

Горение частиц титана в воздухе

О. Г. ГЛОТОВ

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

e-mail: glotov@kinetics.nsc.ru

Для создания горящих монодисперсных частиц титана диаметром 300, 390 и 480 мкм применена оригинальная методика. Горящие частицы свободно падали в воздухе. Методики видеосъемки и гашения/отбора использованы для определения коэффициента сопротивления S_d ; времени горения; дистанции и момента начала и конца фрагментации частиц; структуры, морфологии и размера погашенных частиц и частиц-остатков. Явление фрагментации исследовано количественно в терминах числа фрагментов и их распределения по размерам. Представленная информация может быть полезна для построения моделей горения частиц титана.

Введение. С точки зрения фундаментальных представлений о горении металлов, титан, как объект исследования, интересен из-за необычного сочетания свойств металла и оксида. В отличие от сравнительно хорошо изученных алюминия, магния и бора, титан – тугоплавкий нелетучий металл с тугоплавким оксидом. Плотность оксида меньше, чем у металла. Оксид обладает защитными свойствами. Благодаря пленке оксида титан коррозионно устойчив до температур 500-550°C. Однако, оксид растворяется в металле и поэтому оксидная пленка не защищает титан в жидком состоянии от взаимодействия с кислородом воздуха. Отсюда своеобразие титана. С одной стороны это коррозионноустойчивый конструкционный материал, с другой стороны – пирофорное металлическое горючее, применяемое в пиротехнике и технологическом горении. Традиционные применения порошкообразного титана обычно не требуют детального понимания механизма горения частиц. Потому изучение механизма горения частиц титана до последнего времени было академической задачей и фактически не проводилось с 1960-х годов. Однако, примерно с 2005 года ситуация изменилась. В [1] была опубликована идея использования процесса горения частиц титана в воздухе для создания целевого продукта – облака каталитически-активных частиц TiO_2 для дезактивации вредных или опасных веществ, оказавшихся в атмосферном воздухе в результате техногенной катастрофы или террористического акта. Один из возможных вариантов практической реализации этой идеи – разработка специальной пиротехнической системы, генерирующей горящие частицы титана. Вследствие этого интерес к горению частиц титана возродился, о чем свидетельствует появление новых экспериментальных работ, например [2-6]. Изучение горения частиц титана стало более «практически направленным». Внимание исследователей привлекают характеристики образующихся частиц TiO_2 и связь этих характеристик с режимом горения материнских частиц Ti . Изучение механизма горения частиц Ti в воздухе необходимо для оптимизации процесса с целью достижения высокой полноты сгорания частиц металла и высокого выхода дисперсного оксида с требуемыми параметрами. Данная работа посвящена изучению закономерностей горения сферических частиц титана с размером 300-500 мкм, свободно падающих в воздухе.

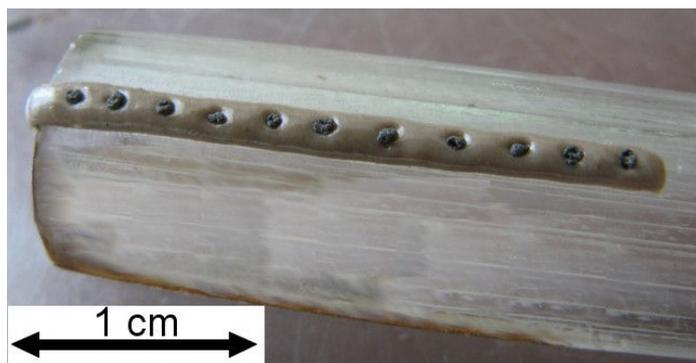
Экспериментальные методики: создание горящих частиц, регистрации процесса горения, обработка результатов. Известно [5], что при горении пиротехнических систем с порошкообразным титаном происходит его агломерация. Агломерацией в данном случае называют объединение металлических частиц в волне горения. В результате с поверхности горения в газовую фазу выходят агломераты, образованные из сотен, а иногда и тысяч исходных частиц. Исходные частицы Ti микронных размеров сливаются в сферические агломераты с размером порядка сотен микрон. Агломераты отличаются от начальных частиц по форме, размеру, структуре и

именно процесс горения агломератов определяет эффективность преобразования металла в оксид и характеристики оксида при горении пиротехнических систем. Поэтому изучение горения сферических частиц Ti, полученных в результате слияния множества мелких частиц, представляет особый интерес. Следует отметить, что частицы промышленных порошков титана обычно имеют не сферическую, а чешуйчатую и/или губчатую форму, и не могут имитировать горение агломератов.

В настоящей работе горящие монодисперсные сферические частицы титана с размером 300 и 480 мкм создаются непосредственно во время опыта с использованием оригинальной методики, ранее разработанной для создания алюминиевых агломератов [7]. Описание методики применительно к титану дано в [6], там же исследовано горение частиц диаметром 390 мкм. Вкратце, методика состоит в следующем. (1) Приготавливается металлизированная композиция, состоящая из 69 % Ti и 31 % активного связующего. Используется промышленный порошок титана с частицами неправильной формы, 85 % массы частиц мельче 50 мкм. (2) Приготавливается безметалльная композиция-матрица, состоящая из 23 % перхлората аммония, 50 % октогена и 27 % активного связующего, все частицы мельче 10 мкм. Обе композиции имеют консистенцию пластилина, легко формуется и держат форму. (3) Композиция-матрица наносится на кварцевую трубку диаметром 1 см в форме полоски с размерами W×L×Н примерно 2×15×1 мм. (4) В эту полоску внедряются т. н. «включения» – миниатюрные одинаковые кусочки металлизированной композиции, сформованные в виде шариков, в количестве 10-20 штук. На рис. 1 показан вид готового образца. После поджигания полоски с выступающего за срез трубки кончика волна горения начинит двигаться вдоль полоски. Доходя до очередного включения, волна горения поджигает и выбрасывает его. В процессе горения включение превращается в сферическую частицу, размер которой предопределен массой включения. Предложенный способ генерации горящих монодисперсных частиц Ti вполне адекватно физически моделирует образование агломератов при горении пиротехнических систем. Начальный размер частиц определяли расчетным путем с использованием значений массы титана в одном включении и плотности металлического титана [6].

Рис. 1.

Образец, генерирующий монодисперсные горящие частицы Ti: кварцевая трубка с нанесенной полоской безметалльной композиции с внедренными металлизированными включениями (в данном примере 11 штук).



В проведенных экспериментах трубку располагали горизонтально образцом вниз, процесс регистрировали цифровым фотоаппаратом в режиме видеозаписи со скоростью 30 кадров в секунду. На рис. 2 показана кинограмма – последовательность фрагментов кадров видеозаписи, демонстрирующая вылет частицы в процессе горения образца и ее свободное падение вплоть до попадания в ловушку. Ловушка для принудительного гашения и отбора частиц представляет собой цилиндрический сосуд, открытый сверху и продуваемый слабым током аргона, подающегося снизу. Падающая частица лишается внешнего окислителя как только пересекает плоскость верхнего открытого торца ловушки. Для сбора частиц внутри сосуда закреплена чашка Петри с подложкой.

Для описания эволюции частицы разработана буквенная нотация, которая компактно и наглядно фиксирует основные *события* жизни частицы. Выделяли

следующие события: «b» (begin) – начало фрагментации, «e» (end) – конец фрагментации, «s» (stop) – принудительное гашение частицы в результате попадания в ловушку, «z» (zero) – исчезновение частицы. Наблюдали два варианта события «z». Либо трек частицы постепенно сужается и исчезает (частица прекращает горение, остывает, перестает светиться и быть видимой), либо частица взрывается и исчезает. Взрыв частицы типично происходил в форме звезды «*», поэтому такое событие обозначали «z*». Очевидно, что при необходимости эта нотация (набор типичных событий) может быть расширена. Совокупность фиксируемых событий будем называть *сценарием* и обозначать последовательностью соответствующих букв. Например, запись bs означает, что частица начала фрагментироваться, но была погашена до окончания фрагментации. Еще пример: поведение частицы на рис. 2 соответствует сценарию s.

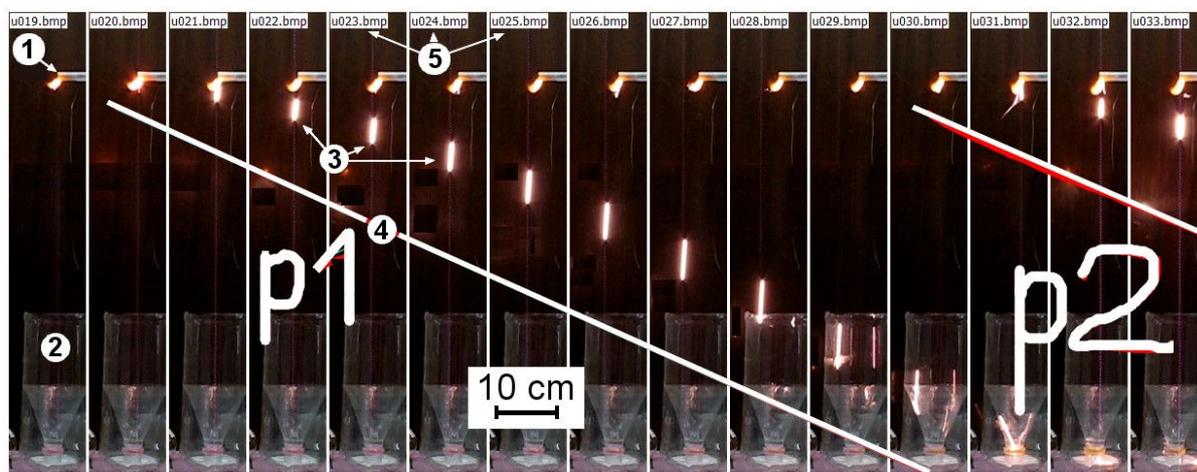


Рис. 2. Отрезок кинограммы, демонстрирующий полет частицы p1 от образца до ловушки (p2 – следующая частица). Отрезок 10 см показывает масштаб съемки. Длительность кадра (экспозиция) $\approx 1/30$ с, за это время частица смещается на ≈ 5 см и изображается в виде светящегося отрезка. ① – конец кварцевой трубки с горящим образцом, виден его факел. ② – ловушка для гашения/отбора частиц. ③ – светящийся отрезок-трек. ④ – линия и идентификатор частицы, нанесенные вручную при обработке кинограммы. ⑤ – имена графических файлов, содержащие номера кадров составляющих кинограмму.

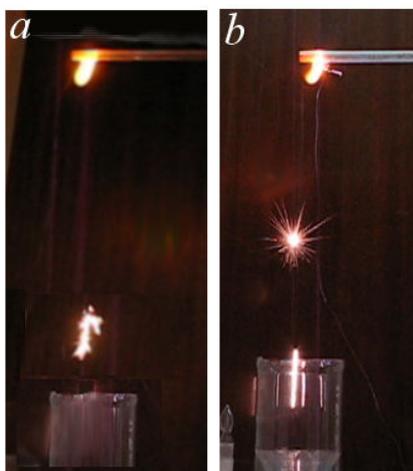


Рис. 3. Виды фрагментации: а) – «еловая ветвь», б) «звезда».

Фрагментация частиц исследуемых размеров 300, 390 и 480 мкм происходит своеобразно, рис. 3а. В соответствии с формой разлета осколков, мы назвали этот вид фрагментации «еловая ветвь». Его особенность заключается в сохранении материнской частицы, которая отстреливает мелкие осколки, почти не изменяя направления своего движения, и частицу можно видеть и после окончания фрагментации. В литературе (см., например, [8]) фрагментация горящих частиц Ti, обычно описывается как прерывание горения посредством взрыва частицы в форме звезды. Мы наблюдали этот вид фрагментации, см. рис. 3б, в случае осколков. Отсюда следует, что фрагментация «звездой», характерна для частиц более мелких, чем 300 мкм. Для сведения: максимальный размер частиц в [8] был 280 мкм.

Из обработки кинограмм **определяли:** (1) Числовые параметры для каждого события эволюции частиц – время (момент) наступления события t_e ; расстояние, пройденное частицей к моменту наступления события x_e ; скорость в частицы в момент наступления события v_e . Здесь индекс «e» (event) – произвольное событие. Заметим, что время определяется с неопределенностью (погрешностью) $1/30$ с. (2) Зависимость координаты от времени $x(t)$ («закон движения») для каждой частицы. Зависимости затем усредняли, получая обобщенный закон движения для частиц данного размера. Посредством дифференцирования из него получали зависимость $v(t)$. Используя зависимости $v(t)$ и $x(t)$, определяли коэффициент аэродинамического сопротивления горящих частиц в виде $C_d = A/Re$, где A – параметр, Re – число Рейнольдса. Определение проводили путем подгона расчетных зависимостей $v(t)$ и $x(t)$ к экспериментальным варьируя A и v_0 , где v_0 – начальная скорость частиц. Вязкость воздуха в расчетах брали при температуре горения частиц T_i 2700 К [8]. (3) Параметры разлета фрагментов – максимальную скорость и дистанцию (видимое удаление от материнской частицы).

Отобранные частицы подвергали гранулометрическому анализу для количественной характеристики остатка материнской частицы и совокупности мелких частиц, образовавшихся в результате фрагментации. Остатки материнских частиц исследовали под электронным микроскопом, снабженным EDS-приставкой для локального элементного анализа.

Основные результаты. На рис. 4 представлены данные о характерных временах, координатах и скоростях событий b , e , и z . Точки получены в результате статистической обработки частиц, для которых был реализован сценарий bez . «Усы» на графике соответствуют стандартному отклонению среднего S_e , которое убывает при увеличении количества измерений N как $S_e \sim 1/\sqrt{N}$ [9].

Рис. 4.
Характерные параметры – время, координата x и скорость v наступления событий b , e и z для частиц трех размеров – 300, 390 и 480 мкм.

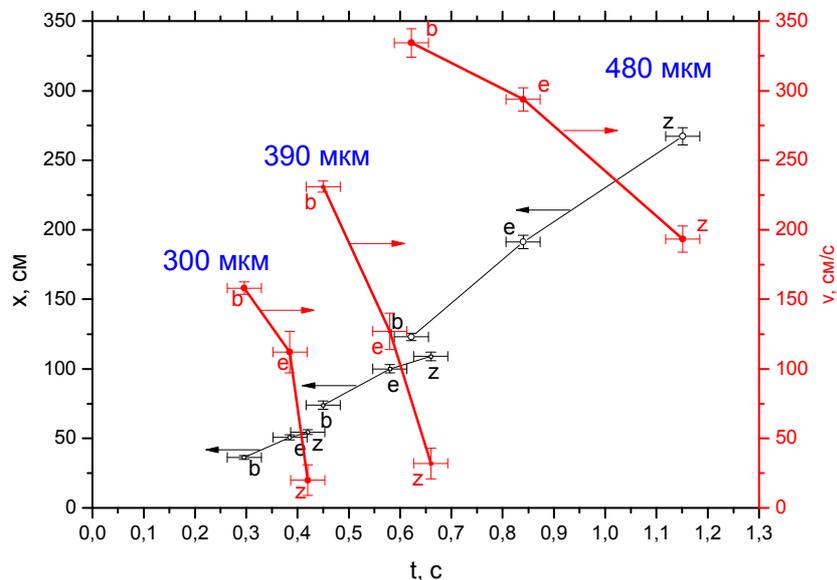


Рисунок 5 иллюстрирует эволюцию частицы – изменение размера и морфологии в процессе горения. Рассмотрим для примера эволюцию 480-мкм частицы. Как видно на рис. 5, на превращение включения в сферу требуется некоторое время, $\approx 0,5$ с. До формирования сферы частица имеет округлую, но не совсем правильную форму, напоминающую картофельный клубень. Размер несколько больше расчетного, поскольку частица, по-видимому, не сплошная. Наблюдения и кинограммы показывают, что в это время частица ярко светится. Это указывает на протекание экзотермической реакции. Завершение формирования сферы несомненно происходит при плавлении металла в результате слияния исходных частиц T_i в единую каплю.

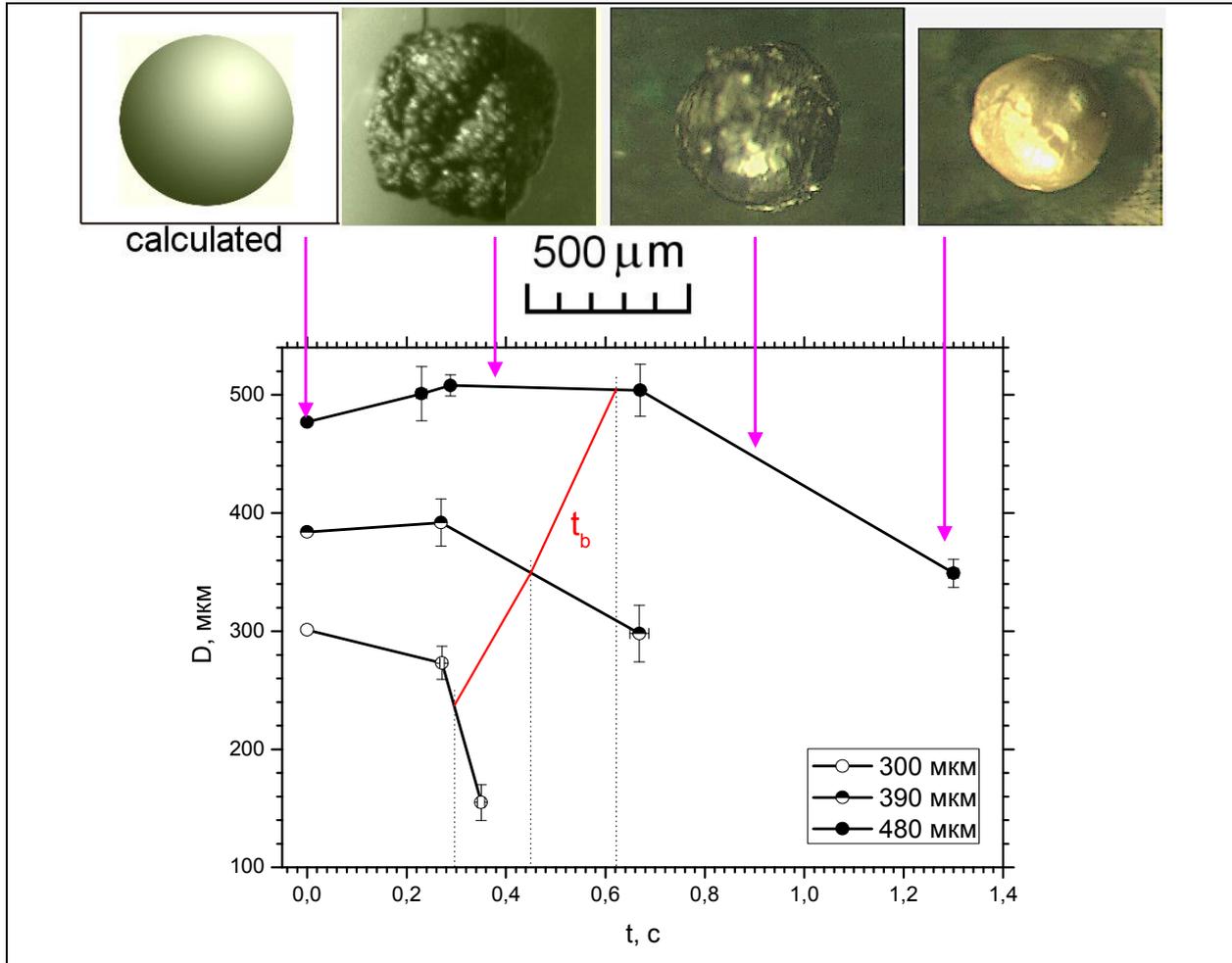


Рис. 5. Изменение размера частиц D в зависимости от времени t . На графике три кривые с точками-маркерами соответствуют трем исследованным начальным размерам частиц 300, 390 и 480 мкм. Три вертикальные пунктирные прямые показывают момент времени t_b начала фрагментации для частиц этих размеров. Точки пересечения, соответствующие текущему диаметру частиц в момент начала фрагментации, соединены линией с подписью « t_b ». В верхней части рисунка приведены 4 изображения частицы с начальным размером 480 мкм в разные моменты времени. Вертикальные стрелки указывают, к какому участку кривой $D(t)$ относятся эти изображения. Три правых изображения – реальные фотографии, сделанные под оптическим микроскопом. Рисованное изображение слева – сфера с расчетным начальным диаметром $D = \sqrt[3]{6m_{Ti}/\pi\rho_{Ti}}$, где m_{Ti} – масса титана в одном включении, ρ_{Ti} – плотность титана.

Процесс фрагментации начинается с ≈ 0.6 с и приводит к заметному уменьшению размера материнской частицы. Мы детально исследовали частицы-фрагменты крупнее 15 мкм и установили, что осколки распределены по размерам логарифмически-нормально. Фрагментация сопровождается замедлением падения материнской частицы, что свидетельствует об уменьшении её массы. До начала фрагментации движение частицы удовлетворительно описывается с использованием коэффициента сопротивления в виде $C_d = A/Re$ и значения начальной скорости v_0 . В результате совместной обработки всех имеющихся данных получены аппроксимационные зависимости параметров A и v_0 от размера частиц: $A(D) = -7 + 0.126 \cdot D$; $v_0 = 139 - 0.202 \cdot D$, где A – безразмерная величина, v_0 в см/с, D в мкм из диапазона 300-480 мкм. Эти зависимости позволяют приближенно рассчитать параметры движения частицы до фрагментации. Определив для заданного размера D значения A и v_0 и решив задачу о движении сферической частицы под действием сил тяжести и сопротивления, можно

вычислить скорость и координату частицы с относительным отклонением от экспериментально определенных значений не более 10 %.

Четвертое изображение на рис. 5 демонстрирует финальную стадию эволюции частицы – остаток материнской частицы по окончании горения (без принудительного замораживания). Исследования под оптическим и электронным микроскопами показали, что частица целиком состоит из оксидов и внутри неё нет закапсулированного металлического титана. Локальное соотношение количества атомов Ti и O (данные EDS) в разных точках анализа соответствует различным оксидам, а именно: TiO, TiO₂, TiO₃, и TiO₄.

Заключение. Впервые исследована эволюция монодисперсных частиц титана диаметром 300, 390 и 480 мкм, образованных путем слияния множества мелких частиц. Качественные закономерности поведения частиц рассмотренных размеров одинаковы. Формирование сферической частицы обеспечивается гетерогенной реакцией и на начальной стадии сопровождается ярким свечением. Движение горячей частицы можно описать с использованием коэффициента сопротивления примерно вдвое превышающего классический Стоксовский (в выражении $C_d = A/Re$ $A \approx 50$ вместо 24). Характерная особенность эволюции частицы – фрагментация, которая в данном случае осуществляется с сохранением материнской частицы (вид разлета осколков напоминает еловую ветвь). Во время фрагментации происходит заметная потеря массы и снижение скорости частицы. После прекращения реагирования остаток материнской частицы состоит из смеси различных оксидов – от TiO до TiO₄.

Список литературы

- [1] V. Weiser, J. Neutz, N. Eisenreich, E. Roth, H. Schneider, S. Kelzenberg. Development and characterization of pyrotechnic compositions as counter measures against toxic clouds // *Energetic Materials: Performance and Safety*. 36th International Annual Conference of ICT & 32nd International Pyrotechnics Seminar, June 28 - July 1, 2005, Karlsruhe, Germany. ICT, 2005. P. 102-1–102-12.
- [2] Карасев В. В., Онищук А. А., Хромова С. А., Глотов О. Г., Зарко В. Е. и др. Образование наночастиц оксида металла при горении капель Ti и Al // *Физика горения и взрыва*. 2006. Т. 42, № 6. С. 33-47.
- [3] Evgeny Shafirovich, Soon Kay Teoh, Arvind Varma. Combustion of levitated titanium particles in air // *Combustion and Flame*. 2008. V. 152. P. 262–271.
- [4] T. A. Andrzejak, E. Shafirovich, A. Varma. On the Mechanisms of Titanium Particle Reactions in O₂/N₂ and O₂/Ar Atmospheres // *Propellants Explos. Pyrotech.* 2009, V. 34. P. 53–58.
- [5] Захаров Р. С., Глотов О. Г. Характеристики горения пиротехнических композиций с порошкообразным титаном // *Вестник НГУ. Сер.: Физика*. 2007. Т. 2, № 3. С. 32-40. http://www.phys.nsu.ru/vestnik/catalogue/2007/03/Vestnik_NSU_07T2V3_p1-103.pdf
- [6] O. G. Glotov, V. N. Simonenko, V. E. Zarko, G. S. Surodin. Combustion of monodisperse titanium particles in air. 41st International Annual Conference of ICT. Energetic Materials for High Performance, Insensitive Munitions and Zero Pollution. Federal Republic of Germany, Karlsruhe, June 29 - July 02, 2010. P. 30-1–30-14.
- [7] Глотов О. Г., Жуков В. А. Эволюция 100-микронных алюминиевых агломератов и изначально сплошных алюминиевых частиц в пламени модельного твердого топлива. Экспериментальный подход // *Физика горения и взрыва*. 2008. Т. 44, № 6. С. 52–60.
- [8] Molodetsky I. E., Vicenzi E. P., Dreizin E. L., Law C. K. Phases of Titanium Combustion in Air // *Combust. Flame*. 1998. V. 112. P. 522–532.
- [9] Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985.