

КОЛЕБАНИЯ РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ДИФФУЗИОННОГО ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М.И. Арзуов, С.А. Бородатов, В.И. Конов, В.Г. Ральченко

Обнаружены неинтерференционные колебания отражательной способности Ti и Zr при лазерном горении в смесях $N_2:O_2$ и $Ar:O_2$.

Основная особенность горения металлов связана с ростом на их поверхности окисного слоя, являющегося диффузионным барьером для окислителя. Помимо термодиффузионных характеристик окарины особо важными при лазерном зажигании металлов становятся ее оптические свойства, непосредственно влияющие на энергобаланс горения. В случае нагрева титана и циркония излучением CO_2 лазера при переходе горения в воздухе из кинетического режима (скорость реакции контролируется твердофазным массопереносом) в диффузионный (потребление кислорода ограничено его газовой диффузией к поверхности образца) обнаружено резкое увеличение отражательной способности этих металлов. По меньшей мере три механизма приводят к такому эффекту: а) образование нитридов во внешнем слое окарины /1/, б) полное или частичное растворение окисной пленки /2,3/ и в) сильное отклонение от стехиометрии в составе окисла /4/.

В неоднородном поле температур, создаваемом лазерным лучом на поверхности металла, зона протекания реакции окисления в диффузионном режиме (ЗДР) имеет ограниченный размер, который, будучи меньше радиуса лазерного пятна, может быть определен в измерениях отражательной способности R образца. Регистрация величины R для циркония, горящего в воздухе, одновременно на двух длинах волн позволила обнаружить колебания размеров ЗДР, покрытой нитридом ZrN .

Лучи непрерывных $YAG:Nd$ лазера ЛТН-101 мощностью до 80 Вт и зондирующего CO_2 лазера ЛГ-22 мощностью 3 Вт совмещались в пятно диаметром 3,5 мм на мишени диаметром $d = 5$ мм и толщиной $h = 0,4$ мм, установленной в интегрирующей сфере. Температура в центре образца измерялась с помощью вольфрам-рениевой термодпары. В некоторых случаях измерялось также отражение излучения гелий-неонового лазера от тыльной стороны мишени.

На рис. 1 показана осциллограмма отражательной способности Zr на длинах волн 1,06 и 10,6 мкм. Первоначальное падение R связано с ростом окисла ZrO_2 . Когда толщина окисной пленки достигает около 2 мкм, в результате образования оксинитрида в ее внешнем слое наблюдается скачок отражения на обеих длинах волн. Подобный скачок был зарегистрирован и для зеркальной компоненты отраженного луча He-Ne лазера. Последующие колебания отражения на двух длинах волн характеризуются синхронностью и близкими амплитудами, что указывает на связь этого явления именно с колебаниями сильноотражающей зоны, а не с интерференцией в системе окисел — нитрид, как это допускалось в /1/. Порог по мощности для нитридообразования, определенный из условия достижения максимальной амплитуды скачка отражения, составляет около 20 Вт, колебания проявляются при достижении мощности 30 Вт и становятся все более четкими с увеличением мощности.

Механизм этих колебаний отражения можно объяснить следующим образом. В пределах ЗДР, где парциальное давление кислорода в смеси $N_2:O_2$ снижается на несколько порядков /5/, возможно образование нитрида (оксинитрида), который, однако, быстро окисляется, попадая в область кинетического режима, где содержание O_2 приближается к нормальному для воздуха. Граница ЗДР определяется из равенства массовых диффузионных потоков кислорода в газе j_r и окалине j_0 , выполняющегося на некотором удалении r от центра лазерного пятна:

$$j_r = j_0; \quad \rho \frac{D}{r} = \frac{d_0}{x(t)} \exp[-T_d/T(r)],$$

где ρ – плотность кислорода в воздухе; D – коэффициент диффузии O_2 в воздухе; $x(t)$ – толщина окалины; d_0 и T_d – константы закона окисления, который взят здесь параболическим. С ростом толщины окалины при фиксированном температурном профиле $T(r)$ с максимумом при $r = 0$ приведенное равенство будет выполняться для все меньших r , что означает сжатие ЗДР, которое должно проявляться в монотонном падении отражения. В действительности, если сжатие происходит в пределах лазерного пятна, температурный профиль деформируется за счет возрастания поглощенной лазерной мощности вне ЗДР. Возможно не только некоторое выравнивание температуры в пятне, но даже образование провала $T(r)$ в центре, что создает условие для обратного движения границы ЗДР. Эти колебания затухают по мере роста окалины. Таким образом, немонотонное движение границы двух режимов горения связано с конкуренцией роста нитрида и окисла в поле лазерного излучения.

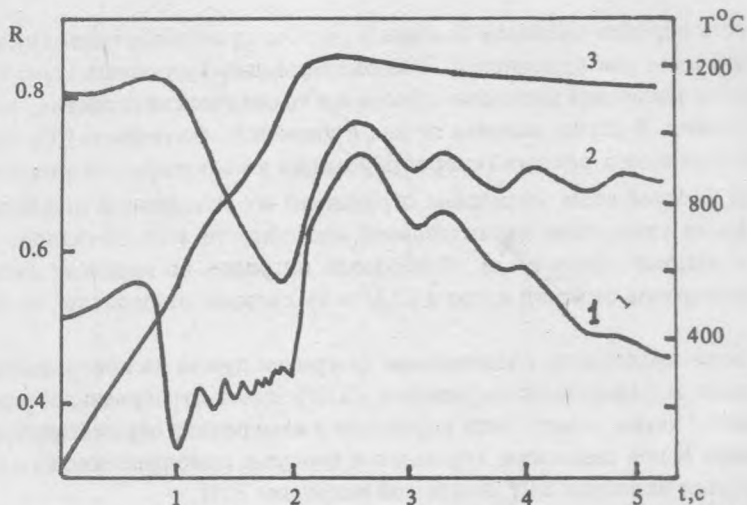


Рис. 1. Оциллограмма отражения на длинах волн $\lambda = 1,06$ мкм (кривая 1), $10,6$ мкм (кривая 2) и температуры (кривая 3) при нагреве Zr в воздухе лучом YAG:Nd лазера мощностью 43 Вт.

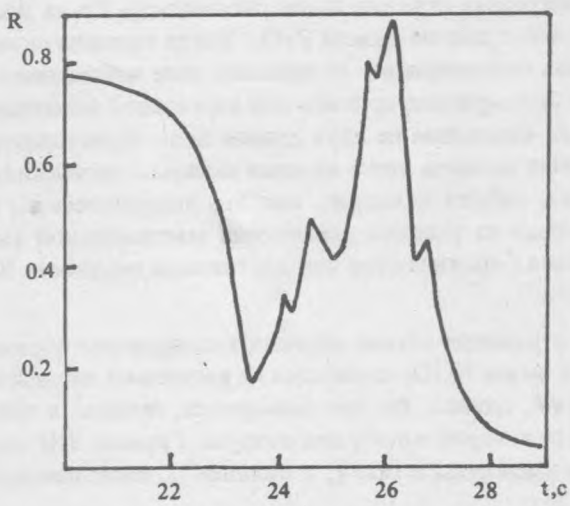


Рис. 2. Временная зависимость отражательной способности R Ti: $d = 5$ мм, $h = 0,3$ мм, смесь Ar(70%): O_2 (30%), $P = 17$ Вт, $\lambda = 10,6$ мкм.

Теперь становится очевидной возможность колебаний радиуса ЗДР в случае, когда повышенная величина отражения от ЗДР связана только с растворением окисной пленки. В проведенных экспериментах по воспламенению Ti и Zr в смесях инертных газов с кислородом с помощью непрерывного CO₂ лазера для обоих металлов наблюдался колебательный режим горения. На рис. 2 показана осциллограмма отражения Ti, горящего в смеси Ar (70%) и O₂ (30%) при давлении 1 атм. Интересно отметить, что осцилляции R происходят в данном случае также на стадии роста отражения. Микроскопический и рентгеноструктурный анализ образцов, погашенных высокоскоростной струей аргона, показал, что в момент максимального отражения окисная пленка либо полностью исчезает в пределах лазерного пятна, либо частично остается в виде монооксида TiO. При воспламенении Zr в смесях Ar:O₂ и N₂:O₂ колебания R устойчиво наблюдались только при снижении содержания O₂ соответственно до 10 и 13%.

Ввиду некоторого запаздывания в установлении повышенного отражения в пределах ЗДР, имеется определенное несовпадение реального и найденного из измерений R размера ЗДР. С точки зрения оптического зондирования области гетерогенного горения преимуществом в быстройдействии, по крайней мере в наших условиях, обладают процессы, связанные с азотированием, так как для заметного изменения отражения нитридный слой должен вырасти до толщины порядка скин-слоя, т.е. нескольких сотен ангстрем, в то время как для достижения аналогичного скачка R нужно растворить окисную пленку на два порядка большей толщины.

В отсутствие растворения или азотирования остается еще такой фактор увеличения R в пределах ЗДР, как отклонение от стехиометрии в составе окисла. В частности, различие в отражении для "черного" и "белого" рутила может достигать на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм величины $\Delta R \approx 0,20 - 0,25$ /5/. Хотя в опытах и наблюдались колебания с малой амплитудой при $R \leq 0,30$, которые могли быть приписаны механизму, связанному с нестехиометрией TiO₂, требуется дополнительное исследование, чтобы проверить не вызван ли этот эффект частичным растворением окисного слоя.

В заключение отметим, что в работе /6/ в одномерной постановке обсуждался механизм колебательного горения Ti, связанный с отклонением от стехиометрии рутила, величина которого зависит от скорости реакции. Для реализации такого режима необходимо "замораживание" состояния стехиометрии образующихся окисных слоев. Для существования колебаний ЗДР в неоднородном по пятну температурном поле это требование является излишним.

Авторы благодарны О.Г. Бузыкину и А.В. Бурмистрову за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арзуов М. И. и др. Поверхность, № 5, 130 (1985).
2. Прохоров А. М. и др. ДАН СССР, 274, № 6, 1357 (1984).
3. Бузыкин О. Г. и др. Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по лазерной химии. М., ФИАН, 1985. с. 82.
4. Прохоров А. М. и др. ДАН СССР, 271, № 5, 1126 (1983).
5. Бузыкин О. Г. и др. Препринт ФИАН № 212, М., 1983.
6. Бузыкин О. Г., Бурмистров А. В., Дынникова Г. Я. ЖПС, 39, № 5, 843 (1983).

Поступила в редакцию 13 марта 1986 г.