

УДК 536.46

# ГОРЕНИЕ КРУПНЫХ МОНОЛИТНЫХ ЧАСТИЦ ТИТАНА В ВОЗДУХЕ. I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ, ВРЕМЯ ГОРЕНИЯ И РЕЖИМЫ ФРАГМЕНТАЦИИ

О. Г. Глотов<sup>1,2</sup>, Н. С. Белоусова<sup>1,2</sup>, Г. С. Сурадин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск  
glotov@kinetics.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, nata.bel.94@mail.ru

Описана методика получения крупных горящих монолитных частиц титана. Исследовано горение частиц диаметром  $120 \div 540$  мкм в свободном падении в воздухе при атмосферном давлении. В результате обработки видеозаписей горения более 250 частиц определено время горения, а также характерное время начала и окончания фрагментации в зависимости от диаметра частиц. Описаны два режима фрагментации. Установлено, что их реализация зависит от диаметра горящей частицы. Определен граничный размер частицы, разделяющий режимы. Показано, что закономерности фрагментации и характерные времена для титановых агломератов и монолитных частиц указанных размеров отличаются незначительно.

Ключевые слова: частица титана, титановый агломерат, диаметр, горение в воздухе, фрагментация, режим фрагментации «звезда», режим фрагментации «еловая ветвь», время горения, время фрагментации.

DOI 10.15372/FGV20210603

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к горению титана обусловлен двумя обстоятельствами [1]. Во-первых, титан и его сплавы нашли широкое применение в конструкционных материалах, работающих в экстремальных условиях [2–4]. Такие приложения стимулировали исследование воспламенения и горения массивных образцов титана миллиметровых и сантиметровых размеров, в том числе в специальных условиях, например при высокоскоростном обдуве [5, 6] или при микрогравитации [7]. Во-вторых, титан в порошкообразном виде используется в качестве металлического горючего в составе осветительных, замедлительных и иных пиротехнических композиций [8, 9], а также смесевых композиций технологического горения [10]. Под технологическим горением подразумевается процесс, осуществляемый для получения целевого продукта [10]. Области применения титана постоянно расширяются. Так, сравнительно новые приложения сферических и пористых порошков ти-

тана — медицина и аддитивные технологии [11–13]. Имеются исследования, в которых титан рассматривается как основное металлическое горючее или как добавка в составе топлив для прямоточных воздушно-реактивных двигателей [14, 15] и в составе промышленных взрывчатых веществ [16]. Отдельное направление технологического горения — сжигание порошка титана в пылевом факеле с целью получения порошка диоксида титана [17]. Согласно идее [18] специфическим приложением технологического горения частиц титана в воздухе может быть пиротехнический «генератор» для создания облака фотокаталитического диоксида титана. Поскольку титан, подобно алюминию, в волне горения пиротехнической системы агломерирует [19], при разработке макета такого генератора возникают задачи, аналогичные тем, что решаются для традиционных алюминизированных ракетных топлив. А именно, необходимо обеспечить достаточно полное сгорание агломеровавшего металла и его эффективное преобразование в высокодисперсный оксид с требуемыми свойствами [1, 20]. Исходя из этого, с использованием оригинальной методики [21] в работе [22] было проведено исследование горения крупных

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00294 и проект № 20-33-90208 («аспиранты»)).

монодисперсных титановых агломератов диаметром 300, 390 и 480 мкм в свободном падении в воздухе при атмосферном давлении. В [22] представлена эмпирическая информация об особенностях горения агломератов: о режиме фрагментации, о характерных временах начала и окончания фрагментации, о времени горения, о крупных остатках горения агломератов и о мелких, микрометрового диапазона частицах-продуктах горения. Для агломератов указанных размеров обнаружен новый режим фрагментации, названный «еловой ветвью», поскольку фотографическое изображение трека горячей частицы с отлетающими фрагментами по форме напоминает еловую ветвь. В этом режиме на протяжении некоторого интервала времени (от момента начала фрагментации до момента ее окончания) происходит отстреливание многочисленных мелких частиц-фрагментов от материнской частицы с сохранением последней. По окончании горения от исходной материнской частицы остается остаток в виде крупной оксидной частицы. Размер частицы-остатка сопоставим с начальным размером материнской частицы. Режим фрагментации «еловая ветвь» отличается от известного и типичного для титана режима с однократным звездообразным взрывом материнской частицы (который будем кратко именовать режимом «звезда») длительностью и наличием крупного остатка. Прежде все исследователи наблюдали режим «звезда» у монолитных частиц титана как микрометрового, так и сравнительно крупного размера, например в диапазоне  $20 \div 125$  мкм в [23], 240 и 280 мкм в [24]. И только в [22] при горении титановых агломератов диаметром  $300 \div 480$  мкм был зарегистрирован режим «еловая ветвь». Разумно предположить, что режим фрагментации связан с размером материнской частицы. Однако следует помнить, что агломераты в [22] формировались из включений, изготовленных из топлива, состоящего из частиц титана размером преимущественно мельче 50 мкм и энергетического связующего в соотношении 69 : 31. Поэтому резонно задать «методический» вопрос: не связана ли реализация режима «еловая ветвь» с тем, что материнские частицы изначально не монолитные и в составе топлива, помимо титанового порошка, имеется газифицирующее связующее. Вместе с тем определение условий реализации того или иного режима фрагментации в любом случае имеет большое прак-

тическое значение. Очевидно, что фрагментация может значительно сокращать время горения и способствовать повышению эффективности трансформации исходного металла в высокодисперсный оксид. При этом режим «звезда» предпочтительнее, поскольку время горения практически совпадает\* с временем начала фрагментации, т. е. с моментом взрыва частицы, и финальная частица-остаток отсутствует. Как показано в [22], финальная частица состоит из оксида и не содержит непрореагировавшего металла. Несмотря на то, что при этом формально достигнута высокая полнота сгорания металла, масса целевого продукта — высокодисперсного оксида будет меньше на величину массы частицы-остатка по сравнению со случаем фрагментации «звезда», когда крупная частица-остаток отсутствует.

Настоящая работа преследовала следующие цели: (1) проверить гипотезу о том, что режим фрагментации «еловая ветвь» связан с размером материнской частицы (альтернативная гипотеза — режим «еловая ветвь» есть следствие агломерационного происхождения горящих частиц); (2) найти условия смены режимов фрагментации «звезда» ↔ «еловая ветвь»; (3) исследовать закономерности горения крупных монолитных частиц титана и сравнить их с таковыми для титановых агломератов; (4) определить количественные характеристики конденсированных продуктов горения.

Работа представлена в виде серии из двух статей. В первой статье описаны «технология» получения монолитных крупных горящих титановых частиц контролируемого размера; методика проведения и обработки экспериментов; результаты определения временных характеристик горения и фрагментации (п. 1–3 из приведенного выше списка целей). Во второй статье будут изложены результаты исследования гранулометрических и морфологических характеристик конденсированных продуктов горения (п. 4). Некоторые предварительные результаты были опубликованы в [25–28], настоящее изложение является более полным, завершенным, а также представляет последние версии методик проведения экспериментов и обработки результатов.

---

\*Время горения отличается от времени взрыва на промежуток, равный длительности догорания крупных фрагментов.

### ОБРАЗЦЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГОРЯЩИХ ТИТАНОВЫХ ЧАСТИЦ ЗАДАННОГО РАЗМЕРА

Суть оригинального подхода, разработанного для создания объектов исследования — горящих частиц определенного состава, размера и структуры, заключается в следующем. Используется образец, состоящий из безметаллического топлива-матрицы, в который помещено назначенное количество одинаковых миниатюрных металлизированных включений. Включения могут представлять собой «зародыши» агломератов — миниатюрные кусочки, изготовленные из металлизированного смесицевого топлива [21, 22, 29–37], или изначально сплошные сферические или несферические частицы металла [32–34]. В первом варианте в волне горения матрицы каждое включение превращается в горящую частицу-агломерат. Масса, состав и структура агломератов predeterminedены рецептурой и размером включений. Во втором варианте размер горячей частицы задан изначально. Во всех случаях безметаллическая матрица воспламеняет и выбрасывает частицы. В зависимости от постановки эксперимента дальнейшее горение частиц происходит либо в продуктах горения матрицы [29, 30, 32, 33], либо в воздухе [21, 22, 29, 31, 34–37]. В данной работе эксперименты проводили в постановке, аналогичной описанной в [21, 22, 35–37], с горением частиц в свободном падении в воздухе. Образец представлял собой полоску топлива-матрицы с внедренными включениями, нанесенную на кварцевую трубку. Трубка диаметром 12 мм служит держателем образца и используется многократно. Топливо-матрица имеет консистенцию пластилина, легко формуется и держит форму. Состав матрицы дан в [21, 35], однако теперь в качестве связующего используется метилполивинилтетразол с нитроэфирно-нитраминным пластификатором [38, 39]. Типичные размеры полоски-матрицы  $W \times L \times H \approx 4 \times 45 \times 2$  мм. В полоске матрицы сделаны лунки, в которые помещены титановые включения, как показано на рис. 1. Типичная форма включений — плоские четырехугольники размерами около  $1 \times 1 \times 0.06$  мм. Эксперименты с включениями квадратной, прямоугольной и треугольной форм показали, что время их горения зависит от массы включений и не зависит от их формы. Фактически, времена горения плоских включений одинаковой толщины и массы, но разной формы

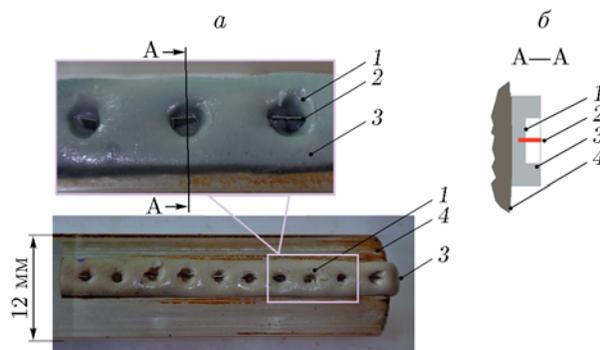


Рис. 1. Образец с включениями:

*a* — фотография общего вида образца с десяти включениями и ее увеличенный фрагмент, *б* — часть поперечного сечения (схема): 1 — одна из лунок, 2 — помещенное в лунку включение, 3 — полоска безметаллической матрицы, 4 — трубка-держатель образца

неразличимы в пределах погрешности. Экспериментально найдены оптимальный размер лунок и ориентация включений, обеспечивающие их надежное поджигание (см. рис. 1), а именно: диаметр лунки 0.8 мм, глубина около 0.5 мм, одна длинная сторона включения направлена вдоль оси трубки, другая параллельна нормали к боковой поверхности трубки (на рис. 1 включения расположены перпендикулярно плоскости рисунка торцом к зрителю). Главное отличие образцов в данной работе от образцов в [21, 22] состоит в том, что включения представляли собой монолитные цельные кусочки металлического титана. Их изготавливали следующим образом. От слитка металлического титана чистотой 99.38 % (основная примесь — Са в количестве 0.6 %) отделяли фрагмент размером  $2 \div 3$  мм. Фрагмент расплющивали на титановой наковальне титановым молотком, затем прокатывали на стальных вальцах до толщины  $50 \div 80$  мкм. В результате получали титановый «лепесток» (рис. 2), от которого затем ножницами отрезали требуемое количество кусочков для их размещения в образце. Размер лепестка допускает его непосредственное взвешивание на обычных аналитических весах. Масса лепестка составляла  $0.0100 \div 0.0400$  г при погрешности взвешивания  $\pm 0.0001$  г. Типичная масса одного включения около 0.0002 г, и его прямое взвешивание с требуемой точностью невозможно. Поэтому массу включений определяли по их фотографическим изображениям. Один из способов («цифровой») состоит в сле-

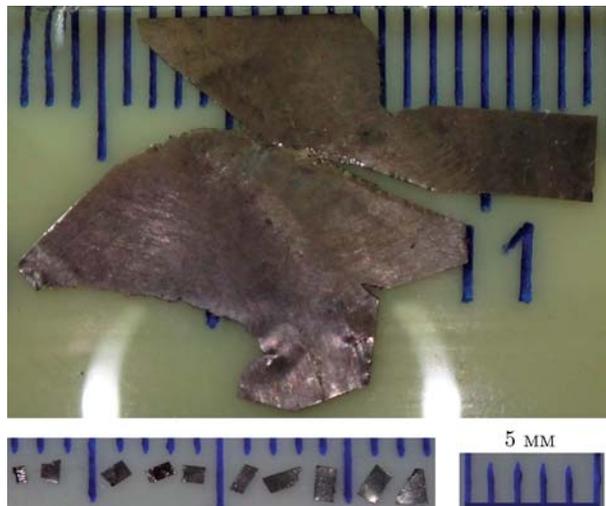


Рис. 2. Титановый «лепесток» и отрезанные от него частицы-включения для одного опыта

дующем. Зная массу лепестка  $M_{\Sigma}$  и определив его площадь  $S_{\Sigma}$  по фотографии, массу  $m_i$  каждого  $i$ -го кусочка-включения можно вычислить с использованием площади включения  $S_i$ , также определенной по фотографии, по формуле  $m_i = M_{\Sigma} \cdot S_i / S_{\Sigma}$ . На практике мы использовали альтернативный «аналоговый» способ, заменив компьютерное измерение площадей лепестка  $S_{\Sigma}$  и кусочков-включений  $S_i$  на взвешивание их «моделей», вырезанных из фотографий, распечатанных на плотной бумаге. В этом случае масса металлического включения  $m_i$  вычисляется по аналогичному соотношению  $m_i = W_{\Sigma} \cdot W_{pi} / W_{p\Sigma}$ , где  $W_{\Sigma}$  — масса металлического лепестка,  $W_{pi}$  — масса бумажной модели  $i$ -го включения,  $W_{p\Sigma}$  — масса бумажной модели лепестка. В обоих случаях вычисления проводятся в предположении постоянства толщины лепестка по всей его площади. В окончательном варианте методики мы предварительно (до взвешивания) обрезаем неровный край лепестка («бахрому»), образующуюся при прокате на вальцах. Таким образом, мы физически обеспечивали постоянство толщины оставшейся части лепестка.

Зная массу включения, начальный диаметр частицы после плавления и стягивания в сферу можно вычислить по формуле  $D_{Ti} = \sqrt[3]{6m_{Ti} / \pi \rho_{Ti}}$ , где  $\rho_{Ti} = 4.5 \text{ г/см}^3$  — плотность титана. При постоянстве толщины лепестка описанная процедура обеспечивает точность определения расчетного диаметра  $1 \div 3 \text{ мкм}$  на уровне сотен микрометров. Поэтому в дальней-

шем расчетные диаметры приводятся «как получены», без применения правил округления приближенных чисел.

Варьируя размеры вырезанных включений, можно регулировать диаметры горящих частиц на этапе приготовления образца. При этом обеспечивается достаточно надежное воспламенение сравнительно крупных (сотни микрометров) частиц титана за счет более высокого отношения площади поверхности и объема плоских включений по сравнению со сферическими частицами. Заметим, что создание горящих частиц титана с размером порядка 500 мкм каким-либо иным способом требует сложного и дорогостоящего оборудования. В целом, оба варианта проведения экспериментов (с агломератами и монолитными частицами) имеют свои преимущества и являются взаимодополняющими. Первый вариант позволяет исследовать характеристики горения именно агломератов. Во втором варианте имеется возможность сравнительно точного определения начального размера горящих частиц и его «тонкой настройки». В итоге это позволило определить граничный размер частиц, разделяющий режимы фрагментации, а также сравнить параметры горения титановых агломератов и монолитных частиц одинакового размера.

## ПРОВЕДЕНИЕ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводили в постановке, подобной описанной в [21, 22, 36, 37]. Кварцевую трубку-держатель образца закрепляли горизонтально над поддоном на высоте  $2 \div 3 \text{ м}$  таким образом, чтобы полоска матрицы находилась на нижней стороне трубки. Полоску матрицы поджигали с конца, выступающего за торец трубки-держателя. По мере прохождения волны горения по полоске матрицы, включения поочередно воспламеняются и выбрасываются из образца. Вылетевшие частицы превращаются в горящие сферы, свободно падающие в воздухе. В ходе эксперимента проводили видеосъемку падающих горящих частиц цифровой фотокамерой со скоростью съемки 25 или 500 кадр/с. В проведенных экспериментах принудительное гашение частиц не применяли, а большая высота падения (до 3 м) обеспечивала сгорание частиц исследуемых размеров ( $120 \div 540 \text{ мкм}$ ) в полете. Покадровую обработку видеозаписей проводили, как описано в [21].

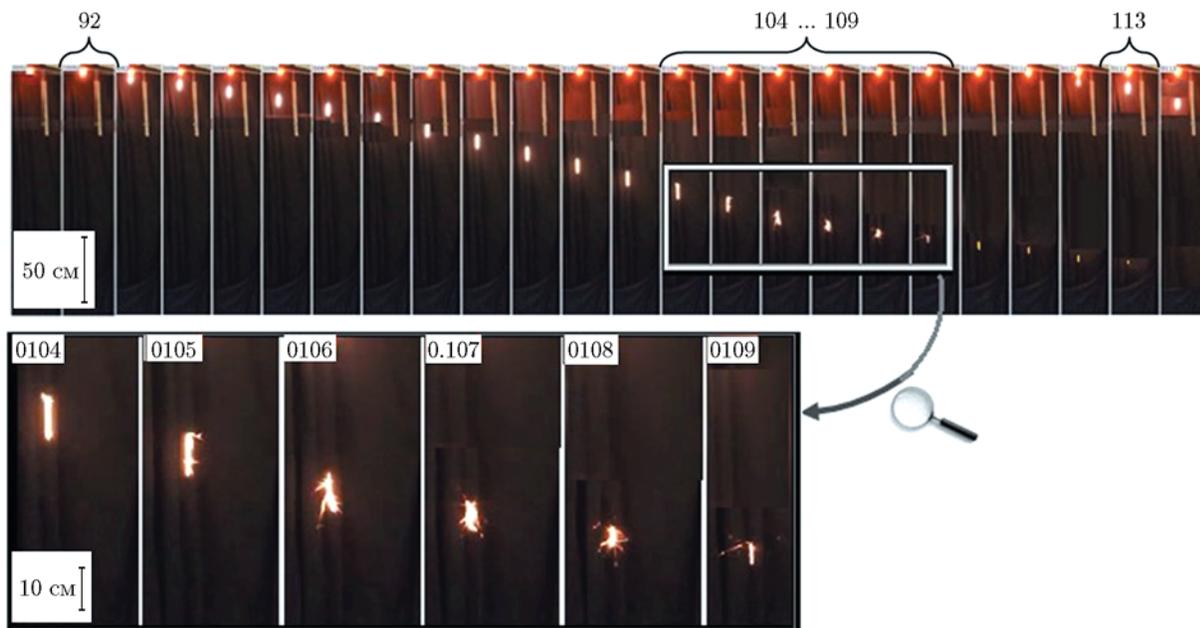


Рис. 3. Определение характерных событий жизни горячей частицы  $Ti$  в свободном падении в воздухе по видеозаписи (скорость съемки 25 кадр/с):

в верхней части каждого кадра видны горизонтальная трубка-держатель и факел горящего на ней образца, светлая вертикальная полоска под трубкой — масштабная линейка длиной 41 см; кадр 92 — выход частицы из образца; кадры 104–109 (на вставке показаны в увеличенном виде) — фрагментация частицы в режиме «еловая ветвь»: кадр 104 — начало фрагментации, кадр 109 — ее окончание; кадр 113 — конец горения (на кадре 114 частица уже не видна)

Для каждой частицы измеряли координату (текущее расстояние от трубки-держателя образца), а также регистрировали моменты времени наступления следующих событий: начало фрагментации  $t_{bf}$ , конец фрагментации  $t_{ef}$  и конец горения  $t_b$ . Определение событий иллюстрирует рис. 3. Время горения  $t_b$  соответствует моменту, когда частица и/или ее фрагменты перестают быть видимыми вследствие прекращения свечения. Для дальнейшего анализа режимов фрагментации введем параметр  $t_f = (t_{ef} - t_{bf})/t_b$ , равный отношению длительности процесса фрагментации  $t_{ef} - t_{bf}$  к общему времени горения  $t_b$ . Этот параметр можно называть безразмерным временем фрагментации.

Методики отборов и анализов конденсированных продуктов горения будут описаны во второй статье серии.

Перейдем к результатам экспериментов.

### ВРЕМЯ ГОРЕНИЯ

На рис. 4 представлены данные о времени горения частиц титана в воздухе в зависимости от их размера. Здесь точки 1 — резуль-

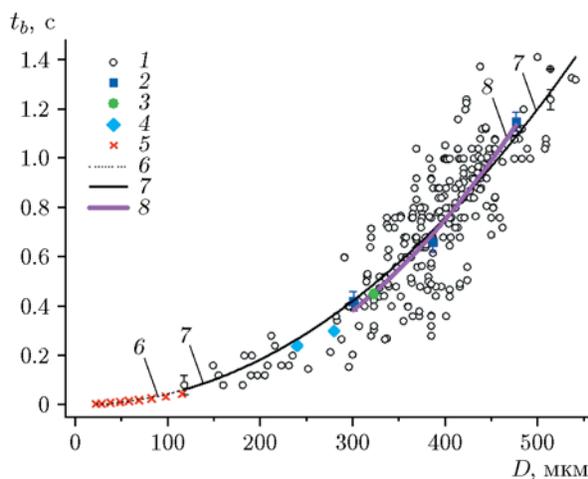


Рис. 4. Зависимость времени горения частиц титана крупнее 20 мкм от диаметра в воздухе при атмосферном давлении:

точки: 1 — данные настоящей работы, сплошные частицы; 2 — [22], частицы-агломераты; 3 — [34], частицы-агломераты; 4 — [24], сплошные частицы; 5 — [23], сплошные частицы; линии: 6 — совместная аппроксимация данных [23, 24] и настоящей работы, 7 — аппроксимация данных настоящей работы, 8 — совместная аппроксимация данных [22] и [34] для частиц-агломератов

Таблица 1

Параметры аппроксимирующих зависимостей времени горения от размера частиц

Источник	Вид частиц	Номер на рис. 4		Аппроксимирующая зависимость ( $t$ — [с], $D$ — [мкм])	$D$ , мкм	$R^2$	$N$ , шт.
		точки	кривая				
Данная работа	Сплошные	1	7	$t_b(D) = (3.53 \pm 2.13) \cdot 10^{-6} \cdot D^{2.05 \pm 0.10}$	118 ÷ 541	0.70	267
[22]	Агломераты	2	8	$t_b(D) = (5.75 \pm 5.43) \cdot 10^{-7} \cdot D^{2.35 \pm 0.16}$	300 ÷ 480	0.988	3 + 1
[34]	Агломераты	3					
[24]	Сплошные	4	—	$t_b(D) = 0.09(D/1\ 000)^{1.45}$ [41]	240; 280	—	2
[23]	Сплошные	5	—	$t_b(D) = 1.29(D/1\ 000)^{1.56}$ [23]	20 ÷ 125	—	9
[23] + [24] + + данная работа	Сплошные	1, 4, 5	6	$t_b(D) = (3.41 \pm 2.00) \cdot 10^{-6} \cdot D^{2.06 \pm 0.10}$	20 ÷ 541	0.75	9 + 2 + + 267

Примечание. Условия горения — воздух, атмосферное давление.

таты настоящей работы для частиц монолитного Ti чистотой 99.38 % в диапазоне диаметров 120 ÷ 540 мкм. Всего имеется 267 точек, 167 из них получены из обработки видеозаписей, снятых со скоростью 25 кадр/с, и имеют погрешность определения времени  $\Delta t = 0.04$  с, 100 точек получено из обработки видеозаписей со скоростью 500 кадр/с с погрешностью  $\Delta t = 0.002$  с. Чтобы не загромождать рисунок, лишь три точки снабжены вертикальными интервалами, показывающими величину погрешности определения времени. Дополнительно на рис. 4 представлены литературные данные о времени сгорания частиц титана крупнее 20 мкм, а именно: точки 2 — данные [22] для агломератов из Ti чистотой 98.92 % с  $D = 300, 390$  и  $480$  мкм, зажженных в пламени безметалльной матрицы в той же постановке, как и в настоящей работе; точка 3 — данные [34] для агломератов из Ti чистотой 98.92 % с  $D = 320$  мкм, вылетающих вверх из стаканчика из пирекса  $\varnothing 10 \times 6$  мм, заполненного безметалльной матрицей с включениями (составы матрицы и включений те же, что в [21, 22]); точки 4 — данные [24] для частиц Ti чистотой 99 % с  $D = 240$  мкм и для частиц Ti чистотой 99.99 % с  $D = 280$  мкм, полученных и зажженных в миниатюрном электрическом дуговом разряде; точки 5 — данные [23] для частиц Ti чистотой 99.5 % в диапазоне диаметров 20 ÷ 125 мкм, зажженных лазером. На рис. 4 также нанесены три аппроксимирующие кривые, представляющие собой степенные зависимости вида  $t_b(D) = AD^b$ , где  $A$  и  $b$  — параметры, значения которых приведены в табл. 1. В табл. 1 и ниже по тексту  $N$  — количество об-

работанных точек,  $R^2$  — коэффициент детерминации [40], характеризующий качество аппроксимации. Линия 6 — совместная аппроксимация данных [23, 24] и настоящей работы, все эти данные получены для сплошных частиц титана. Линия 7 — отдельная аппроксимация данных настоящей работы. В интервале размеров частиц 120 ÷ 540 мкм графики 6 и 7 совпадают, поскольку аппроксимация в этом интервале обеспечена множеством точек 1 и наличие двух точек набора 4 ничего не меняет. Линия 8 — совместная аппроксимация данных [22] и [34], эти данные получены для частиц-агломератов из Ti чистотой 98.92 %.

Как видно на рис. 4, кривые 6 (для сплошных частиц) и 8 (для агломератов) удалены друг от друга не более чем на  $2\Delta t$ . Это значит, что время горения агломератов близко к времени горения монолитных частиц аналогичных размеров. Поэтому зависимость 6 из табл. 1, обобщающая данные для монолитных частиц диаметром 20 ÷ 540 мкм, может быть рекомендована в качестве универсальной, пригодной как для сплошных частиц, так и для агломератов.

### РЕЖИМЫ И ВРЕМЯ ФРАГМЕНТАЦИИ

Рис. 5 показывает, как выглядит режим (или картина) фрагментации «звезда» при съемке со скоростью 500 кадр/с. Последовательные кадры, снятые через интервал времени  $\Delta t = 2$  мс, демонстрируют собственно взрыв частицы. Первый кадр предшествует фрагментации, второй кадр соответствует началу фрагментации (событие  $bf$ ). Заметим, что для

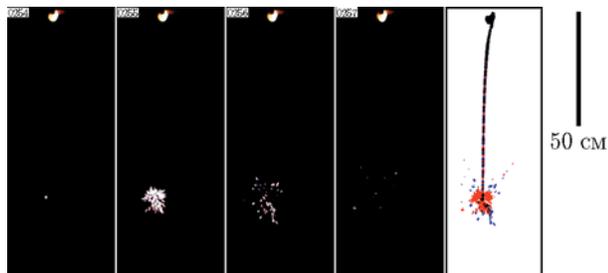


Рис. 5. Фрагментация частицы начального размера 276 мкм в режиме «звезда» (четыре кадра, снятые через интервал времени  $\Delta t = 2$  мс) и реконструированный на компьютере полный трек

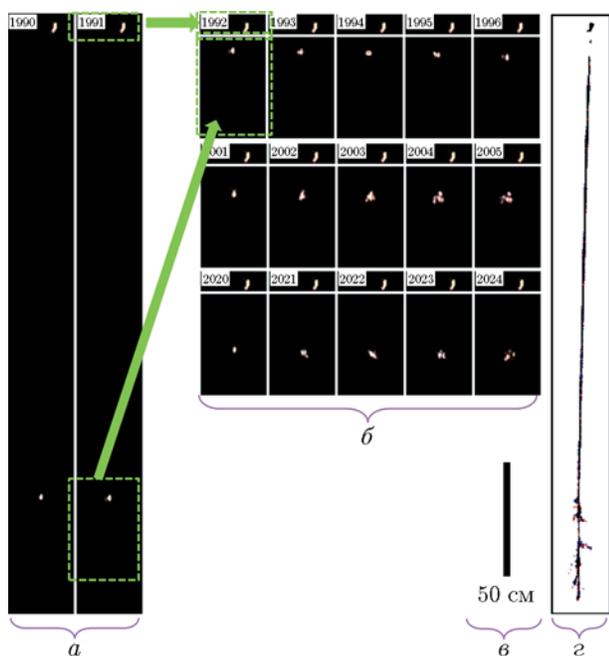


Рис. 6. Фрагментация частицы начального размера 436 мкм в режиме «еловая ветвь»:

*a* — два подряд идущих кадра «как есть»: кадр 1990 — предшествует фрагментации, кадр 1991 — начало фрагментации (событие  $bf$ ); *б* — процесс фрагментации, представлен фрагментами, отмеченными штриховыми рамками на кадрах *a*: справа от номера кадра — факел горящего образца, ниже — участок кадра с рассматриваемой частицей; *в* — масштабный отрезок, общий для всех изображений; *г* — полный трек, реконструированный на компьютере из отдельных кадров

данной частицы разлет и догорание фрагментов были видны еще на четырех кадрах после представленных на рис. 5, т. е. на протяжении еще 8 мс. Последнее изображение на рис. 5 — полный трек частицы, смонтированный из отдельных кадров видеозаписи с помощью ориги-

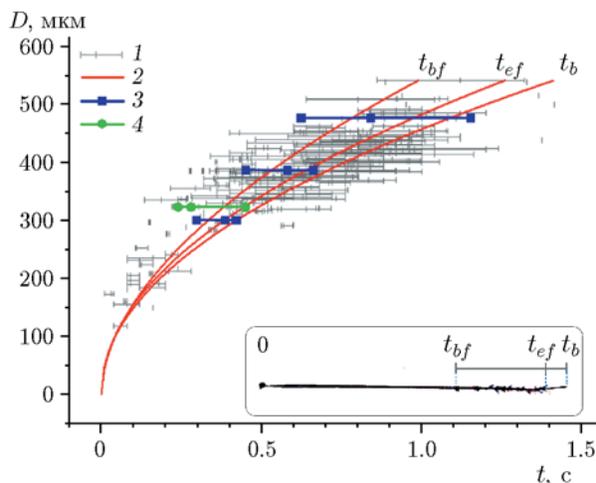


Рис. 7. Время начала фрагментации  $t_{bf}$ , окончания фрагментации  $t_{ef}$  и окончания горения  $t_b$  (ось абсцисс) в зависимости от размера частиц:

1 — данные настоящей работы в виде облака временных интервалов-отрезков, штрихами помечены характерные времена  $t_{bf}$ ,  $t_{ef}$  и  $t_b$  (на врезке — схема построения отрезков); 2 — аппроксимирующие степенные зависимости  $t_{bf}(D)$ ,  $t_{ef}(D)$  и  $t_b(D)$ ; 3 и 4 — данные [22] и [34] для монодисперсных титановых агломератов

нальной компьютерной программы. При сборке трека изображения с соседних кадров рисуются поочередно разным цветом. В большинстве случаев они накладываются, но иногда (как, например, при взрыве частицы) удается увидеть положения фрагментов через  $\Delta t = 2$  мс.

Рис. 6 показывает, как выглядит режим фрагментации «еловая ветвь» при съемке со скоростью 500 кадр/с. Для данной частицы фрагментация «еловая ветвь» реализуется ближе к концу горения и видна в нижней части кадра (рис. 6, *a*).

На рис. 7 представлены данные о времени начала фрагментации  $t_{bf}$ , окончания фрагментации  $t_{ef}$  и окончания горения  $t_b$  в зависимости от размера частиц. Рис. 7 построен следующим образом. Для каждой частицы известного диаметра  $D$ , который откладывается по оси ординат, построен горизонтальный временной отрезок, соответствующий интервалу времени на оси абсцисс. На отрезке имеются три засечки-штриха, соответствующие времени  $t_{bf}$  (левый штрих),  $t_{ef}$  (средний штрих) и  $t_b$  (правый штрих). Врезка на рис. 7 иллюстрирует процедуру определения указанных времен на треке частицы. Точка 0 на треке соответ-

Таблица 2

Аппроксимирующие зависимости времен наступления характерных событий от диаметра сплошных частиц титана в диапазоне 120 ÷ 540 мкм

Событие	$t_{event}(D)$ ( $t$ — [с], $D$ — [мкм])	$R^2$	Число точек
Начало фрагментации	$t_{bf}(D) = (9.06 \pm 5.34) \cdot 10^{-6} \cdot D^{1.84 \pm 0.10}$	0.71	259
Конец фрагментации	$t_{ef}(D) = (3.91 \pm 2.49) \cdot 10^{-6} \cdot D^{2.02 \pm 0.11}$	0.73	249
Конец горения	$t_b(D) = (3.53 \pm 2.13) \cdot 10^{-6} \cdot D^{2.05 \pm 0.10}$	0.70	267

Примечание. Горение в свободном падении в воздухе при атмосферном давлении.

ствует выходу частицы из образца. Множество (порядка 250) отрезков образуют «облако», помеченное на рис. 7 цифрой 1. Следует отметить, что для некоторых частиц горизонтальный отрезок отсутствует или штрихов на отрезке меньше трех. Дело в том, что в случае реализации режима фрагментации «звезда» характерные времена  $t_{bf}$  и  $t_{ef}$  совпадают. Кроме того, в эксперименте не всегда удавалось определить все три характерных времени (например, в случае выхода частицы из поля зрения). Данные о времени начала фрагментации  $t_{bf}$  и времени ее окончания  $t_{ef}$  как функциях диаметра частиц  $D$  были аппроксимированы степенными зависимостями вида  $t_{event}(D) = AD^b$ , где  $t_{event}$  — время характерного события,  $A$  и  $b$  — параметры. Набор данных по времени горения  $t_b$  в зависимости от диаметра  $D$  был обработан аналогичным способом в предыдущем параграфе. Аппроксимирующие кривые представлены на рис. 7 и обозначены цифрой 2 и буквами  $t_{bf}$ ,  $t_{ef}$  и  $t_b$ . Параметры аппроксимирующих зависимостей приведены в табл. 2. Функция  $t_b(D)$  в табл. 1 и 2 одна и та же. На рис. 7 аналогичным образом (в виде отрезков) представлены данные для монодисперсных титановых агломератов размеров 300, 390, 480 мкм из [22] и 320 мкм из [34] (3 и 4 соответственно).

Рассмотрим поведение аппроксимирующих кривых 2 на рис. 7. Как видно, до диаметров порядка 100 мкм они практически совпадают, при дальнейшем увеличении диаметра кривые начинают расходиться. В интервале диаметров 250 ÷ 300 мкм расстояние между кривыми становится сопоставимым с погрешностью определения времени  $\Delta t = 0.04$  с при видеосъемке со скоростью 25 кадр/с. При последующем увеличении диаметра частиц расхождение кривых становится еще больше и при  $D = 540$  мкм уже в разы превышает  $\Delta t$ . Таким образом, переход от режима фрагмента-

ции «звезда», когда  $t_{bf} = t_{ef}$ , к режиму «еловая ветвь» происходит постепенно за счет увеличения длительности процесса фрагментации  $t_{ef} - t_{bf}$ . В [22] для титановых агломератов было замечено следующее: (1) при увеличении размера материнских частиц размер образующихся фрагментов также увеличивается; (2) имеется нижний предельный размер фрагментов порядка 20 ÷ 30 мкм. Распространяя эти наблюдения на монолитные частицы титана, можно предположить, что если в первом акте фрагментации предельный размер фрагментов не достигается, то акты фрагментации будут повторяться еще и еще до достижения предельного размера фрагментов [1]. Это приводит к увеличению длительности процесса фрагментации и внешне проявляется как режим «еловая ветвь». Сравнивая характерные времена для монолитных частиц, исследованных в настоящей работе (облако 1, кривые 2), и времена для монодисперсных агломератов (графики 3), полученные в [22] в той же экспериментальной постановке, отметим следующее: (1) на рис. 7 кривые 3 для агломератов расположены внутри облака отрезков 1 для монолитных частиц, что свидетельствует о близости соответствующих времен; (2) как о тенденции, можно говорить о том, что фрагментация агломератов начинается и заканчивается раньше, чем у монолитных частиц; (3) при этом, однако, отличие времен горения находится в пределах погрешности (см. также рис. 4). То есть временные параметры фрагментации и горения для монолитных частиц и агломератов практически не отличаются. Однако при сравнении характерных времен фрагментации для монолитных частиц, исследованных в настоящей работе (облако 1), и для монодисперсных агломератов диаметром 320 мкм, полученных в [34] (график 4), различия имеются. Агломераты в [34] начинают и заканчивают фрагментировать заметно

раньше. Данный факт, по-видимому, обусловлен отличиями в постановке экспериментов в [34] — в них используется образец в стаканчике диаметром 10 мм. Скорость послойного горения образца (матрицы с включениями в объеме) в стаканчике составляет 0.5 мм/с [34]. Скорость движения волны горения по полоске матрицы (с включениями в лунках на поверхности), находящейся на трубке-держателе в [22] и в настоящей работе, составляет  $4 \div 8$  мм/с. Очевидно, что при наличии стаканчика частицы дольше находятся в прогретом слое конденсированной фазы образца и при выходе в воздух они оказываются «более подготовленными» к горению. Поэтому их фрагментация начинается раньше, но впоследствии длительное горение в холодном воздухе нивелирует первоначальные различия в состоянии частиц, так что времена горения агломератов в [34], агломератов в [22] и монолитных частиц в настоящей работе близки (см. рис. 4, 7). Таким образом, временные параметры фрагментации и горения для монолитных частиц и агломератов того же размера, горящих в идентичных условиях, отличаются незначительно. Разброс, по-видимому, частично обусловлен прокаткой на вальцах. Создание дефектов на поверхности в результате прокатки подобно механоактивации, которую связывают с ускоренным реагированием поверхностных слоев, наиболее деформируемых в ходе обработки. Также известно [1], что возгорание титана начинается с локальных участков, для которых затруднен теплоотвод вглубь образца, таких как, например, частично отделенные от поверхности чешуйки, которые могли образоваться при прокатке.

На рис. 8 нанесены точки, показывающие величину безразмерного времени фрагментации  $t_f$  при вариации диаметра частиц  $D$ . Точки, расположенные на горизонтальной линии  $t_f = 0$  (помечена звездочкой) соответствуют режиму «звезда», облако точек между круглыми скобками (помечено значком-веточкой) — режиму «еловая ветвь». Как видно на рис. 8, четкая граница по величине диаметра между режимами фрагментации отсутствует. Условно можно считать, что смена режимов происходит в диапазоне размеров частиц  $280 \div 300$  мкм (область 1). Вместе с тем имеются частицы меньшего размера, фрагментирующие в режиме «еловая ветвь» (область 2), а также частицы большего размера, фрагментирующие в режиме «звезда» (точки 3). Иными словами, гра-

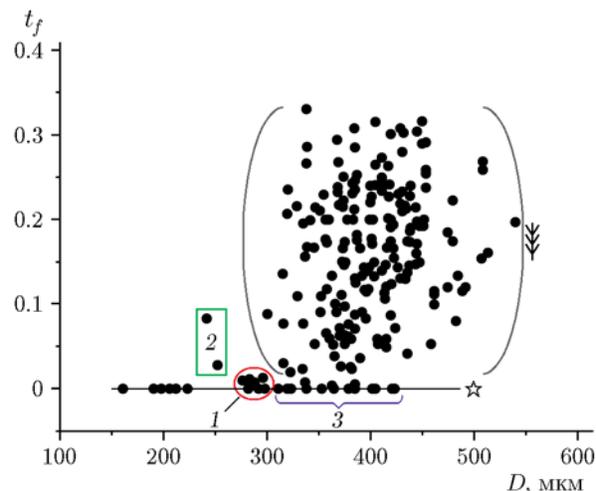


Рис. 8. Безразмерное время фрагментации горящих в воздухе монолитных частиц при варьировании их диаметра в диапазоне  $120 \div 540$  мкм. Реализация режимов «звезда» и «еловая ветвь»

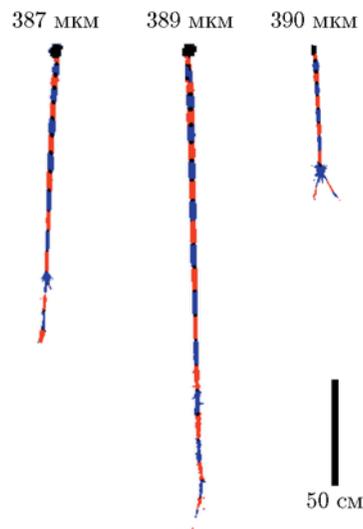


Рис. 9. Различные картины фрагментации частиц близких начальных диаметров. Полные треки (скорость съемки 25 кадр/с)

ница смены режимов фрагментации имеет значительную случайную составляющую. Рис. 9 иллюстрирует тот факт, что частицы практически одного и того же начального размера могут фрагментироваться по-разному. Вообще, режимы фрагментации «звезда» и «еловая ветвь» можно считать идеализированными предельными случаями. В действительности реализация процесса фрагментации отличается большим разнообразием (рис. 10). Наряду с картинками «звезда» (рис. 10,б) и «еловая ветвь»



Рис. 10. Разнообразие картин фрагментации горящих в воздухе частиц титана (скорость съемки 500 кадр/с):

*a* — взрыв с сохранением крупного фрагмента, *б* — Y-образное раздвоение материнской частицы, *в* — классический звездообразный взрыв, *г* — классическая «еловая ветвь», *д* — последовательность слабых взрывов, разделенных временными интервалами

(рис. 10,г), достаточно часто наблюдают следующие три картины. Взрыв с сохранением крупного фрагмента, который продолжает двигаться либо прямо по траектории материнской частицы (рис. 10,а), либо незначительно отклоняясь от нее. Частный случай — Y-образный разлет материнской частицы на два крупных равновеликих фрагмента (рис. 10,б). Последовательность слабых взрывов, разделенных временными интервалами (рис. 10,д). Также могут иметь место различные комбинации вышеописанных картин. Очень редко горящие частицы вообще не фрагментируют. Статистические данные о частоте реализации режимов фрагментации для 155 исследованных частиц представлены в табл. 3 в соответствии с картинами разлета фрагментов, представленными на рис. 10. Следует отметить, что в диапазоне размеров 200 ÷ 280 мкм количество частиц, фрагментирующих в режиме «звезда», приблизительно равно количеству частиц,

Таблица 3

Относительная частота реализации режимов фрагментации

Картина фрагментации (см. рис. 10)	Количество частиц (из 155 шт.)	<i>D</i> , мкм	<i>D</i> <sub>50</sub> , мкм*
Нет фрагментации	3	149 ÷ 181	165
Звезда (рис. 10,в)	49	149 ÷ 424	327
Взрыв с сохранением крупного фрагмента (рис. 11,а; рис. 10,б)	32	118 ÷ 462	371
Последовательность взрывов (рис. 10,д)	9	356 ÷ 480	414
Еловая ветвь (рис. 10,г)	63	155 ÷ 537	424

Примечание. \*Медианный размер *D*<sub>50</sub> соответствует 50-й перцентили, т. е. в указанном диапазоне размеров половина частиц (по числу) имеет размер больше медианного, другая половина — меньше медианного.

фрагментирующих иным образом. Этот факт соответствует заключению, сделанному на основании рис. 8, о том, что смена режима фрагментации происходит в интервале диаметров 280 ÷ 300 мкм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика создания крупных горящих монолитных частиц титана контролируемого размера. Исследовано горение частиц диаметром 120 ÷ 540 мкм в свободном падении в воздухе при атмосферном давлении. Посредством видеосъемки определены характерные времена фрагментации и горения в зависимости от диаметра частицы. В результате обработки данных для примерно 250 частиц получены следующие аппроксимирующие зависимости (время — в секундах, диаметр — в микрометрах): начало фрагментации  $t_{bf}(D) = 9.06 \cdot 10^{-6} \cdot D^{1.84}$ , конец фрагментации  $t_{ef}(D) = 3.91 \cdot 10^{-6} \cdot D^{2.02}$ , конец горения  $t_b(D) = 3.53 \cdot 10^{-6} \cdot D^{2.05}$ . Установлено, что реализация режимов фрагментации зависит главным образом от размера частицы. Предельными случаями режимов фрагментации являются: «звезда» — однократный

взрыв горящей частицы без образования крупной частицы-остатка, «еловая ветвь» — выбросы множества фрагментов в течение интервала времени и наличие крупной частицы-остатка. Режим «звезда» характерен для мелких частиц, «еловая ветвь» — для сравнительно крупных. Смена режимов происходит преимущественно в интервале диаметров частиц  $280 \div 300$  мкм, при этом граница не четкая, а имеет значительную случайную составляющую. Закономерности фрагментации и характерные времена для титановых агломератов и монолитных частиц указанных размеров отличаются незначительно. В первом приближении можно считать, что горение титановых агломератов и монолитных частиц происходит одинаково.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Глотов О. Г.** Воспламенение и горение частиц титана. Экспериментальные методы исследования и результаты // *Успехи физ. наук.* — 2019. — Т. 189, № 2. — С. 135–171. — DOI: 10.3367/UFNr.2018.04.038349.
2. **Зубков Л. Б.** Космический металл. Все о титане. — М.: Наука, 1987.
3. **Цвиккер У.** Титан и его сплавы. — М.: Металлургия, 1979.
4. **Veiga C., Davim J. P., Loureiro A. J. R.** Properties and applications of titanium alloys: a brief review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2012. — V. 32, N 2. — P. 133–148.
5. **Болобов В. И.** К механизму возгорания титана при разрушении в кислороде // *Физика горения и взрыва.* — 2017. — Т. 53, № 2. — С. 47–53. — DOI: 10.15372/FGV20170206.
6. **Ефимов Б. Г., Кузьяев П. Н.** Влияние угла атаки на характеристики горения титановых пластин в потоке воздуха // *Физика горения и взрыва.* — 1995. — Т. 31, № 6. — С. 37–40.
7. **Abbud-Madrid A., Branch M. C., Daily J. W.** Ignition and combustion of bulk titanium and magnesium at normal and reduced gravity // *Symp. (Int.) Combust.* — 1996. — V. 26, N 2. — P. 1929–1936. — DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80015-4.
8. **Шидловский А. А.** Основы пиротехники. — М.: Машиностроение, 1973.
9. **Ладягин Ю. О.** Введение в пиротехнику. — М.: Оборонгиз, 1987.
10. **Рогачев А. С., Мукасян А. С.** Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетiku. — М.: Физматлит, 2012.
11. **Nersisyan H. H., Won H. I., Won C. W., Kim J. B., Park S. M., Kim J. H.** Combustion synthesis of porous titanium microspheres // *Mater. Chem. Phys.* — 2013. — V. 141, N 1. — P. 283–288. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.05.012.
12. **Сферические** порошки титана и титановых сплавов // ООО Нормин — производство металлических и керамических порошков. — <https://normin.ru/products/Spherical-titanium-RUS.pdf> (дата обращения: 20.12.2020).
13. **Михайлютенко А. В., Басов Ю. Ф., Овчинников А. В.** Применение аддитивных технологий для производства деталей газотурбинных двигателей с использованием перспективных порошков титановых сплавов // *Проблемы и перспективы развития двигателестроения*, Самара, 22–24 июня, 2016: междунар. науч.-техн. конф. / Самар. нац. исслед. ун-т им. акад. С. П. Королева. — С. 36–37.
14. **Athawale B. K., Asthana S. N., Singh H.** Burning rate studies of metal powder (Ti, Ni)-based fuel-rich propellants // *J. Energ. Mater.* — 2004. — V. 22, N 2. — P. 55–68. — DOI: 10.1080/07370650490492770.
15. **Hashim S. A., Karmakar S., Roy A.** Effects of Ti and Mg particles on combustion characteristics of boron-HTPB-based solid fuels for hybrid gas generator in ducted rocket applications // *Acta Astronaut.* — 2019. — V. 160. — P. 125–137. — DOI: 10.1016/j.actaastro.2019.04.002.
16. **Komarov V. F., Sakovich G. V., Vorozhtsov A. B., Vakutin A. G., Komarova M. V.** The role of nanometals in enhancement of the explosion performance of composite explosives // 40th Int. Annu. Conf. of ICT., Karlsruhe, Germany, 2009. — P. 108-1–108-8.
17. **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.
18. **Weiser V., Neutz J., Eisenreich N., Roth E., Schneider H., Kelzenberg S.** Development and characterization of pyrotechnic compositions as counter measures against toxic clouds // 36th Int. Annu. Conf. of ICT & 32nd Int. Pyrotech. Seminar, Karlsruhe, Germany, 2005. — P. 102-1–102-12.
19. **Захаров Р. С., Глотов О. Г.** Характеристики горения пиротехнических композиций с порошкообразным титаном // *Вестн. НГУ. Сер. Физика.* — 2007. — Т. 2, № 3. — С. 32–40.
20. **Glotov O. G., Zarko V. E.** Formation of nano-sized products in combustion of metal particles // *Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application.* — Elsevier, 2016. — P. 285–321.
21. **Глотов О. Г.** Горение сферических титановых агломератов в воздухе. I. Экспериментальный подход // *Физика горения и взрыва.* — 2013. — Т. 49, № 3. — С. 50–57.
22. **Глотов О. Г.** Горение сферических титановых агломератов в воздухе. II. Результаты экспери-

- ментов // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 3. — С. 58–71.
23. **Shafirovich E., Teoh S. K., Varma A.** Combustion of levitated titanium particles in air // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 152, N 1-2. — P. 262–271. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.05.008.
  24. **Molodetsky I. E., Dreizin E. L., Vicenzi E. P., Law C. K.** Phases of titanium combustion in air // *Combust. Flame.* — 1998. — V. 112, N 4. — P. 522–532. — DOI: 10.1016/S0010-2180(97)00146-6.
  25. **Glotov O. G., Belousova N. S., Surodin G. S., Zarko V. E.** Combustion characteristics of coarse titanium particles in air // 49th Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2018. — P. 111-1–111-14.
  26. **Glotov O. G., Belousova N. S., Surodin G. S., Zarko V. E.** Combustion characteristics of coarse titanium particles in air // *High Energy and Special Materials: Demilitarization, Antiterrorism and Civil Application: Book of Abstr. XIV Int. Workshop «HEMs-2018».* — Tomsk: House of Tomsk State Univ., 2018. — P. 35–38.
  27. **Belousova N. S., Glotov O. G., Surodin G. S.** Fragmentation and formation of condensed products upon combustion of titanium particles in air // 50th Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2019. — P. 13-1–13-14.
  28. **Belousova N. S., Glotov O. G., Guskov A. V.** Study of the free falling particles trajectory at the burning monolithic titanium particles // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2019. — V. 1214. — 012010. — P. 1–7. — <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1214/1/012010/pdf>.
  29. **Glotov O. G., Karasev V. V., Zarko V. E., Fedotova T. D., Beckstead M. W.** Evolution of aluminum agglomerates moving in combustion products of model solid propellant // *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul.* — 2002. — V. 5, N 1-6. — P. 397–406. — DOI: 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v5.i1-6.430.
  30. **Глотов О. Г., Зарко В. Е., Карасев В. В., Федотова Т. Д., Рычков А. Д.** Макрокинетика горения монодисперсных агломератов в факеле модельного твердого топлива // *Физика горения и взрыва.* — 2003. — Т. 39, № 5. — С. 74–85.
  31. **Глотов О. Г., Онищук А. А., Карасев В. В., Зарко В. Е., Бакланов А. М.** Размер и морфология наноксидного аэрозоля, образующегося при горении частицы алюминия // *Докл. АН.* — 2007. — Т. 413, № 2. — С. 206–209.
  32. **Глотов О. Г., Жуков В. А.** Эволюция 100-микронных алюминиевых агломератов и изначально сплошных алюминиевых частиц в пламени модельного твердого топлива. I. Экспериментальный подход // *Физика горения и взрыва.* — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 52–60.
  33. **Глотов О. Г., Жуков В. А.** Эволюция 100-микронных алюминиевых агломератов и изначально сплошных алюминиевых частиц в пламени модельного твердого топлива. II. Результаты // *Физика горения и взрыва.* — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 61–71.
  34. **Глотов О. Г., Суродин Г. С., Бакланов А. М.** Горение сферических титановых агломератов в воздухе. III. Движение агломератов и влияние скорости обдува на наноразмерные продукты горения и время сгорания // *Физика горения и взрыва.* — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 49–62. — DOI: 10.15372/FGV20190105.
  35. **Глотов О. Г., Суродин Г. С.** Горение свободно падающих в воздухе агломератов из алюминия и бора. I. Экспериментальный подход // *Физика горения и взрыва.* — 2019. — Т. 55, № 3. — С. 100–109. — DOI: 10.15372/FGV20190311.
  36. **Глотов О. Г., Суродин Г. С.** Горение свободно падающих в воздухе агломератов из алюминия и бора. II. Результаты экспериментов // *Физика горения и взрыва.* — 2019. — Т. 55, № 3. — С. 110–117. — DOI: 10.15372/FGV20190312.
  37. **Glotov O. G., Belousova N. S., Surodin G. S.** Combustion of aluminum model agglomerates in free fall in air // 50th Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2019. — P. 81-1–81-12.
  38. **Кижняев В. Н., Голобокова Т. В., Покатилов Ф. А., Верещагин Л. И., Эстрин Я. И.** Синтез энергоемких триазол- и тетразолсодержащих олигомеров и полимеров (обзор) // *Химия гетероцикл. соединений.* — 2017. — Т. 53, № 6-7. — С. 682–692.
  39. **Горбенко Т. И.** Регулирование энергетических характеристик топлив на основе нитрата аммония // *Вестн. Сиб. гос. аэрокосм. ун-та им. акад. М. Ф. Решетнева.* — 2009. — № 2. — С. 173–178.
  40. **Афифи А., Эйзен С.** Статистический анализ. Подход с использованием ЭВМ. — М.: Мир, 1982.
  41. **Wang S., Mohan S., Dreizin E. L.** Effect of flow conditions on burn rates of metal particles // *Combust. Flame.* — 2016. — V. 168. — P. 10–19. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.03.014.

*Поступила в редакцию 21.12.2020.*

*После доработки 10.02.2021.*

*Принята к публикации 21.04.2021.*