

УДК 536.46

E. Я. Шафирович, У. И. Гольдшлегер

**ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦ МАГНИЯ
В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ**

В большинстве экспериментальных и теоретических работ по воспламенению и горению частиц Mg и других металлов в качестве окислителя использовался кислород, CO_2 изучен недостаточно. Эксперименты с компактными образцами и лентами [1—4], навесками порошка [1, 5, 6] и одиночными частицами [7] показали, что продукты сгорания содержат как газообразную CO, так и конденсированные углеродсодержащие соединения (в том числе свободный C), причем последние могут существенно влиять на воспламенение и горение. Однако причины образования тех или иных продуктов при горении частицы Mg в CO_2 и их роль в механизме воспламенения и горения не изучены.

В данной работе с целью выяснения механизма и закономерностей процесса экспериментально исследованы воспламенение и горение одиночных частиц магния в атмосфере CO_2 , CO и смеси этих газов. Некоторые предварительные результаты изложены в [8].

Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Образец магния 3, закрепленный в держателе на вольфрам-рениевой термопаре, вводили в предварительно нагретую до заданной температуры электропечь 2 с помощью пружинно-пневматического устройства 4. Электропечь и устройство ввода находились внутри стального сосуда 1, в котором создавали газовую среду необходимого состава и давления. Для управления устройством ввода использовали двухходовой кран 5, соединяющий пневмоцилиндр устройства либо с полостью сосуда (через гибкий трубопровод 6), либо с атмосферой. Перед подачей газа в сосуд кран устанавливали в первое из указанных положений. Для срабатывания устройства ввода кран переключали, при этом поршень пневмоцилиндра двигался и шариковый затвор освобождал подпружиненный толкатель образца. При давлении в сосуде $p_0 = 1$ атм свободный штуцер крана предварительно подсоединяли к вакуумному насосу.

В ходе эксперимента термопарами регистрировали температуру газа в электропечи и температуру образца, а кремниевым фотодиодом — интенсивность свечения пламени. Для записи сигналов термопар и фотодиода использовали двухканальный автоматический потенциометр КСПП-4 и светолучевой осциллограф Н-117. В ряде опытов камерой СКС-1М проводили скоростную киносъемку процесса, а спектрографом СТЭ-1 фотографировали спектр излучения горящего образца. Конденсированные продукты сгорания собирали для изучения под микроскопом и химического анализа.

Образцы вытачивали из магниевой проволоки в виде цилиндров с осевым отверстием для крепления на термопаре. Химическим травлением в соляной кислоте получили широкий спектр масс образцов

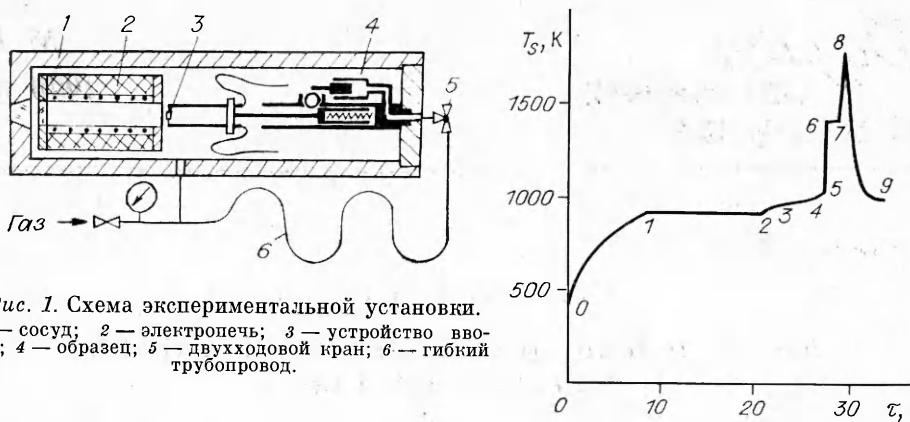


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.
1 — сосуд; 2 — электропечь; 3 — устройство ввода; 4 — образец; 5 — двухходовой кран; 6 — гибкий трубопровод.

Рис. 2. Зависимость температуры образца магния от времени при воспламенении и горении в CO_2 ($d_0 = 2,3$ мм, $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 1030$ К).

(0,24—12,0 мг), которым соответствуют приведенные к сферической частице диаметры $d = 0,64 \div 2,36$ мм. Отметим, что в процессе эксперимента образец принимает на стадии плавления форму, близкую к сферической.

Основным источником количественной информации в описанной методике являются кривые роста температуры образца T_s во времени τ (рис. 2). Анализ корректности термопарных измерений показывает, что время тепловой релаксации образца на 2—3 порядка меньше времени индукции и горения, а погрешность измерения температуры, обусловленная теплопереносом по проводам термопары, не превышает 1,5 %.

Особенности воспламенения и горения частицы магния в CO_2

При исследовании воспламенения магния в CO_2 оказалось [8], что время индукции существенно возрастает при снижении температуры среды до температуры плавления магния $T_m = 923$ К. Сопоставление кривых роста температуры образца во времени, полученных в опытах при температурах среды $T_0 \approx T_m$, показывает, что нагрев до T_m — необходимое условие воспламенения Mg в CO_2 . Плавление поверхностных слоев металла приводит к ослаблению защитных свойств пленки и, как следствие, к резкому ускорению гетерогенной реакции.

По кривым нагрева образцов различного размера при $p_0 = 1$ атм и $T_0 = 1190$ К, используя уравнение теплового баланса, оценивали скорость химического тепловыделения на различных стадиях процесса воспламенения. При этом коэффициент теплоотдачи для каждого опыта определяли по стадии нагрева твердого магния 0—1 (см. рис. 2), пренебрегая химическим тепловыделением на этой стадии по сравнению с «инертным» теплоприходом от окружающей среды.

Оказалось, что средняя за время плавления (плато 1—2 на рис. 2) удельная (на единицу поверхности) скорость химического тепловыделения существенно зависит от размера образца: с уменьшением d от 2,3 до 1 мм она возрастает от 1 до 4 Вт/см². При этом химическое тепловыделение сравнимо по величине с теплоприходом от окружающей среды. Скорость химического тепловыделения на стадии 3—4 практически линейного роста температуры, т. е. перед срывом теплового равновесия, много меньше средней скорости тепловыделения за время плавления. Эти результаты позволяют сделать вывод, что вскоре после начала стадии плавления пленка снова начинает тормозить реакцию и к моменту срыва теплового равновесия (точка 4 на рис. 2) реакция практически прекращается.

Происходящий тем не менее срыв теплового равновесия обусловлен, по-видимому, как предполагали авторы [6], локальными прорывами пленки под действием растущего с температурой давления паров металла и возникновением очагов газофазной реакции. Скоростная киносъемка позволяет увидеть, как в процессе дальнейшего разогрева газофазная реакция охватывает весь образец и отходит от поверхности, образуя фронт диффузионного горения.

Следует отметить, что при воспламенении в CO_2 поверхностная пленка не растворяется в жидком металле, как это имеет место при воспламенении в воздухе [9, 10]. Поэтому даже при горении в чистом (без добавки инертного газа) CO_2 образцы магния не разрушаются, хотя температура их достигает и даже превышает температуру кипения T_b магния. Отметим, что в течение всей стадии горения (см. рис. 2, 6—7) T_s практически не изменяется. Температурный пик 7—8—9, как отмечалось в [8], объясняется нагревом конденсированного остатка после полного выгорания металла от еще горячих продуктов горения.

Структуру пламени горящего образца исследовали методами спектрального анализа. Оптическая система спектрографа позволяла регистрировать изменение спектра излучения при удалении от центра образца к границам пламени (в вертикальной плоскости). Анализ спектрограмм показал, что зона максимальной интенсивности сплошного спектра расположена между максимумом температуры газа (максимумом яркости линий магния) и поверхностью образца и соответствует, по-видимому, зоне интенсивной гомогенной конденсации окисла. Этот вывод качественно согласуется с результатами детального спектрального исследования структуры пламени частицы Mg, горящей в воздухе [11].

При горении образца Mg в CO_2 образуется конденсированный остаток, состоящий из двух концентрических оболочек с рыхлым пористым веществом между ними. Характерная видимая особенность этого остатка — черный цвет внутренней оболочки, обусловленный присутствием углерода. Химический анализ конденсированных продуктов горения, собранных после ряда опытов, показал, что на 1 г Mg образуется 0,04—0,08 г углерода, часть которого находится в связанном состоянии. По-видимому, именно образованием углерода и углеродсодержащих соединений Mg объясняются высокие защитные и прочностные свойства пленки на поверхности магния при воспламенении в CO_2 .

Термодинамический анализ воспламенения и горения частицы магния в CO_2

Наличие углерода во внутренней оболочке и отсутствие его в других зонах может быть качественно объяснено с термодинамических позиций в предположении квазиравновесности процесса. По методике [12] рассчитаны температура горения и равновесный состав продуктов взаимодействия гомогенной смеси Mg + CO_2 при различных концентрациях Mg. Полученные зависимости представлены на рис. 3. Видно, что образование C (или углеродсодержащего соединения MgCO_3) возможно лишь при значительном отклонении от стехиометрии реакции $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$.

Очевидно, что при пространственном разделении реагентов избыток CO_2 (на рис. 3 отвечает области слева от T_{\max}) может иметь место либо на начальных стадиях процесса вблизи поверхности частицы, либо за зоной пламени в период стационарного горения; недостаток CO_2 — в период стационарного горения в зоне, лежащей между поверхностью частицы и фронтом пламени. На стадии «инертного» нагрева и воспламенения относительная концентрация CO_2 вблизи поверхности частицы $a_{\text{CO}_2}^{\circ} \approx 1$. При этом, согласно термодинамическим расчетам, возможно образование карбоната магния MgCO_3 и незначительных количеств углерода ($a_{\text{MgCO}_3}/a_{\text{C}} \approx 10$). По мере роста температуры частицы

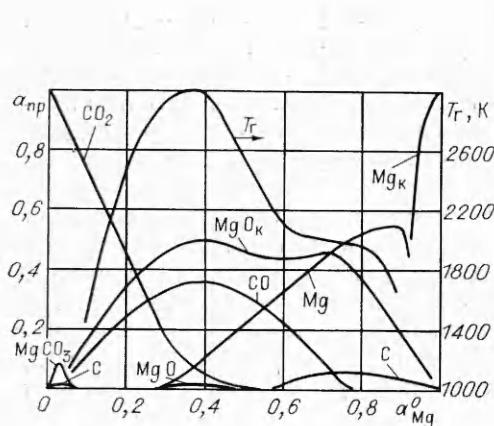


Рис. 3. Зависимость температуры горения и состава продуктов сгорания смеси $Mg + CO_2$ от концентрации Mg в исходной смеси.

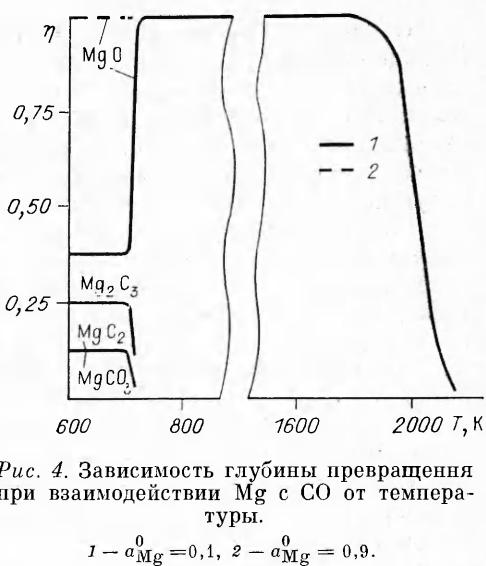


Рис. 4. Зависимость глубины превращения при взаимодействии Mg с CO от температуры.

1 — $a_{Mg}^0 = 0,1$, 2 — $a_{Mg}^0 = 0,9$.

давление паров Mg возрастает ($a_{CO_2}^s$ падает), и единственным конденсированным продуктом реакции становится MgO . До тех пор, пока скорость гетерогенной реакции больше скорости испарения магния, MgO образуется вблизи поверхности частицы. При обратном соотношении скоростей реакция переходит в объем, образуя фронт парофазного горения. Основными продуктами в этом фронте являются конденсированная окись магния (MgO_K) и газообразные CO и MgO . Наличие в равновесных продуктах Mg и CO_2 свидетельствует о некоторой неполноте превращения, связанной с равновесием протекающих реакций.

CO , диффундируя из зоны пламени наружу, казалось бы, может подвергаться диспропорционированию ($2CO \rightarrow CO_2 + C$) и тем самым быть источником объемного образования C . Однако, как показали расчеты (см. рис. 3), при избытке CO_2 образование углерода возможно лишь при $T < 1000$ К (это значение примерно совпадает с температурой рабочего участка печи в экспериментах), а при более низких температурах протекание этой реакции маловероятно из-за кинетических затруднений [1].

Наиболее сложно выглядит механизм образования углерода (и соответственно MgO) в зоне между фронтом пламени и поверхностью частицы на стадии стационарного горения. В этой зоне $a_{CO_2} \approx 0$ и реагировать с Mg может лишь CO , которая диффундирует из зоны пламени к поверхности частицы.

Некоторые качественные выводы можно сделать и на основании данных, приведенных на рис. 3. Видно, что образование C становится возможным лишь при $T < 2000$ К, т. е. в зоне, прилегающей к поверхности частицы. Однако для более полного понимания вопроса необходимо рассмотреть термодинамику взаимодействия Mg с CO (рис. 4). Глубину превращения η в тот или иной продукт определяли по лимитирующему исходному компоненту в реакции образования данного продукта.

Характерное для стадии горения распределение температур по пространству в зоне между поверхностью частицы и фронтом пламени лежит в интервале от температуры кипения магния (~1400 К) до температуры горения (~3000 К). Аналогичный характер имеет и концентрационный профиль CO — вблизи частицы величина $[CO]$ минимальна. Как видно из рис. 4, в этой области температур как при малых, так и при больших концентрациях CO значение η относительно невелико и значительная часть Mg остается в непрореагировавшем виде. К тому же, с повышением температуры η падает. Вследствие этого, вероятность w

объемного протекания реакции $Mg + CO \rightarrow (MgO)_k + (C)_k$ $w \sim \sim \exp(-R_{\min}/T)$ много меньше вероятности ее протекания «гетерогенным» путем вблизи поверхности частицы металла ($R_{\min} = R_{\min}(\eta)$ — минимальная работа, которую необходимо затратить для создания зародыша критического размера [13]).

Таким образом, можно полагать, что при горении частицы Mg в CO_2 имеют место две параллельно-последовательные реакции: газофазная $Mg + CO_2 \rightarrow (MgO)_k + CO$ и гетерогенная $Mg + CO \rightarrow (MgO)_k + (CO)_k$, окислитель для которой (CO) образуется в зоне газофазной реакции.

Такая схема заложена в основу разработанной ранее квазистационарной модели горения частицы магния в CO_2 [14]. Однако в работе [14] она была недостаточно обоснована.

Горение частицы магния в смесях CO_2 с CO

Ввиду наличия обратной связи между реакциями в изложенной выше схеме особый интерес представляет горение частицы магния в смесях $CO_2 + CO$, когда окислитель для гетерогенной реакции (CO) не только образуется в результате газофазной реакции, но и содержится в окружающей среде.

Некоторые вопросы термодинамики взаимодействия Mg с CO при высоких температурах рассмотрены выше. Здесь лишь отметим, что при низких температурах, характерных для стадии воспламенения, в отличие от взаимодействия с CO_2 в продуктах реакции наряду с карбонатом имеются и карбиды магния (см. рис. 4), существование которых, несмотря на их низкую стабильность [1], возможно за счет избытка CO. Аналогичные расчеты, проведенные для смесей $CO + CO_2$, показали, что уже при небольшой добавке CO_2 ($a_{CO_2}/a_{CO} \approx 0,1$) существование карбидов магния становится невозможным, а единственным углеродсодержащим продуктом, как и в чистом CO_2 , является $MgCO_3$.

Эксперименты в среде $CO_2 + CO$ показали (рис. 5), что время горения частицы практически не зависит от состава смеси при объемных концентрациях CO_2 выше 75 %, но резко возрастает с уменьшением доли CO_2 от 75 до 55 %. При дальнейшем добавлении CO время горения не увеличивается и возникает сильный разброс экспериментальных значений.

Возрастание доли CO в смеси приводит также к существенному ослаблению интенсивности излучаемого света. В смесях с высоким содержанием CO вместо ослепительного белого пламени наблюдается менее

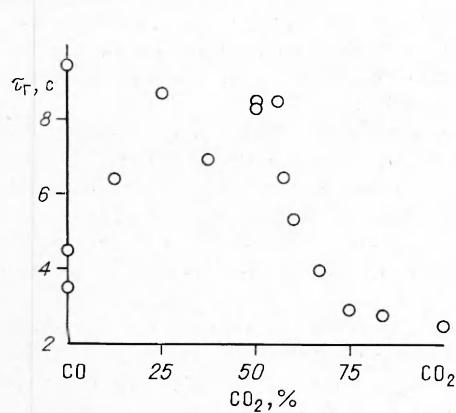


Рис. 5. Зависимость времени горения образца Mg от концентрации CO_2 в среде $CO_2 + CO$ ($d_0 = 2,3$ мм, $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 1020$ К).

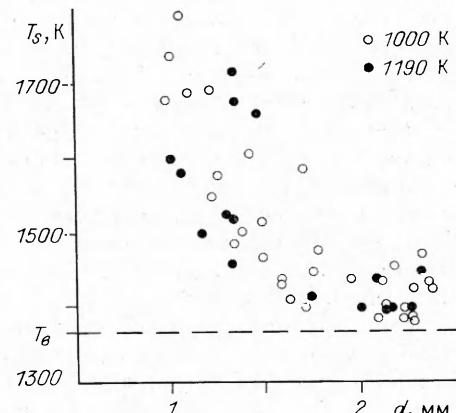


Рис. 6. Зависимость температуры горящего в CO_2 образца магния от начального размера при $p_0 = 1$ атм.

яркое свечение самого образца. Фотографии спектра излучения указывают на отсутствие в пространстве вокруг образца высокотемпературного источника сплошного спектра, характерного для парофазного горения Mg в CO₂ или воздухе. В результате сгорания образуется остаток, размер которого несколько больше начального, мелкодисперсные же продукты почти полностью отсутствуют.

Изложенные результаты позволяют говорить о гетерогенном характере горения частицы магния в смесях с высоким содержанием CO.

Резкий переход от парофазного режима к гетерогенному объясняется следующим образом. При горении в чистом CO₂ ведущей является газофазная реакция Mg + CO₂ = MgO + CO. При уменьшении [CO₂] в среде зона газофазной реакции отделяется от поверхности частицы, причем, как показано в [14], при добавлении CO этот эффект гораздо сильнее, чем при добавлении аргона. Однако снижение теплового потока к частице может быть скомпенсировано за счет увеличения доли гетерогенной реакции магния с CO. Поэтому при небольшом добавлении CO скорость горения практически не меняется. При больших величинах [CO] в среде зона газофазной реакции уже настолько удалается от поверхности частицы, что ее вклад в общий тепловой баланс становится малым, т. е. происходит отрыв [15] газофазной реакции. В результате гетерогенная реакция становится ведущей, что и означает переход к гетерогенному режиму горения.

Следует отметить, что и в гетерогенном режиме интенсивно испаряется металл. Температура образца по данным термопарных измерений не зависит от содержания CO в среде (в отличие от содержания инертного газа) и остается близкой к температуре кипения магния. Испарение металла снимает избыток тепла гетерогенной реакции. Однако, несмотря на существенное испарение металла, взаимодействие паров магния с CO в газовой фазе, как указывалось выше, маловероятно.

Температура и структура горящей частицы магния

В экспериментах обнаружено, что температура горящих в CO₂ образцов существенно возрастает с уменьшением начального размера и для образцов с $d \approx 1$ мм на 300—400 К превышает T_b Mg, соответствующую давлению среды p_0 (рис. 6).

Возможность перегрева горящих мелких частиц летучего металла выше T_b предполагалась в [16, 17] в связи с тем, что наблюдаемая в экспериментах скорость парофазного горения мелких частиц металла выше скорости испарения их в вакуум, рассчитанной в предположении $T_s = T_b$. По [17], перегрев капель обеспечивают силы поверхностного натяжения, препятствующие росту газовых пузырьков в капле малого размера. Однако, как показывают оценки, такой механизм может иметь место для частиц с $d \sim 10$ мкм и не может обеспечить наблюдаемый в наших экспериментах перегрев частиц $d \sim 1$ мм.

Вероятно, устойчивость перегретой капли металла объясняется наличием твердой оболочки на ее поверхности. Как известно [18], жидкые металлы хорошо смачивают свои окислы. Поэтому в процессе горения магний растекается по оболочке, всасываясь капиллярными силами в ее поры. Выгорание металла сопровождается ростом газовой полости внутри капли, а не между каплей и оболочкой, как было бы в случае несмачивающей жидкости.

При горении крупной частицы ($d > 2,5$ мм) скорость отвода паров от поверхности в зону газофазной реакции относительно мала и $T_s \approx T_b$. Для частицы малого размера более высокая скорость отвода паров требует и более высокой скорости фазового перехода жидкость — пар, которая уже не может быть достигнута при $T_s \approx T_b$. Это приводит к существенному повышению T_s по сравнению с T_b . При этом давление в газовой полости внутри капли p_h возрастает, так как пары в полости насыщены. Давление же паров у поверхности частицы p_s не может, оче-

Рис. 7. Поперечный распил недогоревшего крупного образца магния.

видно, существенно отличаться от p_0 . В соответствии с экспериментальными значениями температуры частицы (см. рис. 6) при $d = 1$ мм, $p_h - p_s \approx 10$ атм. Тем не менее, из-за малого радиуса оболочки оказывается достаточно прочной, а капиллярные силы препятствуют истечению жидкости из пор.

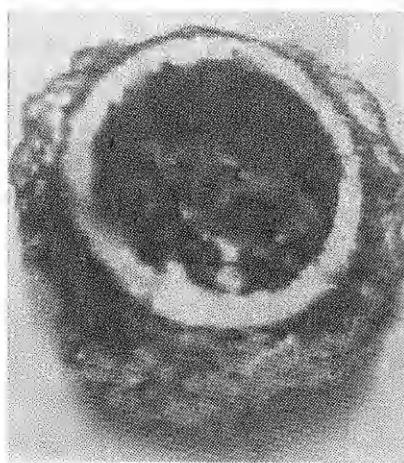
Реальность описанной структуры капли подтверждается прямым экспериментом. Цилиндрический прессованный образец магния диаметром 1 и высотой 2 см воспламенился (с помощью поджигающей таблетки из смеси титана с бором) в атмосфере CO_2 при $p_0 = 11$ атм в стандартной бомбе постоянного давления¹. После прекращения опыта образец распилен пополам. Оказалось, что внутри слоя недогоревшего металла, покрытого твердой коркой продуктов горения, имеется полость (рис. 7).

Аналогичная структура капли, по-видимому, имеет место как при горении Mg в CO_2 , так и во всех других случаях, когда образуется прочная поверхностная пленка. Если же пленка недостаточно прочная (что наблюдается в смесях с большим содержанием кислорода), то в процессе горения капля уменьшается в размерах, а при достижении температуры кипения разрушается [9].

Выше отмечалось, что при горении в CO_2 помимо оболочки на поверхности частицы образуется наружная, более хрупкая. При $p_0 = 1$ атм она, по-видимому, не оказывает существенного сопротивления массопереносу газообразных компонентов. Однако с повышением p_0 ее размер уменьшается, а плотность увеличивается [8, 19], что приводит к снижению скорости отвода паров от поверхности. Соответственно p_s растет, стремясь в пределе (т. е. при полном прекращении отвода) к давлению насыщенных паров. При горении перегретой частицы это должно привести к разрушению наружной оболочки, после чего p_s снова упадет до p_0 . Эти соображения объясняют непрерывный вылет светящихся осколков, обнаруженный с помощью скоростной киносъемки горения частицы магния с CO_2 при $p_0 = 5$ атм [8]. По-видимому, разрушение наружной оболочки происходит локально (вылет осколка), после чего оболочка «зачечивается» и процесс повторяется.

При горении образцов диаметром 6 мм в смесях кислорода с инертным газом [19] температура капли не превышала температуры кипения, соответствующей давлению среды. Поэтому даже при полном прекращении отвода паров вследствие образования непроницаемой наружной оболочки величина p_s не могла существенно превысить p_0 . Этим и объясняется наблюдавшееся при повышенных давлениях преждевременное прекращение парофазного горения и переход ко второй, низкотемпературной стадии горения [19]. Таким образом, экстраполяция автором [19] вывода о наличии второй стадии горения и недогорании металла на мелкие частицы неправомерна. Перегрев мелких частиц металла выше температуры кипения металла, соответствующей p_0 , обеспечивает благодаря изложенному механизму вылета осколков полное выгорание металла и при повышенных давлениях.

Экстраполяция зависимости температуры горящего образца от размера (см. рис. 6) на частицы с $d < 1$ мм показывает, что при горении в CO_2 достаточно мелких частиц температура поверхности достигает значений, при которых образование углерода в системе $\text{Mg} + \text{CO}$ термоди-



¹ Опыт проведен по предложению А. К. Филоненко.

намически невозможно. Этот вывод подтверждается результатами одновременного сжигания на кварцевой подложке частиц порошка магния фракций 125—160 мкм и 315—400 мкм. Исследование под микроскопом показало наличие углерода в конденсированных остатках, образовавшихся при горении частиц крупной фракции, и отсутствие его в продуктах сгорания мелкой фракции. Отметим, что это ограничивает применимость предложенной ранее модели горения частицы магния в CO₂ [14] областью относительно крупных частиц.

Выводы

1. Показано, что специфика воспламенения и горения частицы магния в CO₂ связана с образованием углерода у поверхности частицы. На стадиях, предшествующих воспламенению, это приводит к упрочнению поверхностной пленки, защитные свойства которой нарушаются лишь благодаря плавлению металла и его испарению в процессе последующего разогрева. На стадии горения локализация образования углерода у поверхности, объясняемая термодинамическими причинами, обуславливает одновременное протекание газофазной и гетерогенной реакций, связанных между собой массопереносом CO. Конкуренция этих реакций объясняет обнаруженный экспериментально резкий переход от парофазного режима горения к гетерогенному при концентрации CO в среде выше критической.

2. Впервые прямыми измерениями зарегистрирован существенный перегрев мелких горящих частиц летучего металла выше температуры кипения, соответствующей давлению среды. Устойчивость перегретой капли магния объясняется образованием на ее поверхности твердой, смачиваемой жидким металлом пористой оболочки.

ЛИТЕРАТУРА

7. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.—Weinheim: Verlag Chemie, 1972.
2. Окисление металлов/Под ред. Ж. Бепара.—М.: Металлургия, 1969.—Т. 2.
3. Дарра Р., Бакэ П., Леклерк Д. // Коррозия металлов.—М.: Металлургия, 1964.
4. Меллор А., Глассмен И. // Гетерогенное горение.—М.: Мир, 1967.
5. Горбунов В. В., Хромов В. Г., Шидловский А. А. ЖПХ, 1971, 44, 4, 727.
6. Попов Е. П., Великанова В. Л. // Физика аэродисперсных систем.—Киев; Одесса: Вища шк., 1985.—Вып. 28.
7. Мальцев В. М., Мальцев М. П., Кащиков Л. Я. Основные характеристики горения.—М.: Химия, 1977.
8. Шафирович Е. Я. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем.—Черноголовка, 1986.
9. Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А. ФГВ, 1978, 14, 5, 3.
10. Takeno T., Yuasa S. Comb. Sci. Tech., 1980, 21, 3, 109.
11. Флорко А. В., Золотко А. П. и др. ФГВ, 1982, 18, 1, 17.
12. Мержанов А. Г., Китайн М. М., Гольдшлегер У. И. и др. Докл. АН СССР, 1977, 237, 2, 391.
13. Лившиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика.—М.: Наука, 1979.
14. Шафирович Е. Я., Филоненко А. К. Хим. физика, 1983, 9, 1272.
15. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н., Хайкин Б. И. ПМТФ, 1972, 6, 99.
16. Шевцов В. И., Фурсов В. П., Гусаченко Е. И. // Физика аэродисперсных систем.—Киев; Одесса: Вища шк., 1982.—Вып. 22.
17. Фурсов В. П. Дис. ... канд. физ.-мат. наук.—Черноголовка, 1982.
18. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания.—М.: Химия, 1976.
19. Деревяга М. Е. ФГВ, 1983, 19, 1, 34.

г. Черноголовка

Поступила в редакцию 19/V 1988