

УДК 536.46

ГОРЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ТИТАНОВЫХ АГЛОМЕРАТОВ В ВОЗДУХЕ. II. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

О. Г. Глотов

Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
glotov@kinetics.nsc.ru

Исследовано горение частиц титана в свободном падении в воздухе. Монодисперсные горящие частицы диаметром 300, 390 и 480 мкм получали в результате слияния множества мелких частиц при воспламенении миниатюрных кусочков пиротехнической композиции, содержащей 69 % порошкообразного титана. Определены параметры движения и коэффициент аэродинамического сопротивления горящих частиц. Количественно охарактеризовано явление фрагментации (момент наступления и длительность явления, динамика разлета фрагментов, функции распределения фрагментов по размерам). Для исследуемых частиц разлет фрагментов имеет вид еловой ветви: материнская частица сохраняется и отстреливает мелкие осколки. Определены дистанция и скорость движения частицы в момент наступления фрагментации и окончания горения. Приведены данные о структуре и морфологии частиц-продуктов горения, представленных остатком материнской частицы и совокупностью мелких частиц-фрагментов, а также данные об изменении размера и интенсивности свечения горящей частицы. По окончании горения от материнской частицы остается сфера, состоящая из смеси оксидов с осредненным составом $TiO_{2.76}$.

Ключевые слова: титановый агломерат, частица титана, горение, интенсивность свечения, коэффициент аэродинамического сопротивления, фрагментация, распределение по размерам, время горения.

ВВЕДЕНИЕ

В работе представлена эмпирическая информация о горении частиц титана диаметром $D_0 = 300, 390$ и 480 мкм в свободном падении в воздухе, а именно о закономерностях движения, временах фрагментации и горения, о морфологии и внутреннем строении частиц-продуктов горения и др. Использованные экспериментальные методики описаны в [1]. Там же объяснены причины сегодняшнего интереса к горению частиц титана исследуемого типа и размера. Тип частиц можно охарактеризовать как агломерационный, поскольку горящие частицы образованы в результате слияния множества мелких частиц. Предварительные данные опубликованы в [2–5], здесь они приведены в обобщенном, уточненном и более полном виде.

ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦ: ХАРАКТЕРНЫЕ СОБЫТИЯ, ИЗМЕНЕНИЕ ДИАМЕТРА, МОРФОЛОГИИ И ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕЧЕНИЯ

Рис. 1 демонстрирует естественный (без принудительного гашения) ход событий в случае горения частицы диаметром 480 мкм — в

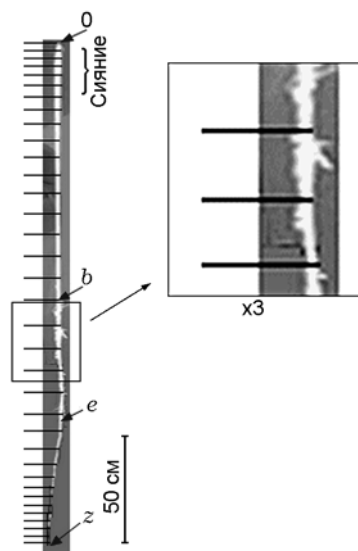


Рис. 1. Типичный трек титановой частицы диаметром 480 мкм, горящей в свободном падении в воздухе:

сценарий *bez*, горизонтальные отрезки слева от трека — временной масштаб, показывает расстояние, пройденное частицей за время экспозиции кадра 1/30 с

виде трека — светящегося следа. Рисунок собран из фрагментов кадров видеозаписи, сделанной со скоростью 30 кадр/с. Примеры кадров видеозаписей имеются в [1–5]. Горизонтальные линии слева от трека соответствуют границам участков трека, принадлежащим отдельным кадрам. Иными словами, они делят трек на участки, которые частица пролетала за $1/30$ с. Чем больше расстояние между горизонтальными линиями, тем больше скорость частицы. На рис. 1 представлен весь трек длиной более 2 м, от выхода частицы из образца (событие 0) до ее «исчезновения» (событие z — окончание горения). События b и e — начало и окончание фрагментации. На рис. 1 между метками b и e трек частицы выглядит «лохматым» вследствие отстрела множества мелких фрагментов. Как в [1], последовательность характерных событий будем называть сценарием, в рассматриваемом примере частица следует сценарию *bez*. Отметим, что для исследованных здесь сравнительно крупных частиц ($300 \div 500$ мкм) характерна фрагментация вида «еловая ветвь» с сохранением материнской частицы. Для частиц меньших размеров, например $20 \div 125$ мкм [6] или 240 и 280 мкм [7], характерна фрагментация вида «звезда», когда горение частицы заканчивается звездообразным взрывом. Рис. 2 иллюстрирует качественное отличие этих видов фрагментации.

На рис. 1 можно видеть следующее:

(1) вскоре после выхода частицы из образца интенсивность ее свечения заметно возрастает, достигает максимума при $t \approx 0.15$ с, затем постепенно снижается и впоследствии остается неизменной почти до конца горения. В интервале времени $0.05 \div 0.35$ с частица ярко сияет, что на рис. 1 проявляется в увеличении ширины трека (соответствующий участок трека помечен на рис. 1 фигурной скобкой);

(2) до начала фрагментации (выше точки b) частица падает вертикально, фрагментация вызывает возмущение ее движения (отклонение траектории от прямолинейной);

(3) по окончании фрагментации (ниже точки e) скорость частицы постепенно снижается. Частично это обусловлено уменьшением массы частицы в результате фрагментации. Ближе к концу горения трек частицы сужается и тускнеет, и ниже точки z частицу уже не видно.

Таким образом, в процессе горения частицы с момента старта до окончания горения изменяются интенсивность ее свечения, масса,

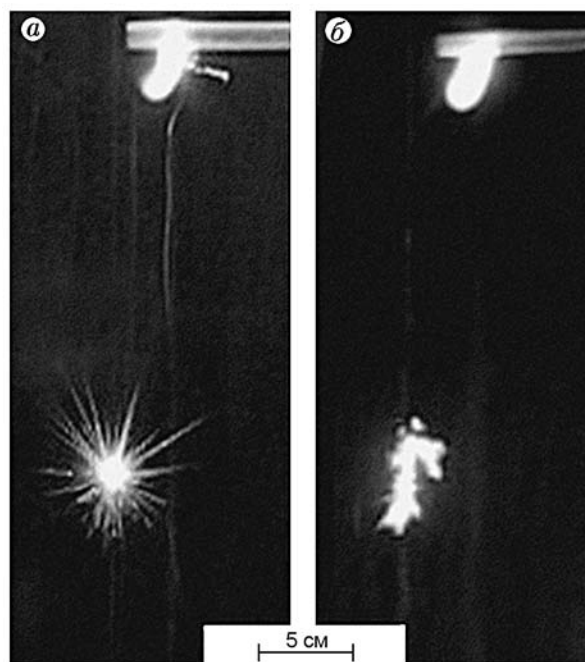


Рис. 2. Форма разлета фрагментов:
 a — «звезда», b — «еловая ветвь»

характер и скорость движения; в определенный промежуток времени происходит фрагментация частицы. На рис. 1 видно, что частица диаметром 480 мкм лишь в течение ≈ 0.13 с до начала фрагментации движется примерно с постоянной скоростью (четыре отрезка выше точки b , соответствующие временным интервалам $1/30$ с, расположены на одинаковом расстоянии друг от друга).

Данные о характерных временах t , координатах x и скоростях v событий b , e и z для частиц диаметром 300, 390 и 480 мкм обобщены на рис. 3. Точки получены в результате статистической обработки данных по частицам, для которых реализован сценарий *bez*. Вертикальные доверительные интервалы соответствуют стандартному отклонению среднего S_e , которое убывает при увеличении количества измерений N как $S_e \sim 1/\sqrt{N}$ [8]. Горизонтальные доверительные интервалы соответствуют погрешности определения времени, равной длительности кадра видеозаписи $1/30$ с. Для каждого размера частиц имеются две \times -образно пересекающиеся кривые, построенные на общей оси абсцисс t . Линия с положительной производной, относящаяся к ординате на левой стороне графика, — координата частицы x , отсчитываемая вниз от точки старта частицы,

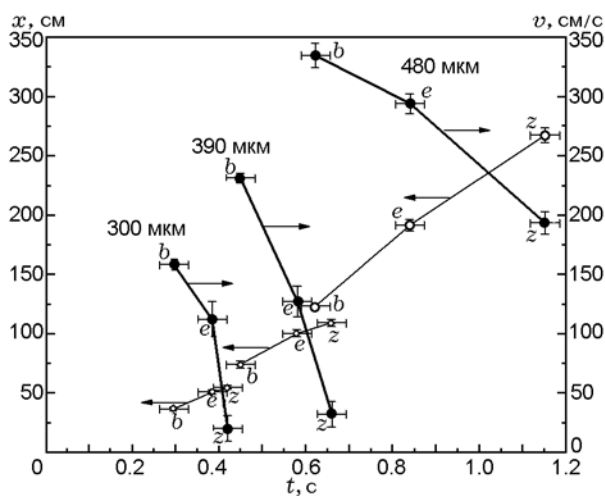
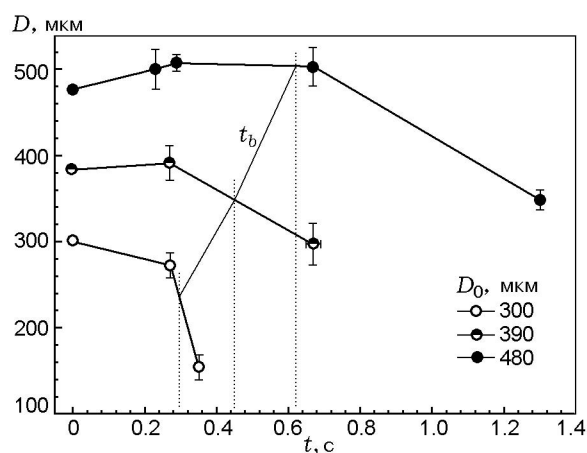


Рис. 3. Характерные параметры:

время t , координата x и скорость v наступления событий b (начало фрагментации), e (окончание фрагментации) и z (конец горения) при горении частиц диаметром 300, 390 и 480 мкм в свободном падении в воздухе

т. е. расстояние от образца до частицы, которое во все время процесса увеличивается. Линия с отрицательной производной, относящаяся к ординате на правой стороне графика, — скорость частицы v . Выше отмечалось, что, вследствие потери массы в результате фрагментации, скорость частицы во время и по окончании фрагментации заметно снижается (см. рис. 2). Как видно на рис. 3, графики для частиц разных размеров подобны, хотя численные значения параметров изменяются. Это косвенно свидетельствует о том, что частицы с исходным диаметром 300, 390 и 480 мкм горят по единому механизму. Примечательно, что скорость частиц в момент начала фрагментации увеличивается с ростом их диаметра. Поскольку скорость движения частиц в воздухе можно отождествить со скоростью обдува частиц, начало фрагментации не связано с достижением определенной скорости обдува. То есть явление фрагментации обусловлено внутренним состоянием частицы, а не внешними условиями. Об этом же свидетельствует другой экспериментальный факт: при входе фрагментирующей частицы в ловушку для замораживания и отбора фрагментация продолжается без видимых изменений, несмотря на замену окружающей среды с воздуха на аргон.

На рис. 4 представлены данные об изменении диаметра частиц в процессе горения $D(t)$,

Рис. 4. Изменение размера частиц D в зависимости от времени t :

три вертикальные пунктирные прямые показывают момент времени t_b начала фрагментации для частиц указанных размеров; точки пересечения, соответствующие текущему диаметру частиц в момент начала фрагментации, соединены линией t_b

скомбинированные с данными о моменте начала фрагментации t_b . Диаметры определены в результате статистической обработки отобранных остатков материнских частиц, погашенных на разных дистанциях от образца, как описано в [1]. Доверительные интервалы диаметров соответствуют стандартному отклонению среднего. Доверительные интервалы времени на рис. 4 не приведены, поскольку, как и на рис. 3, погрешность определения времени составляет $1/30$ с. Рассмотрим динамику процесса на примере частиц с $D_0 = 480$ мкм, поскольку для них выполнены более детальные измерения. На рис. 5 показано изменение морфологии, диаметра, интенсивности свечения, скорости и координаты частицы во времени. В верхней части рис. 5 приведены четыре изображения частицы в разные моменты времени, вертикальные стрелки указывают, к какому участку кривой $D(t)$ они относятся. Первое изображение — сфера с рассчитанным согласно [1] начальным диаметром $D = \sqrt[3]{6m_{Ti}/\pi\rho_{Ti}}$, где m_{Ti} — масса титана в одном включении, $\rho_{Ti} = 4.5$ г/см³ — плотность титана. Остальные три изображения — реальные фотографии, сделанные под оптическим микроскопом. Эксперименты с гашением и отбором частиц на разных дистанциях показали, что трансформация включения в сферу происходит постепенно, приблизительно за $0.25 \div 0.3$ с (для исследованных разме-

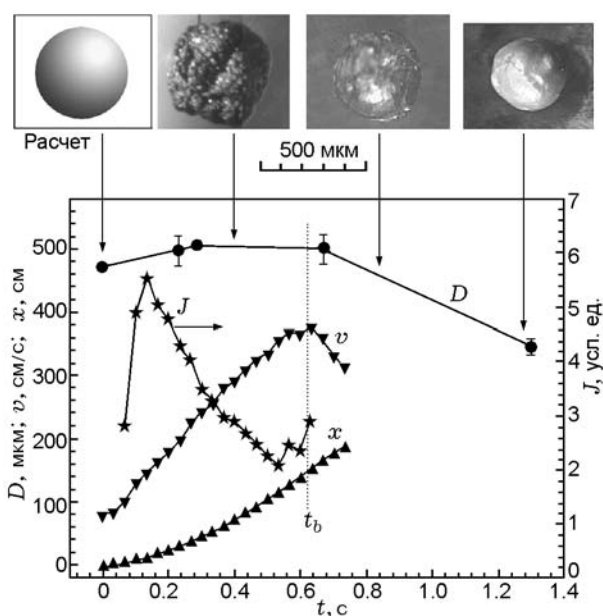


Рис. 5. Эволюция частиц с начальным диаметром 480 мкм:

изменение морфологии, диаметра D , интенсивности свечения J , скорости v и координаты x частицы во времени t (пунктирная линия t_b — начало фрагментации частиц)

ров $D_0 = 300 \div 480$ мкм). Вначале формируется округлая бугристая частица (второе изображение на рис. 5) несколько большего размера, чем расчетный начальный. После расплавления металла при температуре 1933 ± 20 К частица приобретает форму сферы (третье изображение). По окончании горения остаток материнской частицы представляет собой оксидную частицу молочно-белого или желтоватого цвета (четвертое изображение). Размер конечной частицы составляет $\approx 0.7 \div 0.8$ начального в случае $D_0 = 480$ и 390 мкм частиц и ≈ 0.5 начального при $D_0 = 300$ мкм (см. рис. 4, 5). При анализе типичного трека частицы диаметром 480 мкм (см. рис. 1) отмечалось, что частица в интервале времени $0.05 \div 0.35$ с ярко сияет, причем интенсивность свечения достигает максимума при $t \approx 0.15$ с. На рис. 5 показана осредненная по 10 частицам кривая «интенсивности» свечения $J(t)$, полученная, как описано в [1], в специальных экспериментах при малом расстоянии от образца до ловушки (37 см) и увеличенном масштабе съемки. Примечательно, что яркое свечение (сияние) происходит в то время, когда частица еще полностью не расплавилась и не превратилась в сферу. Мож-

но предположить, что сияние обусловлено интенсивной экзотермической и, вероятно, гетерогенной реакцией окисления начальных частиц титана. Напомним, что при изготовлении композиции для включений использован порошок титана пиротехнического качества (марки ПТМ), состоящий из частиц неправильной чешуйчатой формы с развитой поверхностью [1, рис. 1].

Вертикальная пунктирная линия на рис. 5 отмечает момент t_b начала фрагментации частиц. С началом фрагментации диаметр частицы уменьшается, также регистрируется снижение скорости падения. Закономерности движения частиц и их конденсированные продукты горения рассмотрены в последующих параграфах. Вблизи момента времени t_b , при $t \approx 0.5 \div 0.6$ с, наблюдается увеличение интенсивности свечения, но это лишь отражает факт уширения трека за счет фрагментации (напомним, что мы оперируем условной интенсивностью, пропорциональной ширине трека [1]). Флуктуации интенсивности в интервале $t \approx 0.5 \div 0.6$ с обусловлены вариацией (разбросом) момента начала фрагментации для 10 частиц, осредняемых по интенсивности $J(t)$. (Среднее время начала фрагментации $t_b \approx 0.62$ с получено по 24 частицам).

ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ И РАЗЛЕТ ФРАГМЕНТОВ

Динамику процесса горения желательнее рассматривать совместно с движением частиц, поскольку именно от него зависит пространственное местоположение тепловыделения и свечения, эмиссии конденсированных продуктов горения (фрагментов) и т. д. Поэтому в данной работе были исследованы закономерности движения частиц посредством анализа видеозаписей треков. Методика обработки описана в [1], примеры зависимостей координаты от времени $x(t)$ и скорости от времени $v(t)$ приведены на рис. 5 (кривые x и v), а также в [2, 3]. Обнаружено, что частицы вылетают из образца с начальной скоростью v_0 , которая тем меньше, чем крупнее и массивнее частицы ($v_0 \approx 80$ см/с при $D_0 = 300$ мкм и $v_0 \approx 35$ см/с при $D_0 = 480$ мкм), и до момента начала фрагментации движение частиц невозмущенное — падение вертикальное, траектория прямолинейная. В проведенных экспериментах скорость частиц обычно не успевала выйти на

стационарное значение главным образом из-за начинающейся фрагментации. Фрагментация сопровождается возмущениями движения частицы. Наблюдаются искривления трека и уменьшение скорости движения (см. рис. 1 и 5). До начала фрагментации, несмотря на реагирование частиц, экспериментальные зависимости $x(t)$ и $v(t)$ нетрудно воспроизвести в расчете, подобрав подходящие постоянные значения начальной скорости v_0 и параметра A в выражении для коэффициента аэродинамического сопротивления частиц в форме $C_d = A/Re$. В проведенных экспериментах с частицами диаметром $300 \div 480$ мкм значения v_0 и A варьируются в пределах $v_0 \approx 90 \div 20$ см/с, $A \approx 37 \div 57$. Примечательно, что коэффициент сопротивления горящих частиц больше, чем у негорящих (в классическом выражении $C_d = 24/Re$). Совокупности подходящих значений v_0 и A были аппроксимированы линейными зависимостями:

$$\begin{aligned} A(D) &= -7 + 0.126D, \\ v_0(D) &= 139 - 0.202D, \end{aligned} \quad (1)$$

где A — безразмерная величина, размерность v_0 — см/с, $D = 300 \div 480$ мкм. Аппроксимация проведена с учетом статистических весов, равных отношению количества осредненных треков, использованных для получения одной точки зависимости $A(D)$ или $v_0(D)$, к общему числу обработанных треков. Количество треков на точку варьировалось от 12 до 68, общее число треков 285. Вследствие разброса данных коэффициент детерминации R^2 [9, с. 167] составляет 0.65 для A и 0.46 для v_0 . Тем не менее зависимости (1) позволяют, не проводя экспериментов, оценить скорость и координату частицы с точностью не хуже 15 %. С этой целью для данного размера D следует определить значения A и v_0 по формулам (1) и решить одномерную задачу о движении сферической частицы под действием сил тяжести и сопротивления с коэффициентом $C_d = A/Re$.

Для описания движения частицы после начала фрагментации был опробован подход, базирующийся на следующих положениях. (i) Плотности титана и оксида титана близки (4.5 и 4.2 г/см³ соответственно), поэтому при трансформации металла в оксид диаметр частиц изменяется незначительно. Максимальное увеличение диаметра частицы реализуется в случае полного превращения Ti в TiO₂, в этом случае диаметр D_e конечной частицы составляет 1.17 начального, т. е. $D_e/D_0 = 1.17$.

В случае превращения титана в Ti₃O₅, Ti₂O₃ или в TiN отношение D_e/D_0 находится в пределах $1.15 \div 1$ [6]. (ii) Из эксперимента известны моменты начала t_b и окончания t_e фрагментации (см. рис. 3), а также начальный D_0 и конечный D_e диаметры частицы (см. рис. 4). (iii) Поскольку в результате окисления диаметр частицы изменяется слабо, можно предположить, что изменение диаметра обусловлено отстрелом фрагментов. Соответственно, изменение массы частицы при постоянной плотности связано с уменьшением диаметра в результате фрагментации. С учетом положений (i)–(iii) задачу о движении частицы решали при переменном диаметре. Зависимость диаметра от времени задавали выражением

$$D(t) = \begin{cases} D_0 & \text{при } t < t_b, \\ D_e + \frac{(D_0 - D_e)(t_e - t)}{t_e - t_b} & \text{при } t_b \leq t \leq t_e, \\ D_e & \text{при } t > t_e, \end{cases} \quad (2)$$

которое соответствует линейному изменению диаметра от D_0 до D_e за время фрагментации в интервале от t_b до t_e . Проведенные расчеты показали, что в случае частиц диаметром 480 мкм этот подход дает хорошие результаты (рис. 6). То есть для массивных частиц и при умеренном изменении диаметра ($D_e/D_0 \approx 0.7$) торможение частицы можно в первом приближении связать с изменениями ее диаметра и массы в результате отделения фрагментов. Для частиц диаметром 390 и 300 мкм такие представления несостоятельны. Так, при $D_0 = 300$ мкм (худший случай) реализуется наибольшее изменение диаметра ($D_e/D_0 \approx 0.5$), при этом для «уменьшенных» частиц с $D_0 \approx 150$ мкм характерное время установления стационарной скорости витания сопоставимо с длительностью фрагментации и расчетная скорость стремится к стационарному значению. В эксперименте же обычно имеет место «торможение» частиц к концу горения (см. рис. 1). В результате расчетные зависимости $x(t)$ и $v(t)$ даже качественно отличаются от эмпирических. Наблюдаемые случайные искривления траектории, очевидно, обусловлены нескомпенсированностью векторов импульсов сил отстреливаемых фрагментов. Факт торможения частиц указывает на возможность систематической асимметрии разлета фрагментов, порождающих в сумме нескомпенсирован-

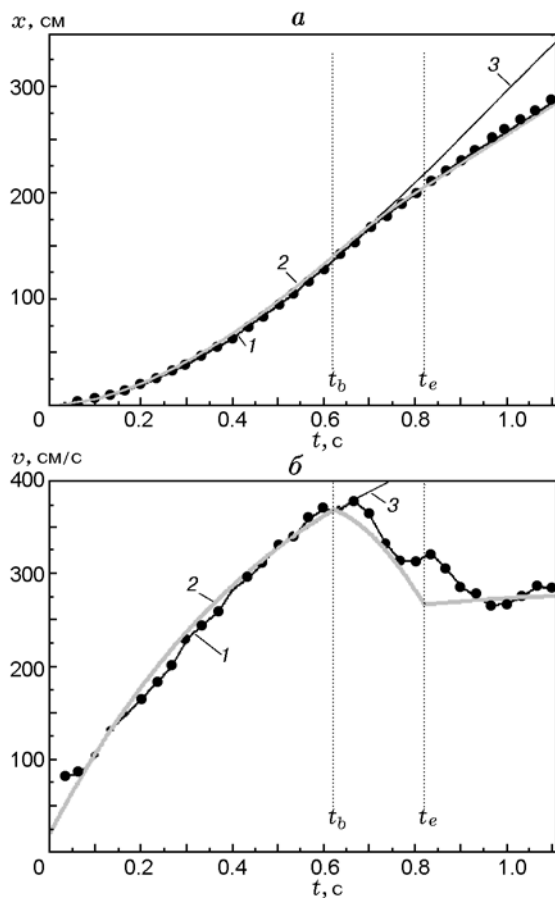


Рис. 6. Пример удовлетворительного описания движения частицы с $D_0 = 480$ мкм при учете изменения диаметра и массы в процессе фрагментации. Расчетные и экспериментальные зависимости координаты x (а) и скорости v (б) от времени t :

вертикальные пунктирные линии — начало t_b и окончание t_e фрагментации частиц; кривая 1 с точками — эксперимент, кривая 2 — расчет с использованием соотношения (2) при $t_b = 0.62$ с, $t_e = 0.82$ с, $D_0 = 480$ мкм, $D_e = 350$ мкм (экспериментальные данные), кривая 3 — расчет при неизменном диаметре $D_0 = 480$ мкм, расчеты проведены при $v_0 = 20$ см/с и $C_d = 31/Re$, подобранных именно для этого эксперимента

ный вектор силы, направленный против движения частицы. Можно предположить, что это связано с особенностями реагирования на лобовой и тыльной частях поверхности частицы в условиях обдува. Для проверки этих предположений необходимы специальные эксперименты с высокоскоростной стереоскопической съемкой при большом увеличении, в которых можно детально исследовать пространственно-временную картину разлета фрагментов. Пока

можно лишь констатировать, что видимые скорость и радиус разлета фрагментов в случае частиц с $D_0 = 480$ мкм больше, чем в случае с $D_0 = 300$ мкм (рис. 7). Зависимость радиуса разлета фрагментов от диаметра частиц с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.81$ аппроксимируется линейной функцией

$$r(D) = -0.94 + 0.014D, \quad (3)$$

где r — [см], D — [мкм]. С учетом длительности кадра $1/30$ с зависимость (3) можно перестроить в зависимость максимальной видимой скорости v_r разлета фрагментов $v_r(D) = r(D)/(1/30$ с). Соответствующая аппроксимация ($R^2 = 0.81$) имеет вид

$$v_r(D) = -32 + 0.43D, \quad (4)$$

где v_r — [см/с], D — [мкм]. Конечно, зависимости (3) и (4) следует считать оценочными, поскольку с одной точки съемки мы наблюдаем проекцию объемной картины разлета.

ВРЕМЕНА ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ

Время сгорания частицы t_b является важным параметром процесса горения. Вообще говоря, вопрос фиксации окончания горения металлической частицы достаточно сложен и неоднократно поднимался в литературе [10–12]. Типичные методики измерения времени горения частиц — стробоскопическое фотографирование, скоростная съемка и регистрация свечения. В последнем случае имеется принципиальная возможность регистрации хемилюминесценции определенных химических реакций путем использования интерференционных светофильтров с узким диапазоном длин волн пропускаемого света. В известных экспериментах с частицами размером $20 \div 125$ мкм [6] и $240 \div 280$ мкм [7], горение которых заканчивалось звездообразным взрывом, время горения определяли как промежуток от начала горения до взрыва. Для частиц диаметром $300 \div 480$ мкм, исследованных в настоящей работе, окончание горения (событие t_z) отождествлялось с прекращением свечения частицы, т. е. $t_{burn} \equiv t_z$. Погрешность определения величины t_{burn} соответствует длительности экспонирования кадра $1/30$ с. На рис. 8 измеренные времена горения t_{burn} представлены в зависимости от размера частиц D вместе с литературными данными [6, 7], также полу-

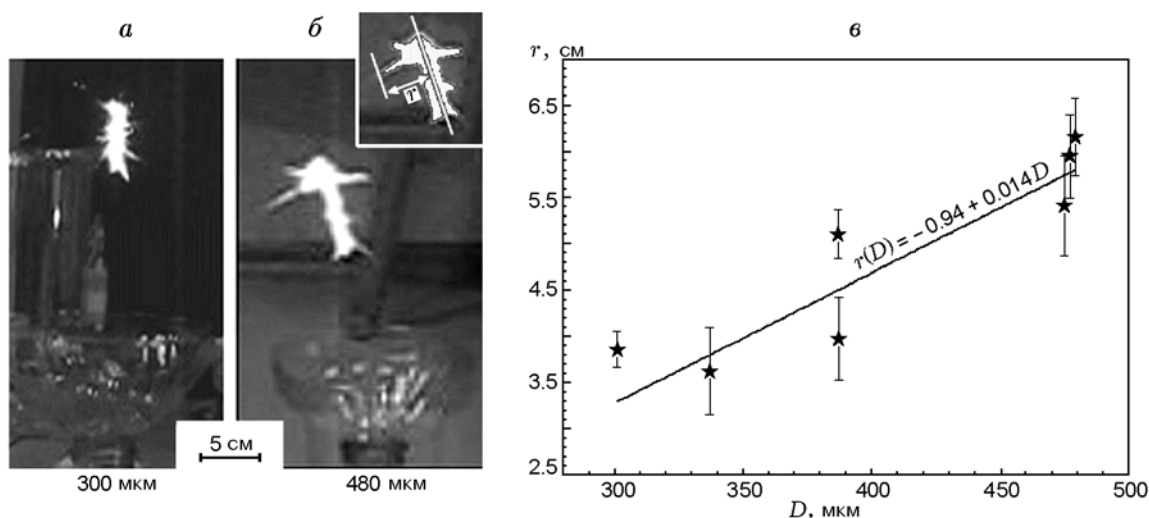


Рис. 7. Параметры разлета фрагментов:

a — $D_0 = 300$ мкм, b — $D_0 = 480$ мкм, врезка — процедура измерения радиуса разлета r фрагментов как максимальное видимое расстояние удаления фрагмента от «оси» трека, c — зависимости $r(D)$, точки — эксперимент, доверительные интервалы соответствуют стандартному отклонению среднего [8] по совокупности измерений максимальных разлетов r для каждого трека, прямая — аппроксимация

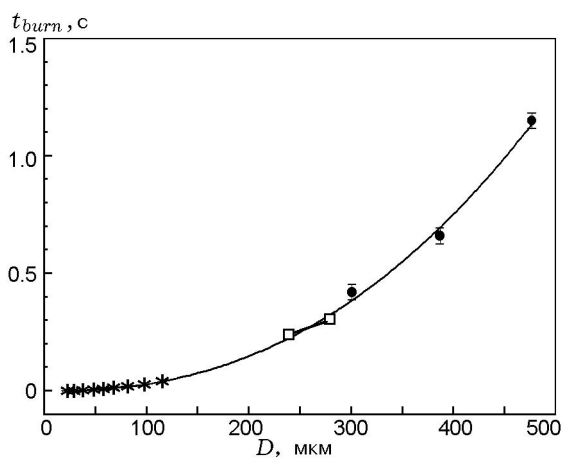


Рис. 8. Зависимость времени горения частиц титана от размера (воздух, 1 атм):

точки * — данные [6] для узких ситовых фракций в диапазоне $20 \div 125$ мкм, \square — данные [7] для частиц с $D_0 = 240$ и 280 мкм, \bullet — данные настоящей работы для частиц с $D_0 = 300, 390$ и 480 мкм, линия — совместная аппроксимация

ченными в воздухе при атмосферном давлении. В [6] частицы неправильной формы рассеивали на узкие фракции $20 \div 25, 25 \div 32, 32 \div 44, 44 \div 53, 53 \div 63, 63 \div 75, 75 \div 90, 90 \div 106$ и $106 \div 125$ мкм, поштучно подвешивали в электромагнитном левитаторе и поджигали лазером. При нанесении точек на рис. 8 в качестве размера использованы средние арифмети-

ческие значения размеров ситовых ячеек (22.5, 28.5, ..., 115.5 мкм), а соответствующие времена сгорания вычислены по аппроксимационной формуле из работы [6]. В [7] горящие, свободно падающие монодисперсные частицы диаметром 240 и 280 мкм были получены в импульсном разряде микродуги между массивным холодным катодом и расходуемым анодом из титановой проволоки. Приведенные на рис. 8 три набора точек в количестве $9 + 2 + 3 = 14$ аппроксимировали совместно степенной функцией. Итоговая зависимость показана на рис. 8 и имеет вид $t_{burn} = 5.81 \cdot 10^{-7} D^{2.35}$, где t_{burn} — [с], D — [мкм]. Коэффициент детерминации $R^2 = 0.997$.

Представляет интерес проследить изменение зависимости $t_{burn}(D)$ при добавлении новых точек. Так, для частиц в диапазоне размеров $20 \div 125$ мкм $t_{burn} \sim D^{1.56}$ [6]. Совместная аппроксимация данных [6] и [7] (добавлены точки 240 и 280 мкм [7]) дает зависимость $t_{burn} \sim D^{1.85}$ [6]. Поскольку показатель степени 1 характерен для кинетического режима, а 2 — для диффузионного, авторы [6] полагают, что близость показателя степени к 2 свидетельствует о том, что процесс горения контролируется диффузией кислорода воздуха к частице. Добавление точек для крупных частиц (300, 390 и 480 мкм) усиливает зависимость от размера частиц, $t_{burn} \sim D^{2.35}$.

Этот факт, по-видимому, обусловлен появлением дополнительного, «внутреннего» торможения при осуществлении экзотермического реагирования частицы. Такое торможение может быть связано с диффузией окислителя через слой уже прореагировавшего вещества. Иными словами, при увеличении размера частиц постепенно возрастает роль «внутреннего» диффузионного фактора, но принципиальных изменений в механизме реагирования частиц в диапазоне размеров $20 \div 480$ мкм, вероятно, не происходит. Качественное различие картины фрагментации для частиц близкого размера (в [7] — звездообразный взрыв частиц с $D_0 = 280$ мкм, в данной работе — «еловая ветвь» для частиц с $D_0 = 300$ мкм), по-видимому, обусловлено разным происхождением и предысторией частиц. В [7] частицы монолитные, предварительно прогретые и расплавленные в искровом разряде. В данной работе частицы агломерационного типа, нагревающиеся до температуры плавления за счет собственного тепловыделения.

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ

Конденсированные продукты горения титановых частиц состоят из частиц трех основных типов [1].

1. Первичные наноразмерные оксидные частицы — сферулы. Их средний арифметический размер $17 \div 23$ нм. Сферулы образуют агрегаты цепочно-разветвленной формы с фрактальной размерностью $1.55 \div 1.79$ (в зависимости от условий горения). Сферулы и агрегаты исследованы в [13–20].

2. Частицы-фрагменты и их продукты горения. Литературные данные о частицах этого

типа скудны (см., например, [21]). В настоящей работе определены морфологические типы и функции распределения этих частиц по размерам.

3. Крупные частицы-остатки материнских частиц при естественном (без гашения) окончании горения — конечные частицы. Частицы этого типа исследованы в данной работе.

Способы отбора и гранулометрического анализа частиц-продуктов горения описаны в [1]. Напомним, что способ А — принудительное гашение и отбор вблизи точки окончания фрагментации с использованием ловушки с аргонном, способ В — отбор финальных частиц в большую (80×80 см) плоскую кювету, способ С с горением частиц внутри сосуда дает наиболее представительный отбор финальных частиц и конечных продуктов сгорания фрагментов. В случае отбора способом С микроскопический гранулометрический анализ был скombинирован с анализом с помощью автоматического гранулометра «Малверн-3600Е».

Во всех случаях распределение частиц-фрагментов удовлетворительно описывалось логарифмически-нормальным распределением по размерам $y(D)$. Число частиц-фрагментов нормировали на количество источников, т. е. на количество материнских частиц, породивших в процессе горения исследуемую совокупность частиц-фрагментов. Результаты представлены в таблице, где D_0 — начальный размер частиц; L — дистанция гашения/отбора; v — диапазон скоростей материнской частицы во время фрагментации, скорость частицы в процессе фрагментации уменьшается; $D_{\min} - D_{\max}$ — диапазон анализируемых зарегистрированных размеров

Параметры гранулометрического состава частиц-фрагментов

D_0 , мкм	L , см	v , см/с	Способ отбора	$D_{\min} - D_{\max}$, мкм	x_c , мкм	w	Am	Mod, мкм	$y(\text{Mod})$, шт.	R^2	D_{10} , мкм	V_f/V_0	N , шт.
480	138	$380 \div 300$	А	$10 \div 103$	25.5	0.45	951	20.8	36	0.999	30	0.019	433
480	350	$370 \div 290$	В	$25 \div 300$	80.1	0.24	316	75.6	7	0.920	90	0.29	325
390	115	$240 \div 140$	А	$10 \div 200$	37.3	0.60	424	26.0	9	0.988	46	0.11	966
300	30	$140 \div ?^*$	А	$10 \div 130$	35.0	0.45	106	28.6	3	0.938	45	0.01	48
300	50	$160 \div 110$	А	$10 \div 70$	32.1	0.32	59.8	29.0	2.5	0.995	35	0.01	233
300	80	? ^{**}	С	$0.5 \div 110$	2.2	0.33	8 746	2.0	4 877	0.88	3.8	0.33	?

Примечания. Знак ? означает отсутствие данных. *Принудительное гашение до окончания фрагментации. ** Горение в стальной трубе, видеосъемку не проводили.

частиц от минимального до максимального, D_{\min} ограничен снизу минимальным размером измеряемых частиц (для микроскопа — 10 или 15 мкм, для «Малверн-3600Е» — 0.5 мкм); x_c , w , Am — параметры логарифмически-нормального распределения в форме $y(D) = Am / (wD\sqrt{2\pi}) \exp(-[\ln(D/(xc))]^2 / (2w^2))$, где x_c — медиана, w — параметр ширины, Am — параметр амплитуды; $Mod = xc / \exp(w^2)$ — модовый размер, соответствующий максимуму функции логарифмически-нормального распределения; $y(Mod)$ — значение функции распределения при $D = Mod$, число частиц-фрагментов модового размера, генерируемых одной материнской частицей; R^2 — коэффициент детерминации при нелинейной аппроксимации гистограммы логарифмически-нормальным распределением; D_{10} — средний арифметический диаметр частиц, вычисленный «напрямую», без использования гистограммы и аппроксимирующего распределения; V_f/V_0 — отношение суммарного объема V_f проанализированных частиц-фрагментов к суммарному объему начальных материнских частиц V_0 ; N — общее число измеренных частиц, в случае анализа методом светорассеяния на гранулометре «Малверн-3600Е» оно не определяется. Величины V_f/V_0 и N косвенно характеризуют представительность отбора.

На рис. 9 показан внешний вид частиц-продуктов, отобранных способом С при горении частиц диаметром 300 мкм, а также представлено счетное распределение частиц-фрагментов в форме гистограммы и аппроксимирующего логарифмически-нормального распределения (его параметры даны в последней строке таблицы). Число отобранных частиц N отнесено к количеству породивших их материнских частиц N_{mother} . Как видно по гистограмме, одна материнская частица производит более 6 000 фрагментов размером ≈ 2 мкм. При этом суммарный объем фрагментов составляет $\approx 1/3$ суммарного объема начальных частиц (см. таблицу).

Наряду с отмеченными выше зависимостями радиуса и скорости разлета фрагментов от диаметра частиц (см. рис. 7, выражения (3) и (4)), имеется зависимость характеристик частиц-фрагментов от размера материнских частиц. Данные таблицы показывают, что в случае отборов на сравнительно большой дистанции (выделено жирным шрифтом) при уменьшении размера горящих частиц

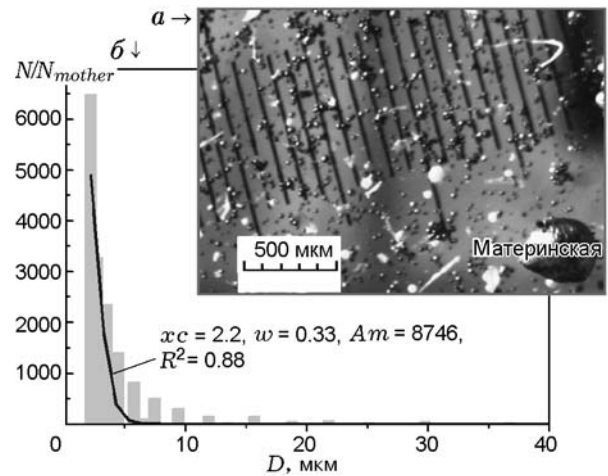


Рис. 9. Конденсированные продукты горения частиц диаметром 300 мкм:

a — внешний вид отобранных способом С частиц под микроскопом. Выделяются материнские частицы (намного крупнее остальных) и частицы-продукты — оксидные (светлые) и металлические (темные); *b* — распределение частиц-фрагментов по размерам, эмпирическая гистограмма и ее аппроксимация логарифмически-нормальным законом, гранулометрический анализ частиц крупнее 0.5 мкм с использованием микроскопа и «Малверн-3600Е». В интервале 110 ÷ 160 мкм частиц нет

в последовательности 480, 390, 300 мкм средний размер D_{10} проанализированных фрагментов также уменьшается: 90, 46, 35 мкм соответственно (данные гранулометрического анализа под микроскопом). На рис. 10 изображе-

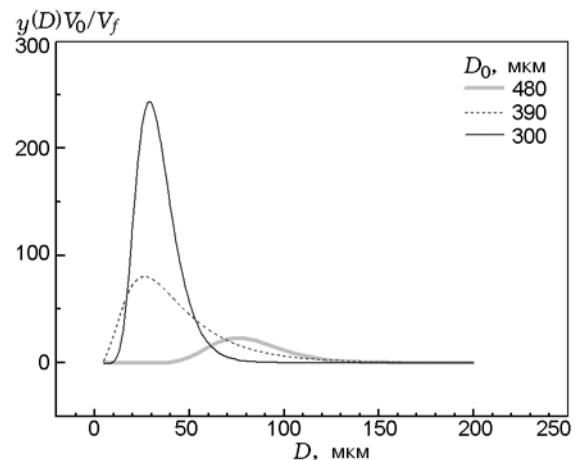


Рис. 10. Счетные функции распределения частиц-фрагментов крупнее 10 мкм в форме $y(D)V_0/V_f$ при варьировании диаметров материнских частиц

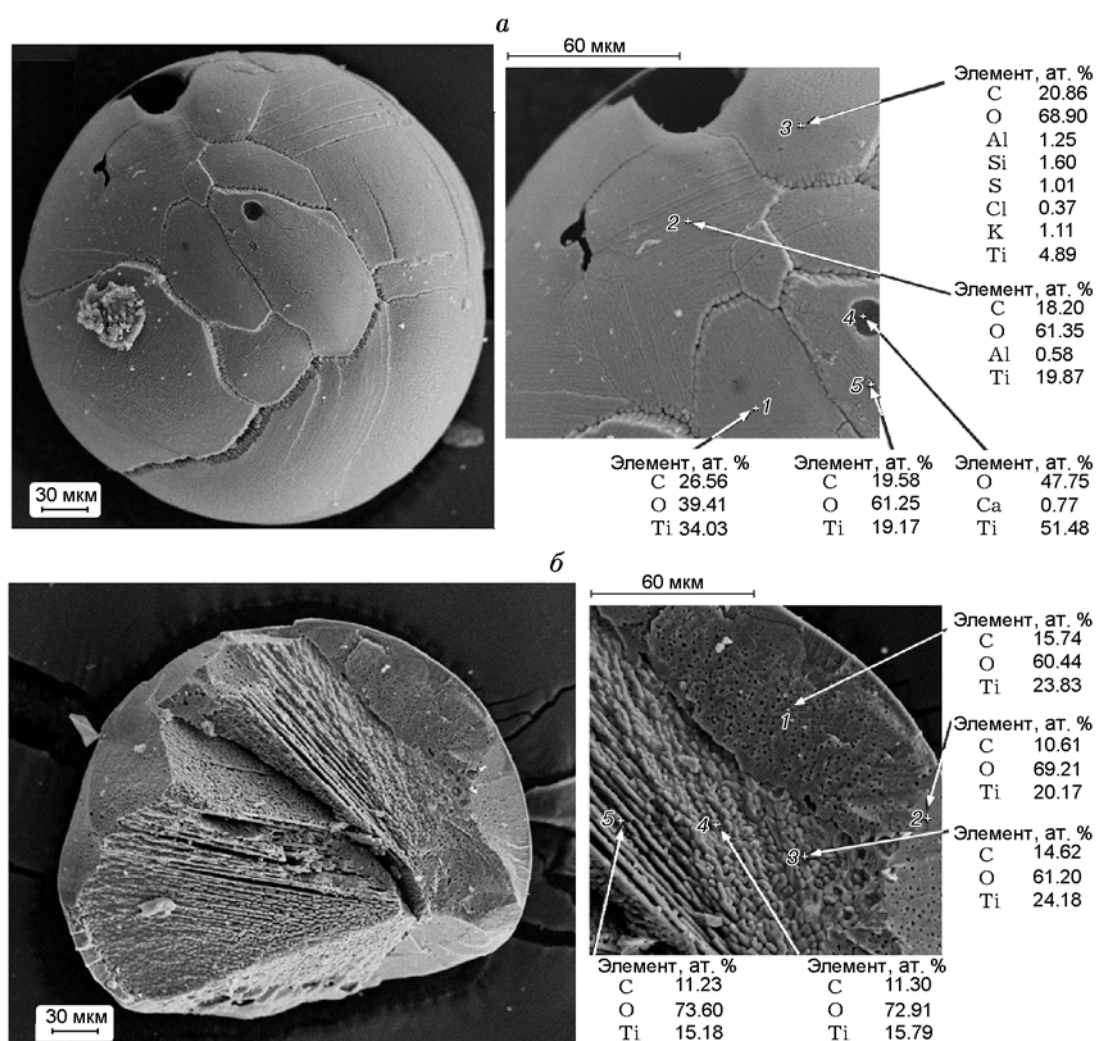


Рис. 10. Общий SEM-вид целой (а) и разломленной (б) частиц-остатков размером около 300 мкм и EDS-данные о локальном содержании химических элементов

ны распределения частиц-фрагментов крупнее 10 мкм в форме $y(D)V_0/V_f$ для материнских частиц разных диаметров. Умножение функции $y(D)$ на величину, обратную V_f/V_0 , сделано для «учета» разной представительности отборов. Как видно на рис. 10 и из данных таблицы, при уменьшении размера материнских частиц с 480 до 390 мкм размер фрагментов заметно уменьшается, модовый размер убывает с 76 до 26 мкм. При последующем уменьшении размера материнских частиц с 390 до 300 мкм размер фрагментов практически не изменяется, модовый размер составляет 29 мкм для горящих 300-микронных частиц. Этот феномен можно предположительно объяснить следующим образом. При фрагментации изначально

крупных частиц частицы-фрагменты испытывают вторичную фрагментацию, т. е. фрагментируют в свою очередь. Так продолжается до достижения некоторого предела измельчения. При данных условиях измельчение происходит до тех пор, пока модовый размер не снижается до ≈ 30 мкм.

Выше при обсуждении изменения морфологии частиц в процессе горения (см. рис. 4) было указано, что конечные частицы являются оксидными. Это заключение основано на детальном исследовании частиц-остатков под сканирующим электронным микроскопом (SEM) с энергодисперсионным спектрометром (EDS). Для анализа были взяты остатки горения частиц диаметром 480 мкм, падающих

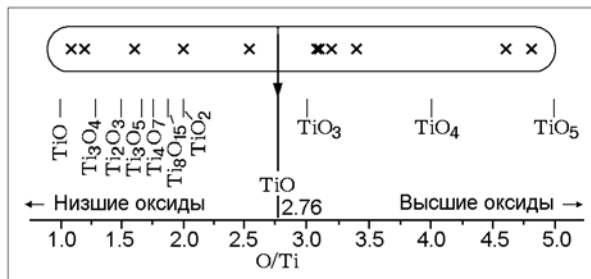


Рис. 12. Данные EDS-анализа соотношения атомов O и Ti (отложено по оси абсцисс) в разных точках поверхности и внутренности остаточных частиц:

точки — зарегистрированные в эксперименте значения, 2,76 — их осредненная величина; вертикальные черточки — возможные оксиды титана

с высоты 3 м и отобранных способом В. На рис. 11,а показано SEM-изображение сферической частицы и представлены данные локального элементного EDS-анализа в нескольких точках поверхности частицы. На рис. 11,б представлены аналогичные данные для разломанной частицы сопоставимого размера. Как видно на разломе, внутреннее строение частицы слоистое, имеются области с разной пространственной ориентацией слоев. Подобные структуры наблюдали в [7] для частиц с $D = 280$ мкм, однако в наших экспериментах в частице не зарегистрированы атомы азота. Важно отметить, что явно выраженной структуры типа ядро-оболочка не наблюдается. Данные EDS обобщены на рис. 12. Локальное соотношение количества атомов Ti и O в разных точках анализа соответствует различным оксидам, от TiO до TiO₅, «в среднем» TiO_{2.76}. Интересно, что две крайние правые точки с соотношением O/Ti $\approx 4.6 \div 4.8$ соответствуют точкам анализа 4 и 5 на рис. 11,б, которые наиболее удалены от поверхности частицы вглубь. Показанные результаты убеждают, что частица полностью сгорела, поскольку состоит из оксидов и внутри нее нет закапсулированного металлического титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены экспериментальные данные по горению в воздухе титановых частиц агломерационного происхождения диаметром 300, 390 и 480 мкм. Частицы указанных размеров исследованы впервые, поэтому эмпирическая информация о характерных временах фрагмен-

тации и горения, об изменении размера и морфологии и т. д. вносит вклад в общую картину закономерностей горения, которая впоследствии может стать основой для построения обоснованных физических и математических моделей горения частиц титана. Вместе с тем количественные данные о некоторых аспектах процесса, в частности о фрагментации частиц, получены впервые вообще, а не только для указанных размеров частиц.

Процесс горения частиц диаметром 300, 390 и 480 мкм, формируемых в результате слияния множества мелких частиц, можно описать следующим образом. После выхода из образца частица начинает ярко светиться. Особенно яркое свечение длится примерно 0.3 с, максимум достигается при $t \approx 0.15$ с. По истечении ≈ 0.3 с частица приобретает сферическую форму (что указывает на достижение температуры плавления титана 1933 K), интенсивность свечения снижается и впоследствии остается неизменной почти до конца горения. Можно предположить, что яркое свечение и саморазогрев частицы в начале горения обусловлены тепловыделением в гетерогенной реакции окисления, которая протекает в кинетическом режиме. Заметим, что в [7] при горении изначально сплошных частиц диаметром 240 мкм также при $t \approx 0.15$ с наблюдали скачок интенсивности и максимум свечения. Авторы [7] дают этому факту иное объяснение, которое непригодно для нашего случая. Они связывают этот скачок свечения с фазовыми изменениями, происходящими в частице при температуре ≈ 2623 K и приводящими к выделению из жидкого раствора Ti—N твердой фазы α -Ti и газообразного азота. Анализ морфологии погашенных частиц в наших экспериментах показал, что формирование сфер длится ≈ 0.3 с для всех исследованных размеров и при $t \approx 0.15$ с частица еще не расплавлена полностью.

Последующие события в жизни частицы — начало фрагментации, окончание фрагментации и окончание горения. В работе впервые представлены данные о характерных временах наступления перечисленных событий, а также о координате и скорости частицы в эти моменты времени. Установлено, что времена и соответствующие значения координаты и скорости увеличиваются с размером частиц. Так, для частиц диаметром 300, 390 и 480 мкм фрагментация начинается при временах 0.3, 0.45 и 0.6 с соответственно. Частицы диаметром

300 мкм начинают фрагментировать практически сразу после приобретения сферической формы, а для частиц диаметром 390 и 480 мкм имеется промежуток времени между формированием сферы и началом фрагментации. Частицы диаметром 480 мкм успевают достичь установившейся скорости падения, которая составляет ≈ 330 см/с. Частицы размером 300 и 390 мкм установившейся скорости не достигают, и их скорости в момент начала фрагментации составляют 160 и 230 см/с соответственно. Различие скоростей в момент начала фрагментации свидетельствует о том, что это явление связано с внутренним состоянием частицы, а не с достижением определенной скорости обдува частиц. Особенность фрагментации исследованных частиц — отстрел множества мелких частиц-фрагментов от материнской частицы с сохранением последней (на фотографии форма разлета фрагментов напоминает еловую ветвь). В процессе фрагментации скорость падения, масса и диаметр частицы уменьшаются. Скорость движения продолжает снижаться и после окончания фрагментации. Движение частиц до фрагментации можно удовлетворительно описать посредством решения задачи о движении сферической частицы в воздухе под действием сил тяжести и Стокса с использованием коэффициента аэродинамического сопротивления в форме $C_d = A/Re$. Для частиц диаметром $300 \div 480$ мкм $A \approx 37 \div 57$. (В классическом выражении для негорящих частиц $A = 24$). После окончания фрагментации интенсивность свечения частицы постепенно снижается, и вскоре она перестает быть видимой. Момент времени, начиная с которого частицу невозможно наблюдать в собственном свечении, считали временем окончания горения и для краткости называли временем горения t_{burn} . В результате совместной обработки полученных данных для частиц диаметром 300, 390, 480 мкм и литературных данных [6, 7] для частиц размером $20 \div 125$, 240 и 280 мкм (суммарно 14 точек) установлена аппроксимационная зависимость $t_{burn}(D) = 5.81 \cdot 10^{-7} D^{2.35}$, где t_{burn} — [с], D — [мкм]. Эта зависимость с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.997$ соответствует данным, полученным по разным методикам для частиц различного происхождения, что указывает на подобие механизма горения частиц из диапазона размеров $20 \div 480$ мкм. Показатель степени 2.35 свидетельствует о диффузионно-лимитируемом ре-

агировании, причем речь идет не только о доставке окислителя к поверхности частицы, но и о процессах внутри частицы. Возможно, что поглощенный частицей газ образует твердый раствор, который замедляет реагирование. Анализ данных показал, что с увеличением размера частиц роль факторов, тормозящих реагирование, возрастает.

По окончании горения остаток материнской частицы представляет собой сферу диаметром $0.5 \div 0.8$ от начального, состоящую из оксидов с разным соотношением атомов O и Ti, от TiO до и TiO₅, в среднем TiO_{2.76}, без выраженной структуры вида ядро — оболочка. Частицы-фрагменты имеют логарифмически-нормальное распределение и выглядят либо как металлические, либо как оксидные. Гранулометрический анализ фрагментов крупнее $10 \div 25$ мкм показал, что при уменьшении диаметра материнской частицы-источника с 480 до 300 мкм размеры фрагментов в среднем уменьшаются, пока их модовый размер не снизится до ≈ 30 мкм. Предположительно это связано с вторичной фрагментацией, т. е. фрагментацией фрагментов, которая в случае крупных частиц более многократная. Гранулометрический анализ фрагментов крупнее 0.5 мкм показал, что одна материнская 300-микронная частица производит более 6 000 фрагментов модового размера ≈ 2 мкм, при этом суммарный объем фрагментов в диапазоне $0.5 \div 110$ мкм составляет $\approx 1/3$ суммарного объема начального объема материнской частицы.

Сопоставление полученных данных для частиц диаметром $300 \div 480$ мкм с литературными данными для частиц $20 \div 280$ мкм показывает, что при увеличении размера частиц большинство регистрируемых параметров изменяются постепенно. Это позволяет надеяться, что механизм горения остается неизменным, даже если частицы приготовлены по различным методикам и при различных параметрах исходного материала-сырья. Несмотря на общепринятое мнение о том, что механизм реагирования титана осложнен растворением газов в объеме частицы, пока нет ясных представлений о конкретной реализации реагирования. В будущих исследованиях предстоит выяснить, возможно ли «автономное» (за счет уже запасенного окислителя) реагирование хотя бы на ранней стадии горения, как и с какой скоростью происходит проникновение кислорода в частицу и его потребление при уже достаточно

большой глубине превращения металла в оксид, какова роль газа в процессе фрагментации и т. д. Имеются вопросы и о природе фрагментации. Установлено, что разрывает частицы газ. Однако его состав неизвестен, и потому непонятно, является ли газовыделение причиной или следствием (например, выделение захваченного газа из-за интенсификации процесса окисления). Остается непонятой роль азота при горении титана и, в частности, его влияние на фрагментацию частиц. Представляет интерес проведение экспериментов в безазотной среде. В наших экспериментах (в том числе с 300-микронными частицами) после фрагментации и по окончании горения оставалась частица-остаток, в то время как в [7] частицы близкого 280 мкм размера заканчивали свою «жизнь» звездообразным взрывом, вероятно без остатка. Напрашивается вопрос: обусловлено ли это различие способом создания и структурой горящих частиц или действительно изменяется механизм фрагментации при вариации диаметра частиц? Остаются также вопросы об образовании наноразмерного оксида, а именно: на какой стадии горения? по какому механизму? как интенсифицировать? Предположительные ответы на эти вопросы — в начальной стадии, путем испарения; посредством обдува — нуждаются в экспериментальной проверке.

Таким образом, накопленной информации о горении частиц титана пока недостаточно для формулирования механизма их горения. Исследования следует продолжить в намеченных направлениях (вариация среды, диаметра частиц, скорости обдува).

Автор выражает благодарность О. Н. Житницкой, Г. С. Суродину и Я. Л. Лукьянову за помощь в обработке кинограмм и проведении гранулометрического, электронно-микроскопического и элементного анализов; А. А. Палецкому, В. В. Карасеву и В. Е. Зарко за ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Глотов О. Г.** Горение сферических титановых агломератов в воздухе. I. Экспериментальный подход // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 3. — С. 50–57.
2. **Glotov O. G., Simonenko V. N., Zarko V. E., Surodin G. S.** Combustion of monodisperse titanium particles in air // *Energetic Materials for High Performance, Insensitive Munitions and Zero Pollution: 41st Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, June 29 — July 2, 2010.* — P. 30-1–30-14.
3. **Glotov O. G., Zarko V. E., Simonenko V. N.** Combustion of monodisperse titanium particles free falling in air // *Energetic Materials: Modeling, Simulation and Characterisation of Pyrotechnics, Propellants and Explosives: 42nd Intern. Annu. Conf. of the Fraunhofer ICT, June 28 — July 1, 2011, Karlsruhe, Germany.* — P. 45-1–45-12.
4. **Глотов О. Г.** Горение частиц титана в воздухе // Тр. междунар. конф. «Современные проблемы прикладной математики и механики: теория, эксперимент и практика», посвященной 90-летию со дня рождения акад. Н. Н. Яненко (Новосибирск, Россия, 30 мая — 4 июня 2011 г.). — Гос. регистр. № 0321101160, ФГУП НТЦ «Информрегистр». — Новосибирск, 2011. — http://conf.nsc.ru/files/conferences/niknik-90/fulltext/37173/46861/Glotov_Ti_6pages.pdf.
5. **Glotov O. G.** Combustion of coarse monodisperse titanium particles in air // *CD Proc. 7th Intern. Seminar on Flame Structure and First Young Researcher's School on Flame (7th ISFS).* Novosibirsk, Russia, July 11–19, 2011 / O. P. Korobeinichev (Ed.). — <http://www.kinetics.nsc.ru/kcp/7ISFS/CD/Presentations/OP-08.ppt>.
6. **Shafirovich E., Soon Kay Teoh, Varma A.** Combustion of levitated titanium particles in air // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 152. — P. 262–271.
7. **Molodetsky I. E., Dreizin E. L., Vicenzi E. P., Law C. K.** Phases of titanium combustion in air // *Combust. Flame.* — 1998. — V. 112. — P. 522–532.
8. **Тейлор Дж.** Введение в теорию ошибок. — М.: Мир, 1985.
9. **Афифи А., Эйзен С.** Статистический анализ. Подход с использованием ЭВМ. — М.: Мир, 1982.
10. **Бекстед М. В.** Анализ данных по времени горения частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 55–69.
11. **Дрейзин Э. Л.** Влияние изменений фазового состава на процесс горения металлической частицы // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 6. — С. 82–96.
12. **Melcher J. C., Krier H., Burton R. L.** Burning aluminum particles inside a laboratory-scale solid rocket motor // *J. Propulsion and Power.* — 2002. — V. 18, N 3. — P. 631–640.
13. **Khromova S. A., Karasev V. V., Onischuk A. A., Glotov O. G., Zarko V. E.** Formation of nanoparticles of TiO_2 and Al_2O_3 at combustion of metal droplets // *Nonequilibrium processes, V. 2: Plasma, Aerosols, and Atmospheric Phenomena / G. Roy, S. Frolov, A. Starik (Eds).* — Moscow: Torus press, 2005. — P. 225–234.

14. Karasev V. V., Onischuk A. A., Khromova S. A., Glotov O. G., Zarko V. E., Pilyugina E. A., Tsai C.-J., Hopke P. K. Peculiarities of oxide nanoparticle formation during metal droplet combustion // *Energetic Materials — Insensitivity, Ageing, Monitoring: 37th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2006.* — P. 124-1-124-12.
15. Карасев В. В., Онищук А. А., Хромова С. А., Глотов О. Г., Зарко В. Е., Пилюгина Е. А., Тсай Ч.-Цз. Образование наночастиц оксида металла при горении частиц титана и алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 33-47.
16. Захаров Р. С., Глотов О. Г. Характеристики горения пиротехнических композиций с порошкообразным титаном // *Вестн. НГУ. Сер. Физика.* — 2007. — Т. 2, вып. 3. — С. 32-40. — http://www.phys.nsu.ru/vestnik/catalogue/2007/03/Vestnik_NSU_07T2V3_p1-103.pdf.
17. Glotov O. G., Simonenko V. N., Zakharov R. S., Zarko V. E. Combustion characteristics of pyrotechnic mixtures containing titanium // *Energetic Materials. Characterisation and Performance of Advanced Systems: 38th Intern. Annu. Conf. on Energetic Materials — Characterization and Performance of Advanced Systems, Karlsruhe, Germany, June 26-29, 2007.* — P. 87-1-87-15.
18. Глотов О. Г., Симоненко В. Н., Бакланов А. М., Зарко В. Е. и др. Получение наночастиц диоксида титана при горении пиротехнического состава на основе механоактивированной смеси титана с моонитратом гидразина // *Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение: тез. IV междунар. конф. «HEMS-2008» (3-5 сентября 2008 г., г. Белокураха).* — Бийск: ФГУП «ФНПЦ «Алтай». — С. 110-113. — <http://frpc.secna.ru/hems-2008/tezis.rar>.
19. Glotov O. G., Zarko V. E., Simonenko V. N., Onischuk A. A., Baklanov A. M., Gus'kov S. A., Dushkin A. V. In search of effective ways for generation of TiO₂ nanoparticles by means of firing Ti-containing pyrotechnic composition // *Eucass 2009, 3rd Europ. Conf. for Aero-space Sci., France, Paris, July 6-9, 2009.* — CD Copyright 2009 by the von Karman Institute for Fluid Dynamics / M. L. Riethmuller (Editor-in-Chief).
20. Глотов О. Г., Зарко В. Е., Симоненко В. Н., Онищук А. А., Бакланов А. М. Размер и морфология нанооксидного аэрозоля, образующегося при горении алюминиевых и титановых частиц в воздухе // *Сб. докл. VII Всерос. конф. с междунар. участием.* — Новосибирск: Изд-во Ин-та теплофизики СО РАН, 2009. — Ч. 3. — С. 184-190.
21. Долганов А. П., Ковалев В. Н., Лиепиня В. Э., Шипин Е. И. Исследование закономерностей горения частиц титана в газовых потоках // *Изв. АН Латв.ССР. Сер. физ. и техн. наук.* — 1990. — № 2. — С. 106-113.

Поступила в редакцию 4/IV 2012 г.