

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ТИТАНОВЫХ ЧАСТИЦ НА ПАРАМЕТРЫ ИХ ГОРЕНИЯ В ВОЗДУХЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ НАНООКСИДНОГО АЭРОЗОЛЯ

*Глотов О. Г., Симоненко В. Н., Бакланов А. М.,
Житницкая О. Н., Суродин Г. С.*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН
г. Новосибирск*

Введение

Задачи получения высокодисперсных оксидных частиц в режиме горения и управления их свойствами представляют фундаментальный научный и практический интерес. Ранее было установлено (обзор и список работ авторов 2004–2008 гг. по рассматриваемой теме дан в [1]), что при горении частиц металлов Ti и Al с размером 10...1000 микрометров в воздухе, частицы образующегося оксидного аэрозоля TiO₂ и Al₂O₃ есть фракталоподобные агрегаты цепочно-разветвленной формы, состоящие из первичных сферических частиц-сферул. Характерный размер агрегатов – от долей до единиц микрометров, диаметр сферул – от единиц до сотен нанометров. Были определены функции распределения по размерам агрегатов и сферул, фрактальная размерность агрегатов (значение показателя в степени зависимости массы агрегата от его характерного размера). Большинство агрегатов несут электрические заряды, как положительные, так и отрицательные. Распределения по зарядам колоколообразные и почти симметричные относительно нуля. Величина заряда агрегатов обычно составляет несколько единиц элементарного заряда. Распределение по зарядам частиц TiO₂ (Al₂O₃ не исследовали) шире равновесного Больцмановского для комнатной температуры в 1.4...3 раза. Некоторые крупные агрегаты при смене полярности внешнего электрического поля поворачиваются на 180°, т. е. представляют собой диполи с распределенными зарядами. Показано, что электростатическое (кулоновское) взаимодействие играет важную роль в процессе коагуляции. Физико-химические свойства и характеристики аэрозольной системы (удельная поверхность, параметры подвижности и переноса в атмосфере и др.) определяются размером сферул и морфологией агрегатов. Поэтому необходимо развитие методов диагностики таких систем, исследование ряда характеристик и поиск возможностей их целенаправленного изменения. В данной работе мы сосредоточимся на определении размера сферул наночастиц TiO₂ и времени горения частиц Ti. Этот макрокинетический параметр особенно важен в связи с эффективностью превращения металла в целевой продукт – оксид. Практически в любых технических приложениях или устройствах соотношение характерных времён (например, времени пребывания частиц и времени их горения) играет ключевую роль с точки зрения рациональной организации процесса. Вообще говоря, для

оптимизации процесса преобразования горящих материнских частиц металла в оксидные частицы-продукты необходимы данные о макрокинетике реагирования частиц титана, а также о влиянии внешних условий на процесс горения и характеристики оксидных частиц. По сути, эта информация является основой для понимания механизма горения, и предлагаемая работа вносит определённый вклад в решение проблемы.

Размер сферул-продуктов горения. Параметры горения материнских частиц. Предпосылки и постановка экспериментов

В случае Al имеется зависимость размера сферул Al_2O_3 от диаметра горящей материнской частицы, что в принципе обеспечивает возможность воздействия на размер сферул. Средний арифметический диаметр сферул D_{10} возрастает с размером горящей материнской частицы и составляет 17, 51 и 68 нм, соответственно, для частиц Al размером 4, 110 и 340 мкм. В случае Ti такая зависимость отсутствует. Более того, размер сферул почти не зависит от условий горения частиц Ti. Так, в наших экспериментах при сжигании газифицирующихся пиротехнических композиций с порошкообразным Ti в качестве металлического горючего, диаметр сферул D_{10} около 23 нм был определен для составов на основе трёх разных типов твёрдого окислителя, и при существенно различном начальном размере частиц Ti (< 20 мкм и ≈ 300 мкм). Заметим, что в зависимости от размера, частицы Ti сгорают в разных средах – либо в факеле, то есть в продуктах горения пиротехнической композиции вблизи её поверхности горения, либо в воздухе вне факела образца композиции. Тем не менее, размер сферул остается практически постоянным. Следует отметить, что для пиротехнических композиций с Ti характерна агломерация (объединение частиц в волне горения), в результате чего реальные размеры горящих частиц много больше начальных.

Литературные данные о наноразмерных сферулах, образующихся при горении частиц Ti, настолько малочисленны, что имеется возможность изложить их все. Авторы [2] изучали эволюцию частиц Ti с размером 0...30 мкм (средний размер около 4 мкм) при движении на дистанции до 50 см в камере плазмотрона в потоке газовой смеси 80 % Ar+ 20 % O_2 . На входе в камеру плазмотрона поток имел скорость 11 м/с и температуру 3000 К. Авторы [2] проводили измерения температуры газа и отборы частиц в разных сечениях камеры. Они описали морфологию отобранных частиц с разделением на металлические и оксидные, а также обнаружили частицы с размером < 100 нм, состоящие из анатаза. Гранулометрический анализ этих частиц не проводили, но их присутствие позволило авторам [2] сделать предположение о возможности комбинированного парофазно-гетерогенного режима горения частиц Ti указанных размеров.

Приведем данные [3] о сферулах, образующихся при горении титана в стационарном ламинарном газодисперсном пламени. Условия эксперимента: исходные частицы Ti с размером ≈ 5 мкм, концентрация кислорода 40 %, концентрация частиц 10^{12} м^{-3} , температура в факеле 3000...3100 К. Синтезированный оксид: диаметр $D_{10} = 40$ нм, среднеквадратичное отклонение 16 нм. Распределение частиц по размерам логарифмически-нормальное с параметрами: медиана

38 нм, ширина 0.38. Авторы [3] отмечают слабую зависимость параметров оксидных сферул от внешних условий (концентрации и начального размера частиц) при реализации устойчивого пылевого факела. При увеличении концентрации кислорода свыше 40 % (при неизменной концентрации частиц 10^{12} м^{-3}) выход наночастиц значительно увеличивается и достигает по массе десятков процентов, что обусловлено сменой режима горения частиц с гетерогенного на газофазный с гетерогенным образованием субокислов и их последующим догоранием в объеме вокруг материнской частицы.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что интенсификация процесса горения способствует образованию наночастиц и может влиять на их размеры. Один из известных способов интенсификации процесса горения Ti – обдув поверхности [4]. Поэтому мы предположили, что в случае частицы Ti процесс горения и размер сферул будут зависеть от скорости движения материнской частицы относительно газа. Для проверки этого предположения в [1, 5] провели специальные эксперименты. Образец пиротехнической композиции $\varnothing 10 \times 6$ мм в стаканчике из пирекса был помещен в миниатюрную камеру с соплом. Камера с соплом $\varnothing 2$ мм располагалась в нижней части вертикальной кварцевой трубы с размерами $\varnothing 84 \times 1870$ мм (объем около 10 литров). Струя из сопла была направлена вверх. Отбор аэрозоля производили из верхней части трубы через патрубки в торцевой крышке. В контрольных опытах аналогичные образцы сжигали вне сопловой камеры также факелом вверх. В результате статистической обработки сферул зарегистрировано уменьшение среднего диаметра до $D_{10} = 17$ нм при использовании камеры с соплом по отношению к $D_{10} = 23$ нм в контрольных опытах с обычным торцевым горением образца в открытом стаканчике. Также были обнаружены различия в морфологии аэрозольных агрегатов.

Несмотря на качественное наличие эффекта, его количественное описание затруднительно. Используемые образцы содержали 14 % полидисперсного порошка Ti (85 % массы которого составляют частицы мельче 50 мкм). При горении пиротехнической композиции Ti агломерирует, поэтому вылетающие из сопла частицы имели широкое распределение по размерам, от десятков до тысячи микрометров. Параметры движения частиц (прежде всего скорости) существенно различны, что осложняет корректное описание скорости совокупности частиц. В [1, 5] приведены оценочные значения скоростей частиц: $2 \div 5$ м/с в контрольных опытах и $10 \div 15$ м/с в случае камеры с соплом. Эти данные необходимо уточнить. Недавно появилась возможность для проведения соответствующих экспериментов, поскольку для изучения процесса горения в воздухе крупных (до нескольких сотен микрометров) частиц Ti нами разработана методика получения монодисперсных горящих титановых частиц-агломератов. Горящие частицы образуются в результате слияния множества мелких частиц при воспламенении миниатюрных кусочков пиротехнической композиции, содержащей порошкообразный Ti. Размер кусочков предопределяет диаметр получаемых частиц. С использованием этой методики в [6-11] исследовано горение частиц диаметром 300, 390 и 480 мкм в свободном падении в воздухе. Определены времена горения, параметры движения и коэффициент аэродинамического сопротивления горящих частиц, количественно охарактеризовано явление фрагментации (момент

наступления и длительность явления; динамика разлёта фрагментов, функции распределения фрагментов по размерам).

Таким образом, сегодня имеются устройства для отбора и методики исследования наночастиц-продуктов горения, методика создания горящих монодисперсных частиц Ti и камера с соплом для их разгона до скорости порядка метров в секунду, аппаратура для регистрации движения и характерных времён процесса горения материнских частиц. Иными словами, сложились предпосылки для более тщательного и информативного проведения экспериментов с движущимися частицами. По постановке эксперименты в основном аналогичны проведенным ранее [1, 5]. Отличия состояли в следующем: (1) камера с соплом была расположена на верхней крышке кварцевой трубы и струя из сопла была направлена вниз, так что частицы вылетали по направлению силы тяжести; (2) использовали образцы, генерирующие монодисперсные горящие частицы; (3) движение и горение частиц регистрировали и обрабатывали как в [6-11], но видеосъемку проводили со скоростью 300 кадров в секунду имея целью выявить различие в параметрах горения (прежде всего, во времени горения) одних и тех же частиц, движущихся с разными скоростями. Контрольные эксперименты с низкой скоростью движения частиц проведены, как и ранее, вне камеры с соплом с выбросом частиц из стаканчика вверх (то есть с дополнительным торможением силой тяжести).

Образцы, условия и результаты экспериментов

В настоящей работе использовали 5 вариантов условий экспериментов:

Вариант 1. Монодисперсные горящие агломераты с номинальным диаметром 320 мкм, торцевое горение в стаканчике вне камеры с соплом факелом вверх.

Вариант 2. Монодисперсные горящие агломераты с тем же диаметром 320 мкм, торцевое горение в стаканчике, помещенном в камеру с соплом $\varnothing 2$ мм, факел направлен вниз.

Вариант 3. Всё как в варианте 2, но с соплом $\varnothing 1.5$ мм.

Вариант 4. Монодисперсные частицы с номинальным размером 38 мкм, торцевое горение образца в стаканчике вне камеры с соплом факелом вверх.

Вариант 5. Образец как в варианте 4, стаканчик помещен в камеру с соплом $\varnothing 2$ мм, факел направлен вниз.

Образцы для вариантов 1...3 готовили посредством послойного заполнения стаканчика безметалльной горючей матрицей с закладкой известного количества (около 50 штук) металлизированных включений. Составы матрицы и включений, технология изготовления включений, определения номинального размера порождаемых ими агломератов описаны в [6-11]; изготовление образцов с включениями – в [12, 13]; проведение отборов термофоретическим преципитатором и обработка электронно-микроскопических изображений агрегатов сферул – в [1, 5]; обработка кинограмм и определение характерных параметров горения частиц в воздухе – в [6-11]. Для изготовления образцов вариантов 4, 5 использовали узкую фракцию порошка титана марки ПТМ, полученную с использованием прецизионных сит с размером ячейки 36 и 40 мкм, так что 38 мкм – условный ха-

ракторный размер. При введении порошка в матрицу (в количестве менее 0.1 %) были приняты меры, обеспечивающие отделение частиц друг от друга.

К настоящему времени закончены огневые эксперименты и обработка электронно-микроскопических изображений сферул. В (табл. 1) представлены данные о размерах сферул при вариации условий экспериментов. Определения используемых статистических параметров даны в [14, 15]. Среднюю скорость горения оценивали как частное от деления длины образца на его время горения, последнее определяли по кинограммам.

Распределения сферул по размерам подчиняются логарифмически-нормальному закону. При увеличении объема выборки N эмпирическая гистограмма становится более «гладкой», качество аппроксимации улучшается, что видно по увеличению коэффициента детерминации. На (рис. 1) представлено сравнение функций распределений сферул в форме логнормальных аппроксимаций для пяти вариантов экспериментальных условий.

Обработка кинограмм с целью определения скорости частиц и параметров горения продолжатся. Потому вместо некоторых данных в таблице пока стоят знаки «?». В качестве иллюстрации опишем процедуру анализа скоростей частиц в варианте 4. В результате видеосъёмки имеем множество (более 150) регистраций событий, подобных показанным на рис. 2. Статистическая обработка дает среднее значение скорости частиц на выходе из факела, то есть на высоте около 12 см над образцом, 329 см/с ($Sd = 154$ см/с, $Se = 12$ см/с). Решение задачи о движении частицы титана с размером 38 мкм под действием сил тяжести и Стокса, то есть ускоряемой потоком газа, показывает, что такая частица менее чем за 1 мс приобретает скорость газа, имеющего величину скорости порядка 300 см/с, причём сила Стокса много больше силы тяжести. Частицы фактически «трассируют» поток газа. Величина скорости газа в 329 см/с на выходе из факела вполне реалистична. Термодинамические расчеты скорости оттока газообразных продуктов от поверхности горящего образца дают величину 800 см/с. Снижение скорости газа с 800 см/с у поверхности до 300 см/с на высоте 12 см объясняется расхождением потока. Приведённые соображения показывают, что для оценки динамики 38-мкм частиц мы можем использовать данные термодинамического расчёта газообразных продуктов сгорания (скорость, температуру, вязкость). Нас, однако, интересует не абсолютная величина скорости движения частицы, а её скорость относительно газа вблизи поверхности образца. Поэтому характерная скорость «обдува» частицы вычисляется путём усреднения разности расчётных мгновенных значений скоростей газа и частицы в интервале времени от 0 до t_{burn} . Здесь t_{burn} – время горения частицы. Для его вычисления использовали эмпирическую зависимость $t_{burn} = 1.29(D/1000)^{1.56}$, где t_{burn} в с, D в мкм [16]. Для 38-мкм частицы $t_{burn} = 7.9$ мс. Поскольку частица быстро приобретает скорость газа, среднее значение её относительной скорости, приведенное в (табл. 1), составляет всего 17 см/с. Аналогичные обработки будут проведены и для других условий экспериментов.

Таблица 1. Параметры гранулометрического состава нанодисперсных сферул –продуктов горения материнских частиц титана в воздухе

Условия экспериментов					
Вариант постановки	1	2	3	4	5
Начальный номинальный размер горящих материнских частиц D_0 , мкм	320	320	320	38	38
Диаметр сопла, \varnothing мм	нет	2	1.5	нет	2
Скорость горения r , мм/с	0.45	0.59	0.65	0.50	0.52
Скорость движения частиц относительно газа v , см/с	?	?	?	17	?
Параметры гранулометрического состава, вычисленные «напрямую»					
Число измеренных частиц N , штук	860	1458	6056	2743	2687
Среднесчетный диаметр D_{10} , нм	30	28	19	29	25
Среднеквадратичное отклонение Sd , нм	9	10	10	12	7
Стандартное отклонение среднего Se , нм	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1
Параметры аппроксимирующего логарифмически-нормального распределения **					
Медиана x_c , нм	29	25	16	26	24
Ширина w	0.32	0.31	0.44	0.39	0.30
Амплитуда Am	2.00	1.95	1.92	1.97	2.03
Коэффициент детерминации R^2	0.76	0.95	0.96	0.86	0.89

*) Знак «?» в ячейке таблицы означает, что данные находятся в процессе обработки.

***) в форме
$$y(D) = \frac{Am}{wD\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\left[\ln \frac{D}{x_c}\right]^2}{2w^2}\right).$$

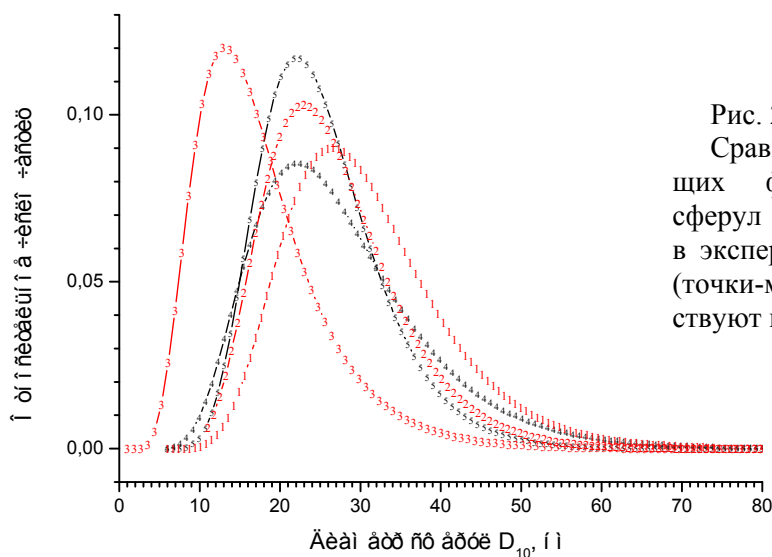


Рис. 2. Сравнение аппроксимирующих функций распределения сферул по размерам, отобранных в экспериментах вариантов 1...5 (точки-маркеры кривых соответствуют номеру варианта).

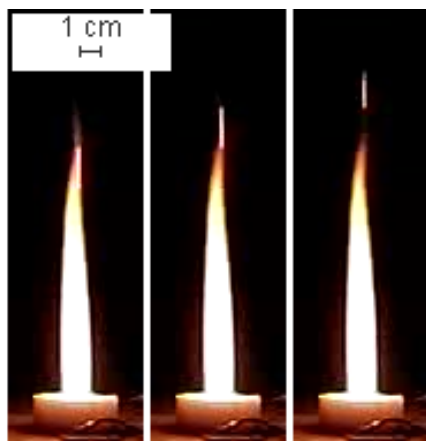


Рис. 3.

Пример регистрации события вылета горячей частицы Ti из факела образца.

Вариант условий эксперимента 4: частица 38 мкм, факел направлен вверх. Высота факела примерно 12 см.

Скорость съёмки 300 кадров в секунду. Длина трека частицы на среднем кадре около 2 см, так что её скорость составляет ≈ 600 см/с.

Заключение

Проведенные эксперименты подтвердили влияние скорости движения частиц Ti в окислительной среде на размер образующихся частиц-сферул. Эффект обусловлен интенсификацией горения за счет обдува частиц и предположительно имеет пороговый характер. Значимое уменьшение среднесчётного диаметра сферул до 19 нм зарегистрировано в экспериментах с минимальным диаметром сопла (соответственно, с наибольшей скоростью движения 320-мкм частиц), в то время как в остальных экспериментах размер сферул был 25-30 нм. Исследуемый способ позволяет получить сферулы меньшего размера, чем при сжигании частиц Ti в факеле газодисперсной горелки (40 нм в [3]) без применения добавок, воздействующих на конденсацию оксида.

Литература

1. Глотов О. Г., Зарко В. Е., Симоненко В. Н., Онишук А. А., Бакланов А. М. Размер и морфология нанооксидного аэрозоля, образующегося при горении алюминиевых и титановых частиц в воздухе // Горение твердого топлива. Сборник докладов VII Всероссийской конференции с международным участием. Новосибирск, 10-13 ноября 2009 г. Новосибирск: Издательство Института теплофизики СО РАН, 2009. Часть 3. С. 184-190.
2. Долганов А. П., Ковалёв В. Н., Лиепиня В. Э., Шипин Е. И. Исследование закономерностей горения частиц титана в газовых потоках // Известия АН Латвийской ССР. Серия физических и техн. наук. – 1990. – № 2. – С. 106–113.
3. 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.
4. Черненко Е.В., Ваганова Н. И., Афанасьева Л. Ф. Влияние обдува на распространение поверхностного воспламенения порошковых материалов // Химическая физика процессов горения и взрыва. XII Симпозиум по горению и взрыву, Часть II. 11-15 сентября, Черногловка, 2000, доклад 121. С. 55-57.
5. 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 European conference for aero-space sciences, France, Paris, July 6-9, 2009 // CD Copyright 2009 by the von Karman Institute for Fluid Dynamics / M. L. Riethmuller (Editor-in-Chief). ISBN 978-2-930389-47-8.

6. O. G. Glotov, V. N. Simonenko, V. E. Zarko, G. S. Surodin. Combustion of monodisperse titanium particles in air // 41st Int. Annual Conference of ICT. Energetic Materials for High Performance, Insensitive Munitions and Zero Pollution. Karlsruhe, Germany, June 29 - July 02, 2010. P. 30-1–30-14.
7. Glotov O. G., Zarko V. E., Simonenko V. N. Combustion of monodisperse titanium particles free falling in air // Energetic Materials: Modelling, Simulation and Characterisation of Pyrotechnics, Propellants and Explosives. 42nd International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, June 28 - July 01, 2011. Karlsruhe, Germany. P. 45-1–45-12.
8. О. Г. Глотов. Горение частиц титана в воздухе // Труды Международной конференции "Современные проблемы прикладной математики и механики: теория, эксперимент и практика", посвященной 90-летию со дня рождения академика Н. Н. Яненко (Новосибирск, Россия, 30 мая - 4 июня 2011 г.). - No. гос. регистр. 0321101160, ФГУП НТЦ "Информрегистр". - Новосибирск. - 2011. - http://conf.nsc.ru/files/conferences/niknik-90/fulltext/37173/46861/Glotov_Ti_6pages.pdf
Статус электронной публикации.
9. О. Г. Глотов. Горение сферических монодисперсных частиц титана в воздухе // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики. Материалы VII Всероссийской научной конференции, посвященной 50-летию полёта Ю. А. Гагарина и 90-летию со дня рождения основателя и первого директора НИИ ПММ ТГУ А. Д. Колмакова Томск, 12-14 апреля 2011 г. Томск: Томский государственный университет, 2011. С. 88-89. ISBN 978-5-94621-334-9. – 514 с.
10. Glotov O. G. Combustion of coarse monodisperse titanium particles in air // CD Proceedings 7th International seminar on flame structure and First young researcher's school on flame (7th ISFS). Novosibirsk, Russia, July 11-19, 2011 / Kororbeinichev O. P., Ed. Presentation file also available at <http://www.kinetics.nsc.ru/kcp/7ISFS/CD/Presentations/OP-08.ppt>
11. Глотов О. Г. Горение сферических титановых агломератов в воздухе. Часть I. Экспериментальный подход. Часть II. Результаты // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49, № 3. (в печати).
12. 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.
13. 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.
14. Афифи А., Эйзен С. Статистический анализ. Подход с использованием ЭВМ. М.: Мир, 1982.
15. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985. – 272 с.
16. E. Shafirovich, Soon Kay Teoh, A. Varma. Combustion of levitated titanium particles in air // Combustion and Flame. – 2008. – V. 152. – P. 262–271.