных полей на ионизованное пламя, мало изучены процессы переноса ионизованных реагентов и продуктов сгорания в микропламени. Отсутствуют экспериментальные данные о влиянии добавок электроотрицательных газов (кроме кислорода) к пылевому пламени на ионизацию зоны горения металлических пылей, тогда как теоретические оценки и экспериментальные данные, приведенные в настоящей работе, свидетельствуют, что даже

при атмосферном давлении с помощью ионизации среды вполне достижимо расширить диапазон размеров образующихся частиц наноксидов до нижней границы $r_{ox} < 5 \text{ нм}$.

Проведенные исследования позволили выделить несколько механизмов влияния ионизации пламени на размер первичных глобул продуктов сгорания. Прежде всего, это управление стадией нуклеации и коагуляции. Получены основания утверждать, что нуклеация в зоне конденсации микропламени горячей частицы протекает в быстром, наиболее вероятно в безбарьерном режиме и размер критических зародышей составляет несколько молекул мономеров. Если зародыши практически полностью ионизированы, коагуляционный рост частиц оксида сильно затруднен, их размер будет определяться главным образом стадией нуклеации и будет минимальным. Если степень ионизации зародышей невысока, они увеличиваются в размере в результате коагуляции в зоне накопления микропламени. При высокой температуре газа в микропламени, характерной для горения газовзвесей частиц металлов, по мере укрупнения частиц и уменьшения их концентрации растет заряд частиц и резко замедляется скорость коагуляции. Для рассмотренных в работе пламен металлов именно этот процесс, по мнению авторов, определяет характерный размер первичных глобул продуктов сгорания.

Важно отметить, что в тех случаях, когда процесс нуклеации является быстрым, а коагуляция зародышей в течение времени горения частицы металла определяет дисперсность продуктов сгорания, детали механизма нуклеации (гомогенная, гетерогенная индуцированная или химическая конденсация), а также размер образовавшихся на этой стадии зародышей не будут заметно влиять на результат коагуляции. Если указанные условия выполняются, то нуклеацию можно практически исключить из физических моделей образования конденсированной фазы продуктов сгорания.

Теоретические модели горения и фазообразования при высокой температуре безусловно должны учитывать естественную термическую или вынужденную ионизацию пламени. Невозможность коагуляции униполярно заряженных частиц или резкое уменьшение скорости коагуляции ионизированного аэрозоля могут существенно повлиять на ожидаемые зависимости дисперсности частиц продуктов сго-

рания и их функцию распределения по размерам от макропараметров пламени, состава газовой фазы в зоне горения и температуры. По-видимому, любые модели горения и конденсации, не учитывающие ионизацию пламени и ее влияние на конденсацию, будут не вполне адекватны реальным зависимостям.

Полученные результаты позволяют непротиворечиво объяснить имеющиеся данные по зависимостям характерного размера частиц продуктов сгорания от параметров пылевого пламени и дают ключ к пониманию методов целенаправленного управления дисперсностью продуктов сгорания металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Концепция** развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса: сб. ст. / отв. ред. А. Г. Мержанов. — Черногоровка: Территория, 2003.
2. **Золотко А. Н., Вовчук Я. И., Полетаев Н. И., Флорко А. В., Альтман И. С.** Синтез наноксидов в двухфазных ламинарных пламенах // *Физика горения и взрыва*. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 24–33.
3. **Brzustowski T. A., Glassman I.** Vapor-phase diffusion flames in the combustion of magnesium and aluminium: II. Experimental observations in oxygen atmospheres // *Heterogeneous Combustion* / H. G. Wolfhard, I. Glassman, L. Green, Jr. (Eds). — New York: Academic Press, 1964. — P. 117–158.
4. **Клячко Л. А.** Горение неподвижной частицы легкокипящего металла // *Физика горения и взрыва*. — 1969. — Т. 5, № 3. — С. 404–413.
5. **Вовчук Я. И., Золотко А. Н., Клячко Л. А., Полищук Д. И.** Высокотемпературное горение неподвижной частицы бора в кислородсодержащей среде // *Физика горения и взрыва*. — 1975. — Т. 11, № 4. — С. 556–563.
6. **Глотов О. Г., Онищук А. А., Карасев В. В. и др.** Размер и морфология наноксидного аэрозоля, образующегося при горении частицы алюминия // *Докл. АН*. — 2007. — Т. 412, № 2. — С. 206–209.
7. **Карасев В. В., Онищук А. А., Хромова С. А., Глотов О. Г., Зарко В. Е., Пилюгина Е. А., Тсай Ч.-Ц.** Образование наночастиц оксида металла при горении частиц титана и алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 33–47.
8. **Гусаченко Е. И., Стесик Л. Н., Фурсов В. П., Шевцов В. И.** Исследование конденсированных продуктов горения магниевых порошков. I. Зависимость от давления // *Физика горения и взрыва*. — 1974. — Т. 10, № 4. — С. 548–554.
9. **Полетаев Н. И., Золотко А. Н., Дорошенко Ю. А.** Дисперсность продуктов сгорания металлов в ламинарном пылевом факеле // *Физика горения и взрыва*. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 30–44.
10. **Гусаченко Е. И., Стесик Л. Н., Фурсов В. П., Шевцов В. И.** Исследование конденсированных продуктов горения магниевых порошков. II. Зависимость от размера частиц // *Физика горения и взрыва*. — 1974. — Т. 10, № 5. — С. 669–676.
11. **Ягодников Д. А., Гусаченко Е. И.** Экспериментальные исследования дисперсности конденсированных продуктов сгорания аэрозвеси частиц алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 33–41.
12. **Burke S. P., Schumann T. E. W.** Diffusion flames // *Ind. Eng. Chem.* — 1928. — V. 20, N 10. — P. 998–1004.
13. **Cassel H. M.** Some fundamental aspects of dust flames. — US Bureau of Mines, Washington, Rep. Inv. 6551. — 1964.
14. **Ягодников Д. А.** Воспламенение и горение порошкообразных металлов. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009.
15. **Полетаев Н. И., Флорко А. В.** Излучательные характеристики пылевого факела алюминия. Конденсированная фаза // *Физика горения и взрыва*. — 2007. — Т. 43, № 4. — С. 49–58.
16. **Poletaev N. I., Vovchuk J. I.** The temperature field of a laminar diffusion dust flame // *Combust. Flame*. — 1994. — V. 99. — P. 706–712.
17. **Агеев Н. Д., Горошин С. В., Золотко А. Н. и др.** Скорость стационарного пламени в газовзвесах алюминия // *Горение гетерогенных и газовых систем*. — Черногоровка, 1989. — С. 83–85.
18. **Малинин В. И., Коломин Е. И., Антипин И. С.** Воспламенение и горение аэрозвеси алюминия в реакторе высокотемпературного синтеза порошкообразного оксида алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 2002. — Т. 38, № 5. — С. 41–51.
19. **Агеев Н. Д., Вовчук Я. И., Горошин С. В., Золотко А. Н., Полетаев Н. И.** Стационарное горение газовзвесей твердых горючих. Ламинарный диффузионный факел // *Физика горения и взрыва*. — 1990. — Т. 26, № 6. — С. 54–62.
20. **Zolotko A. N., Poletaev N. I., Vovchuk J. I., Florco A. V.** Nanoparticles formation by combustion techniques: gaseous dispersed synthesis of refractory oxides // *Gas Phase Nanoparticle Synthesis*. Ch. 5. / C. Granqvist, L. Kish, W. Marlow (Eds). — London: Springer, 2004. — P. 123–156.
21. **Poletaev N. I., Vovchuk J. I.** Particularities of the laminar diffusion dust flames // *Proc. of Intern. Conf. on Combustion and Detonation. Zel'dovich Memorial II*. — Moscow, Russia, 2004. — CD version. — P. 11–5.

22. Полетаев Н. И., Вовчук Я. И. Особенности ламинарных диффузионных пылевых пламен // Горения и плазмохимия. — 2004. — Т. 2, № 1. — С. 23–31.
23. Полетаев Н. И., Вовчук Я. И. Структура ЛДДФ // Физика аэродисперсных систем. — 2005. — Вып. 42. — С. 86–96.
24. Шевчук В. Г., Безродных А. К., Бойчук Л. В., Кондратьев Е. Н. О механизме ламинарного пламени в аэрозвесах металлических частиц // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 2. — С. 85–89.
25. Руманов Э. Н., Хайкин Б. И. О распространении пламени по газозвеси частиц в газе // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 201, № 1. — С. 104–116.
26. Флорко А. В. Оптические и электрические аспекты процессов горения дисперсных систем: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук / Одесский нац. ун-т. — Одесса, 1994.
27. Полетаев Н. И. Пылевые пламена металлов: получение, свойства, применение: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук / Одесский нац. ун-т. — Одесса, 2013.
28. Агеев Н. Д., Вовчук Я. И., Горошин С. В., Золотко А. Н., Мержанов А. Г., Фурсов В. П., Шевцов В. И. Способ получения ультрадисперсного порошка оксида металла: пат. СССР SU 1822397 АЗ // Бюл. изобрет. № 22. — 1993. — С. 4.
29. Головко В. В., Полетаев Н. И., Флорко А. В. Роль излучения в тепловом балансе ламинарного диффузионного факела железа // Физика аэродисперсных систем. — 2004. — Вып. 41. — С. 211–223.
30. Ильченко Э. П., Полетаев Н. И., Флорко А. В., Флорко Т. А. Изучение характеристик пылевых пламен частиц циркония // Физика аэродисперсных систем. — 2005. — Вып. 42. — С. 66–75.
31. Полетаев Н. И., Флорко О. В., Золотко А. Н., Козицкий С. В. Теплообмін субмікронних часток в процесі високотемпературної конденсації // Фізика і хімія твердого тіла. — 2003. — № 4. — С. 97–10.
32. Полетаев Н. И., Флорко А. В. Спектральные исследования газового компонента пылевого факела частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 4. — С. 72–79.
33. Полетаев Н. И. Определение времени горения частиц горючего в осесимметричном ламинарном факеле // Химическая и радиационная физика / под ред. А. А. Берлина, Г. Б. Манелиса, А. Г. Мержанова, И. Г. Ассовского. — М.: Торус пресс, 2011. — Т. 4. — С. 281–285.
34. Полетаев Н. И., Дорошенко Ю. А. Влияние добавок карбоната калия к порошку алюминия на дисперсность наночастиц Al_2O_3 , образующихся в ламинарном пылевом факеле // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 1. — С. 31–44.
35. Зельдович Я. Б. К теории горения перемешанных газов // Журн. техн. физики. — 1949. — Т. 19, вып. 10. — С. 1199–1210.
36. Kornilov V. N., Korobko A. V., Kondratyev E. N. A correlation function method of recovering the combustion law parameters for particles burning in optically thin dust flames // Combust. Flame. — 2006. — V. 146. — P. 530–540.
37. Флорко А. В., Головко В. В., Охрименко Н. А., Шевчук В. Г. Структура зоны горения частиц магния. 1. Оптико-спектральные исследования // Физика горения и взрыва. — 1991. — Т. 27, № 1. — С. 37–42.
38. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. — 86th ed. — Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2005.
39. Poletaev N. I., Zolotko A. N., Doroshenko Yu. A., Khlebnikova M. E. Smoke plasma in dust flame // Ukrain. J. Phys. — 2014. — V. 59, N 4. — P. 379–384.
40. Иголкин С. И. Модель конденсации по механизму «пар — кристалл» // Журн. техн. физики. — 1996. — Т. 66, вып. 9. — С. 1–11.
41. Khranovsky V., Sturodub N., Viter R., et al. Application of ZnO nanorods room temperature photoluminescence for salmonella detection // IEEE Sensors J. — 2014. — V. 14, N 6. — P. 1–9.
42. Pratsinis S. E. History of manufacture of fine particles in high-temperature aerosol reactors // Aerosol Science and Technology: History and Reviews / D. S. Ensor (Ed.). — S. 1.: RTI Press, 2011. — P. 475–507.
43. Helble J. J. Combustion aerosol synthesis of nanoscale ceramic powder // J. Aerosol Sci. — 1998. — V. 29, N 5/6. — P. 721–736.
44. Ulrich G. D. Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames // Combust. Sci. Technol. — 1971. — V. 4. — P. 47–57.
45. Mädler L., Pratsinis S. E., Kammler H. K. Flame synthesis of nanoparticles // Chem. Eng. Technol. — 2001. — V. 24, N 6. — P. 583–596.
46. Гремячкин В. М., Истратов А. Г., Лейпунский О. И. Об образовании конденсированных частиц окиси при горении мелких капель металла // ПМТФ. — 1974. — № 4. — С. 70–78.
47. Лукин А. Я., Степанов А. М. Теоретическое исследование процессов образования конденсированных продуктов при горении частиц металла // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 4. — С. 45–49.
48. Ageev N. D., Goroshin S. V., Vovchuk J. I., Poletaev N. I., Shoshin Yr. L. The premixed aluminium dust laminar flame structure // Flame Structure. — Novosibirsk: Nauka, 1991. — V. 1. — P. 213–218.

49. **Poletaev N. I., Florko A. V., Doroshenko Yu. A., Polishchuk D. D.** On a possibility of the existence of dusty plasma oscillation in the front of an aluminum particle flame // *Ukrain. J. Phys.* — 2008. — V. 53, N 11. — P. 1066–1074.
50. **Полетаев Н. И.** Возникновение электрических колебаний при горении частицы магния в постоянном электрическом поле // *Физика горения и взрыва.* — 2012. — Т. 48, № 3. — С. 31–44.
51. **Полетаев Н. И.** Электрические колебания в зоне горения пылевого пламени // *Химическая и радиационная физика* / под ред. А. А. Берлина, Г. Б. Манелиса, А. Г. Мержанова, И. Г. Ассовского. — М.: Торус пресс, 2011. — Т. 4. — С. 164–168.
52. **Poletaev N. I.** Analysis of low-frequency oscillations in dust-electron plasma in the direct current electric field // *Proc. of the 3th Intern. Conf. on the Physics of Dusty and Burning Plasmas.* — Odessa, Ukraine, 2010. — P. 112–114.
53. **Poletaev N. I., Doroshenko Y. A.** Definition of the size and charge of particles in the dust flame of metals on frequencies of dust acoustic fluctuations // *Ibid.* — P. 104–107.
54. **Shukla P. K.** Low-frequency modes in dusty plasmas // *Phys. Scripta.* — 1992. — V. 45, N 5. — P. 504–507.
55. **Manum A. A., Shukla P. K.** Streaming instabilities in a collisional dusty plasma // *Phys. Plasmas.* — 2000. — V. 7, N 11. — P. 4412.
56. **Merlino R. L., Barkan A., Thompson C., D'Angelo N.** Laboratory studies of waves and instabilities in dusty plasmas // *Phys. Plasmas.* — 1996. — V. 5, N 5. — P. 1607–1614.
57. **Manum A. A., Shukla P. K.** Dust particle oscillations in a nonuniform strongly coupled dust-electron plasma // *Phys. Scripta.* — 2001. — V. 63, N 5. — P. 404–408.
58. **Полетаев Н. И.** Особенности кинетики коагуляции ионизированных продуктов сгорания металлов // *Материалы XXV конф. стран СНГ «Дисперсные системы».* — Одесса, 2012. — С. 208–209.
59. **Полетаев Н. И.** Кинетика нуклеации газофазных продуктов сгорания металлов в пылевых пламенах // *Там же.* — С. 206–207.
60. **Лушников А. А., Сутугин А. Г.** Современное состояние теории гомогенной нуклеации // *Успехи химии.* — 1976. — Т. 45, вып. 3. — С. 385–415.
61. **Смирнов Б. М.** Ионы и возбужденные атомы в плазме. — М.: Атомиздат, 1974.
62. **Аршинов А. А., Мусин А. К.** Равновесная ионизация в дисперсных системах // *Радиотехника и электроника.* — 1962. — № 5. — С. 890–899.
63. **Жуховицкий Д. И., Храпак А. Г., Якубов И. Т.** Ионизационное равновесие в плазме с конденсированной дисперсной фазой // *Химия плазмы: науч.-техн. сб. / отв. ред. Б. М. Смирнов.* — М.: Энергоатомиздат, 1984. — С. 130–170.
64. **Олеванов М. А., Манкелевич Ю. А., Рахимова Т. В.** Механизмы коагуляции и роста пылевых частиц в низкотемпературной плазме // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* — 2004. — Т. 125, вып. 2. — С. 324–344.
65. **Фукс Н. А.** Механика аэрозолей. — М.: Изд-во АН СССР, 1955.
66. **Смирнов Б. М.** Кластерная плазма // *Успехи физ. наук.* — 2000. — Т. 170, № 5. — С. 495–534.
67. **Храпак А. Г., Храпак С. А., Фортвов В. Е. и др.** Пылевая плазма // *Успехи физ. наук.* — 2004. — Т. 174, № 5. — С. 495–544.
68. **Doroshenko J. A., Poletaev N. I., Vishnyakov V. I.** Dispersion of dust sizes in the plasma of aluminum dust flame // *Phys. Plasmas.* — 2009. — N 9. — 094504.

Поступила в редакцию 28/V 2014 г.