

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В. В.
ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Белоусова Наталья Сергеевна

**ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО В ВОЗДУХЕ И В
СОСТАВЕ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Гуськов Анатолий Васильевич

Научный консультант:
кандидат физико-математических наук
Глотов Олег Григорьевич

Новосибирск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В КАЧЕСТВЕ ГОРЮЧЕГО КОМПОНЕНТА В СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВАХ.....	10
1.1 Компоненты СТТ	12
1.1.1 Окислители.....	12
1.1.2 Горючие-связующие вещества.....	13
1.1.3 Металлические горючие	14
1.2 Особенности горения металлов	14
1.2.1 Алюминий	14
1.2.2 Бор и бориды.....	16
1.2.3 Титан.....	18
1.2.4 Комбинированные горючие	18
1.3 Методы исследования горения металлов	19
Выводы по Главе 1	21
ГЛАВА 2 ГОРЕНИЕ КРУПНЫХ АГЛОМЕРАТОВ АЛЮМИНИЯ.....	22
2.1 Постановка задачи.....	22
2.2 Методика получения горящих частиц контролируемого размера	22
2.3 Эксперименты с модельными агломератами алюминия.....	24
2.3.1 Результаты экспериментов с модельными агломератами алюминия	29
Выводы по Главе 2	34
ГЛАВА 3 ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦ ТИТАНА	36
3.1 Предшествующие исследования и нерешенные вопросы.....	36
3.2 Монолитные частицы титана	36
3.2.1 Проведение и обработка экспериментов	40
3.2.2 Времена горения	41
3.2.3 Режимы и времена фрагментации	45
3.3 Механизм горения частиц титана в воздухе.....	56
3.4 Пористые осференные частицы титана.....	58
Выводы по Главе 3	61

ГЛАВА 4 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДВИЖЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТ АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ КРУПНЫХ ГОРЯЩИХ ЧАСТИЦ ТИТАНА В ВОЗДУХЕ.....	62
4.1 Аэродинамическое сопротивление горящих частиц	62
4.2. Экспериментальный подход и осреднение траекторий	66
4.3 Оценка коэффициента аэродинамического сопротивления	72
Выводы по Главе 4	75
ГЛАВА 5 КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ ТИТАНА	76
5.1 Диоксид титана как целевой продукт.....	76
5.2 Морфологические типы частиц КПП	77
5.3 Морфологический, гранулометрический и элементный анализ частиц КПП	79
5.4 Агломерация титана при горении смесевых топлив	101
Выводы по Главе 5	109
ГЛАВА 6 ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ БОРА И БОРИДОВ	110
6.1 Бор и его соединения в качестве горючего компонента смесевых топлив для ПВРД.....	110
6.2 Применяемые методики отбора конденсированных продуктов горения.....	111
6.3 Исследование влияния добавок на скорость горения и эффективность энерговыведения горючего	115
6.4 Влияние добавок на эффективность энерговыведения горючего	118
Выводы по Главе 6	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
Список литературы	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Развитие ракетной техники во многом обеспечивается совершенствованием топливных рецептур. Предназначение ракетного топлива состоит в выделении требуемого количества энергии и рабочего тела с заданной скоростью в процессе горения при определенных условиях. К настоящему времени известно множество эффективных горючих и окислителей [1], [2], [3], однако особое место занимают смесевые твердые топлива, содержащие в качестве горючего металлические частицы.

Смесевые твердые топлива в своем составе содержат окислитель (обычно перхлорат аммония ПХА), горючие-связующие вещества (ГСВ) на основе бутадиеновых и тетразольных каучуков и металлические горючие (МГ) – микроразмерные частицы алюминия, магния, бора и др. Массовое содержание МГ составляет 15–70 %. Алюминий имеет высокую реакционную способность и удельную теплоту сгорания $Q \sim 31$ МДж/кг. Однако наличие оксидного слоя на его частицах может приводить к неполному сгоранию в условиях ограниченного времени. Возможным решением проблемы могут выступать различные покрытия поверхности частиц алюминия, позволяющие снизить влияние оксидного слоя Al_2O_3 (органические покрытия, металлы и их оксиды). Использование добавки других металлов с более высокой химической активностью и/или лучшими характеристиками воспламенения и горения, таких как титан, цирконий, бор, позволит увеличить скорость горения, т. к. эти металлы способствуют воспламенению и горению частиц алюминия, при этом сами являются горючими компонентами топлива. Число высококалорийных металлов и элементов невелико, и среди них своим рекордным значением теплоты сгорания выделяется бор ($Q \sim 58$ МДж/кг). Однако, применение бора в обычных смесевых топливах ограничено тем, что для его окисления требуется в 2.5 раза больше кислорода по сравнению с алюминием. Также горение частиц бора затруднено из-за

присутствия слоя расплавленного оксида на поверхности частицы. Титан применяется в составе пиротехнических композиций, его удельная теплота сгорания составляет $Q \sim 20$ МДж/кг. Исследуются возможности использования титана в ракетном топливе и во взрывчатых смесях в качестве энергетического компонента, а также модификатора горения смесевых топлив.

Несмотря на более чем полувековую историю изучения горения металлов, необходимость улучшения характеристик горения металлизированных топлив, определяемых поведением металла в волне горения топлива (улучшение воспламеняемости, снижение агломерации, увеличение полноты сгорания и т. п.), требует продолжения исследований с использованием принципиально новых методов и материалов.

Цели работы:

Исследование физических механизмов процессов горения металлического горючего в воздухе и в составе смесевых топлив, поиск возможных путей повышения полноты сгорания и практического энерговыделения металлических горючих, а также условий организации процесса горения для получения конденсированных продуктов с требуемыми свойствами.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- экспериментальное определение времен горения и фрагментации одиночных частиц Ti и Al; установление влияния морфологии и размеров частиц Ti на время горения и процесс фрагментации;
- изучение морфологического и гранулометрического состава конденсированных продуктов горения (КПГ) частиц Ti в воздухе, в том числе в наноразмерном диапазоне;
- исследование закономерностей движения горящих частиц Ti в воздухе и определение эффективного коэффициента аэродинамического сопротивления;
- исследование механизмов горения частиц Ti, B, AlB_{12} в составе смесевых модельных топлив;

- определение морфологического, гранулометрического и химического состава частиц дисперсной фазы смесового топлива, а также полноты сгорания металлического горючего.

Методы исследований: целенаправленное варьирование природы металлических частиц и рецептуры топлив, изготавливаемых из предварительно охарактеризованных компонентов; видеосъемка процесса горения; использование оптимальных методов отбора и анализа КПП (5 вариантов отбора, оптическая и электронная микроскопия, анализ изображений, аналитическая химия).

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования горения одиночных металлических частиц Al, Ti в воздухе; Выделение и характеристика двух режимов фрагментации частиц Ti и определение значения граничного размера частиц, разделяющего режимы фрагментации;

2. Закономерности горения смесовых топлив с Ti, B, AlB_{12} ; диапазон скоростей горения и характеристики КПП частиц Al, Ti, B, AlB_{12} , в том числе агломератов;

3. Механизм движения горящих частиц Ti в воздухе; величина эффективного коэффициента аэродинамического сопротивления и процедура инженерного описания движения частиц;

4. Комплексный подход к исследованию процессов горения одиночных частиц металлов и металлизированных смесовых композиций, включающий совокупность экспериментальных методов определения скорости горения, изучения морфологического, гранулометрического и фазового состава КПП, химического анализа КПП и определения полноты сгорания металлического горючего.

Теоретическая и практическая значимость работы: Установленные закономерности и характеристики горения металлических горючих дают основу для расширения фундаментальных знаний о горении твердых топлив, содержащих металлические частицы. Результаты экспериментального исследования процессов горения металлических горючих могут быть

использованы для развития теории горения гетерогенных конденсированных систем и для решения ряда практических задач, связанных с повышением эффективности процессов в энергоустановках и устройствах специального назначения (ракетные двигатели на твердом топливе, газогенераторы, пиротехнические устройства).

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обеспечивается статистической обработкой значительного объема экспериментальных данных, подтверждается сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов, полученными для близких объектов, использованием проверенных методов обработки экспериментов, публикациями в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад соискателя

Автор принимал активное участие в планировании, проведении и обработке экспериментов, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, если иное не оговорено явным образом.

Апробация результатов исследования

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях: Energetic Materials – 49, 50 International Annual Conference of the Fraunhofer ICT (Karlsruhe, Germany – 2018, 2019); 8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS) (Madrid, Spain – 2019); International Workshop High– Energetic Materials: Demilitarization, Antiterrorism and Civil Applications (HEMs): (Tomsk – 2018, Monaco – 2019); 9th International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena (NEPCAP) (Sochi, Russia – 2020); Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии. Всероссийская конференция молодых ученых (Новосибирск - Шерегеш– 2018, 2019, 2020, 2021, 2022); Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона» (Новосибирск – 2018, 2019, 2020, 2021, 2022); Молодежная научная конференция «Актуальные проблемы современной

механики сплошных сред и небесной механики» (Томск – 2018, 2019, 2020, 2021); V Всероссийская научно-практическая конференция молодых учёных «Материалы и технологии XXI века» (Бийск – 2019); Всероссийская научная конференция молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации" (Новосибирск – 2019, 2020, 2021); Всероссийская конференция молодых ученых-механиков (YSM) (Сочи – 2020, 2021); IX Международная конференция, посвященная 120-летию со дня рождения академика М. А. Лаврентьева "Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике" (Новосибирск – 2020); Международная конференция по методам аэрофизических исследований (ICMAR) (Новосибирск – 2020, 2021, 2022); XVII Всероссийский семинар с международным участием «Динамика многофазных сред» (ДМС) (Новосибирск – 2021); Всероссийская научно-техническая конференция «Боеприпасы. Конструкция, технология, испытания», посвящённой памяти академика РАН В. В. Калашникова (Самара – 2021, 2022); XI Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск – 2021); 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM 2021) (Tokyo, Japan – 2021); XI Всероссийская научная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск – 2022); X International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (VWV-2022) (Новосибирск – 2022).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 34 работы, из них 7 статей в международных и отечественных журналах, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ для публикации основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. Также опубликовано 27 тезисов и статей в сборниках материалов международных и всероссийских конференций.

Связь работы с научными программами и грантами. Результаты диссертационного исследования получены при выполнении плановых научно-исследовательских работ ИХКГ СО РАН по государственному заданию, по гранту

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2020-781, а также по проектам РФФИ № 19-03-00294 и № 20-33-90208 «Аспиранты».

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 145 страниц с 41 рисунком и 11 таблицами. Список литературы содержит 184 наименования.

ГЛАВА 1 ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В КАЧЕСТВЕ ГОРЮЧЕГО КОМПОНЕНТА В СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВАХ

Твердое топливо, используемое в ракетах, состоит из веществ, содержащих в своем составе как горючие, так и окислительные элементы, способные вступать в экзотермическую окислительно-восстановительную реакцию, реакцию горения. По физической структуре твердые топлива делятся на два основных класса [1], [4]:

- двухосновные или гомогенные;
- смесевые или гетерогенные.

Основные требования являются одинаковыми для топлив обоих классов, поэтому далее подробно будут рассмотрены смесевые твердые топлива (СТТ).

СТТ представляют собой композиционные материалы, состоящие из частиц твердого окислителя и горючего, а также полимерного связующего материала. В составе СТТ в качестве окислителя используются вещества, содержащие окислительные элементы (О, Cl, F), которые в процессе горения вступают в реакцию с горючими элементами топлива [1]. Наибольшее распространение в качестве твердых окислителей получили такие вещества как перхлораты, нитраты, органические нитросоединения и др. Связующие вещества являются пластичной массой, которая скрепляет между собой частицы топлива, в качестве связующего могут служить асфальтовый битум, натуральный и синтетический каучуки, карбимидные и фенольные смолы, виниловые полимеры, полиэферы и нитроцеллюлоза [5]. Однако современные СТТ чаще всего в своем составе содержат полимерное горючее-связующее вещество (ГСВ), которое состоит из полимерной основы, пластификаторов, компонентов системы отверждения (структурирования) и др., а также выполняет роль связующего и одновременно органического горючего компонента при горении.

СТТ имеют в своём составе металлические частицы, которые увеличивают энергетические показатели топлива, такие как теплопроизводительность, удельный импульс и плотность [6], [7].

Идея использования металла в качестве горючего компонента ракетного топлива впервые предложена советскими учеными Ю. В. Кондратюком (1929 г.) и Ф. А. Цандером (1932 г.). Для оценки возможности применения металлов в качестве горючего в составе топлива может служить энергия, выделяющаяся при сгорании одного грамма элемента, (рис. 1.1). Количество теплоты может служить мерой калорийности металла при сгорании его за счет окислителя.

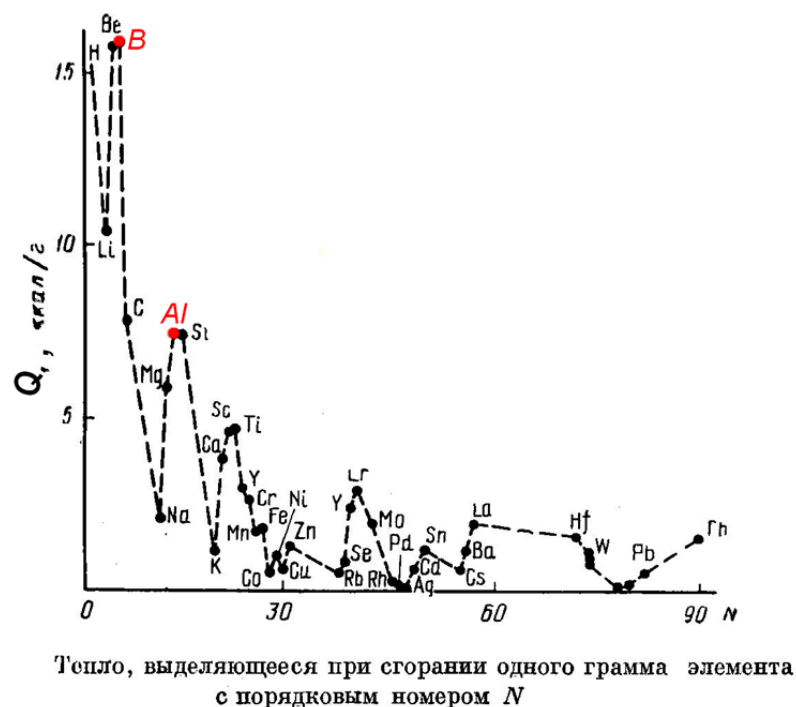


Рисунок 1.1. Количество теплоты, выделяющейся при сгорании одного грамма элемента [8].

Возможность и целесообразность использования в СТТ того или иного металлического горючего определяется его химической совместимостью с другими компонентами топлива, наличием сырьевой базы, стоимостью, экологичностью продуктов сгорания и др.

1.1 Компоненты СТТ

1.1.1 Окислители

Окислители, применяемые в составе смесового твердого топлива это вещества, содержащие окислительные элементы, атомы которых независимо от их состояния в молекуле, способны принимать или смещать к себе электроны восстановительных элементов горючих веществ в процессе соединения с ними в условиях горения топлива. Из всех неорганических окислителей наиболее применяемым в СТТ, а также и наиболее изученными являются перхлорат аммония (ПХА) NH_4ClO_4 и перхлорат калия (ПХК) KClO_4 . Из солей азотной кислоты широкое распространение получили нитраты натрия NaNO_3 , калия KNO_3 и аммония NH_4NO_3 [5], [6], [7], [9], [10], [11], [12]. Также в качестве дополнительного «окислителя» используют органические высокоэнергетические вещества нитрамины (гексоген, октоген) [13], [14].

Неорганические перхлораты (NH_4ClO_4 и KClO_4) - кристаллические вещества, обладают высоким окислительным потенциалом в отличие от нитратов и способны при разложении выделять свободный кислород [10], тем самым увеличивая теплоту сгорания топлива [15]. Перхлорат аммония получил наибольшее распространение в качестве окислителя в составе твердых топлив и взрывчатых составов, детонационная способность ПХА изучалась в [16], [17]. В настоящее время ПХА и ПХК находят применение в качестве окислителей в различных высокоэнергетических системах, твердых ракетных топливах и пиротехнических средствах [18]. Изучается также влияние размера фракции окислителя на скорость горения топлива [15], [19]. Однако, изменение размера фракции окислителя может приводить к увеличению вязкости топлива, что усложняет технологию его производства. В современных твердых топливах обычно используют полидисперсный окислитель, содержащий крупные и мелкие фракции [20]. При этом соотношение крупных и мелких фракций подбирают так,

чтобы обеспечить высокую скорость горения, но при этом сохранить требуемую вязкость топлива.

1.1.2 Горючие-связующие вещества

Горючие-связующие вещества (ГСВ) - полимерная композиция преимущественно горючих органических веществ и специальных добавок. ГСВ современных смесевых топлив является многофункциональным компонентом. Как матрица композиционного материала, каковым является СТТ, ГСВ наряду с механическими определяет реологические характеристики топливной массы и, соответственно, технологический способ формования шашки (заряда) топлива. При этом ГСВ должны иметь высокую удельную теплоту сгорания. Компоненты связующего должны сохранять физическое и фазовое состояние, обладать хорошей адгезионной способностью и эластичностью в широком диапазоне температур, иметь, по возможности, меньшую температуру стеклования, низкую гигроскопичность и летучесть [21]. Также ГСВ должно иметь требуемую скорость горения, иметь высокое газообразование и низкую температуру воспламенения [5], [6], [7].

Связующими веществами служат натуральные и синтетические каучуки (бутадиеновый, полисульфидный, полиуретановый), смолы (феноло-формальдегидные, карбамидные, полиэфирные, эпоксидные), пластмассы (полиамид, поливинилхлорид), нефтепродукты (асфальты, битумы), полиэфир и нитроцеллюлоза [5], [6], [11], [22]. Содержание ГСВ относительно окислителя и металла в топливах может варьироваться в довольно широких пределах. Однако для большинства топливных составов максимальные значения удельного импульса и температуры в камере сгорания возможны при массовом содержании горючего-связующего вещества до 15 масс. % от общей массы заряда, а содержание неорганического окислителя обычно не превышает 85 масс. %. При увеличении содержания окислителя ухудшаются физико-механические свойства

топлива в процессе его изготовления и эксплуатации, возрастает склонность некоторых топлив к детонации [20].

1.1.3 Металлические горючие

В смесевых топливах в качестве горючих обычно используются частицы металлов Al, Mg, Be, Fe и В (металлоид) с массовой долей 15–25 % в топливе [23]. Оптимальное массовое содержание металлического горючего обычно устанавливается экспериментально для каждой топливной композиции отдельно. Однако практическое применение металлического горючего в СТТ связано с определенными проблемами, обусловленными наличием конденсированной фазы в продуктах горения [24]. Твердые окислы металлов медленнее отдают тепло потоку (термическое запаздывание) и ускоряются не так быстро (скоростное запаздывание), как газообразные продукты сгорания, что приводит к потерям удельного импульса. Для снижения подобных неблагоприятных эффектов возможно применение в составе твердых топлив специальных добавок [5], [6], [9], [25].

1.2 Особенности горения металлов

1.2.1 Алюминий

В традиционных смесевых ракетных топливах наиболее широкое распространение получил алюминий [5], [9], [10], [11], [12], [20], вследствие сравнительно удачного сочетания таких качеств как высокая теплота сгорания и плотность, безопасность обращения с порошком, безвредность продуктов горения, цена. Общие вопросы энергетической эффективности горючих рассмотрены в [26], [27], [28], [29], [30].

Существенное влияние на процессы воспламенения и горения алюминия оказывает «первичная пленка» аморфного оксидного слоя Al_2O_3 , наличие которой ведет к снижению содержания активного алюминия в частице и является диффузионным барьером для взаимодействия металла с окислителем. В связи с этим горение металлов существенно отличается от горения других веществ; оно контролируется не только кинетическими факторами или условиями диффузии окислителя, но и условиями диффузии через оксидную пленку. Существуют различные механизмы описания воспламенения и горения частиц металлов [31], [32], в том числе алюминия, в основе которых лежат температуры фазовых переходов при плавлении и испарении металла и его оксида. Значения температур плавления алюминия и оксида алюминия составляют ~ 660 и 2050 °С, соответственно [33]. Скорость горения частиц алюминия зависит от следующих факторов: скорости диффузии в газовой фазе, диффузии через пленку оксида алюминия и кинетических параметров химической реакции [34], [35].

Возможности повышения параметров топлива при использовании обычного порошкообразного алюминия микронных размеров практически исчерпаны. Поэтому предпринимаются попытки модифицировать алюминий чтобы улучшить его характеристики горения, авторами в [36] проведен обзор известных способов улучшения воспламенения и снижения агломерации в волне горения, что позволяет увеличить полноту сгорания, известные способы модификации металлических горючих: повышение дисперсности [34], [37], [38], [39], легирование металла (введение добавок в объём частиц, а также приготовление сплавов, механосплавов, композитов [31], [40], [41]; нанесение различных покрытий на поверхность частиц [42], [43], [44], [45], [46]; введение дополнительного горючего, каталитического или иного активного компонента не в частицы, а *в состав смесевой системы* [47], [48], [49]. Некоторые энергоёмкие соединения металла (гидрид алюминия, бориды алюминия и магния) также можно рассматривать как «улучшенные» или модифицированные металлические горючие [39], [47], [50], [51]. Перечисленные способы воздействуют на свойства металла и/или его оксидной оболочки и влияют на физико-химические процессы

взаимодействия частиц между собой и реагентами, поставляемыми другими компонентами топлива, или с реагентами газообразной среды сжигания, тем самым определяя особенности воспламенения, окисления, агломерации частиц металлического горючего в активном слое конденсированной фазы и горение частиц в газовой фазе. Следует отметить, что описанные в литературе попытки изменить поведение алюминия к лучшему позволили обнаружить некоторые полезные эффекты, однако не привели к революционным результатам.

1.2.2 Бор и бориды

Наибольшей теплотой сгорания ($Q = 58.62$ кДж/г), среди высококалорийных металлов и элементов, выделяется металлоид бор [32]. У алюминия теплота сгорания сравнительно меньше ($Q = 30.98$ кДж/г). Применение бора в обычных смесевых топливах ограничено тем, что он требует для своего окисления примерно в 2.5 раза больше кислорода, чем алюминий. Поэтому бор не нашел широкого применения в обычных ракетных двигателях. Однако, при наличии заборного окислителя указанное ограничение не существенно. Поэтому бор рассматривается как перспективный компонент топлив для прямоточного воздушно-реактивного двигателя (ПВРД) [24], [52], [53], что стимулирует исследования горения бора и борсодержащих топлив в последнее время в разных странах [54]. В 1970х годах было предложено использовать вместо бора бориды алюминия [52], [55]. Эти соединения дешевле бора, не имеют проблем совместимости с традиционными компонентами топлив, по тепловому эффекту подчас приближаются к бору, хотя и уступают ему. В [52] (с. 284) сообщено об экспериментальном подтверждении синергетического эффекта от совместного использования Al и B. А именно, сплавы Al и B с содержанием бора до 30 % лучше воспламенялись и демонстрировали большую полноту сгорания. В [56] указано, что горение бора интенсифицируется, если он находится в составе диборида магния или диборида алюминия. В [56] описан синтез диборида магния в режиме теплового взрыва. Метод состоит в предварительном нагреве смеси

реагентов до температуры самовоспламенения, когда экзотермическая реакция протекает практически одновременно во всем объеме образца. Синтез MgB_2 подтвержден методом рентгено-фазового анализа (РФА). Но синтезировать описанным методом AlB_2 авторам [56] не удалось. В [57], [58] показано, что AlB_2 всё же может быть синтезирован методом теплового взрыва, если реагенты предварительно подвергнуть механической активации с применением шаровой мельницы [59]. Помимо диборидов AlB_2 и MgB_2 представляет интерес додекаборид алюминия AlB_{12} [60], поскольку массовое содержание бора в нём выше (82.8 % против 44.4 % в AlB_2). Синтезировать фазово-чистый продукт AlB_{12} методом теплового взрыва с предварительной механоактивацией реагентов не удастся, однако имеются иные методы его синтеза. Также можно говорить о получении в мельнице АГО-2 «механосплавов» алюминия и бора. В [54] (глава 7) описано приготовление механосплавов с соотношением Al/B 10/90, 16/84, 30/70, 50/50, 64/36, а также механосплавов магний-бор с соотношением B/Mg 95/5, 90/10, 80/20. Для механосплавов Al/B охарактеризованы их основные свойства и агломерационное поведение в составе смесевых топлив. Методом теплового взрыва и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) могут быть получены иные энергоёмкие бориды, например, AlMgB_{14} , TiB_2 [61], [62] и другие, представляющие интерес с точки зрения использования в топливах для ПВРД.

В литературе сообщается о синтезе более сложных комбинированных боридов, например, $\text{B}_{25}\text{C}_4\text{Mg}_{1.42}$ [63] и $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$ [64]. Их элементный состав кажется многообещающим, однако они пока не исследованы в процессах горения.

Поскольку доказан синергетический эффект активации горения бора с алюминием [52], [65], [66], определенный интерес представляют механические смеси порошков Al и B . Однако для таких смесей опять актуализируется такой недостаток бора, как несовместимость. Следует отметить, что для преодоления несовместимости бора разрабатываются специальные методы, среди которых нанесение покрытий на частицы, а также грануляция, то есть приготовление композитов с «защищенными» частицами бора [54], [67], [68].

1.2.3 Титан

Интерес к горению титана обусловлен двумя обстоятельствами [69]. Во-первых, титан и его сплавы нашли широкое применение в конструкционных материалах, работающих в экстремальных условиях [70], [71], [72]. Такие приложения стимулировали исследования воспламенения и горения массивных образцов титана миллиметровых и сантиметровых размеров, в том числе в специальных условиях – например, при высокоскоростном обдуве [73], [74], или при микрогравитации [75]. Во-вторых, титан в порошкообразном виде используется в качестве металлического горючего в составе осветительных, замедлительных и иных пиротехнических композиций [76], [77], а также смесевых композиций технологического горения [78]. Под технологическим горением подразумеваем процесс, осуществляемый для получения целевого продукта [78]. Области применения титана постоянно расширяются. Так, сравнительно новые приложения сферических и пористых порошков титана – медицина и аддитивные технологии [79], [80], [81]. Имеются исследования, в которых титан рассматривается как основное металлическое горючее или как добавка в составе топлив для прямоточных воздушно-реактивных двигателей [82], [83], и в составе промышленных взрывчатых веществ [84].

1.2.4 Комбинированные горючие

К применению комбинированных горючих условно можно отнести использование «смесевых горючих», в частности, введение в состав топлив добавок в виде второго металла [27], [83], [85], [86], [87] [88], [89], или оксида второго металла в качестве катализатора или окислителя [90], [91], или некоторых солей (K_2CO_3 , KCl) [92], а также введение добавок (Ga , Sn , In , Li , Ni) в объем частиц МГ [93], [94], [95], модификацию поверхности частиц металлического горючего (МГ) или покрывающего ее оксидного слоя поверхностно-активными веществами (Ca , Ba , V_2O_5) [96], [97]. В случае введения каталитического оксида

металл и оксид могут играть роль горючего и окислителя в термитной реакции. Даже смесь одного и того же микроразмерного и наноразмерного металла, скажем Al и Al₁₃ [98], также следует рассматривать как комбинированное горючее. Иногда применяют и более сложные металлические горючие. В работе [92] показано, что нанесение на поверхность конгломератов бора небольшой (1.2 – 5 %) добавки солей K₂CO₃, KCl интенсифицирует их воспламенение и горение. Критическая температура воспламенения аэрозвеси снижается на 200 – 600 К. Авторы [95] одновременно применяли несколько «активирующих» приемов: введение добавки никеля в алюминий, механоактивацию, и смесевое комбинированное горючее.

В [83] исследовали топливо, состоящее из 90 % полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (обычно используется англоязычное сокращение НТРВ) и 10 % металлического горючего, в качестве которого выступал бор с частичной заменой (5, 10, 15, 20 % от массы) на Mg или Ti. Введение второго металла увеличивало скорость регрессии топлива в потоке окислителя и повышало полноту сгорания бора. Эффект Mg более сильный, чем у Ti. В литературе для обозначения комбинированного горючего можно встретить термин dual metal – двойной металл. Библиография по теме данного раздела имеется в [31], [48], [54], [99].

1.3 Методы исследования горения металлов

Поскольку металлические частицы широко используются в различных отраслях науки и техники в качестве горючего, большое внимание уделяется кинетике их окисления, закономерностям воспламенения и горения. Различные методы позволяют детально исследовать те или иные явления, сопровождающие разные стадии горения: низкотемпературное окисление, воспламенение, установившееся горение.

Распространёнными методами, с помощью которых изучают воспламенение и горение металлических частиц, являются:

– исследование воспламенения и горения одиночных частиц, которое определяется условиями их прогрева в окружающей газофазной среде до температуры воспламенения. Количество частиц выбирают таким, чтобы тепловыделение каждой частицы и агломерация частиц не могли влиять на параметры экспериментальной системы в целом. Воспламенение и горение частиц происходит в движущемся потоке окислителя, который образуется при горении газообразного (газовые горелки) либо твердого топлива (бомбы постоянного давления) или в результате нагревания газа (плазменные горелки и электронагреватели) [31], [100], [101], [102], [103], [104], [105]. В процессе производится фото/видеосъемка горящих частиц, кроме того имеется возможность исследовать продукты сгорания;

– исследование горения капель металла: горение образцов в горячем окислительном газовом потоке в печи с электронагревателем [106], [107]; в холодном (комнатной температуры) потоке с применением индукционного разогрева [108]; горение одиночной свободной капли в кислородных смесях с инертным разбавителем, аргоном или гелием [109]. Подобные эксперименты можно проводить с использованием установки с падающей камерой сгорания, которая обеспечивает сферически-симметричные контролируемые условия тепломассообмена частицы с окружающей средой [110];

– горение взвеси металлических частиц изучается с целью управления внутрикамерными процессами в технологических установках получения ультрадисперсных материалов и в энергоустановках на порошковом металлическом горючем [99], [111], [112], [113];

– изучение воспламенения и горения частиц в активных газовых средах в составе гетерогенных конденсированных систем. Для таких методов применяются следующее оборудование: газовые горелки и трековые установки [32], [114], [115], [116]; установки с принудительным разогревом частиц (падающих или неподвижных) [115]; установки, использующие принцип бесконтактного вывешивания частиц и капель [117]; сосуды постоянного давления [8], [43].

Выводы по Главе 1

Проведен обзор и анализ основных компонентов смесового твердого топлива. Рассмотрены характеристики и свойства окислителей, горючего-связующего и металлического горючего твердых ракетных топлив. Большинство работ по исследованию смесовых твердых топлив направлены на повышение активности частиц алюминия различными методами. Кроме чистых металлов в состав топлива могут вводиться энергоёмкие соединения металла (гидрид алюминия, бориды алюминия и магния). Это способствует повышению полноты сгорания и увеличению идеального удельного импульса тяги. Следует отметить, что описанные в литературе попытки изменить поведение алюминия к лучшему, позволили обнаружить некоторые полезные эффекты, однако не привели к революционным результатам. Бор рассматривается как один из перспективных элементов для использования в качестве горючего в смесовых топливах для ПВРД. Недостатками бора являются плохая совместимость с традиционными компонентами топлив и затрудненное реагирование, приводящее к неполноте сгорания. В настоящее время известно и исследуется множество способов и приемов, направленных на преодоление указанных недостатков.

Представлен краткий обзор методов исследования горения металлов, в которых особое внимание уделяется кинетике их окисления, закономерностям воспламенения и горения, а также способам защиты металлических порошков от воздействия окислительных сред. На данном этапе развития науки детальное понимание и описание чрезвычайно сложного процесса горения недоступно. Поэтому сегодня можно лишь ставить задачу определения характеристик, параметров, критериев, а также разработки процедур их экспериментальной оценки. Установленные закономерности и характеристики расширят фундаментальные знания о горении твердых топлив, содержащих металлические частицы.

ГЛАВА 2 ГОРЕНИЕ КРУПНЫХ АГЛОМЕРАТОВ АЛЮМИНИЯ

2.1 Постановка задачи

Исследование горения одиночных металлических частиц представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Горение одиночной частицы металла в воздухе при атмосферном давлении часто рассматривается как простейшая физическая модель процессов, протекающих при горении частиц в составе энергетических композиций или в технических устройствах. Поэтому процесс горения одиночных частиц в контролируемых условиях выбран многими исследователями для теоретического и экспериментального изучения. Исходя из этого, был использован оригинальный подход, основанный на экспериментировании с образцами, образующими горящие монодисперсные агломераты.

2.2 Методика получения горящих частиц контролируемого размера

Суть оригинального подхода, разработанного для создания объектов исследования – горящих частиц определенного состава, размера и структуры – заключается в следующем. Используется образец, состоящий из безметалльного топлива-матрицы, в который помещено определённое количество миниатюрных металлизированных включений. Включения могут представлять собой «зародыши» агломератов – миниатюрные кусочки, изготовленные из металлизированного смесового топлива, или изначально сплошные частицы металла. В первом варианте в волне горения матрицы каждое включение превращается в горящую частицу-агломерат. Масса, состав и структура агломератов предопределены рецептурой и размером включений. Во втором варианте размер горячей частицы задан изначально. Во всех случаях

безметалльная матрица воспламеняет и выбрасывает частицы. В зависимости от постановки эксперимента дальнейшее горение частиц происходит либо в продуктах горения матрицы, либо в воздухе (рис. 2.1).

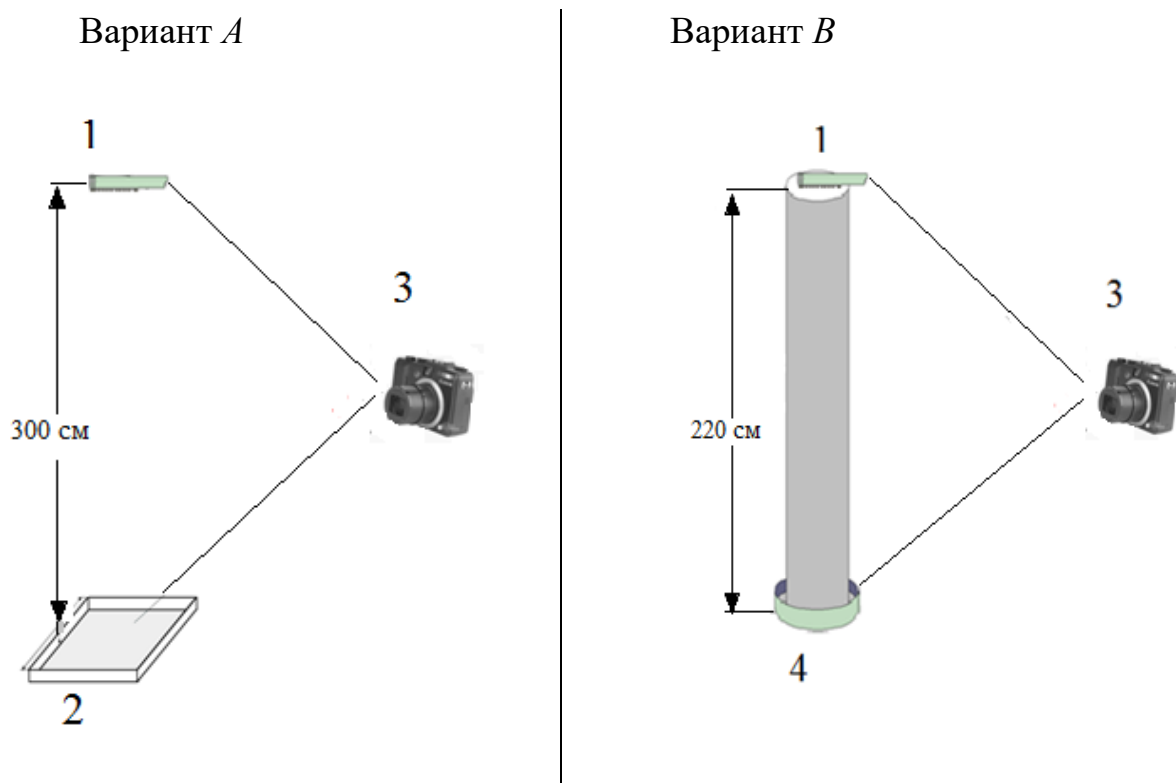


Рисунок 2.1. Схема эксперимента и два варианта (А, В) сбора остатков горения. Условные обозначения: 1- образец, 2-поддон, 3- фотоаппарат, 4- чашка Петри.

Образец представлял собой полоску топлива-матрицы с внедрёнными включениями, нанесённую на кварцевую трубку. Трубка служит держателем образца и используется многократно. Топливо-матрица имеет консистенцию пластилина, легко формуется и держит форму. Состав матрицы: 27 % связующего на основе метилполивинил-тетразольного полимера с нитраминно-нитроэфирным пластификатором (МПВТ) [118], [119], 50 % октогена, 23 % ПХА, состав включений варьировали.

Образец наносили на кварцевую трубку диаметром 12 мм (она играла роль держателя образца) [120]. Размеры образца составляли $W \times L \times H$ примерно $3 \times 30 \times 2$ мм. Кварцевую трубку-держатель закрепляли горизонтально на высоте 2–3 м таким образом, чтобы образец находился на нижней стороне трубки, и поджигали

с кончика. В волне горения матрицы каждое включение превращается в горящую частицу-агломерат. Дальнейшее горение частиц происходит в воздухе.

В проведённых экспериментах большая высота падения (до 3 м) обеспечивала сгорание частиц исследуемых размеров (400 - 780 мкм) в полёте. Посредством видеосъёмки определены характерные времена начала фрагментации t_{bf} , окончания фрагментации t_{ef} , окончания горения t_b , а также скорость и координата частицы в соответствующие моменты времени. Покадровую обработку видеозаписей проводили следующим образом. Для каждой частицы измеряли координату (текущее расстояние от трубки-держателя образца), а также регистрировали моменты времени наступления перечисленных событий.

2.3 Эксперименты с модельными агломератами алюминия

Для алюминия эксперименты проведены с использованием подхода «модельных агломератов». Композиция для включений была следующего состава: 73.85 % Al (фракция 0.5–1.5 мкм, выделенная из порошка АСД-4), 26.15 % МПВТ. Композиция для включений и топливо-матрица имели консистенцию пластилина. Соотношение между компонентами топлива-матрицы выбрано на основе термодинамических расчетов из условий достижения максимальной температуры. Включения изготавливали следующим образом. От готовой композиции с порошком Al отделяли порцию размером несколько миллиметров, взвешивали её, затем скатывали в сферу, сплющивали в форму диска и делили на восемь частей, каждую часть из восьми снова скатывали в сферу, сплющивали и делили на четыре части. Таким образом, одна частица-включение является 1/32 частью от исходной взвешенной порции композиции. Схема приготовления частиц-включений изображена на рисунке 2.2.

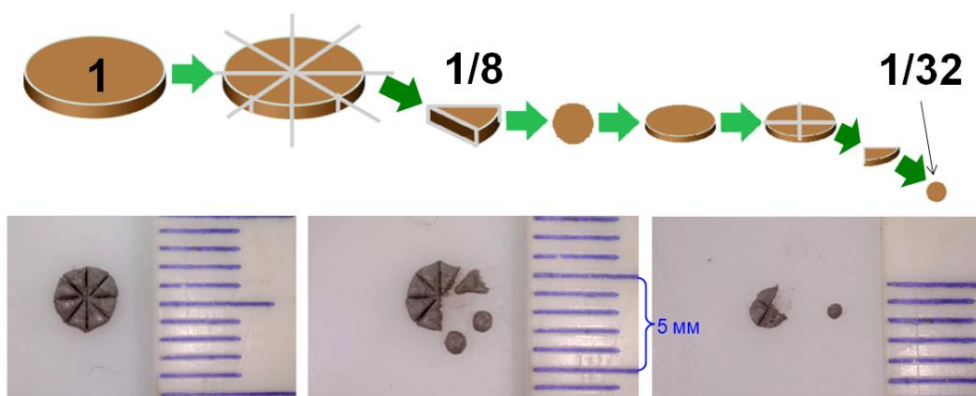


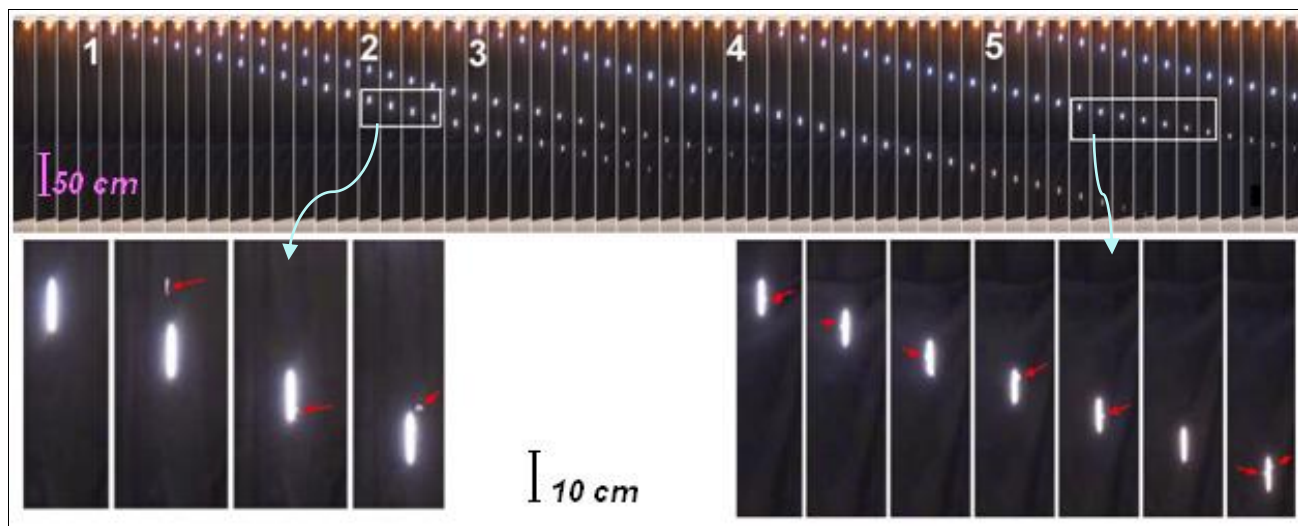
Рисунок 2.2. Схема приготовления частиц - включений заданной массы.

Условные обозначения: вверху – схематическое изображение этапов деления порции вещества; внизу – реальные фотоснимки отдельных стадий процесса деления порции.

Диапазон размеров (диаметров) исследованных частиц в пересчете на Al 400 – 780 мкм. Необходимо отметить, что этот диапазон соответствует актуальным размерам агломератов для алюминизированных топлив с сильной агломерацией. Вместе с тем, литературные данные о динамике горения частиц Al и Al-агломератов столь крупных размеров крайне немногочисленны.

Эксперименты проведены в постановке описанной выше, вариант А (рис. 2.1). Горящие частицы свободно падали в воздухе и в большинстве случаев заканчивали горение в полёте (рис. 2.3). Частицы-остатки сгорания отбирали в поддон, изготовленный из мелованной бумаги формата А0.

На рисунке 2.3 в верхней части каждого кадра виден факел образца. Образец последовательно выбрасывает агломераты. Треки горящих частиц-агломератов (помечены цифрами 1 – 5) состоит из светящихся отрезков, каждый из которых соответствуют смещению частицы за время экспозиции кадра, равное $1/25$ с.



Условные обозначения: два выделенных прямоугольниками участка видеогаммы показаны в увеличенном масштабе.

Рисунок 2.3. Видеогамма падения пяти горящих агломератов – последовательность кадров видеозаписи с частотой съёмки 25 кадров в секунду.

В нижней части кадра виден поддон для улавливания остатков горения частиц. Дистанция полёта частиц (расстояние от образца до поддона) в данном опыте 264 см. Как видно, частицы 1 и 2 заканчивают горение в полёте, частица 3 догорает на поддоне, треки 4-й и 5-й частицы уходят за правую границу рисунка. Увеличенные участки видеогаммы иллюстрируют процесс фрагментации алюминиевых агломератов. В отличие от титана [105], фрагментация горящих Al агломератов выражена слабо и проявляется в единичных «отстрелах» фрагментов (они указаны красными стрелками на увеличенных участках трека на рис. 2.3).

Обработка экспериментов включала следующее:

- определение времён горения t_b частиц-агломератов по видеозаписям. Время сгорания отождествляли со временем свечения частицы (после прекращения свечения частица не видна). Время сгорания определяли с точностью 0.04 с, равной длительности кадра;
- определение относительного количества фрагментирующих частиц, а также характерных времён начала и окончания фрагментации;
- определение средней массы одного включения $m_{incl} = M/N$, где M – масса порции металлизированного топлива, использованная для изготовления N включений;

- вычисление начальной массы агломерата $m_{Al} = m_{incl} \cdot 0.7385$, где 0.7385 – массовая доля Al во включении. Ранее было показано [121], что стартовая масса алюминиевых агломератов соответствует массе алюминия во включении. Типичные значения m_{Al} в проведённых экспериментах 0.00040 г – 0.00060 г. При объёме выборки $N = 10$ частиц их совместное взвешивание характеризуется относительной погрешностью $\approx 2\%$ (при точности весов 0.0001 г). Теоретически, после разложения связующего во включении может находиться некоторое количество углеродистых остатков (максимально 0.09 от массы включения);

- вычисление начального диаметра агломерата:

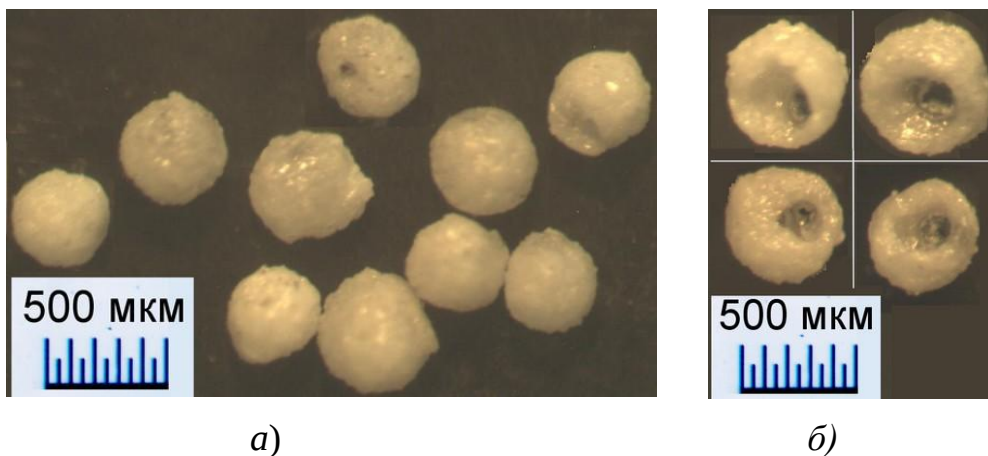
$$D_{Al} = \sqrt[3]{6m_{Al}/\pi\rho_{Al}}, \quad (2.2)$$

где $\rho_{Al} = 2.7 \text{ г/см}^3$ – плотность алюминия;

- определение средней массы одной частицы-остатка $m_{ox} = M_{ox}/N_{ox}$, где M_{ox} – суммарная масса и N_{ox} – суммарное штучное количество частиц-остатков в опытах с одинаковыми агломератами. В проведённых экспериментах из большинства частиц металл полностью выгорел, при этом от частицы остаётся остаток в виде крупной финальной оксидной частицы (рис. 2.4а). В отдельных случаях (обычно для частиц крупнее номинального размера) в оксидной частице имеется вкрапление металла (рис. 2.4б);

- проведение гранулометрического анализа оксидных частиц-остатков;

- определение диаметров финальных частиц по изображениям с оптического микроскопа (рис. 2.4). Вычисление среднего арифметического диаметра D_{ox} , среднеквадратичного отклонения Sd и стандартного отклонения среднего Se [122]. Для этой оценки по возможности использовали оксидные частицы номинального размера. Например, из рассмотрения могли быть исключены самая крупная и самая мелкая частицы;



Условные обозначения: *а* - полностью выгоревшие агломераты – крупные оксидные частицы без видимых вкраплений металла (остатки из одного опыта); *б* - крупные оксидные частицы с лунками и/или вкраплениями металла (выбраны из разных опытов специально для этой иллюстрации).

Рисунок 2.4. Фотографии частиц-остатков, полученные на оптическом микроскопе.

- вычисление отношения D_{ox}/D_{Al} , характеризующего изменение диаметра частицы в результате выгорания;

- вычисление суммарного объема частиц ΣV_{ox} и оценка средней плотности частиц-остатков $\rho_{ox} = M_{ox}/\Sigma V_{ox}$;

- вычисление отношений масс частиц после и до горения m_{ox}/m_{Al} и вычисление параметра φ , который характеризует накопление конденсированного оксида в форме колпачка на поверхности горячей частицы [123], [124]. В общем случае параметр φ равен отношению массы оксида, аккумулированного на горячей частице, к общей массе оксида, образованного при горении этой частицы. Общая масса оксида есть сумма оксида в форме колпачка на частице и дымообразного оксида, покинувшего частицу. В случае полного выгорания алюминия, параметр φ может быть определён «напрямую» из отношения масс m_{ox}/m_{Al} с использованием стехиометрических коэффициентов $\varphi = (54/102) \cdot (m_{ox}/m_{Al})$. Точность такого определения нечувствительна к форме частиц и зависит только от погрешности взвешивания. Последняя может быть понижена посредством увеличения количества частиц во взвешиваемой выборке.

2.3.1 Результаты экспериментов с модельными агломератами алюминия

В таблице 2.1 представлены осреднённые значения массовых и размерных параметров, вычисленные как описано выше. N – количество частиц при осреднении.

Таблица 2.1. Параметры горения модельных алюминиевых агломератов в свободном падении в воздухе*.

Номер опыта	D_{Al} , Мкм	D_{ox} , мкм	D_{ox}/D_{Al}	m_{ox}/m_{Al}	φ	ρ_{ox} , г/см ³	t_b , с
1	545 N = 12	453±7 N = 7	0.83	0.35	0.18	1.61 N = 7	1.24
2	545 N = 4	не изм.	не изм.	не изм.	не изм.	не изм.	0.84
3	545 N = 8	402±13 N = 6	0.74	0.33	0.17	2.18 N = 6	0.88
4	545 N = 10	399±6 N = 7	0.73	0.27	0.14	1.84 N = 7	0.8
5	552 N = 14	391±9 N = 12	0.71	0.30	0.16	2.27 N = 12	не изм.
6	583 N = 10	438±10 N = 10	0.75	0.33	0.17	2.06 N = 10	1.2
7	658 N = 20	527±14 N = 16	0.80	0.34	0.17	1.50 N = 20	1.51
8	733 N = 11	605±22 N = 5	0.83	0.43	0.23	2.06 N = 17	1.72
9	778 N = 5	571±60 N = 5	0.73	0.34	0.18	2.30 N = 5	не изм.

*

- «не изм.» – не измеряли;
- рассчитанные значения D_{Al} и ρ_{ox} приведены «как получены», без применения правил округления приближённых чисел в соответствии с точностью;
- для величин D_{ox} после значка ± даны величины стандартного отклонения среднего Se;
- в столбце t_b приведены осреднённые значения времён горения, определённых в данном опыте. После значка ± дана величина Se. Величины Se статистически характеризуют разброс данных [122];

- статистическую погрешность параметра φ можно оценить по трём опытам с одинаковым $D_{Al} = 545$ мкм: $Se = 0.01$, $Sd = 0.02$;

- реальные абсолютные погрешности приведённых значений параметров выше, и с учётом инструментальной точности измерений, могут быть оценены так: ± 0.02 для m_{ox}/m_{Al} ; ± 0.03 для D_{ox}/D_{Al} ; ± 0.2 г/см³ для ρ_{ox} ; ± 0.04 с для t_b .

Проанализируем результаты измерения времён горения t_b (последний столбец таблицы 2.1 и рисунок 2.5) в зависимости от начального диаметра частицы D_{Al} с привлечением литературных данных.

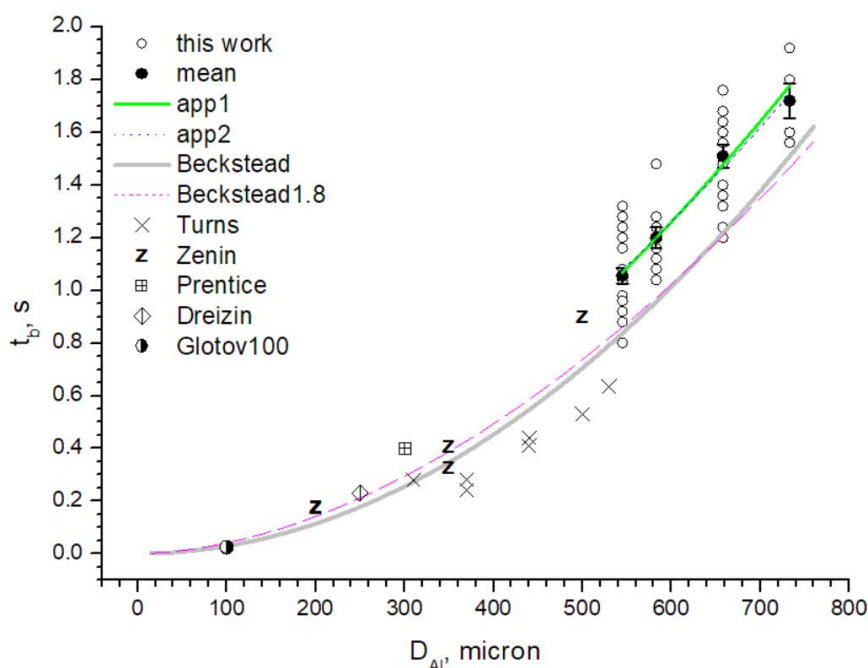


Рисунок 2.5. Зависимость времён горения крупных частиц алюминия от начального диаметра [125]. Среда: воздух при атмосферном давлении. Данные настоящей работы в сравнении с литературными. Пояснения в тексте.

На рисунке 2.5 представлены следующие данные о зависимости $t_b(D_{Al})$:

- «this work» – точки-кружки незакрашенные – данные настоящей работы, всего 59 точек в диапазоне диаметров 400–780 мкм. Для частиц одного номинального размера имеется разброс значений времён горения (точки имеют одну и то же абсциссу, но разные ординаты);

- «app1» – толстая зелёная линия – аппроксимация вышеупомянутого набора точек степенной функцией $t_b(D_{Al}) = (2.13 \pm 1.95) \times 10^{-5} \cdot D^{1.72 \pm 0.14}$, $N = 59$,

коэффициент детерминации [122] $R^2 = 0.70$. Здесь и далее в формулах зависимостей $t_b(D_{Al})$ диаметр в микрометрах, время горения в секундах;

- «mean» – закрашенные точки-кружки с вертикальными доверительными интервалами – осреднённые данные настоящей работы. Для каждого номинального диаметра вычислены средние значения времён горения и их статистические параметры. Стандартное отклонение среднего Se изображено в виде «усов» – доверительных интервалов;

- «app2» – тонкая синяя линия из коротких пунктиров – аппроксимация осреднённых точек ($N = 4$) степенной функцией $t_b(D_{Al}) = (3.79 \pm 3.17) \times 10^{-5} \cdot D^{1.63 \pm 0.13}$, $R^2 = 0.98$. Несмотря на более высокое значение коэффициента детерминации, эта аппроксимация менее корректна, поскольку при предварительном осреднении значений t_b теряется информация о количестве точек для каждого из значений диаметров. Впрочем, как видно на рисунке 2.5, линии «app1» и «app2» практически совпадают. Здесь уместно напомнить наше заключение [126] о том, что не следует переоценивать значения полученных величин параметров (например, нельзя рассматривать величину показателя степени при диаметре в качестве аргумента в пользу того или иного механизма реагирования);

- «Beckstead» – тонкая пурпурная линия из длинных пунктиров соответствует простейшей универсальной аппроксимационной формуле из [127]: $t_b(D_{Al}) = 3 \cdot 10^{-6} \cdot D^{1.99}$, $R^2 = 0.87$. В [127] собраны, систематизированы и подвергнуты корреляционному анализу данные из более чем 18 литературных источников (свыше 400 точек), полученные для частиц с размером от 15 до 760 мкм в различных окислительных средах при давлениях 0.1 – 20 МПа. Эта простая формула позволяет получить реалистичную оценку времени горения частиц алюминия в широком диапазоне условий;

- «Beckstead1.8» – толстая серая линия – аппроксимация формулой из [127]:

$$t_b = \frac{aD^n}{XeffP^{0.1}T_o^{0.2}} \quad (2.1)$$

Эта «усовершенствованная» формула получена с использованием того же набора экспериментальных данных с «дифференциацией» основных факторов, влияющих на время горения частицы алюминия, таких как состав, давление и температура среды. Формула характеризуется коэффициентом детерминации $R^2 = 0.964$. Здесь $X_{eff} = [O_2] + 0.6[H_2O] + 0.22[CO_2]$ – эффективная концентрация окислителя, базирующаяся на концентрациях $[O_2]$, $[H_2O]$ и $[CO_2]$ – трёх основных окислительных газов и их условной активности, задаваемой числовыми коэффициентами 1, 0.6 и 0.22, соответственно; $a = 0.735 \times 10^{-5}$ и $n = 1.8$ – константы, P – давление в атмосферах, T_o – температура в К. Приведённая на рисунке 3 кривая «Beckstead1.8» построена при $P = 1$ атм, $T_o = 300$ К и $X_{eff} = 0.23$, что соответствует воздуху ($[O_2] = 0.23$, $[H_2O] = 0$, $[CO_2] = 0$). Как видно на рисунке 2.5, линии «Beckstead» и «Beckstead1.8» близки.

Другие точки, приведённые на рисунке 2.5, отображают известные литературные данные по временам горения *частиц крупнее 200 мкм в воздухе* (или смесях кислорода с азотом), то есть полученные в условиях, аналогичных условиям нашей работы. А именно:

- «Turns» – точки крестики $\times$ – данные [128] для алюминиевых агломератов, полученных из капель суспензии частиц алюминия в углеводородном топливе JP-10. Капли помещали на державке в среду контролируемого состава с температурой 1500-1800 К. Диаметр агломерата авторы [128] вычисляли, используя известную величину массовой доли алюминия в суспензии.

На рисунке 2.5 представлены точки для смеси кислород+азот с концентрацией $[O_2] = 0.25$, диаметр частиц варьировался от 310 до 530 мкм. Как видно, большинство точек лежит ниже аппроксимационных зависимостей из [127] (t_b на ≈ 20 % меньше). Возможная причина этого – повышенная температура среды. Поскольку зависимости [127] обобщают *все* известные данные, то точки, расположенные ниже кривой, должны «уравновешиваться» другими точками, расположенными выше обобщённой кривой. Действительно, данные других авторов лежат преимущественно выше. К ним относятся:

- точка «Prentice» [129] – $D_{Al} = 300$ мкм, воздух, 1 атм. В экспериментах [129] частицы поджигали лазером в сосуде с контролируемой газовой средой;

- точка «Dreizin» [130], $D_{Al} = 250$ мкм. Особенность экспериментов [130] – создание горящих частиц в миниатюрной электроискровой дуге, возникающей между массивным анодом и проволочным расходуемым катодом. Образующиеся частицы находятся в воздухе комнатной температуры, но прогреты, расплавлены и потому сразу воспламеняются;

- данные «Zenin» – пять точек в форме буквы Z из [124] получены в воздухе (или в смеси $0.2O_2 + 0.8N_2$) при 1 атм. в условиях нулевой гравитации, ультразвуковой левитации, конвекции (умеренная скорость обдува частицы 0.3 – 0.4 м/с). Для частиц с $D_{Al} = 200$ мкм времена горения в условиях левитации и конвекции практически совпадают. Для частиц с $D_{Al} = 350$ мкм время горения в условиях конвекции больше. Для частиц с $D_{Al} = 500$ мкм время горения в условиях левитации не измерено, а для условий конвекции отмечено неполное сгорание частиц. Заметим, что в большинстве наших экспериментов полностью сгорали даже более крупные частицы;

- точка «Glotov100» для 100-микронных агломератов из [123]. Эта точка получена в иных условиях ($D_{Al} < 200$ мкм, давление 0.7-8 МПа, среда – продукты горения модельного смесового топлива), но приведена здесь по двум причинам. Во-первых, для демонстрации работоспособности обобщенных корреляций Бекстеда. Во-вторых, эта точка соответствует не только *агломератам*, но и *монолитным* частицам алюминия и потому иллюстрирует тот факт, что при $D_{Al} = 100$ мкм их времена горения совпадают. Анализ данных рисунка 2.5 и таблицы 2.1 показал, что:

- во всех известных из литературы экспериментах времена горения, измеренные для крупных (> 200 мкм) *монолитных* частиц, горящих в обычных условиях (воздух, 1 атм, комнатная температура), примерно на 20 % выше, чем «прогнозирует» обобщённая зависимость Бекстеда;

- расположение наших точек для *агломератов* также соответствует этому наблюдению. Вывод о совпадении времён горения *монолитных* частиц и *агломератов*, сделанный в [123] для 100-мкм частиц, можно распространить на диапазон 400-780 мкм;

- величина параметра φ , который характеризует накопление конденсированного оксида в форме колпачка на поверхности горячей частицы, в проведённых экспериментах с агломератами диаметром 400-780 мкм была $\varphi = 0.14 - 0.23$. В экспериментах [124] с монолитными частицами алюминия диаметром 200 – 500 мкм $\varphi = 0.11 - 0.20$. Соответствие величины параметра φ очевидно.

Таким образом, определены времена горения агломератов; размер, масса и плотность финальных частиц-остатков; величина безразмерного параметра φ (отношение массы оксида, аккумулированного на горячей частице, к общей массе оксида, образованного при горении этой частицы). Проведено сравнение полученных данных с литературными. Установлено, что времена горения монолитных частиц и агломератов диаметром 400-780 мкм близки, также близки величины параметра φ . Таким образом, экспериментально подтверждено предположение об идентичности процесса горения монолитных частиц и агломератов указанных размеров. Определена зависимость времени горения от диаметра: $t_b(D_{Al}) = 3.79 \times 10^{-5} \cdot D^{1.63}$, где t_b в секундах, D_{Al} в микронах из диапазона 400–780 мкм.

Выводы по Главе 2

С использованием подхода «модельных монодисперсных агломератов» впервые исследовано горение крупных алюминиевых агломератов с диаметром 400 – 780 мкм в свободном падении в воздухе. На дистанции около 3 метров агломераты полностью сгорали, формируя остаток горения – крупную финальную частицу оксида сферической формы с диаметром 400–600 мкм. Определены

времена горения агломератов t_b ; размер, масса и плотность финальных частиц-остатков; величина безразмерного параметра φ (отношение массы оксида, аккумулированного на горящей частице, к общей массе оксида, образованного при горении этой частицы). Проведено сравнение полученных данных с литературными.

Установлено, что времена горения монолитных частиц (литературные данные) и агломератов диаметром 400-780 мкм (наши данные) практически совпадают. Для агломератов получены зависимости $t_b(D_{Al}) = 3.79 \times 10^{-5} \cdot D^{1.63}$ и $\varphi(D_{Al}) = 8.916 \times 10^{-2} (D_{Al}/928)$, где t_b в секундах, D_{Al} в микрометрах из диапазона 400 – 780 мкм. В случае горения в воздухе, либо в продуктах горения топлив на основе ПХА, закономерности накопления оксида на горящих частицах и поведения величины плотности финальных частиц оксида на качественном уровне одинаковы для монолитных частиц и агломератов. Таким образом, экспериментально подтверждено предположение об идентичности процесса горения монолитных частиц и агломератов, до размеров 780 мкм.

ГЛАВА 3 ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦ ТИТАНА

3.1 Предшествующие исследования и нерешенные вопросы

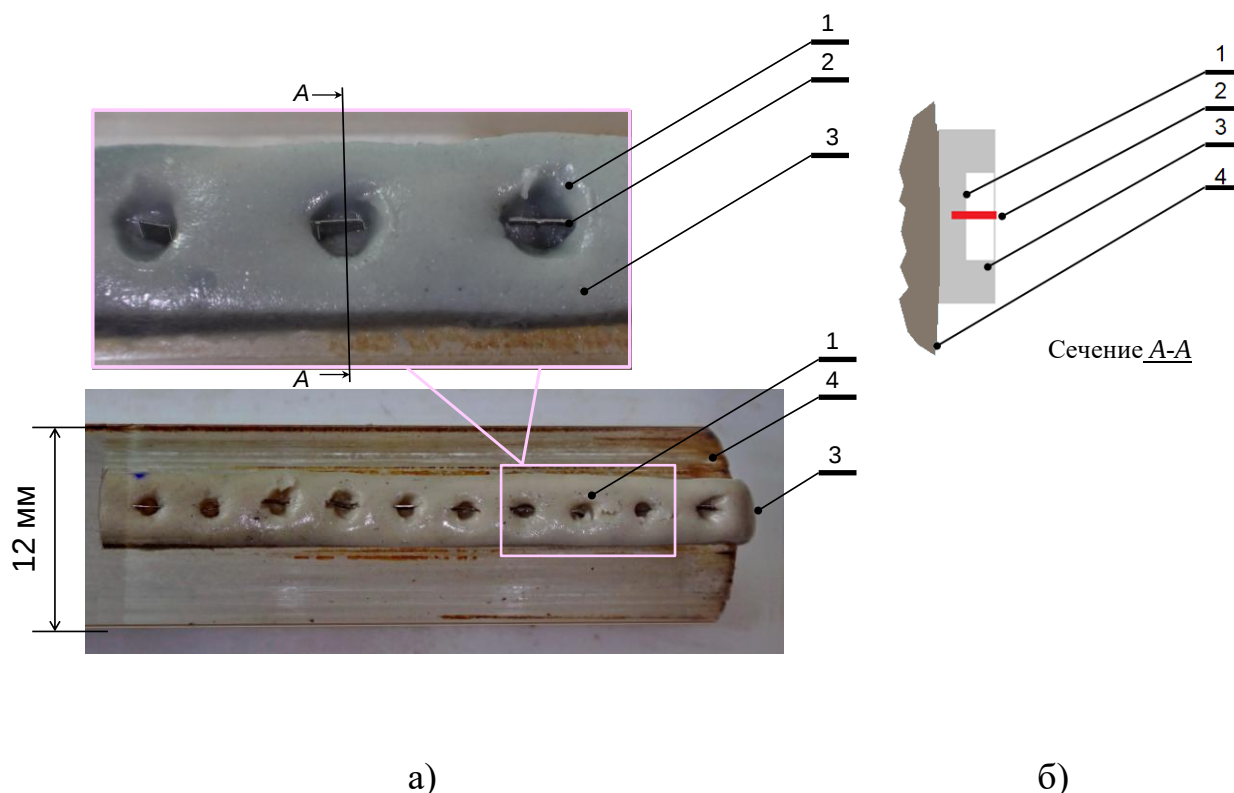
Опыт использования алюминия в качестве металлического горючего в энергетических композициях, в том числе в ракетных топливах, показал, что множество проблем возникает из-за его агломерации в волне горения [32], [99], [131], [132]. Имеется ряд подходов, направленных на улучшение поведения алюминия в волне горения, основанных на вариациях состава смесевой композиции и на тех или иных модификациях самого металлического горючего [124]. Наши исследования горения смесевых композиций с титаном [133] показали, что титан также агломерирует в волне горения. Это инспирировало исследования горения титановых агломератов [105], [124], [134], и поиск идей и возможностей улучшения поведения титана в волне горения [69].

3.2 Монолитные частицы титана

Для монолитных частиц титана диаметром 120 – 540 мкм проведены эксперименты в свободном падении в воздухе при атмосферном давлении, в постановке описанной выше (рис. 2.1, вариант В).

В полоске матрицы сделаны лунки, в которые помещены титановые включения, как показано на рисунке 3.1.

Типичная форма включений – плоские четырехугольники с размерами около $1 \times 1 \times 0.06$ мм. Эксперименты с включениями квадратной, прямоугольной и треугольной формы показали, что времена их горения зависят от массы включений и не зависят от их формы. Фактически, времена горения плоских включений одинаковой толщины и массы, но разной формы, в пределах погрешности неразличимы.



Условные обозначения: а) Фотография общего вида образца с десятью включениями и её увеличенный фрагмент. б) часть поперечного сечения (схема). 1 – одна из лунок. 2 – помещённое в лунку включение. 3 – полоска безметалльной матрицы. 4 – трубка-держатель образца

Рисунок 3.1. Образец с включениями.

Экспериментально найдены оптимальный размер лунок и ориентация включений, обеспечивающие их надёжное поджигание (рис. 3.1). 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. 3.1а, включения расположены перпендикулярно плоскости рисунка торцом к зрителю). Главная особенность образцов 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 – 3 мм. Фрагмент расплющивали на титановой наковальне титановым молотком, затем прокатывали на стальных вальцах до толщины 50 – 80 мкм. В

результате получали титановый «лепесток» (рис. 3.2), от которого затем ножницами отрезали требуемое количество кусочков для их размещения в образце.



Рисунок 3.2. Титановый «лепесток» и отрезанные от него частицы-включения для одного опыта.

Размер лепестка допускает его непосредственное взвешивание на обычных аналитических весах. Вес лепестка составляет 0.0100 – 0.0400 г при погрешности взвешивания ± 0.0001 г. Типичный вес одного включения около 0.0002 г и его прямое взвешивание с требуемой точностью невозможно. Поэтому вес включений определяли по их фотографическим изображениям. Один из способов («цифровой») состоит в следующем. Зная вес лепестка M_Σ и определив его площадь S_Σ по фотографии, вес m_i каждого i -го кусочка-включения можно вычислить с использованием площади включения S_i , также определённой по фотографии, по формуле $m_i = M_\Sigma \cdot S_i / S_\Sigma$. На практике мы использовали альтернативный «аналоговый» способ, заменив компьютерные измерения площадей лепестка S_Σ и кусочков-включений S_i на взвешивания их «моделей», вырезанных из фотографий, распечатанных на плотной бумаге. В этом случае вес металлического включения m_i вычисляется по аналогичному соотношению $m_i = W_\Sigma \cdot W_{pi} / W_{p\Sigma}$, где W_Σ – вес металлического лепестка, W_{pi} – вес бумажной модели i -

го включения, $W_{p\Sigma}$ – вес 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) обрезали неровный край лепестка («бахрому»), образующуюся при прокате на вальцах. Таким образом, мы физически обеспечивали постоянство толщины оставшейся части лепестка.

Зная вес включения, начальный диаметр частицы после плавления и стягивания в сферу можно вычислить по формуле:

$$D_{Ti} = \sqrt[3]{6m_{Ti}/\pi\rho_{Ti}} \quad (3.1)$$

где $\rho_{Ti} = 4.5 \text{ г/см}^3$ – плотность титана.

При постоянстве толщины лепестка описанная процедура обеспечивает точность определения расчетного диаметра 1 – 3 мкм на уровне сотен микрон. Поэтому в дальнейшем расчётные диаметры приводятся «как получены», без применения правил округления приближённых чисел.

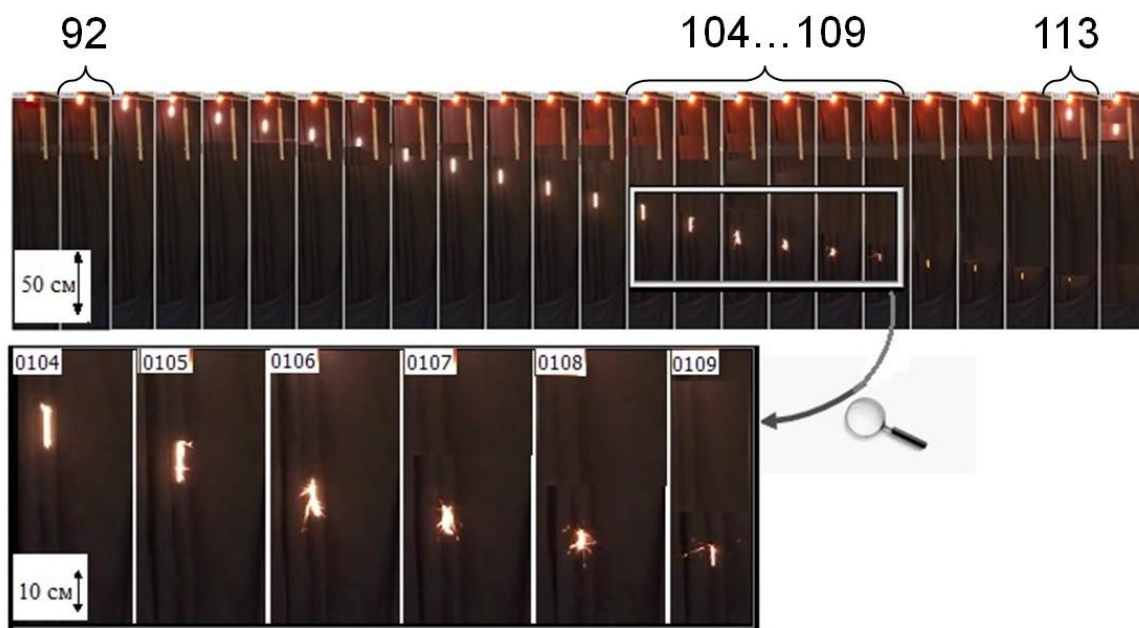
Варьируя размеры вырезанных включений, можно регулировать диаметры горящих частиц на этапе приготовления образца. При этом обеспечивается достаточно надежное воспламенение сравнительно крупных (сотни микрометров) частиц титана за счет более высокого отношения площади поверхности и объёма плоских включений 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 взаимодополняющим. 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.

3.2.1 Проведение и обработка экспериментов

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 производили видеосъемку падающих горящих частиц цифровой фотокамерой со скоростью съёмки 25 или 500 кадров в секунду. Покадровую обработку видеозаписей проводили следующим образом. 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 иллюстрируется на рисунке 3.3.

Время горения t_b соответствует моменту, когда частица и/или её 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.



Условные обозначения: последовательность фрагментов кадров при скорости съёмки 25 кадров в секунду. В верхней части каждого кадра видна горизонтальная трубка-держатель и факел горящего на ней образца. Светлая вертикальная полоска под трубкой – масштабная линейка длиной 41 см. На кадре 92 частица выходит из образца, Кадры 104–109 (на вставке показаны в увеличенном виде) демонстрируют фрагментацию частицы в режиме «еловая ветвь»: кадр 104 – начало фрагментации, кадр 109 – окончание фрагментации. Кадр 113 – конец горения (на кадре 114 частица уже не видна).

Рисунок 3.3. Определение характерных событий жизни горячей частицы Ti в свободном падении в воздухе по видеозаписи.

Методики отборов и анализов конденсированных продуктов горения подробно описаны в пятой главе.

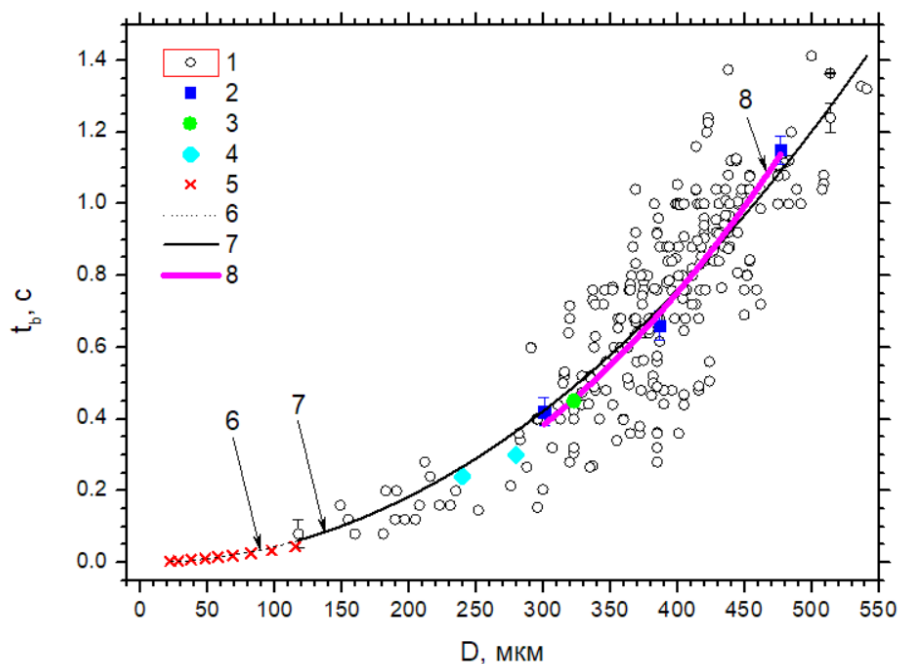
Перейдем к результатам экспериментов.

3.2.2 Времена горения

На рисунке 3.4 представлены данные о временах горения частиц титана в воздухе в зависимости от их размера. Здесь точки-кружки 1 – результаты для частиц монолитного Ti чистотой 99.38 % и диаметрами в диапазоне 120 – 540 мкм. Всего имеется 267 точек, 167 из них получены из обработки видеозаписей,

снятых со скоростью 25 кадров секунду и имеют погрешность определения времени $\Delta t = 0.04$ с, 100 точек получено из обработки видеозаписей со скоростью 500 кадров секунду с погрешностью $\Delta t = 0.002$ с. Чтобы не загромождать рисунок, лишь три точки снабжены вертикальными интервалами, показывающими величину погрешности определения времени. Дополнительно на рисунке 3.4 представлены литературные данные о временах горения частиц титана крупнее 20 мкм, а именно: точки 2 – данные [105], для агломератов из Ti чистотой 98.92 % с $D = 300, 390$ и 480 мкм, зажженных в пламени безметальной матрицы в той же постановке, как и в настоящей работе; точка 3 – данные [104] для агломератов из Ti чистотой 98.92 % с $D = 320$ мкм, вылетающих вверх из стаканчика из пирекса $\varnothing 10 \times 6$ мм, заполненного безметальной матрицей с включениями (составы матрицы и включения те же, что в [105], [134]); точки 4 – данные [135] 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 [136] для частиц Ti чистотой 99.5 % из диапазона 20 – 125 мкм, зажженных лазером.

На рисунке 3.4 также нанесены три аппроксимирующие кривые, представляющие степенные зависимости вида $t_b(D) = A \cdot D^b$, где A и b – параметры, значения которых приведены в таблице 3.1. В таблице 3.1 и ниже по тексту N – количество обработанных точек, R^2 – коэффициент детерминации, характеризующий качество аппроксимации. Линия 6 – совместная аппроксимация данных [135], [136] 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 [104] и [105], эти данные получены для частиц-агломератов из Ti чистотой 98.92 %.



Условные обозначения: точки: 1 – данные настоящей работы, сплошные частицы; 2 – данные [105], частицы-агломераты; 3 – данные [104], частицы-агломераты; 4 – данные [135], сплошные частицы; 5 – данные [136], сплошные частицы.

Линии: 6 – совместная аппроксимация данных [136], [135] и настоящей работы; 7 – аппроксимация данных настоящей работы; 8 – совместная аппроксимация данных [105], и [104] для частиц-агломератов.

Рисунок 3.4. Зависимости времени горения частиц титана крупнее 20 мкм от диаметра. Среда – воздух при атмосферном давлении.

С учетом наших новых и известных литературных данных можно рекомендовать единую зависимость времени горения от диаметра: $t_b(D) = (3.41 \pm 2.00) \times 10^{-6} \cdot D^{2.06}$ для монолитных частиц титана в диапазоне размеров 20 – 540 микрометров. Эту же зависимость можно использовать и для агломератов. Как видно на рисунке 3.4, кривые 6 (для сплошных частиц) и 8 (для агломератов) удалены друг от друга не более чем на $2\Delta t$. Это значит, что времена горения агломератов близки к временам горения монолитных частиц аналогичных размеров. Поэтому зависимость 6 из таблицы 3.1, обобщающая данные для монолитных частиц диаметром 120 – 540 мкм, может быть рекомендована как универсальная, пригодная как для сплошных частиц, так и для агломератов.

Таблица 3.1. Параметры аппроксимирующих зависимостей времени горения t_b (в секундах) от размера частиц D (в микрометрах). Условия горения: воздух, атмосферное давление.

Ссылка на источни к данных	Вид частиц	Номер на рис.3. 4		Аппроксимирующая зависимость и ссылка на источник формулы	Диапазон размеров, мкм	R^2	N, штук
		Точки	кривая				
Данная работа	сплошные	1	7	$t_b(D) = (3.53 \pm 2.13) \times 10^{-6} \cdot D^{2.05 \pm 0.10}$	118 – 541	0.70	267
[105],	агломераты	2	8	$t_b(D) = (5.75 \pm 5.43) \times 10^{-7} \cdot D^{2.35 \pm 0.16}$	300 – 480	0.988	3+1
[104],	агломераты	3					
[135]	сплошные	4	–	$t_b(D) = 0.09(D/1000)^{1.45}$ [122]	240; 280	-	2
[136]	сплошные	5	–	$t_b(D) = 1.29(D/1000)^{1.56}$ [136]	20 – 125	-	9
[136] + [135] + данная работа	сплошные	1, 4, 5	6	$t_b(D) = (3.41 \pm 2.00) \times 10^{-6} \cdot D^{2.06 \pm 0.10}$	20 – 541	0.75	9+2+267

3.2.3 Режимы и времена фрагментации

На основе экспериментальных данных получена новая информация о механизме горения крупных монолитных частиц титана в воздухе в зависимости от размера материнской частицы.

В ранее проведенных опытах с титановыми агломератами [105] обнаружен новый режим фрагментации, названный «еловой ветвью» [137], поскольку фотографическое изображение трека горящей частицы с отлетающими фрагментами по форме напоминает еловую ветвь. В этом режиме на протяжении некоторого интервала времени (от момента начала фрагментации до момента окончания фрагментации) происходит отстреливание многочисленных мелких частиц-фрагментов от материнской частицы с сохранением последней. По окончании горения от исходной материнской частицы остаётся остаток в виде крупной оксидной частицы. Размер частицы-остатка сопоставим с начальным размером материнской частицы. Режим фрагментации «еловая ветвь» отличается от известного ранее 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 – 125 мкм в [136], 240 и 280 мкм в [135]. И только в [135] при горении титановых агломератов диаметром 300 – 480 мкм был зарегистрирован режим «еловая ветвь». Разумно предположить, что *режим фрагментации связан с размером материнской частицы*. Однако следует помнить, что агломераты в [135] формировались из включений, изготовленных из топлива, состоящего из частиц титана с размером преимущественно мельче 50 мкм и энергетического связующего в соотношении 69:31. Поэтому резонно задать «методический» вопрос – не обусловлен ли режим «еловая ветвь» агломерационным происхождением материнских частиц и присутствием связующего в составе

топлива включений. Вместе с тем, определение условий реализации того или иного режима фрагментации в любом случае имеет большое практическое 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 со временем начала фрагментации, то есть с моментом взрыва частицы, и финальная частица-остаток отсутствует. Как показано в [135], 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.

Рисунок 3.5 показывает, как выглядит *режим* (или *картина*) фрагментации «звезда» при съёмке со скоростью 500 кадров в секунду. Четыре кадра с чёрным фоном демонстрируют собственно взрыв частицы.

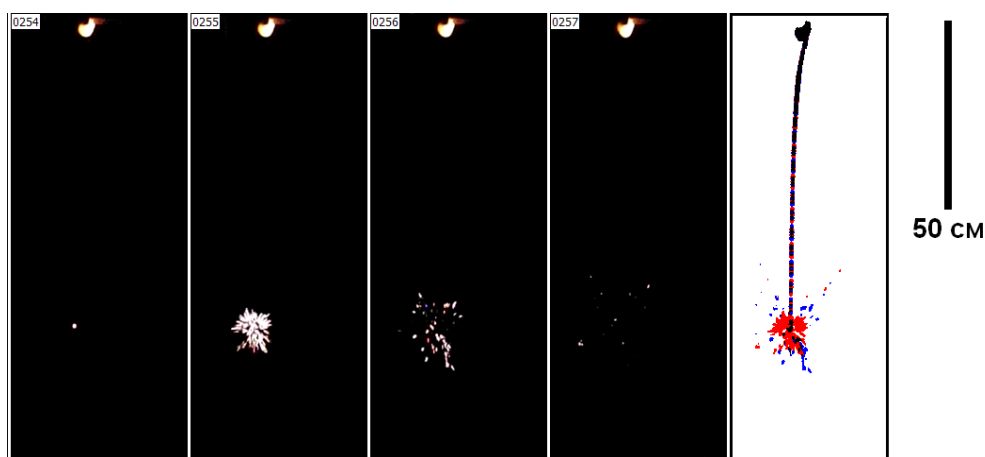
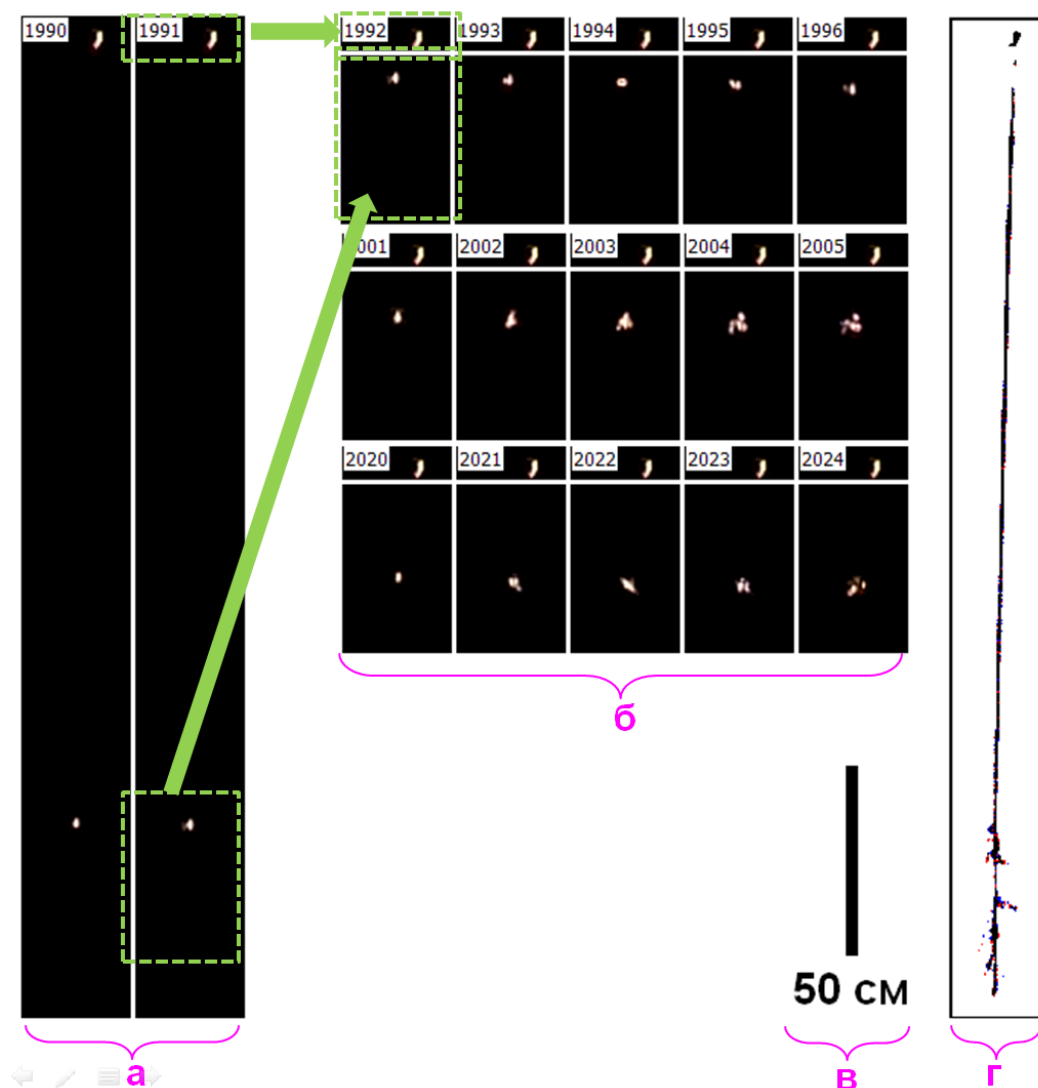


Рисунок 3.5. Фрагментация частицы с начальным размером 276 мкм в режиме «звезда». Четыре кадра, снятые через интервал времени $\Delta t = 2$ мс и реконструированный на компьютере полный трек.

Это подряд идущие последовательные кадры, снятые через интервал времени $\Delta t = 2$ мс. Левый кадр предшествует фрагментации, второй кадр соответствует событию bf (начало фрагментации). Заметим, что для данной частицы разлёт и догорание фрагментов были видны ещё на четырех кадрах после

представленных на рисунке 3.5, то есть на протяжении ещё 8 мс. Пятое изображение на белом фоне – полный трек частицы, смонтированный из отдельных кадров видеозаписи с помощью оригинальной компьютерной программы. При сборке трека изображения с соседних кадров изображаются поочередно разным цветом. В большинстве случаев они накладываются, но иногда (как, например, при взрыве частицы) удастся увидеть положения фрагментов через $\Delta t = 2$ мс.

Рисунок 3.6 показывает, как выглядит режим фрагментации «еловая ветвь» при съёмке со скоростью 500 кадров в секунду. На рисунке показаны отдельные кадры, фрагменты кадров и реконструированный полный трек частицы. Для данной частицы фрагментация «еловая ветвь» реализуется ближе к концу горения и видна в нижней части кадра.



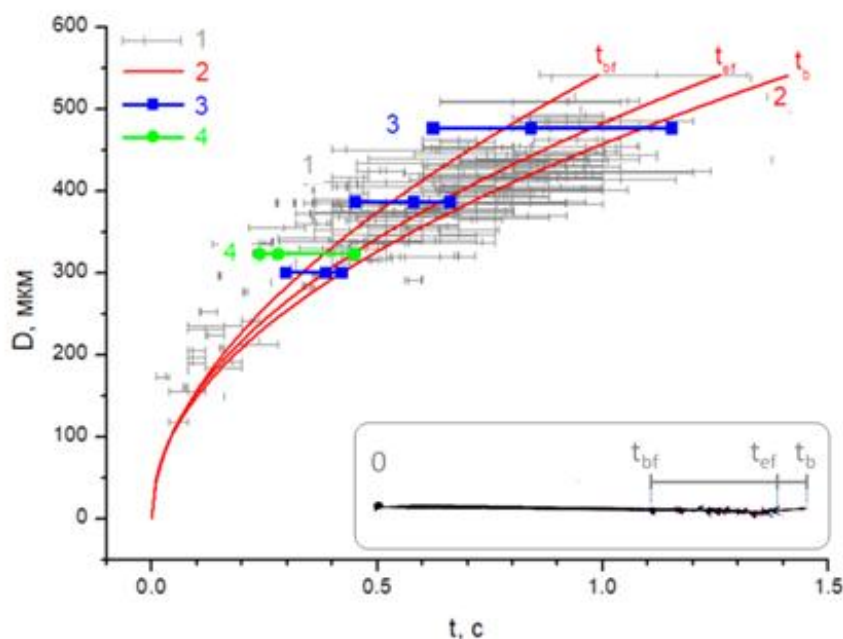
Условные обозначения: а – два подряд идущих кадра «как есть»: кадр 1990, предшествующий фрагментации, и кадр 1991, соответствующий событию b_f (начало фрагментации). б – три пятикадровых интервала, демонстрирующие процесс фрагментации. В отличие от (а), здесь представлены не полные кадры, а их фрагменты, соответствующие верхней части кадра с его номером (справа от номера виден факел горящего образца) и участку кадра с рассматриваемой частицей. Пунктирные рамки и стрелки показывают местоположение фрагментов на оригинальном изображении. в – масштабный отрезок, общий для всех изображений. г – полный трек, реконструированный на компьютере из отдельных кадров.

Рисунок 3.6. Фрагментация частицы с начальным размером 436 мкм в режиме «еловая ветвь».

На рисунке 3.7 представлены данные о временах начала фрагментации t_{bf} , окончания фрагментации t_{eb} и окончания горения t_b в зависимости от размера частиц. Рисунок 3.7 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 временам t_{bf} (левый штрих), t_{eb} (средний штрих) и t_b (правый штрих). Врезка на рисунке 3.7 иллюстрирует процедуру определения указанных времён на треке частицы. Трек на врезке нарисован горизонтально, точка 0 соответствует выходу частицы из образца. Множество (порядка 250) отрезков образуют «облако», помеченное на рисунке 3.7 цифрой 1. Следует отметить, что для некоторых частиц горизонтальный отрезок отсутствует или штрихов на отрезке меньше трёх. Дело в том, что в случае реализации режима фрагментации «звезда» характерные времена t_{bf} и t_{eb} совпадают. Кроме того, в эксперименте не всегда удавалось определить все три характерных времени (например, в случае выхода частицы из поля зрения). Наборы точек $\{t_{bf} \text{ vs } D\}$ и $\{t_{eb} \text{ vs } D\}$ были аппроксимированы степенными зависимостями вида $t_{event}(D) = A \cdot D^b$, где t_{event} – время характерного события, A и b – параметры. Набор данных по временам горения $\{t_b \text{ vs } D\}$ уже был обработан в аналогичной манере в предыдущем разделе.

Аппроксимирующие кривые представлены на рисунке 3.7 и обозначены цифрой 2 и буквами t_{bf} , t_{eb} и t_b . Параметры аппроксимирующих зависимостей приведены в таблице 3.2.



Условные обозначения: 1 – данные настоящей работы в виде облака временных интервалов-отрезков, на которых штрихами помечены характерные времена t_{bf} , t_{ef} и t_b (схема построения отрезков показана на врезке). 2 – аппроксимирующие степенные зависимости $t_{bf}(D)$, $t_{ef}(D)$ и $t_b(D)$. 3 и 4 – данные [104] и [105] для монодисперсных титановых агломератов.

Рисунок 3.7. Времена начала фрагментации t_{bf} , окончания фрагментации t_{ef} и окончания горения t_b (ось абсцисс) в зависимости от размера частиц D (ось ординат)

Таблица 3.2. Аппроксимирующие зависимости времён (в секундах) наступления характерных событий в зависимости от размера частиц D (в микрометрах в диапазоне 120 – 540 мкм).

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

Функция $t_b(D)$ в таблице 3.1 и таблице 3.2 одна и та же. На рисунке 3.7 аналогичным образом (в виде отрезков) представлены данные для

монодисперсных титановых агломератов с размерами 300, 390 и 480 мкм из [105] и 320 мкм из [104]. Эти данные обозначены цифрами 3 и 4, соответственно.

Рассмотрим поведение аппроксимирующих кривых 2 на рисунке 3.7. 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 видеосъёмке со скоростью 25 кадров в секунду. При последующем увеличении диаметра частиц расхождение кривых еще больше увеличивается и при $D = 540$ мкм уже в разы превышает Δt . Таким образом, переход от режима фрагментации «звезда», когда $t_{bf} = t_{ef}$ к режиму «еловая ветвь» происходит постепенно за счет увеличения длительности процесса фрагментации ($t_{ef} - t_{bf}$). В [105] 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 ещё и ещё до достижения предельного размера фрагментов [69]. 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, полученные в [105] для монодисперсных агломератов (графики 3), исследованных в той же экспериментальной постановке, отметим следующее: (1) на рисунке 3.8 кривые 3 для агломератов расположены внутри облака отрезков 1 для монолитных частиц, что свидетельствует о близости соответствующих времён; (2) как о тенденции, можно говорить о том, что фрагментация агломератов начинается раньше и заканчивается раньше, чем у монолитных частиц; (3) при этом, однако, отличия во временах горения находятся в пределах погрешности (см. также рис. 3.4). То есть, временные параметры фрагментации и горения для монолитных частиц и агломератов практически не

отличаются. Однако, сравнивая характерные времена фрагментации для монолитных частиц, исследованных в настоящей работе (облако 1), и времена, полученные для монодисперсных агломератов диаметром 320 мкм в [104], график 4, видим различия. Агломераты в [104] начинают и заканчивают фрагментировать заметно раньше. Данный факт, по-видимому, обусловлен отличиями в постановке экспериментов в [104]. Особенность постановки экспериментов в [104] – образец в стаканчике диаметром 10 мм. Скорость послойного горения образца (матрицы с включениями в объёме) в стаканчике составляет 0.5 мм/с [104]. Скорость движения волны горения по полоске матрицы (с включениями в лунках на поверхности), находящейся на трубке-держателе, в настоящей работе составляет 4 – 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 [104], агломератов в [105] и монолитных частиц в настоящей работе близки (см. рис. 3.4 и рис. 3.7). Таким образом, временные параметры фрагментации и горения для монолитных частиц и агломератов того же размера, горящих в идентичных условиях, отличаются незначительно.

На график рисунка 3.8 нанесены точки, показывающие величину безразмерного времени фрагментации t_f при вариации диаметра частиц D . Точки, расположенные на горизонтальной линии $t_f = 0$, помеченной звёздочкой, соответствуют режиму «звезда». Облако точек между круглыми скобками, помеченное значком-веточкой, соответствует режиму «еловая ветвь».

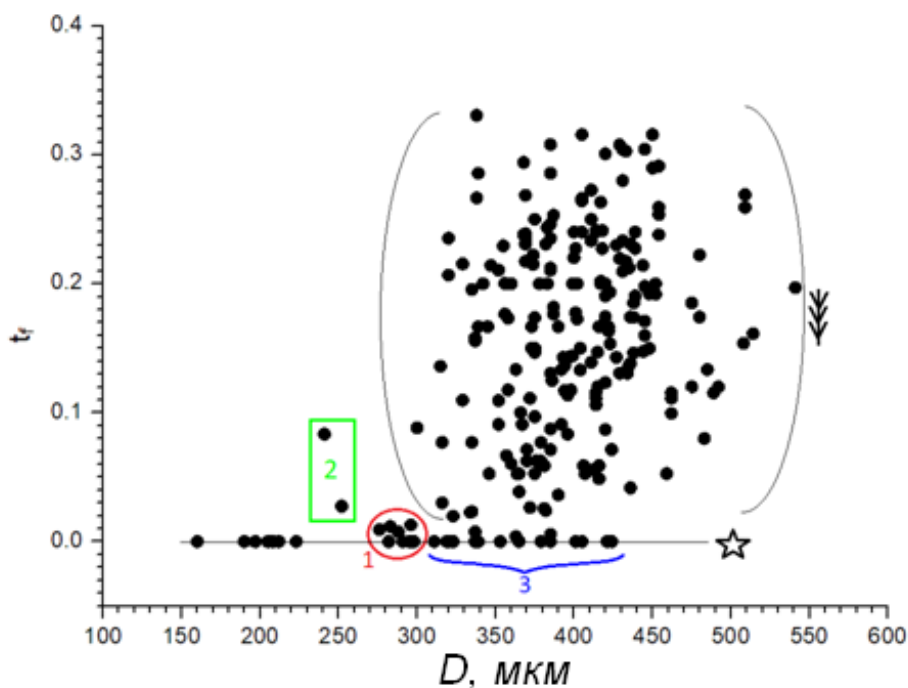


Рисунок 3.8. Безразмерное время фрагментации t_f при горении монолитных частиц диаметром 120 – 540 мкм в воздухе vs диаметр D частиц.

Как видно на рисунке 3.8, чёткая граница по величине диаметра между режимами фрагментации отсутствует. Условно можно считать, что смена режима происходит в диапазоне размеров частиц 280 – 300 мкм (область 1, очерченная овалом). Вместе с тем, имеются частицы меньшего размера, фрагментирующие в режиме «еловая ветвь» (область 2, очерченная прямоугольником). Также имеются частицы большего размера, фрагментирующие в режиме «звезда» (точки, помеченные фигурной скобкой 3). Иными словами, граница смены режима фрагментации имеет значительную случайную составляющую. Рисунок 3.9 демонстрирует тот факт, что частицы практически одного и того же начального размера могут фрагментировать по-разному. Вообще, режимы фрагментации «звезда» и «еловая ветвь» можно считать идеализированными предельными случаями.

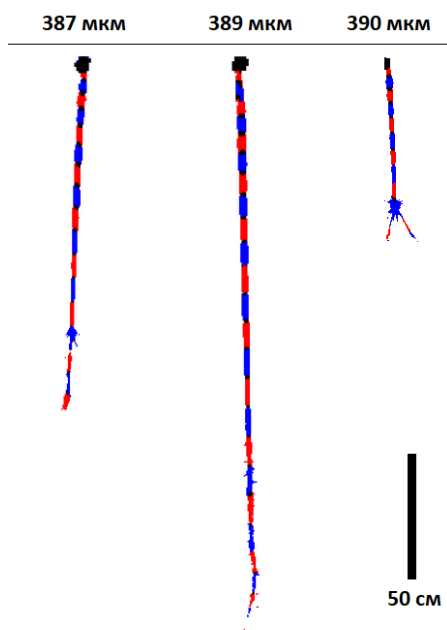


Рисунок 3.9. Различные картины фрагментации для частиц близкого размера. Показаны полные треки частиц с расчетным начальным диаметром 387, 389 и 390 мкм и масштабный отрезок длиной 50 см. Съемка со скоростью 25 кадров в секунду.

Наряду с картинами «звезда» (рис. 3.10, *в*) и «еловая ветвь» (рис. 3.10, *г*) достаточно часто наблюдают следующие три картины. Взрыв с сохранением крупного фрагмента, который продолжает двигаться либо прямо по траектории материнской частицы (рис. 3.10, *а*), либо незначительно отклоняясь от неё. Частный случай – Y-образный разлет материнской частицы на два крупных равновеликих фрагмента (рис. 3.10, *б*). Последовательность слабых взрывов, разделённых временными интервалами (рис. 3.10, *д*). Также могут иметь место различные комбинации вышеописанных картин. Очень редко горящие частицы вообще не фрагментируют.



Условные обозначения: а) 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.

Рисунок 3.10. Разнообразие картин фрагментации горящих в воздухе частиц титана. Съемка со скоростью 500 кадров в секунду.

Статистические данные о частоте реализации режимов фрагментации для 155 исследованных частиц представлены в таблице 3.3 в соответствии с картинами разлёта фрагментов, проиллюстрированными рисунком 3.10.

Таблица 3.3. Относительная частота реализации режимов фрагментации*.

Картина фрагментации (см. рис. 3.10)	Количество частиц	Диапазон размеров частиц, мкм	Медианный размер*, мкм
Нет фрагментации	3 из 155	149 – 181	165
Звезда (рис. 3.10, в)	49 из 155	149 – 424	327
Взрыв с сохранением крупного фрагмента (рис. 3.10, а; рис. 3.10, б)	32 из 155	118 – 462	371
Последовательность взрывов (рис. 3.10, д)	9 из 155	356 – 480	414
Еловая ветвь (рис. 3.10, з)	63 из 155	155 – 537	424

* Медианный размер соответствует 50-й процентилю. То есть, в указанном диапазоне размеров половина частиц (по числу) имеет размер больше медианного, другая половина – меньше медианного.

Следует отметить, что в диапазоне размеров 200 – 280 мкм количество частиц, фрагментирующих в режиме «звезда», приблизительно равно количеству частиц, фрагментирующих иным образом. Этот факт соответствует сделанному на основании графика рис. 3.8 заключению о том, что смена режима фрагментации происходит в интервале диаметров 280 – 300 мкм.

3.3 Механизм горения частиц титана в воздухе

Механизм горения одиночных частиц титана в воздухе при атмосферном давлении, представленный на рисунке 3.11, детально разобран в обзоре [69], при температуре, зарегистрированной в [103]. Наибольшая температура горения частиц [103] составляет $\approx 2400^\circ\text{C}$, что значительно ниже температуры кипения (испарения) как титана, так и его оксидов.

Приведённые в [69] факты свидетельствуют, что в начальной стадии горение частицы титана происходит в конденсированной и паровой фазе, экспериментально у горящих частиц наблюдается яркое свечение, которое, предположительно, сопровождается образованием наноразмерного оксида (рис.3.11, 1 стадия). Режим обеспечивается внешней диффузией газообразного окислителя из окружающей среды к поверхности частицы, а от неё – вглубь, где происходит экзотермический процесс непрерывного растворения кислорода в титане (рис.3.11, 2 стадия). При приближении к пределу растворимости кислорода в титане, начинается образование различных оксидов – TiO , Ti_2O_3 , ... , TiO_2 (рис.3.11, 3 стадия). По мере накопления атомов кислорода становится больше высших оксидов и меньше низших. Накопление оксидных продуктов в объёме частицы приводит к тому, что диффузионная доставка окислителя вглубь частицы постепенно затрудняется из-за появления дополнительного внутреннего диффузионного сопротивления (рис.3.11, 4 стадия). Этот процесс способствует уменьшению температуры в приповерхностном слое, при снижении которой предположительно, создаются температурно-концентрационные условия, при которых происходит выделение газовой фазы, что приводит к фрагментации горящей частицы. В [69] причиной понижения температуры частицы указывается изменение условий теплообмена вследствие снижения скорости тепловыделения из-за увеличения диффузионного сопротивления растущей оксидной плёнки-оболочки при неизменном уровне теплопотерь.

В этот период времени у крупных частиц (свыше 300 мкм) в течение некоторого интервала времени наблюдается непрерывное выбрасывание фрагментов с сохранением материнской частицы (режим фрагментации «еловая ветвь») (рис.3.11, 5а стадия). Для частиц меньшего размера (менее 280 мкм) материнская частица может полностью разделиться на мелкие фрагменты в результате однократного взрыва (режим фрагментации «звезда») (рис.3.11, 5б стадия).

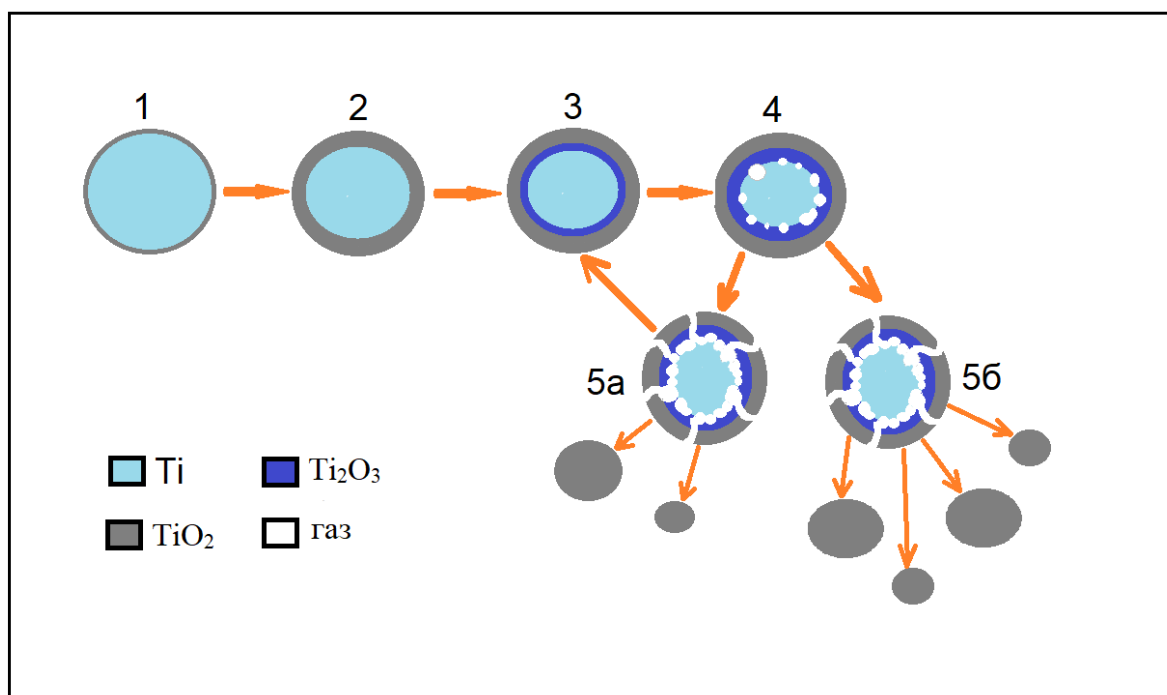


Рисунок 3.11. Механизм горения частиц титана в воздухе при атмосферном давлении.

В общем случае можно сказать, горение частиц титана происходит по комбинированному парофазно-гетерогенному механизму [69], и его механизм ещё предстоит детализировать. Необходимо определить или уточнить: скорость проникновения и растворения кислорода; кинетику образования, взаимодействия и испарения оксидных фаз; природу газа, разрывающего частицу; роль азота, компоненты и пути реакций химической конденсации в газовой фазе. Желательно иметь фазовые диаграммы системы Ti-O-N .

3.4 Пористые осференные частицы титана

Из статьи [79] мы узнали о существовании метода получения пористых частиц титана с диаметром 10 – 50 мкм, предназначенных для аддитивных технологий. Это послужило толчком к изготовлению пористых частиц титана для целей горения более простым альтернативным методом. С использованием шаровой мельницы АГО-2 [138] «обкатан» титановый порошок губчатой формы в

шаровой мельнице. В результате получены пористые частицы титана с размерами порядка сотен микрометров (рис. 3.11).

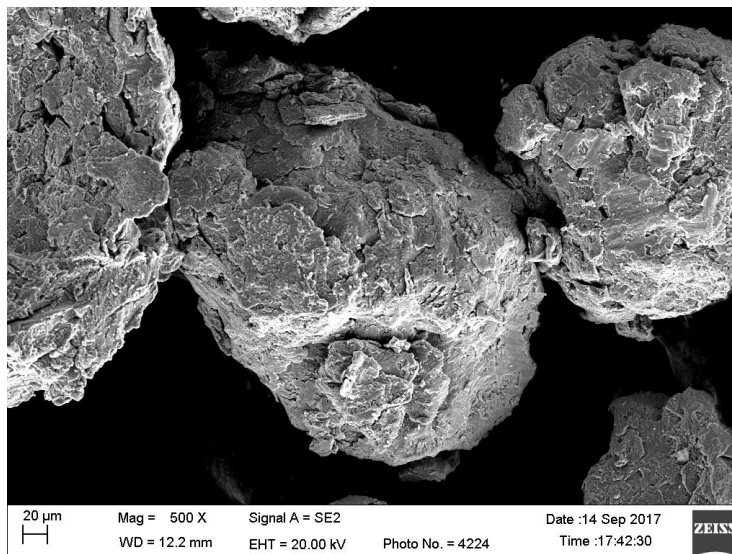


Рисунок 3.11. Электронно-микроскопическая фотография полученных осференных частиц с размером около 500 мкм.

Предполагается, что пористая осференная форма частиц будет способствовать улучшению реологии при изготовлении смесевых композиций, а также воспламеняемости частиц за счет развитой поверхности.

Эксперименты по горению пористых частиц титана были проведены в той же постановке, что ранее использовалась нами для монолитных частиц титана (вариант В, рис. 2.1) [139].

На рисунке 3.12 представлены данные (точки – чёрные звёздочки) о временах горения пористых частиц в сравнении с монолитными [139] и с агломератами [134], [105] (точки G). Также представлены известные литературные данные [135] для монолитных частиц 240 и 280 мкм (точки D) и данные [136] для частиц из диапазона 20 – 125 мкм (точки S). Фиолетовая кривая на рисунке – совместная аппроксимация данных [135], [136] и [139] (рис. 3.4.) для монолитных частиц в диапазоне 20 – 540 мкм, всего 278 точек, коэффициент детерминации [122] $R^2 = 0.75$, зависимость $t_b(D) = (3.41 \pm 2.00) \times 10^{-6} \cdot D^{2.06 \pm 0.10}$ [139].

Серая кривая – аппроксимация данных настоящей работы для пористых частиц в диапазоне 100 – 400 мкм, всего 48 точек, коэффициент детерминации $R^2 = 0.68$, зависимость $t_b(D) = (4.20 \pm 6.47) \times 10^{-6} \cdot D^{2.03 \pm 0.27}$. В обеих зависимостях время

в секундах, диаметр в микрометрах. Как видно, параметры аппроксимирующих зависимостей близки, так что визуально серая кривая на рисунке 3.12 идёт по фиолетовой.

Таким образом, по времени горения пористые частицы титана практически не отличаются от монолитных той же массы.

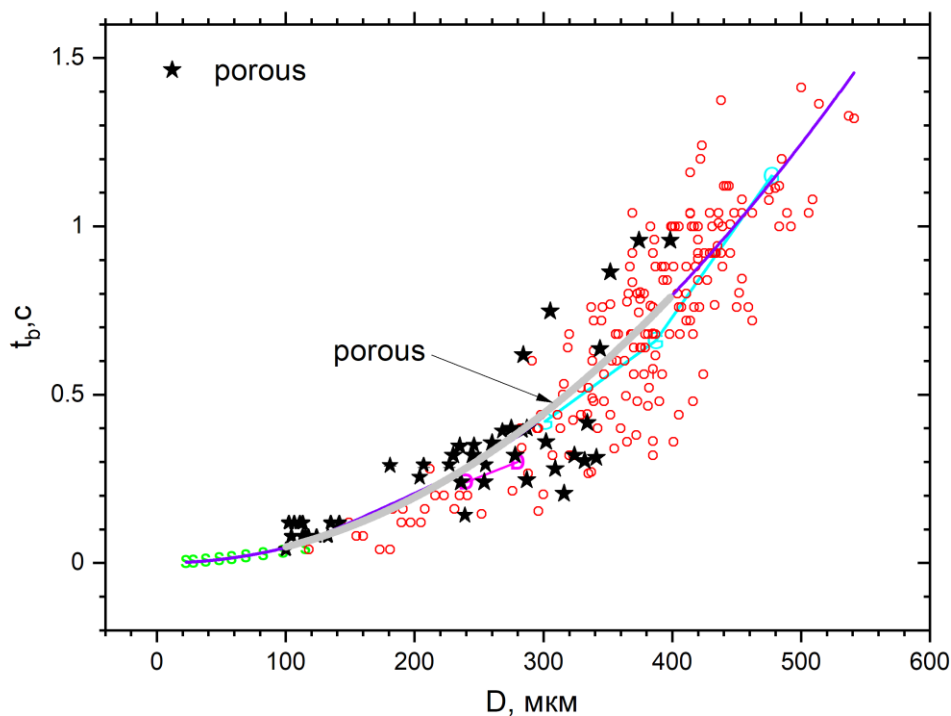


Рисунок 3.12. Зависимости времени горения частиц титана крупнее 20 мкм от диаметра. Среда – воздух при атмосферном давлении.

Пояснения к рисунку 3.12:

- чёрные точки-звёздочки – данные настоящей работы для пористых частиц;
 - красные точки незакрашенные кружки – данные для монолитных частиц.
- Зелёные точки S – данные [136] для монолитных частиц;
- две сиреневые точки D, соединенные прямой, – данные [135] для монолитных частиц;
 - три голубые точки G, соединенные отрезками прямых, – данные [134], [105] для агломератов;

- фиолетовая кривая – совместная аппроксимация данных [135], [136] для монолитных частиц в диапазоне 20 – 540 мкм;
- серая кривая (указана стрелкой) – аппроксимация данных для пористых частиц в диапазоне 100 – 400 мкм. Диаметр пористых частиц пересчитан на монолитные.

Выводы по Главе 3

Исследовано горение частиц Ti диаметром 120 – 540 микрометров в свободном падении в воздухе при атмосферном давлении. В результате обработки видеозаписей горения более 250 частиц определены времена горения, а также характерные времена начала и окончания фрагментации в зависимости от диаметра частиц. Описаны два режима фрагментации. Установлено, что реализация того или иного режима фрагментации горящей частицы зависит от её диаметра. Определен граничный размер частицы, разделяющий режимы (280 – 300 мкм). Показано, что закономерности фрагментации и характерные времена для титановых агломератов и монолитных частиц указанных размеров отличаются незначительно.

Экспериментально определено, что зависимость времени горения пористых частиц от диаметра практически совпадает с аналогичной зависимостью для изначально монолитных частиц тех же размеров (размер пористых частиц пересчитан на монолитные).

ГЛАВА 4 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДВИЖЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТ АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ КРУПНЫХ ГОРЯЩИХ ЧАСТИЦ ТИТАНА В ВОЗДУХЕ

4.1 Аэродинамическое сопротивление горящих частиц

В большинстве технических устройств, реализующих превращение металла в оксид, имеют место ограничения по времени пребывания частиц в высокотемпературной зоне пространства (будь то камера сгорания, фронт волны горения газовзвеси и т.п.). Время пребывания обычно связано со скоростью движения частиц (например, по тракту камеры). Более того, сам процесс горения частиц в воздухе также может зависеть от скорости их движения относительно газа [104]. Таким образом, в большинстве практически важных процессов (за исключением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [140]) имеет место движение горящих частиц в газообразной среде. Очевидно, что для оптимизации процессов в технических устройствах необходимо уметь рассчитывать движение именно горящих частиц в газообразной среде.

Общие вопросы движения и сопротивления частиц рассматривались как в фундаментальных монографиях [141], так и в журнальных статьях [142]. В обзорной работе [142] были представлены особенности описания силы и коэффициента сопротивления твердых сферических и деформируемых частиц в обычных и неньютоновских жидкостях в широком диапазоне чисел Рейнольдса для различных режимов течений (стационарных, нестационарных, турбулентных). В целом известно небольшое количество работ, посвященных горящим частицам. Ниже разберем некоторые из них.

В математических моделях обычно используются различные выражения для определения зависимости коэффициента аэродинамического сопротивления частиц C_d от числа Рейнольдса Re : от простого классического Стоксовского $C_d = 24/Re$, которое получено для вязкого изотермического обтекания сферы при $Re \leq$

2, до весьма сложных многочленных формул. Следует отметить, что поскольку одним из основных металлических горючих является алюминий, то описание его поведения в литературе встречается гораздо чаще, чем, скажем, титана или бора, хотя и уступает угольным частицам, движение которых играет ключевую роль в топочных процессах [143] и потому издавна привлекает пристальное внимание исследователей. Рассмотрим несколько примеров с движением частиц алюминия, титана и угля.

В работе [144] анализировались работы, посвященные воспламенению и горению микро - и наноразмерных частиц алюминия. Помимо механизмов воспламенения и горения обсуждались вопросы описания теплофизических и транспортных свойств частиц. Было представлено несколько различных зависимостей $C_d(Re)$ и отмечено, что при сверхзвуковом обтекании частиц в детонационной волне C_d зависит от числа Маха.

В работе [145] были приведены результаты численного моделирования натекания струи двухфазной разреженной газозвеси металлических частиц микро- и субмикронных размеров на тело с иглой. Проводилось сравнение различных выражений для $C_d(Re)$, учитывающих влияние сжимаемости, разреженности и сил инерции. Было показано, что для выбранных газодинамических условий частицы размером менее 5 мкм будут иметь практически прямолинейную траекторию и скорость, достаточную для холодного газодинамического напыления, а частицы диаметром менее 0.2 мкм будут огибать отрывную зону, формирующуюся около иглы. Авторы установили, что для расчетов траекторий и скоростей частиц при ползущем течении можно использовать выражение $C_d = 24/Re$, в других случаях следует применять «уточненные» более сложные выражения.

В работе [121] для расчета движения и времени пребывания горящих алюминиевых агломератов размером 310 – 540 мкм в пламени образца смесового топлива коэффициент сопротивления принимался в виде $C_d = A/Re$. В работе [146] величина параметра A составляла 45 ± 7 и была определена при давлении

1 атм в воздухе в специальных экспериментах со стробоскопической визуализацией траекторий частиц диаметрами 400–540 мкм при $Re = 7 - 9$.

В работе [147] рассматривались вопросы горения, диспергирования, образования и роста частиц-продуктов в пламени смесевых конденсированных систем с металлическим горючим (Al, Mg, Ti). Было показано, что вокруг горячей материнской частицы образуется облако дочерних частиц-продуктов горения, и рассчитана максимально возможная концентрация дочерних частиц при парофазном режиме горения. Скорость витания горящих материнских частиц размером около 1000 мкм вычислялась с использованием эффективного размера облака дочерних частиц, который был втрое больше диаметра материнской частицы и значения динамической вязкости $0.5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

В работе [148] проводилось математическое моделирование движения частиц титана размером 5–100 мкм в нагретом потоке газа при числе Рейнольдса, достигающем 2000. Для определения коэффициента сопротивления частиц применялось трехчленное выражение $C_d = a_1 + a_2/Re + a_3/Re^2$, предложенное в исследовании [149]. Следует отметить, что авторы [150] использовали это же выражение при численном моделировании течения суспензионного топлива на основе керосина и частиц бора в прямоточном воздушно-реактивном двигателе. Значения констант a_1 , a_2 , a_3 приведены в [149] для восьми интервалов чисел Re , охватывающих диапазон от 0 до 50000.

В работе [151] проводилось исследование погрешностей вычисления аэродинамического сопротивления твердой сферической частицы в газовом потоке с использованием шести наиболее известных формул, аппроксимирующих отдельные участки кривой Рэлея. Были получены модифицированные формулы, имеющие более высокую точность аппроксимации. Для обобщенного описания кривой Рэлея в диапазоне чисел $Re = 0.01 - 200000$ была предложена кусочная аппроксимация, состоящая из трех участков, имеющая в указанном диапазоне относительную погрешность менее 1 %.

В работе [152] измерялся коэффициент сопротивления горящих угольных частиц размером 100–1000 мкм. Эксперименты проводились в установке, где

движущиеся с заданной скоростью частицы влетали в камеру, заполненную газом (азотом, кислородом или воздухом при давлении 1 атм). Коэффициент сопротивления частиц принимался в виде $C_d = A/Re$. В условиях экспериментов в интервале чисел $Re = 7.5 - 8.5$, величина параметра A была равна 53, таким образом $C_d = 53/Re$.

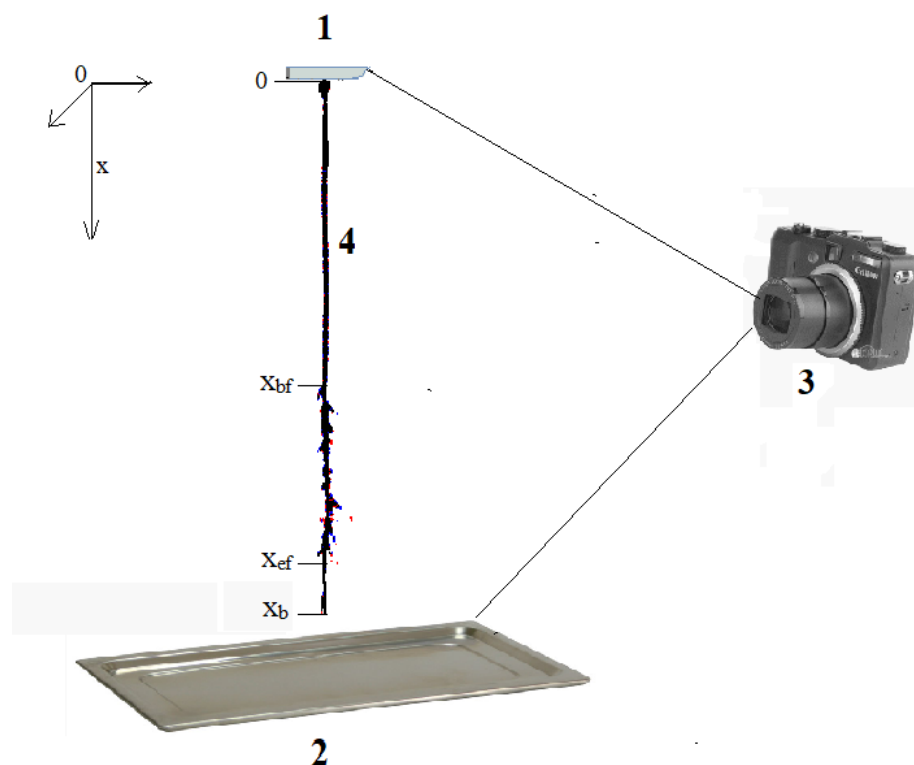
Приведенные примеры иллюстрируют степень исследовательности движения горящих частиц металлов и угля. Отметим, что во всех случаях аэродинамическое сопротивление горячей частицы было больше, чем негорящей. Для титана информация практически отсутствует (исключение — работа авторов [104]). При этом известно [153], что для частиц титана размером менее 44 мкм параметры турбулентности несущего потока воздуха, которые фактически определяют на микроуровне скорость частиц относительно газа, существенно влияют на время горения частиц.

Цель данной Главы — изучение закономерностей движения крупных горящих частиц титана в свободном падении в воздухе. На первом этапе проводится обработка траекторий частиц, определение эмпирических закономерностей движения частиц и получение обобщающих аппроксимирующих зависимостей, позволяющих вычислить координату частицы $x(t)$ и ее скорость $v(t)$ в момент времени t с приемлемой точностью. На втором этапе эмпирические аппроксимирующие зависимости сопоставляются с аналитическим решением задачи о движении частицы с целью оценки (подбора) эффективного коэффициента аэродинамического сопротивления горящих частиц. Объект исследования — крупные частицы титана — представляет практический интерес [69]. В итоге получены формулы расчета движения частиц титана интересующего диапазона размеров в конкретных условиях, а также разработана методология исследования, которую при необходимости можно применять для частиц иной природы и размеров.

4.2. Экспериментальный подход и осреднение траекторий

Количественно охарактеризованы более 100 траекторий движения горящих частиц титана диаметрами в диапазоне 200–540 мкм в свободном падении в воздухе. Под траекторией подразумевается эмпирическая зависимость $x(t)$ координаты частицы x от времени t . Зависимости получены из видеозаписей (со скоростью 25 или 500 кадров в секунду) экспериментов по горению частиц в свободном падении в воздухе, выполненных соответственно описанию [105], [134], [139] (рис. 4.1). Координата x отсчитывается от образца, выбрасывающего горящую частицу в воздух. Диапазон времен и координат в обрабатываемых экспериментах составляет соответственно 1.5 секунды и 2 метра. Ниже описана процедура получения эмпирических зависимостей $x(t)$ и $v(t)$. Все обработки проведены в программе OriginPro [154].

Пусть имеется массив траекторий, полученных путем кропотливых пиксельных измерений положения частицы на кадрах видеозаписей, как описано в работах [104], [105], [134]. Момент времени известен с точностью до длительности кадра, а положение частицы — с точностью ее смещения за время экспозиции кадра. Обработка траекторий проводится с учетом следующих особенностей движения крупных титановых частиц в проведенных экспериментах.



Условные обозначения: 1 — образец, выбрасывающий горящие частицы вниз (в направлении оси x), 2 — поддон для сбора остатков горения, 3 — фотокамера, 4 — трек горячей частицы титана, фрагментирующей в режиме «еловая ветвь»; события жизни частицы: 0 — выход из образца, bf — начало фрагментации, ef — конец фрагментации, b — конец горения; на треке частицы точки 0, x_{bf} , x_{ef} и x_b — координаты соответствующих событий.

Рисунок 4.1. Схема эксперимента.

Частицы обычно устремляются из образца с некоторой начальной скоростью, что отражает особенности постановки экспериментов, а именно: частицы в образце помещены в лунки и как бы «выстреливаются» из них. Начальная скорость тем меньше, чем крупнее и массивнее частица. Как правило, она «гасится» из-за сопротивления воздуха в течение 0.2–0.3 с, затем частица начинает ускоряться под действием силы тяжести. При этом установившейся скорости витания частица обычно достичь не успевает, поскольку начинается ее фрагментация. Для крупных частиц характерна фрагментация в режиме «еловая ветвь», ей присущи выбросы множества мелких фрагментов в течение некоторого интервала времени. Вследствие отделения фрагментов частица теряет массу, что приводит к кардинальным изменениям в характере ее движения. Эти изменения настолько значимы, что в настоящей работе движение частиц рассматривается

только до момента начала фрагментации, то есть до точки x_{bf} на рисунке 4.1. Следует отметить, что фрагментация крупных частиц начинается ближе к концу горения, так что основную часть траектории частица проходит не фрагментируя. Контроль изменения размера частиц с момента вылета из образца до момента начала фрагментации не проводился. При обработке экспериментов предполагалось, что масса и размер частицы до начала фрагментации неизменны.

Опишем процедуру осреднения траекторий, состоящую из нескольких этапов:

- задается узкий диапазон размеров частиц. Из массива траекторий извлекается соответствующая выборка. Она обычно содержит от 10 до 25 траекторий, что обеспечивает статистически обоснованное осреднение;

- все траектории обрезаются на моменте начала фрагментации. В дальнейшем рассматривается только участок до начала фрагментации. Следует отметить, что зачастую характер движения частиц заметно меняется (скорость уменьшается) еще до начала видимой фрагментации. Можно предположить, что снижение скорости частицы перед началом фрагментации обусловлено снижением эффективной плотности частиц в результате «раздувания», предшествующего фрагментации;

- выбирается траектория частицы, которая была видна на минимальном (среди других) расстоянии от образца. Дело в том, что собственно вылет частицы из образца зачастую не виден, частица на каком-то из кадров как бы появляется вблизи образца на некотором расстоянии от него. Далее определяется координата выбранной частицы в момент времени $t = 0.2$ с. Стягиваем весь «пучок» траекторий к этой точке, перемещая их целиком вниз/вверх на фиксированную для каждой траектории величину смещения. Точка $t = 0.2$ с выбрана потому, что к этому моменту времени частица «погасила» начальную скорость вылета и начинает движение под действием силы тяжести.

Применив в Origin функцию осреднения, получаем обобщенную траекторию, которую аппроксимируем кубическим полиномом (рис. 4.2). В

дальнейшем этот полином используется для подгонки аналитического представления зависимости координаты частицы от времени $x(t)$.

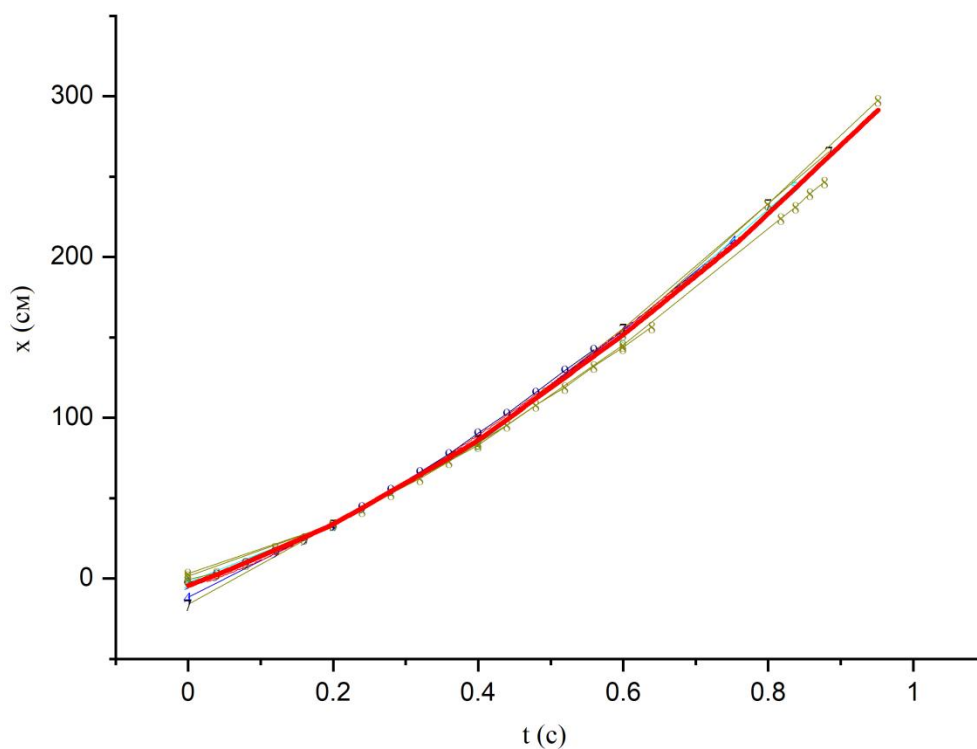


Рисунок 4.2. Набор траекторий и полиномиальная аппроксимация осредненной траектории (жирная линия без маркеров) для частиц диаметром 470–490 мкм.

Дифференцируем полученный полином средствами Origin и получаем обобщенную зависимость скорости от времени $v(t)$. На рисунке 4.3 приведены для сравнения эта зависимость и результаты численного дифференцирования эмпирических траекторий $x(t)$ рассматриваемой выборки.

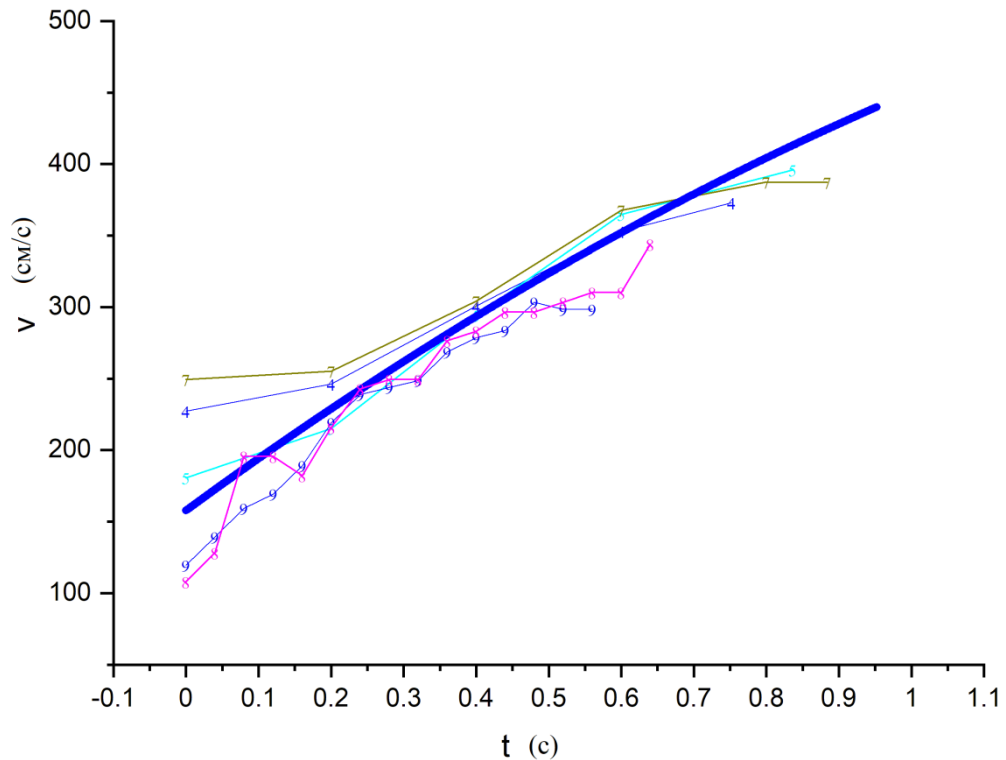


Рисунок 4.3. Обобщенная кривая скорости $v(t)$ (жирная линия без маркеров) среди графиков эмпирических зависимостей скорости от времени, полученных в результате дифференцирования координаты для частиц диаметром 470–490 мкм.

Как видно, осредненная кривая $v(t)$ расположена внутри пучка эмпирических ломаных линий и неплохо соответствует им. Отметим несколько обстоятельств:

- зная аналитический вид, то есть коэффициенты полинома $x(t)$ (рис. 4.2), выражение для кривой $v(t)$ можно получить аналитически, продифференцировав полином $x(t)$;
- в некоторых случаях осредненная кривая $v(t)$ получается негладкой (наподобие эмпирических линий на рис. 4.3) и ее необходимо дополнительно сглаживать кубическим полиномом;
- вопреки ожиданиям, применение высокоскоростной съемки (500 кадров в секунду) для обработки движения частиц не привело к существенному улучшению представления траекторий за счет количества точек. Даже при программной машинной обработке траекторий обычная ошибка измерения координаты в ± 1 пиксель дает «зубчатый» вид кривых после

дифференцирования. Для их сглаживания приходится проводить измерения не на каждом кадре, а предположим, на каждом десятом кадре, что фактически соответствует скорости 50 кадров в секунду. При этом, однако, очевидна полезность скоростной съемки для детализации процесса фрагментации.

В таблице 4.1 представлены параметры аппроксимирующих полиномов $x(t)$. Во всех случаях они дают возможность рассчитать координату частицы с точностью не хуже 15 см на траектории длиной около 2 метров. Число после значка « $\pm$ » в таблице 4.1 — стандартная ошибка SD [155], [156].

Таблица 4.1. Параметры кубических полиномов, аппроксимирующих обобщенные зависимости координаты частицы от времени в форме $x(t) = B_0 + B_1 \cdot t + B_2 \cdot t^2 + B_3 \cdot t^3$ (время в секундах, координата в сантиметрах) *.

Разм. частиц, мкм	Интервал времени, с	B_0	B_1	B_2	B_3
200–260	0–0.12	7.23 $\pm$ 0.014	143.92 $\pm$ 1.09	–117.03 $\pm$ 21.82	333.58 $\pm$ 119.27
260–305	0–0.56	–7.78 $\pm$ 0.043	122 $\pm$ 0.67	177.6 $\pm$ 2.8	–114.83 $\pm$ 3.29
305–330	0–0.60	–8.17 $\pm$ 0.06	130 $\pm$ 0.9	132 $\pm$ 3.5	–74.5 $\pm$ 3.9
330–360	0–0.52	–1.82 $\pm$ 0.036	120 $\pm$ 0.49	201.14 $\pm$ 1.83	–120.21 $\pm$ 1.89
360–380	0–0.64	9.26 $\pm$ 0.107	127.53 $\pm$ 1.13	186.38 $\pm$ 3.23	–100.72 $\pm$ 2.59
380–400	0–0.48	20.61 $\pm$ 0.026	122.47 $\pm$ 0.29	200 $\pm$ 0.91	–106.2 $\pm$ 0.779
400–420	0–0.882	1.20 $\pm$ 0.07	141 $\pm$ 0.7	180 $\pm$ 1.9	–60.9 $\pm$ 1.4
420–440	0–0.72	0.12 $\pm$ 0.07	129.27 $\pm$ 0.77	232.33 $\pm$ 2.25	–106.66 $\pm$ 1.85
440–470	0–0.974	9.23 $\pm$ 0.09	124 $\pm$ 0.8	230 $\pm$ 1.8	–89 $\pm$ 1.2
470–490	0–0.884	–4.15 $\pm$ 0.12	158 $\pm$ 1.1	185 $\pm$ 2.6	–26.1 $\pm$ 1.8
490–540	0–1.00	5.95 $\pm$ 0.32	102 $\pm$ 2.8	351 $\pm$ 6.5	–147 $\pm$ 4.3

* Число после значка $\pm$ есть стандартное отклонение SD.

4.3 Оценка коэффициента аэродинамического сопротивления

Дальнейшая обработка имела целью оценку коэффициента аэродинамического сопротивления горящих частиц в форме $C_d = A/Re$. При выборе вида зависимости мы опирались на литературные данные и предшествующий опыт. А именно, такую же зависимость использовали для горящих угольных частиц в [152] и для горящих алюминиевых агломератов в [121], [146]. Процедура обработки заключалась в следующем. Сначала осуществляется попытка воспроизведения обобщенных эмпирических зависимостей $x(t)$ и $v(t)$ в расчете путем решения задачи о движении сферической частицы в воздухе. Принимается, что движение частицы происходит под действием сил тяжести и сопротивления, при этом силами Архимеда, Магнуса и Бассэ пренебрегается. Задача об одномерном движении частицы, «вбрасываемой» с начальной скоростью v_0 в газообразную среду, движущуюся со скоростью v_g , имеет аналитическое решение. В работе [157] были проведены постановка задачи и решение при $v_0 = 0$. В настоящей работе используется более общее решение с $v_0 \neq 0$:

$$x(t) = \frac{B}{A_1} \left[t + \left(\frac{v_0}{B} - \frac{1}{A_1} \right) \left(1 - e^{-A_1 t} \right) \right], \quad (4.1)$$

$$V(t) = \frac{B}{A_1} + \left(v_0 - \frac{B}{A_1} \right) e^{-A_1 t}, \quad (4.2)$$

$$B = A_1 v g + g, \quad (4.3)$$

$$A_1 = \frac{18\mu}{D_p^2 \rho_p}, \quad (4.4)$$

где μ — динамическая вязкость, D_p — размер частиц, ρ_p — плотность частиц, g — ускорение свободного падения.

Эта задача решалась для алюминиевых [121], [146] и титановых [104], [105], [134], агломератов некоторых диаметров. В рассматриваемом случае воздух покоится, поэтому $v_g = 0$. Размер частиц в выборке считался равным середине интервала размеров в выборке. Плотность частиц ρ принималась равной плотности титана — $\rho_p = 4.5 \text{ г/см}^3$, значение динамической вязкости воздуха μ принималось равным $5.07 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Это значение взято при температуре 1375 К — средней между комнатной и температурой горения титана. Температура горения титана принималась равной 2450 К, что соответствует температурам при горении одиночных частиц титана из работы [135] (2173 – 2723 К) и частиц в слое из работ [32], [158], [159] (2200 – 2400 К). Заметим, что принятое здесь значение вязкости отличается от использованного авторами ранее в исследовании [104]. Подгонка расчетной кривой $x(t)$ к эмпирической осуществлялась посредством вариации параметра A . Начальное значение скорости v_0 бралось из графиков эмпирической зависимости $v(t)$, подобных приведенным на рис. 4.3. В качестве критерия близости кривых использовалась «средняя сумма различий» при минимальном её значении, которое достигалось путем вариации параметра A . «Средняя сумма различий» вычислялась следующим образом. Интервал времени в эмпирической зависимости (от 0 до момента начала фрагментации) делился на 20 равных частей (всего 21 точка на оси времени, считая граничные). Затем в указанных 21 точках вычислялись значения функции $x(t)$ (или $v(t)$) для эмпирической и расчетной кривых, абсолютные величины различий между ними суммировались, и сумма делилась на 21. Данный критерий чувствителен к параметру A , так что подбор оптимального значения выполнялся при изменении A с шагом 1. Подгонка параметра A выполнялась в двух вариантах — по координате $x(t)$ и по скорости $v(t)$. При этом заведомо можно было прогнозировать, что в обоих случаях отклонение расчетной кривой от эмпирической будет меньше, чем разброс (отличие) эмпирических зависимостей от частицы к частице. Полученные результаты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Значения параметра A в выражении коэффициента аэродинамического сопротивления горящих частиц в форме $C_d = A/Re$ *.

Интервал размеров, мкм	Количество осреднённых траекторий	Число Рейнольдса Re		Интервал времени, с	A Подгонка по координате	A Подгонка по скорости
		Re_b	Re_e			
200–260	6	1.48	0.99	0–0.12	52	51
260–305	9	1.64	5.30	0–0.56	42	41
305–330	12	2.27	3.50	0–0.6	66	55
330–360	17	2.45	4.41	0–0.52	50	55
360–380	28	2.46	4.89	0–0.64	60	60
380–400	30	3.25	5.99	0–0.48	70	65
400–420	17	3.42	5.55	0–0.882	65	61
420–440	23	3.70	8.22	0–0.72	65	65
440–470	14	4.20	6.19	0–0.974	74	75
470–490	18	4.33	8.58	0–0.884	72	65
490–540	6	3.47	9.93	0–1.0	68	70
Общий диапазон	$\Sigma 177$	Общий диапазон чисел Re			Среднее 62 ± 3	Среднее 60 ± 3
200–540		1–10			Среднее 61 ± 2	

* Здесь после значка « $\pm$ » указаны стандартная ошибка среднего SE. Re_b и Re_e — предельные значения числа Рейнольдса $Re = \rho v D / \mu$ на траектории для частиц размером из заданного интервала. Значение Re_b посчитано для левой границы интервала размеров частиц и для начала траектории, когда скорость частицы минимальна. Значение Re_e посчитано для правой границы интервала размеров частиц и для конца траектории, когда скорость частицы максимальна.

Выводы по Главе 4

Впервые детально исследовано движение горящих частиц титана диаметром 200–540 мкм в свободном падении в воздухе. Представлена математическая процедура обработки и осреднения экспериментальных траекторий движения частиц. Для 11 узких (20–60 мкм) интервалов размеров частиц построены обобщенные эмпирические зависимости координаты $x(t)$ и скорости $v(t)$ частицы от времени t до момента начала фрагментации. Зависимости позволяют вычислить координату частицы на дистанции до 2 м с точностью 10–15 см (5–8 относ. %). Определен эффективный коэффициент аэродинамического сопротивления горящих частиц титана в виде $C_d = A/Re$, где Re — число Рейнольдса. Установлено, что для частиц исследованного диапазона размеров при $1 < Re < 10$ величина параметра A слабо зависит от диаметра частицы и составляет 41–75 (в среднем 61 ± 2), что в 2–3 раза выше, чем в Стоксовском выражении $C_d = 24/Re$. С использованием коэффициента аэродинамического сопротивления $C_d = 61/Re$ и вязкости воздуха $\mu = 5.07 \cdot 10^{-5}$ Па·с движение горящих частиц можно рассчитывать по известному аналитическому решению задачи о движении сферической частицы под действием сил тяжести и сопротивления с той же точностью, какую дают эмпирические зависимости. Все результаты и выводы, представленные в данной главе, опубликованы в работе [160].

ГЛАВА 5 КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ ТИТАНА

5.1 Диоксид титана как целевой продукт

Механизмы воспламенения и горения металлических горючих – частиц Al, Mg, Ti, Zr и др. – определяются физико-химическими свойствами металла и его оксида, в общем случае индивидуальны для каждого металла [31], [32], при этом имеют как общие, так и специфические особенности. Так, основным продуктом горения металлов, в частности, титана – конденсированный оксид, однако закономерности его образования и характеристики частиц дисперсного оксида для каждого металла своеобразны. Специфическая особенность механизма горения частиц титана – явление фрагментации. Изучение механизма горения и его составляющих необходимо для эффективной организации процесса горения. Под эффективной организацией подразумевается удовлетворение разнообразных практических требований, касающихся скорости горения, характеристик продуктов горения и других. Горение частиц титана в воздухе можно рассматривать как «технологическое», нацеленное на получение высокодисперсного диоксида титана. В связи с этим, составляющие механизма горения титана, такие как фрагментация и образование дисперсного оксида, следует анализировать с точки зрения достижения поставленной цели.

В Главе 3, а также в статье [139] нами была исследована фрагментация частиц титана в процессе горения. Выявлено, что фрагментация может происходить в различных режимах. Для повышения выхода высокодисперсного оксида предпочтителен режим «звезда». В этом режиме реализуется однократный взрыв горячей частицы, обеспечивающий образование мелких быстро сгорающих фрагментов, при этом крупная частица-остаток не образуется. В [139] были определены условия реализации того или иного режима фрагментации. Установлено, что ключевую роль играет размер горячей материнской частицы, и

в интервале диаметров около 280 – 300 мкм происходит смена режима фрагментации. Характерный для мелких частиц режим «звезда» при увеличении размера сменяется режимом «еловая ветвь». особенности которого – выбросы из материнской частицы множества фрагментов в течение некоторого интервала времени и наличие частицы-остатка. В процессе горения и в результате фрагментации размер горячей частицы уменьшается, однако даже если остаток состоит из оксида и не содержит несгоревшего металла, присутствие такого остатка снижет выход целевого продукта – высокодисперсного оксида.

В данной Главе определены характеристики конденсированных продуктов горения (КПГ) частиц титана, которые имеют непосредственное отношение к другому важнейшему аспекту механизма горения – образованию дисперсных продуктов горения. Целью было получение детальной информации о частицах КПГ всех типов и размеров, в том числе нанометровых, при горении частиц титана в воздухе, т. е. в условиях, соответствующих возможному практическому применению. Полученные данные включают количественное соотношение типов частиц КПГ, морфологический, гранулометрический и элементный состав частиц.

5.2 Морфологические типы частиц КПГ

Практическая реализация экспериментов детально описана Главе 3 и в [139]. В волне горения матрицы включения воспламеняются и превращаются в горящие частицы. Вылетевшие из образца частицы горели в свободном падении в воздухе на дистанции до 2.5 м. Согласно [139] точность расчетного определения диаметра материнских частиц составляет 1 – 3 мкм. Поэтому диаметры материнских частиц приводятся без применения правил округления приближённых чисел.

Для отбора частиц КПГ использовали простой, но эффективный способ, в идеале обеспечивающий полный сбор частиц продуктов горения всех типов и размеров (см. Глава 2 рис. 2.1 вариант В). Образец располагали в центре верхнего

отрытого торца большой кварцевой трубы $\varnothing 9 \times 220$ см, установленной вертикально на чашку Петри, далее просто «чашка». Падение и горение частиц происходило внутри трубы. После опыта трубу сверху закрывали крышкой и оставляли в покое на срок от 1 часа до нескольких суток (максимально 41 сутки), в течение которого продукты горения постепенно оседали на чашку. Прокомментируем использование длительных выдержек. В пробных опытах было обнаружено наличие в продуктах горения аэрогелевых частиц миллиметровых размеров. Поскольку плотность аэрогеля может быть сопоставима с плотностью воздуха [161], а параметры нашего аэрогеля априори были неизвестны, было решено применить суточные выдержки для осаждения аэрогелевых частиц. Забегая вперед, отметим, что одним из результатов данной работы была оценка физической плотности аэрогелевых частиц.

Основываясь на результатах [105], [133], [162], [163], [164], [165], [166], [167] будем рассматривать следующие морфологические типы КПП:

- тип *компактные сферы* CS (compact sphere) представлен крупными остатками горения материнской частицы с размером порядка исходной материнской частицы, а также морфологически подобными остатками горения фрагментов – частицами с размером порядка единиц-десятков мкм;

- тип *аэрогелевые объекты* двух форм – *круглые* и *продолговатые*, обозначаемые аббревиатурами ARO (aerogel round object) и AEO (aerogel elongated object). Это ажурные образования [161], состоящие из первичных оксидных наночастиц – сферул – с типичным диаметром порядка десятков нм. Присвоим сферулам обозначение nS (nano sphere). Поскольку оксидные наночастицы есть целевой продукт технологического горения частиц титана [69], [168], аэрогелевым частицам ARO и AEO уделено особое внимание. В отношении ARO и AEO термины «объект» и «частица» используются как равнозначные. Слово «компактные» для типа CS употреблено, чтобы подчеркнуть принципиальное отличие этих частиц от разреженных аэрогелей ARO и AEO.

Ключевыми параметрами опыта являются время выдержки чашки Петри для осаждения и отбора частиц КПП, называемое *временем осаждения* t_d , и

диаметр горячей материнской частицы D_0 (или диапазон диаметров, если материнских частиц несколько). Обозначения опытов состоят из буквы « t » и числа, соответствующего времени осаждения t_d в часах, например, обозначение «опыт t_3 » означает, что t_d в этом опыте было 3 часа. Характеристики КПГ рассматриваются в зависимости от времени осаждения t_d , результаты гранулометрического анализа (функции распределения числа частиц типов CS, ARO и AEO по размерам) нормируются на количество материнских частиц, сгоревших в невозмущенном режиме. Идеальное невозмущенное горение реализуется тогда, когда частица не задевает стенки трубы и заканчивает своё горение в полёте. Типичный пример возмущенного горения: горящая частица отклоняется от осевой линии трубы и ударяется о её стенку, в результате чего частица может погаснуть или фрагментировать. Для фиксации подобных обстоятельств используем параметр *адекватность опыта* A_c (ассурасу), характеризующий сравнительную надежность конкретного эксперимента. Параметр A_c численно равен количеству материнских частиц, сгоревших в невозмущенном режиме, отнесенному к общему количеству материнских частиц в образце.

5.3 Морфологический, гранулометрический и элементный анализ частиц КПГ

Рассмотрим результаты экспериментов, упорядочив их по возрастанию времени t_d .

Отобранные частицы подвергали гранулометрическому анализу с использованием методов с построением изображения и следующей аппаратуры: фотокамера Sony DSC-TX30 в режиме «лупа плюс»; проекционный микроскоп Carl Zeiss Pictoal с масштабом отображения на экране 8.3 мкм/мм; микроскоп МБС-10 с окулярной камерой DCM-300; сканер Epson Perfection 4990 Photo с разрешением 4800 dpi; сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Merlin|VP

Compact (Zeiss) с EDS-приставкой X-Max^N (Oxford Instruments) для локального элементного анализа методом EDS (energy dispersive spectroscopy).

Опишем «технологию обработки» на примере опыта t_{01} , который характеризуется следующим набором параметров: $t_d \approx 0.1$ часа, $D_0 = 440$ мкм, $Ac \approx 1$ (то есть время осаждения 0.1 часа, диаметр материнской частицы 440 мкм, адекватность опыта близка к 1 поскольку единственная материнских частица большую часть времени горела в невозмущенном режиме). В данном опыте частица начала фрагментировать в момент времени 0.76 с на высоте 12 см над чашкой, спустя 0.08 с упала на чашку и продолжала гореть и фрагментировать еще 0.68 с. Время горения частицы 1.12 с, причем 75 % этого времени частица горела в полете и 25 % времени на дне чашки, так что режим горения условно считаем невозмущенным. Поскольку фрагментация происходила вблизи чашки и непосредственно на ней, чашку извлекли для обработки спустя ≈ 6 минут после сгорания образца. По оценке [169], скорость оседания сферических частиц диаметром 10 мкм и плотностью 4.2 г/см^3 составляет 1.3 см/с. Дистанцию 12 см они преодолеют примерно за 9 с, так что к моменту извлечения чашки все частицы-остатки горения фрагментов уже осели на чашку. Опишем процедуры обработки осадка с указанием применяемых приемов и программного обеспечения.

В результате осмотра чашки под оптическим микроскопом около 20 частиц, выделяющиеся своими крупными размерами, были квалифицированы как крупные остатки материнской частицы и измерены непосредственно под микроскопом. Их размеры составили от 408 до 62 мкм. Частицы имеют гладкую матовую поверхность и светло-золотистый цвет. Две частицы, самая крупная и некоторая средняя, с диаметрами 408 мкм и 228 мкм, что составляет примерно 0.9 и 0.5 от начального диаметра материнской частицы, были перенесены на держатель образца СЭМ, покрытый углеродным скотчем. Затем частицы были механически разрушены с целью исследования их внутренней структуры. Обе частицы оказались полыми, одна из них показана на рисунке 5.1.

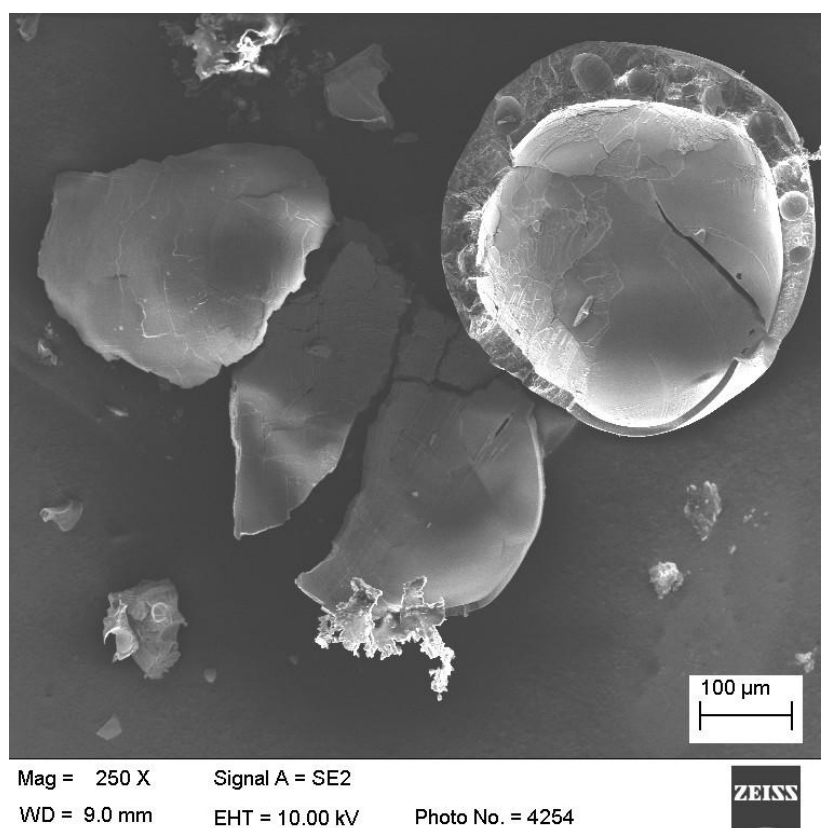


Рисунок 5.1. Вид разрушенной крупной частицы-остатка диаметром 408 мкм под электронным микроскопом. Опыт t01, $t_d \approx 0$ часов, начальный диаметр материнской частицы $D_0 = 440$ мкм.

Толщина стенки «скорлупки» не постоянна и варьируется от 9 мкм до 64 мкм для частицы с $D = 408$ мкм. Для частицы-остатка с $D = 228$ мкм толщина стенки в тонком и толстом месте составляет 9 мкм и 24 мкм. Если геометрическую структуру частицы представить как сферу с асимметричной сферической полостью, то эффективная плотность частиц с $D = 408$ мкм и $D = 228$ мкм составит, соответственно, $0.20 \cdot \rho_w$ и $0.24 \cdot \rho_w$, где ρ_w – плотность материала стенки. Приняв $\rho_w = 4.2 \text{ г/см}^3$ (как у диоксида титана), найдем плотность рассматриваемых частиц $\rho = 0.8 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 1.0 \text{ г/см}^3$, в среднем 0.9 г/см^3 . Это значение используется в дальнейшем в качестве эффективного значения плотности ρ_{eff} частиц типа CS.

В таблице 5.1 представлены результаты EDS-анализа частиц-остатков с диаметрами 408 мкм и 228 мкм из опыта t01. Таблица 5.1 дополнена данными других опытов, проведенных в аналогичной постановке.

Как видно из таблицы 5.1, материал частицы-остатка состоит преимущественно из атомов кислорода и титана. Отношение количества атомов O/Ti варьируется от 0.6 до 6.5 и среднее значение $O/Ti = 3.3$ ($n = 14$, $SD = 1.7$, $SE = 0.4$) превышает стехиометрическое значению 2 для TiO_2 . Здесь и далее n – количество измерений. Каких-либо тенденций в распределении атомов в зависимости от положения точки анализа не выявлено. Заметим, что величина $O/Ti = 3.3$ с учетом разброса данных соответствует соотношению атомов $O/Ti = 2.8$ ($n = 12$, $SD = 1.2$, $SE = 0.3$) для остатков горения титановых агломератов в [105]. Полученные данные позволяют квалифицировать частицы-остатки как оксидные.

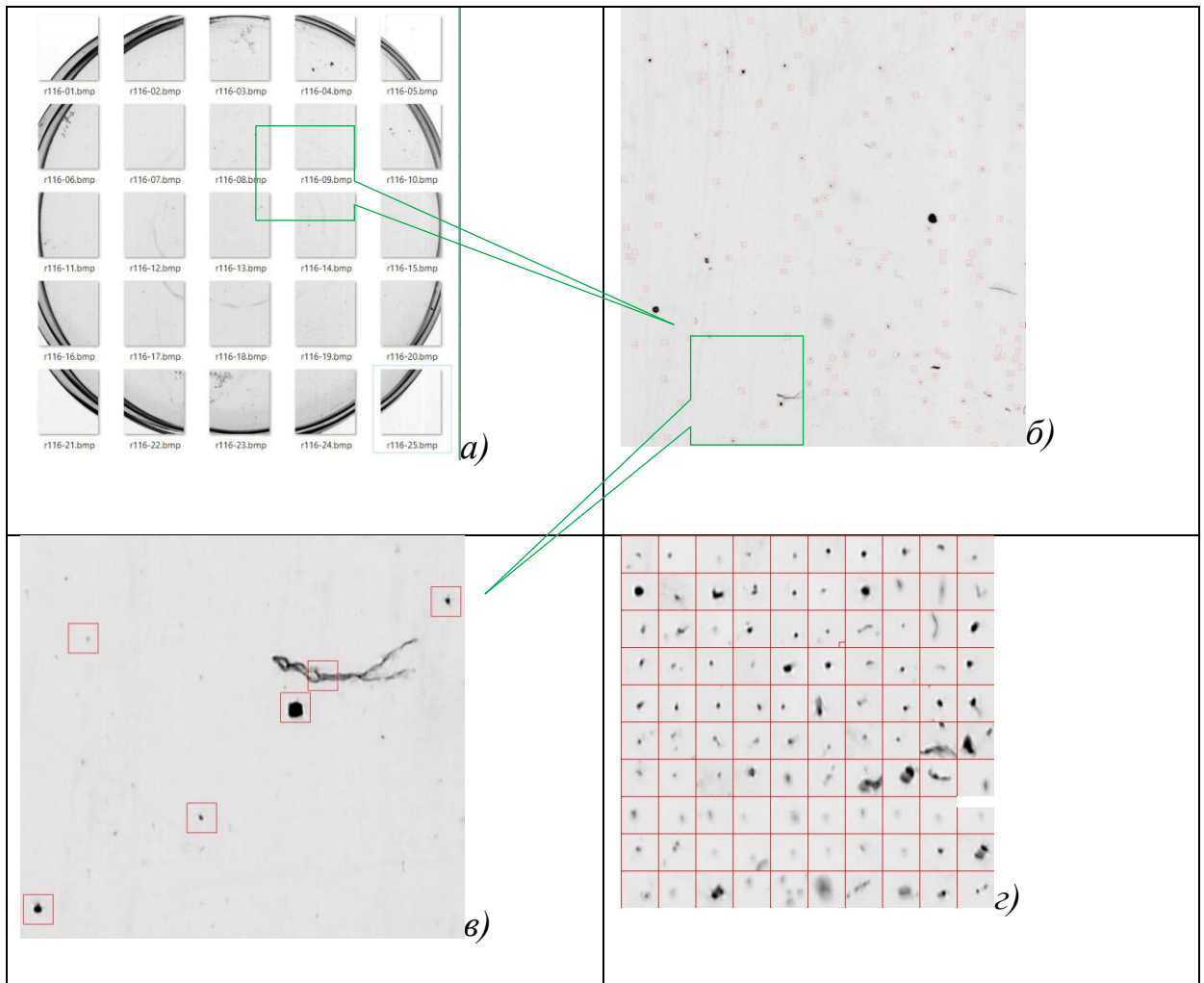
Таблица 5.1 Локальное содержание элементов (атомный %) в крупных частицах-остатках материнской частицы *.

Диаметр частицы-остатка <i>D</i> , мкм	Местоположение точки анализа	Элемент и его содержание (атомный %)						O/Ti
		C	O	Ti	Si	Al	V	
228	Внутренняя поверхность скорлупки	3.75	71.95	24.30	–	–	–	3
228	Внутренняя поверхность скорлупки	3.54	35.67	59.79	–	–	1.00	0.6
408	Внутренняя поверхность скорлупки	4.17	44.71	49.28	–	0.17	–	0.9
408	Наружная поверхность скорлупки	4.23	75.13	20.64	–	–	–	3.6
408	Разлом стенки скорлупки	25.51	35.00	39.29	–	0.20	–	0.9
408	Разлом стенки скорлупки	7.05	80.38	12.29	0.27	–	–	6.5
272	Лобовая точка*	9.05	71.56	19.40	–	–	–	3.7
343	Лобовая точка*	8.83	71.89	19.29	–	–	–	3.7
343	Внутренняя поверхность скорлупки	9.15	74.74	16.11	–	–	–	4.6
343	Внутренняя поверхность скорлупки	7.02	73.59	19.39	–	–	–	3.8
343	Разлом стенки скорлупки	8.95	75.86	15.18	–	–	–	5.0
343	Разлом стенки скорлупки	9.47	62.15	28.38	–	–	–	2.2
343	Разлом стенки скорлупки	10.13	71.84	18.03	–	–	–	4.0
343	Наружная поверхность скорлупки	17.82	62.97	18.20	1.02	–	–	3.5

* Лобовая точка – центр видимой стороны неразрушенной частицы. Во всех остальных случаях частицы были целенаправленно разрушены

На следующей стадии обработки чашку целиком отсканировали с разрешением 4800 dpi (масштаб изображения 5.29 мкм/пиксель). Полученное изображение разрезали на 25 полей, каждое поле было сохранено в отдельный графический файл с использованием программы «Сетка» [170] и обработано с помощью оригинальной программы (рис. 5.2).

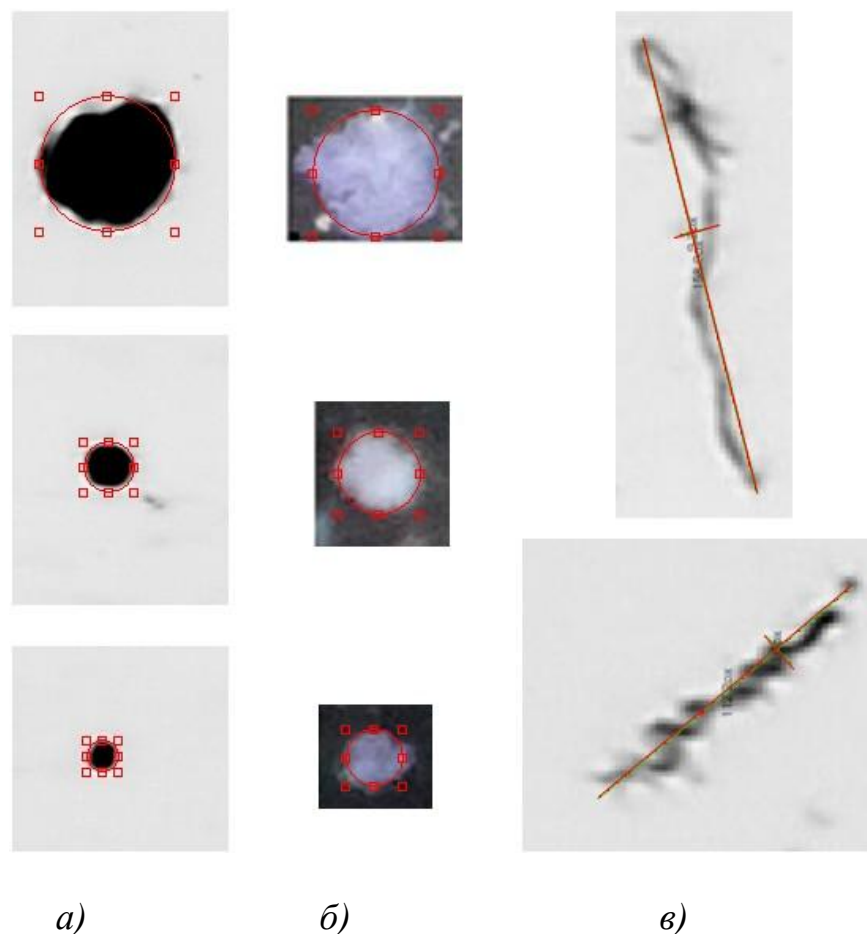
Затем применяли так называемую *трёхэтапную процедуру*. На первом этапе измеряли частицы типа CS. На втором этапе измеряли ажурные аэрогелевые частицы типа ARO. Измерения объектов типов CS и ARO проводили путём фитирования (подгонки) их изображений окружностями, рис. 5.3, с применением программного обеспечения [171]. В опыте *t01* измерения частиц CS и ARO проводили с использованием трехкратного программного увеличения изображений, так что масштаб был 1.8 мкм/пиксель, диапазон измеренных частиц 11 – 408 мкм для CS и 18 – 258 мкм для ARO, ширина интервала гистограммы 20 мкм, соответственно точность определения размера 10 мкм [172]. На третьем этапе проводили измерения частиц типа AEO. В отличие от ARO, размер которых в любом направлении примерно одинаков, AEO имеют кометообразную форму и измерялись в двух перпендикулярных направлениях, первое из которых совпадало с более протяженной осью.



Условные обозначения: *а* — сканированное с высоким разрешением изображение чашки Петри разрезается на 25 полей; *б* — на каждом поле красными квадратами помечаются объекты для последующих измерений; *в* — увеличенный фрагмент предыдущего изображения, демонстрирующий квадраты выбора объектов; *г* — выбранные квадраты автоматически копируются в новый графический файл-мозаику. Полученные файлы-мозаики используются для поэтапных (последовательных) пиксельных измерений объектов разных типов.

Рисунок. 5.2. Схема обработки изображений вида «очень большое поле с редко расположенными измеряемыми объектами».

Эти измерения проводили в программе ScopePhoto [173]. Характерным размером объекта АЕО считали его длинную ось. Схема измерений иллюстрируется рисунком 5.3.



Условные обозначения: тип CS (три изображения *а*), тип ARO (три изображения *б*) и тип АЕО (два изображения *в*). На изображениях *а* и *б* показаны «измерительные» окружности, на которых имеются 8 квадратных маркеров, служащих для растяжения\сжатия окружностей в процессе фитирования. На изображениях *в* показаны по два перпендикулярных измерительных отрезка для каждого объекта АЕО.

Рисунок 5.3. Схема и примеры измерений частиц КПП.

На нижнем изображении *в* (рис. 5.3) видно, что АЕО имеет спиралевидную форму, что свидетельствует о вращении горячей частицы. В опыте *t01* измерения АЕО проводили непосредственно на каждом из 25 полей, показанных на рисунке 5.2, без использования дополнительного программного увеличения. Масштаб изображения 5.3 мкм/пиксель. Диапазон величин длиной оси измеренных объектов АЕО 160 мкм – 11 245 мкм, ширина интервала гистограммы 20 мкм.

На рисунке 5.4 показаны полученные распределения частиц по размерам в виде счетных гистограмм. Ось абсцисс графика ограничена значением 500 мкм.

Число частиц на гистограммах нормировано на количество материнских частиц-источников, сгоревших в невозмущенном режиме.

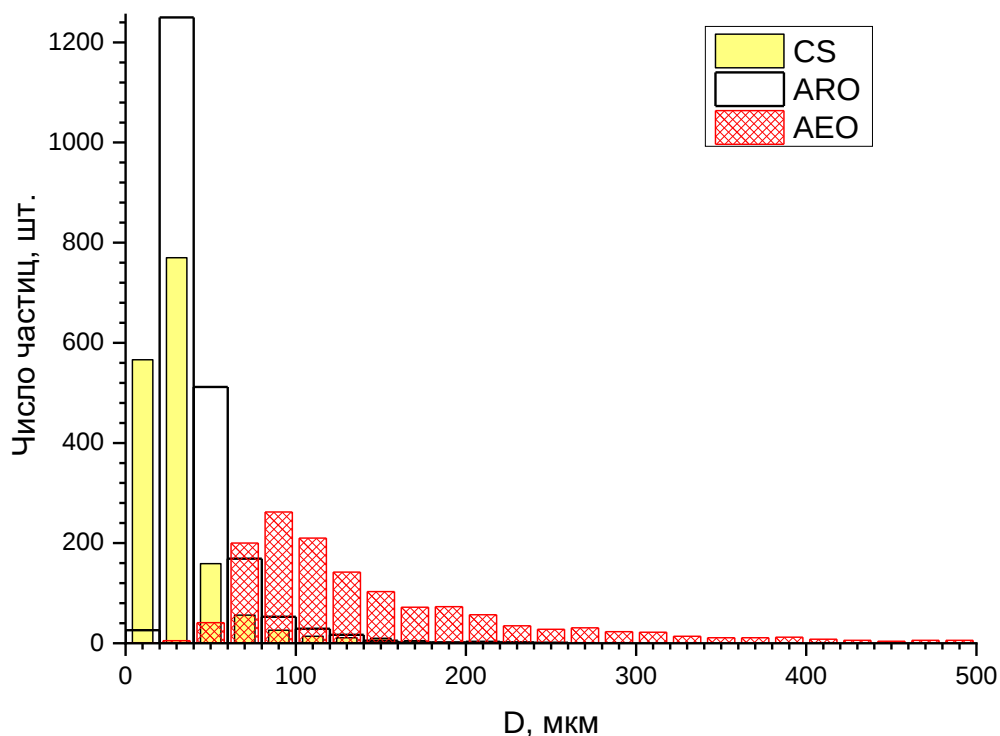


Рисунок 5.4. Гистограммы распределений числа частиц КПГ типов CS, ARO и AEO по размерам. Опыт $t01$, $t_d \approx 0$ часов. В данном опыте была единственная материнская частица с $D_0 = 440$ мкм.

В сводной таблице 5.2 результаты гранулометрического анализа частиц КПГ всех типов для всех опытов представлены в виде средних диаметров D_{mn} , основанных на моментах функции распределения [157], а также в виде параметров (медиана x_c , ширина w и амплитуда Am) *логарифмически-нормального распределения* числа частиц по размерам в виде:

$$y(D) = \frac{Am}{wD\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\left[\ln\frac{D}{x_c}\right]^2}{2w^2}\right) \quad (5.1)$$

В таблице 5.2 также приведён коэффициент детерминации R^2 [122].

Таблица 5.2. Данные о гранулометрическом составе частиц КПП разных типов. Средние размеры D_{mn} и параметры y_0 , x_s , w , Am аппроксимирующих логарифмически-нормальных функций распределений частиц КПП по размерам *.

Параметры опыта			Тип частиц КПП	N, шт. (измерено всего)	$D_{min} - D_{max}$	Средние размеры D_{mn} и σ						Параметры логнормального распределения*) (нормировано на число частиц-источников)			R^2
Номер	t_d , ч	Материал частицы, D_0 , мкм				Размерность	D_{10}	D_{30}	D_{32}	D_{43}	σ	x_s , размерность мкм для CS, ARO, AEO или нм для nS	w	Am	
t01	0	440	CS	1 623	11 – 408	мкм	31	59	117	211	28	23.8 ± 0.2	0.500 ± 0.007	32106 ± 522	0.9983
			ARO	2 071	18 – 252	мкм	42	56	78	114	23	34.5 ± 0.5	0.418 ± 0.014	41392 ± 730	0.9974
			AEO	1 502	12 – 3742	мкм	221	631	1645	2342	323	110 ± 1	0.410 ± 0.008	24570 ± 416	0.9634
			nS	289	25 – 85	нм	47	50	52	54	12	47.6 ± 0.4	0.240 ± 0.009	10.05 ± 0.33	0.9902
t1	1	406, 429	CS	634	21 – 286	мкм	67	85	110	140	35	58.4 ± 1.3	0.46 ± 0.02	6227 ± 229	0.9822
			ARO	784	27 – 324	мкм	113	130	150	168	44	109 ± 4	0.38 ± 0.04	7699 ± 639	0.8837
			AEO	240	166 – 5 781	мкм	831	1537	2668	3 516	819	403 ± 8	0.44 ± 0.02	1806 ± 67	0.7411
t3	3	414, 425, 442	CS	420	53 – 338	мкм	118	131	145	164	38	112 ± 1	0.29 ± 0.01	2751 ± 94	0.9824
			ARO	2 071	68 – 473	мкм	164	182	204	235	52	147 ± 2	0.19 ± 0.02	46689 ± 3216	0.9204
			AEO	257	160 – 11245	мкм	585	1854	6374	10064	813	367 ± 3	0.33 ± 0.01	4988 ± 113	0.8234
t24	24	381, 398, 462	CS	411+963	16 – 169	мкм	35	42	51	72	14	31.7 ± 0.3	0.18 ± 0.01	9996 ± 412	0.9620
			ARO	1476	11 – 213	мкм	32	37	44	69	11	27.4 ± 0.4	0.309 ± 0.007	257327 ± 3942	0.9996
			AEO	632+208	30 – 3930 155 – 3922	мкм	95	233	789	2211	83	81.6 ± 0.2	0.390 ± 0.002	86467 ± 423	0.9969
t72	72	366, 370, 434	CS	3899	9.9 – 129	мкм	17	25	38	54	11	8.6 ± 0.6	0.76 ± 0.05	39190 ± 802	0.9985

Продолжение таблицы 5.2

t168	168	379, 411, 416	CS	764+24 22+114 4= 4330	6.6 – 130 2.6 – 126	мкм	16	24	38	58	11	11.7±0.2	0.43±0.02	163203±1309	0.9894
			ARO	205	19 – 58	мкм	32	34	37	39	9	29.3±0.4	0.137±0.008	219503±12622	0.9670
			AEO	145+13 3=278	10 – 330	мкм	78	100	131	173	40	64 ±1	0.34±0.02	957992±50138	0.9618
			nS	505	18 – 156	нм	85	93	101	106	28	93±5	0.31±0.05	10±1	0.6699
t984	984	353, 357, 370, 385, 457	CS	4206	10 – 96	мкм	11	15	22	41	5	9±4	0.3±0.2	14894±4864	0.9997
			ARO	629	13 – 173	мкм	28	37	49	77	15	25.7±0.2	0.266±0.009	1240379±3897 8	0.9961
			AEO	256	30 – 13000	мкм	203	2047	1230 1	12989	810	99±4	0.57±0.04	920±54	0.8980

* N – число измеренных частиц. $D_{\min}$ и $D_{\max}$ – минимальный и максимальный размер измеряемых частиц. D_0 – список диаметров материнских частиц-источников. Колонка «Размерность» устанавливает единицы измерения (мкм или нм) величин $D_{\min}$, $D_{\max}$, и хс. Параметры w и Am – безразмерные. Число после значка $\pm$ для значений параметров есть стандартная ошибка (SD). Для частиц типов CS, ARO, AEO распределения по размерам нормированы на одну материнскую частицу-источник. D_{10} , D_{30} , D_{32} , D_{43} – средние размеры, основанные на моментах функции распределения числа частиц по размерам, $\sigma = \sqrt{D_{20}^2 - D_{10}^2}$ – среднеквадратичное отклонение (то же, что SD).

Кроме измерений размеров частиц CS, ARO и AEO, опционально в ряде опытов проводили подсчёт количества частиц мельче минимального измеряемого размера с целью более точной оценки штучного соотношения частиц разных типов. В опыте *t01* подсчёт количества объектов ARO и AEO мельче измеряемого размера был проведён на двух полях сканированного изображения (рис. 5.2,*a*). Обработке подвергли центральное поле № 13 и случайно выбранное периферийное поле № 9. Минимальный размер подсчитываемых частиц был 12 мкм. Подсчет объектов проводили в программе ScopePhoto [173]. Затем количество объектов ARO и AEO было оценено по соотношению суммарной площади двух обработанных полей и полной площади осадка, равной площади внутреннего сечения кварцевой трубы (Глава 2, рис. 2.1, вариант В). Результаты подсчёта штучного количества частиц КПП типов CS, ARO и AEO и их процентного соотношения представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Соотношение числа частиц КПП типов CS, ARO и AEO и их оценочное количество, нормированное на одну материнскую частицу*.

Номер опыта	t_d , ч	Диапазон D_0 , мкм и (количество материнских частиц)	Тип частиц	Первичные данные ¹⁾			Данные, пересчитанные с учетом числа частиц с размером меньше измеряемого ²⁾	
				Диапазон, мкм	N , штук	Штучная доля ³⁾	Измеренные + подсчитанные частицы	Штучная доля ³⁾
t01	0	440 (1)	CS	11 – 408	1 623	45	1 623	6
			ARO	18 – 252	2 071	58	15 192	55
			AEO	12 – 3742	1 502	42	11 001	40
t1	11	406–429 (2)	CS	27 – 324	634	39	317	39
			ARO	21 – 286	784	47	392	47
			AEO	166 – 5781	240	14	120	14
t3	3	414 – 442 (3)	CS	68 – 338	420	15	8 842	51
			ARO	100 – 473	2 071	75	8 277	48
			AEO	160 – 11 245	257	10	86	1
t24	224	381–462 (3)	CS	3.3 – 169	411→ 5 492	16	1 831	13
			ARO	11 – 213	1 476 → 20 982	59	6 994	47
			AEO	30 – 3 930	632→ 17 956	25	5 985	40
t168	168	379 – 416 (3)	CS	3.6 – 130	3 186	1	1 062	1
			ARO	19 – 58	205→ 11 4267	50	38 089	50
			AEO	36 – 290	145→ 110 928	49	36 976	49
t984	984	353 – 457 (5)	CS	9 – 109	4 038	2	3 465	1
			ARO	13 – 173	629 → 191 845	87	250 170	85
			AEO	30 – 13 000	256 → 24 136	11	41 793	14

*Примечания к таблице 5.3:

Первичные данные – число частиц разных типов, непосредственно измеренных на одних и тех же полях. Запись вида « $N_0 \rightarrow N$ » (в колонке числа частиц N) означает, что N_0 частиц были измерены непосредственно на фрагменте поля, а число N получено путем пересчета с учетом соотношения площадей поля и фрагмента. Примеры полей: полное изображение чашки Петри; стекло, уложенное на дно чашки; программно выделенные фрагменты изображения.

При проведении данной оценки учитывали как измеренные частицы, так и частицы, которые были посчитаны без определения размера (частицы с размером меньше минимального измеряемого размера).

Штучная доля – выраженное в процентах отношение количества частиц конкретного типа к суммарному количеству частиц всех типов (CS, ARO и AEO).

В опыте $t01$ проводили исследование аэрогелевых объектов под СЭМ. Как видно на рисунке 5.5, они состоят из цепочек сферул нанометрового размера.

Фотографии, подобные представленной на рисунке 5.5,б, использовали для проведения гранулометрического анализа, измеряя сферулы, попавшие в резкость. На рисунке 5.6 показано счетное распределение числа сферул по размерам.

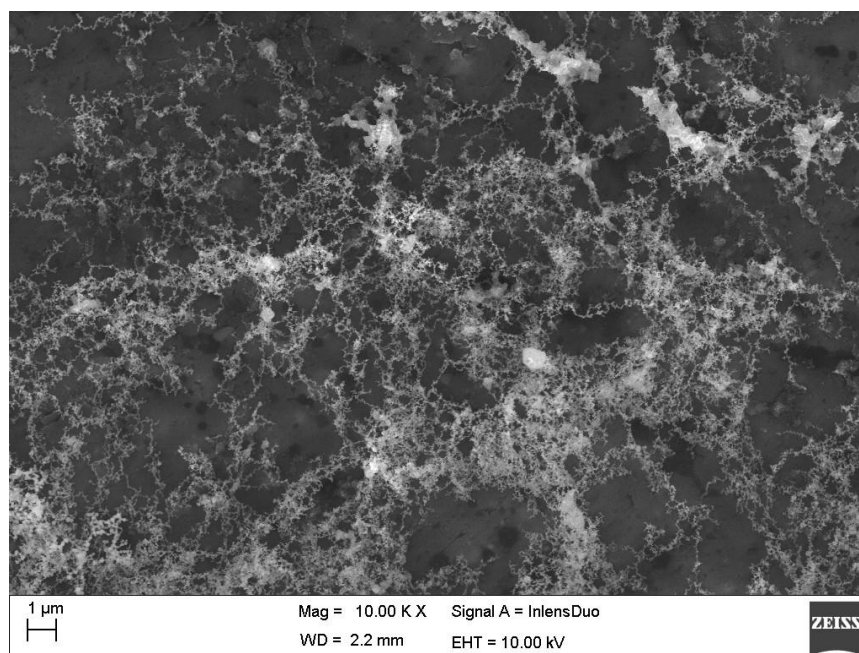
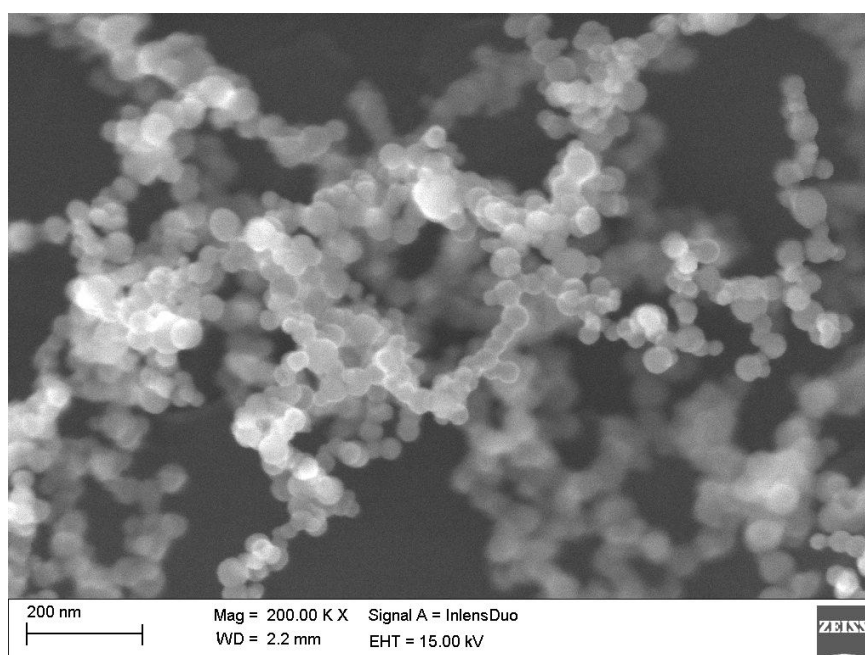
*a**б*

Рисунок 5.5. Структура аэрогелевых объектов под электронным микроскопом при двух увеличениях. Опыт $t01$, $t_d \approx 0$ часов, $D_0 = 440$ мкм.

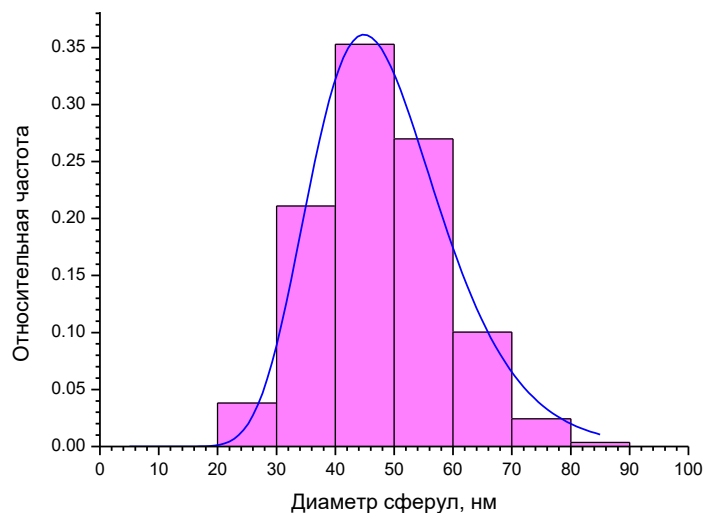


Рисунок 5.6. Счетное распределение (относительная частота) числа сферул по размерам и график его аппроксимации логарифмически-нормальным распределением (параметры в таблице 5.2). Опыт t_{01} , $t_d \approx 0$ часов, $D_0 = 440$ мкм.

В данном случае гистограмма представляет относительную долю частиц в соответствующем интервале размеров, а нормировка выполнена таким образом, чтобы площадь под кривой была равна единице. Результаты гранулометрического анализа сферул представлены в таблице 5.2.

Для изображения, представленного на рисунке 5.5,а, был проведен EDS-анализ по площадке размером $\approx 30 \times 40$ мкм. Были зарегистрированы следующие элементы (содержание указано в атомных %): O 79.85 %, Si 7.76 %, Ti 8.69 %, Fe 3.70 %; соотношение O/Ti = 9.2.

Оценим долю наночастиц в КПП. Для опыта t_{01} теоретическую массу оксида найдем следующим образом: $M_{ox}^{teor} = 1.66848 M_{mother}$, где 1.66848 – стехиометрический коэффициент превращения $Ti \rightarrow TiO_2$, $M_{mother} = (\pi/6) D_0^3 \rho_{Ti}$ – масса материнской частицы, $D_0 = 440$ мкм – её диаметр, $\rho_{Ti} = 4.5$ г/см³ – плотность титана. В опыте t_{01} была единственная материнская частица, в общем случае M_{mother} и M_{ox}^{teor} вычисляются как суммы по всем материнским частицам. Вычислить массу частиц КПП всех типов не представляется возможным, однако можно оценить суммарную массу частиц типа CS: $M_{CS} =$

$(\pi/6) D_{30CS}^3 \rho_{eff} N$, где D_{30CS} – средний диаметр D_{30} частиц типа CS, $\rho_{eff} = 0.9$ г/см³ – оцененная выше эффективная плотность частиц типа CS, N – количество измеренных частиц. Значения D_{30} и N берем из таблицы 5.2. В результате вычислений имеем: $M_{ox}^{teor} = 2.0071 \cdot 10^{-4}$ г, $M_{CS} = 3.3488 \cdot 10^{-4}$ г, $M_{CS}/M_{ox}^{teor} = 0.46$. Соответственно, доля массы КПП в форме наночастиц, составляющих объекты ARO и AEO, может быть оценена величиной 0.54. Результаты оценки представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 Масса материнских частиц M_{mother} , теоретическая масса образованного оксида M_{ox}^{teor} , измеренная масса оксида в форме частиц типа CS M_{CS} и доля оксида в частицах типа CS M_{CS}/M_{ox}^{teor}

Опыт	t_d , час.	Адекватность опыта A_c	Материнские частицы		Суммарная масса оксида M_{ox}^{teor} , мг	Измеренные частицы типа CS			Доля оксида в частицах CS M_{CS}/M_{ox}^{teor}
			$D_{10} \pm SD$, мкм	Суммарная масса M_{mother} , мг		Диапазон, мкм	штук	Суммарная масса M_{CS} , мг	
t_{01}	0	$1/1 = 1$	440	0.20071	0.33488	11 – 408	1 623	0.15456	0.46
t_1	1	$2/4 = 0.5$	418 ± 16	0.34372	0.57348	21 – 286	634	0.18666	0.33
t_3	3	$3/5 \approx 0.6$	427 ± 14	0.55154	0.92021	53 – 338	420	0.4434	0.48
t_{24}	24	$3/7 \approx 0.4$	414 ± 43	0.51121	0.85294	3.3 – 169	1 374	0.14807	0.17
t_{72}	72	$3/9 \approx 0.3$	390 ± 38	0.42748	0.71324	9.9 – 129	3 899	0.02759	0.04
t_{168}	168	$3/9 \approx 0.3$	402 ± 20	0.46148	0.76997	2.6 – 126	4 330	0.02585	0.34
t_{984}	984	$5/10 = 0.5$	384 ± 42	0.68954	1.15	10 – 109	4 206	0.01752	0.02

Ниже представлены другие опыты с описанием особенностей их обработки, а также примечательных фактов, имеющих отношение к механизму горения. Результаты обработки опытов приведены в сводных таблицах 5.2 – 5.4.

В опыте $t1$ ($t_d = 1$ час, D_0 406 мкм и 429 мкм, $A_c = 0.5$) было проведено фотографирование *всех* объектов АРО и АЕО непосредственно на чашке под оптическим микроскопом. Пример фрагмента фотографии представлен на рисунке 5.7. Полученные фотографии (всего 47 штук) были программно $2\times$ увеличены и обработаны по описанной выше трехэтапной процедуре.

В опыте $t3$ ($t_d = 3$ часа, 5 частиц с D_0 от 354 до 442 мкм, $A_c = 0.6$) одна из частиц с $D_0 = 552$ мкм (не входит в список частиц с невозмущенным горением) в результате удара о стенку трубы фрагментировала в режиме звездообразного взрыва на ранней стадии горения. Среди продуктов горения были обнаружены частицы-остатки тёмного цвета диаметром 108, 110, 119 и 125 мкм, которые, вероятно принадлежат именно этой частице. Имеется два аргумента в пользу этого предположения. Во-первых, темные частицы-продукты наблюдали в [135] при фрагментации частиц диаметром 240 мкм и 280 мкм в режиме звездообразного взрыва. Во-вторых, известно [33], что темный цвет могут иметь низшие оксиды, а именно: TiO – тёмно-коричневый, коричнево-фиолетовый; Ti_2O_3 – тёмно-фиолетовый, чёрный; Ti_3O_4 – чёрный. Наличие этих оксидов соответствует гипотезе о том, что в процессе горения низшие оксиды переходят в высшие [69].

При обработке опыта $t24$ ($t_d = 24$ часа, 3 частицы с D_0 от 381 до 462 мкм, $A_c = 0.4$) применяли приём двух увеличений с последующим объединением гистограмм в соответствии с руководством [172]. Для частиц типа CS использовали сканер и проекционный микроскоп. Для частиц АЕО использовали два разрешения сканера, для 4800 dpi фрагмента изображения и 1200 dpi для полного изображения чашки.

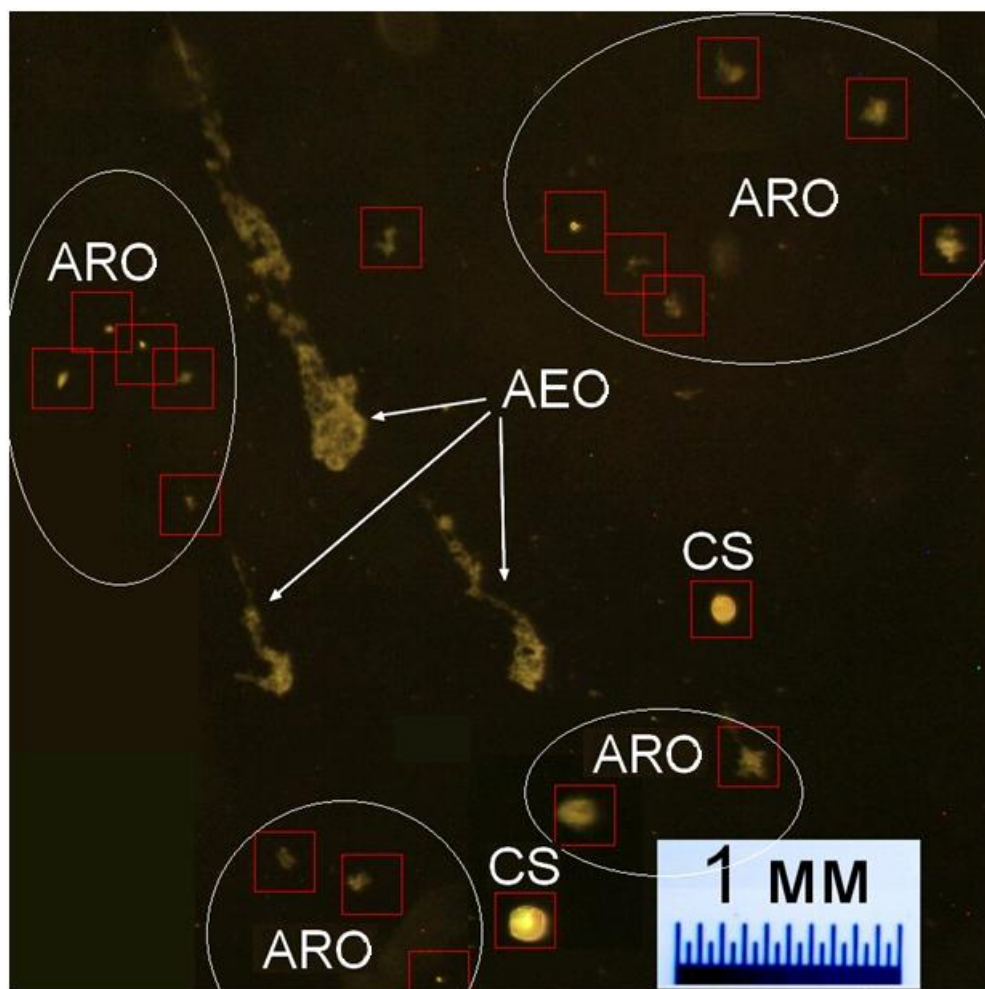


Рисунок 5.7. Вид осадка на чашке под микроскопом. Каждая из частиц КПГ типа CS (их две на рисунке) окружена квадратом и помечена надписью CS. Частицы типа ARO индивидуально окружены квадратом, группами окружены эллипсом и помечены надписью ARO. Частицы типа AEO указаны стрелками. Опыт $t1$, $t_d = 1$ ч, материнские частицы с $D_0 = 406$ мкм и $D_0 = 429$ мкм.

В опыте $t72$ ($t_d = 72$ часа, 3 частицы с D_0 от 366 до 434 мкм, $Ac = 0.3$) на дно чашки симметрично относительно центра были уложены две половинки предметного стекла для оптического микроскопа. Половинки примыкали друг к другу длинными сторонами и имели размер $\approx 26 \times 38$ мм. Измерения частиц типа CS на стеклах проводили с использованием проекционного микроскопа. Затем произвели пересчёт количества частиц пропорционально отношению площадей сечения трубы и суммарной площади двух стекол. Частицы других типов в опыте $t72$ не измеряли.

В опыте $t168$ ($t_d = 168$ часа, 3 частицы с D_0 от 379 до 416 мкм, $Ac = 0.3$) дно чашки было застелено алюминиевой фольгой толщиной 30 мкм. В центре чашки

на фольгу были уложены два стекла размером 26×38 мм так же как в опыте $t72$. По достижении заданного времени осаждения (7 суток) стёкла извлекли из чашки; из фольги вырезали бритвой два участка размером $\approx 8 \times 8$ мм с аэрогелевыми объектами. Фольга дает возможность перенести ARO и AEO под СЭМ не повредив их. Частицы на стеклах и с фольги обрабатывали как отдельные фракции, затем строили совокупные гистограммы как описано в [157], считая массы фракций пропорциональными $N \cdot D_{30}$, где N – число измеренных частиц, D_{30} – средний диаметр.

В опыте $t168$ детально исследовали сферулы в аэрогелевых объектах. Измерения проведены на трёх кадрах, в таблице 5.2 представлены осредненные результаты. По СЭМ - изображениям ARO и AEO, полученным в опытах $t01$ (рис. 5.5) и $t168$, была оценена плотность аэрогелевых объектов. Для этого суммарный объем измеренных сферул, попавших в резкость, делили на объем параллелепипеда с основанием, равным площади обрабатываемого кадра, и с высотой, равной глубине резкости изображения. Так была оценена объемная доля сферул в пространстве объекта. Умножив эту долю на плотность диоксида титана (4.2 г/см^3), найдём эффективную физическую плотность аэрогелевых объектов. Получены следующие результаты: Опыт $t01$: $td \approx 0$, $D_0 = 440$ мкм, сферулы $D_{10} = 47 \pm 1$ нм, объемная доля сферул $0.08 - 0.15$ (на разных кадрах), плотность $0.3 - 0.6 \text{ г/см}^3$. Опыт $t168$: $t_d \approx 168$ ч, $D_0 = 402 \pm 20$ мкм, сферулы $D_{10} = 85 \pm 2$ нм, объемная доля сферул $0.11 - 0.27$ (на разных кадрах), плотность $0.5 - 1.1 \text{ г/см}^3$. Средние значения по опытам $t01$ и $t168$: объемная доля сферул 0.20 ± 0.05 , физическая плотность ARO и AEO $0.8 \pm 0.1 \text{ г/см}^3$.

Некоторые частицы типов CS и ARO опыте $t168$ были подвергнуты локальному элементному анализу, результаты приведены в таблице 5.5.

Материал мелких частиц-остатков CS диаметром $2 - 10$ мкм в большинстве случаев состоит из атомов кислорода и титана в соотношении $O/Ti = 3.6 - 3.8$, и лишь для одной частицы из четырех $O/Ti = 2.9$. В объекте типа ARO, независимо от проведения анализа в точке или по площадке, соотношение атомов O/Ti имеет примерно такое же значение, что и для частиц типа CS, а именно $3.9 - 4.1$. В

одном из трех случаев получено значение $O/Ti = 9.9$, при этом количество атомов кислорода было примерно на том же уровне, а повышенное значение O/Ti обусловлено присутствием атомов иных элементов, заместивших титан.

Таблица 5.5 Локальное содержание элементов (атомный %) в частицах КПП разных типов. Опыт t_{168} , $t_d = 168$ ч, три материнские частицы ($D_0 = 379$, $D_0 = 411$ и $D_0 = 416$ мкм).

Тип объекта и расположение точки или площадки анализа	Элемент и его содержание (атомный %)					Отношение атомов O/Ti
	O	Fe	Si	Ti	Ag	
Частица CS диаметром 2.1 мкм, лобовая точка	78.22	0	0	21.78	0	3.6
Частица CS диаметром 5.1 мкм, лобовая точка	78.66	0	0	21.34	0	3.7
Частица CS диаметром 8.6 мкм, лобовая точка (2 анализа на одной и той же частице)	74.62	0	0	25.38	0	2.9
	75.59	0	0	24.41	0	2.9
Частица CS диаметром 10.2 мкм, точка на поверхности	0	0	0	20.66		3.8
	79.34					
Объект типа ARO, площадка в форме квадрата со стороной 7 мкм (2 анализа)	79.41	0	0	20.59	0	3.9
	87.00	24.41	1.91	8.82	1.23	9.9
Тот же объект ARO, но анализ в точке	80.54	0	0	19.46	0	4.1

В опыте t_{984} ($t_d = 984$ часа, 5 частиц с D_0 от 353 до 457 мкм, $Ac = 0.5$) чашку с осадком извлекли для обработки через 41 сутки после сжигания образца. В опыте t_{984} дно чашки также было покрыто фольгой, на фольгу уложены два стекла, одно в центре чашки, другое на периферии. В табл. 5.2 – 5.4 представлены осредненные данные. В опыте t_{984} зарегистрирован наибольший АЕО длиной около 13 мм, рисунок 5.8.

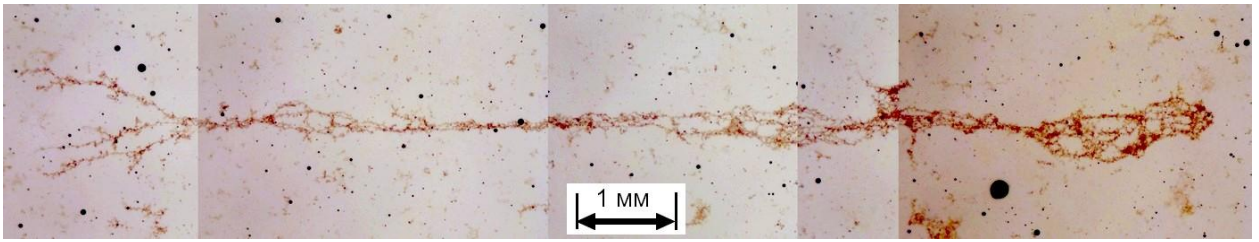


Рисунок 5.8. Объект типа АЕО рекордной длины 13 мм. Изображение смонтировано из пяти кадров, снятых под оптическим микроскопом при увеличении 40×.

Таким образом, проведен представительный отбор и количественная характеристика всех типов дисперсных конденсированных продуктов, образующихся при горении частиц титана с размерами 350 – 460 мкм в воздухе при атмосферном давлении.

5.4 Агломерация титана при горении смесевых топлив

Целями раздела является определение скорости горения и параметры КПП металлического компонента при давлениях 0.35 МПа в азоте и 0.1 МПа в воздухе.

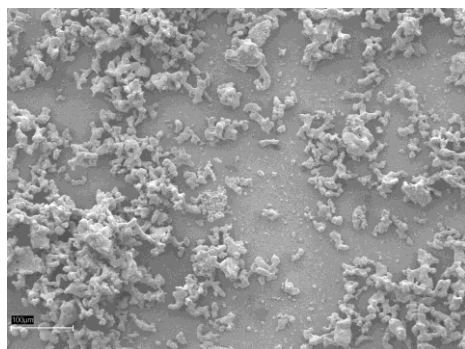
Исследованы 12 смесевых топлив, компонентный состав которых включал 60 масс. % ПХА ситовой фракции 180–250 мкм, 20 масс. % МПВТ и 20 масс. % титана различной дисперсности и природы (с частицами губчатой формы $d = 32 - 71$ мкм и с обкатанными частицами псевдосферической формы $d = 71 - 500$ мкм). Отметим, что топлива с псевдосферическими частицами титана исследованы впервые. Напомним, пористые осфренные частицы были получены посредством обкатывания в шаровой мельнице АГО-2 [174] и их можно рассматривать как новый вид титанового металлического горючего. Предполагается, что пористая осфренная форма частиц будет способствовать улучшению реологии при изготовлении смесевых композиций, а также воспламеняемости частиц за счет развитой поверхности. Размер полученных пористых частиц составлял порядка нескольких сотен микрометров. В таблице 5.6 представлены обозначения топлив,

размеры частиц титана и безразмерная масса m_{80} – отношение массы агломератов крупнее 80 мкм к массе образца топлива до опыта.

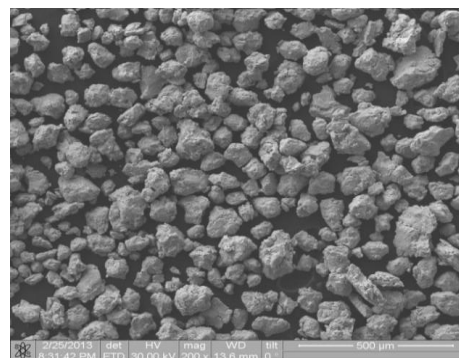
Таблица 5.6. Обозначения топлив, размеры частиц титана и безразмерная масса m_{80} .

Топливо	Характерный размер, мкм	Тип Ti	Фракция Ti, мкм	m_{80}
S1	32	ПТМ (Ti-ПТМ)	<32	0.098 ± 0.001
S2	45		40–50	0.154 ± 0.008
S3	57		50–63	0.170 ± 0.002
S4	67		63–71	0.180 ± 0.001
S5	71	Пористый обкатанный (Ti-ПО)	<71	0.124 ± 0.005
S6	86		71–100	0.183 ± 0.004
S7	113		100–125	0.195 ± 0.004
S8	143		125–160	0.198 ± 0.002
S9	170		160–180	0.227 ± 0.002
S10	215		180–250	0.222 ± 0.001
S11	283		250–315	0.210 ± 0.001
S12	408		315–500	0.208 ± 0.003

Микрофотографии исследуемых порошков титана представлены на рисунке 5.9.



а)



б)

Рисунок 5.9. Микрофотографии порошков титана: а) губчатый титан ПТМ; б) пористый «обкатанный» титан.

Эксперименты по горению смесевых топлив проводили в двух вариантах:

Вариант 1 – в сосуде высокого давления в азоте при давлении 0.35 МПа.

Малогабаритный сосуд высокого давления (минибомба) имеет объём 0.33 л, наружный диаметр 90 мм и рассчитан на давление до 3 МПа, предназначенный

для оценки массовых и размерных параметров конденсированных продуктов горения металлизированных твердых топлив (рис. 5.10).



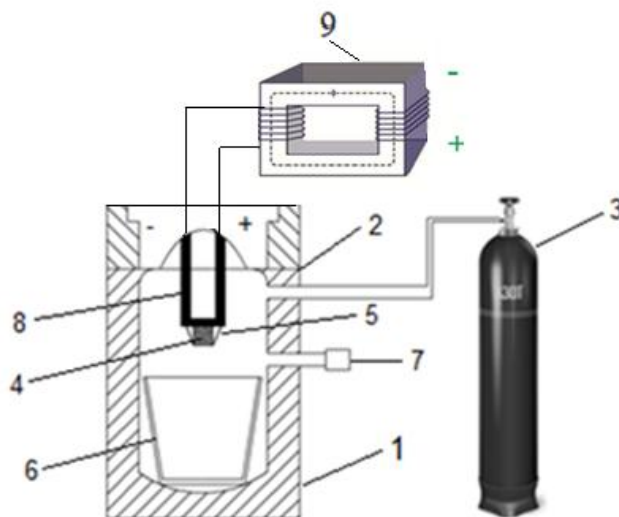
Рисунок 5.10. Сосуд высокого давления и его оснастка.

Методика основана на сжигании в минибомбе исследуемого образца при заданном давлении. При этом производится видеосъемка процесса горения через окна и отбор КПП в жидкость. Схема установки представлена на рисунке 5.11.

Наполнение сосуда (1) производится из баллона (3) через газовый редуктор и вентильную арматуру. Видеосъемка процесса горения образца проводится через переднее окно сосуда (5). Образец (6) металлизированного топлива закреплён в сосуде на верхней крышке (2). Воспламенение образца производится нихромовой проволокой (7), нагреваемой электротоком от трансформатора (4). Под образцом установлен стакан с жидкостью (8).

Эксперименты проводятся следующим образом. Стаканчик с топливом (образцом) закрепляется в сосуде на верхней крышке таким образом, что при горении его факел направлен вниз. Масса образца 0.2 – 0.3 г. Номинальные размеры стаканчика:

- внутренний диаметр (он же диаметр образца) 5 мм;
- глубина стаканчика 5 мм.



Условные обозначения: 1- корпус сосуда; 2 - верхняя крышка сосуда; 3 - баллон с редуктором; 4 - образец; 5 - проволока поджига; 6 - стакан с жидкостью; 7 – штуцер (к манометру); 8 - кронштейн для крепления образца; 9 - система электроподжига образца.

Рисунок 5.11. Схема установки.

Воспламенение образца производится нихромовой проволокой, нагреваемой электротоком. Под образцом устанавливается стакан с жидкостью. Расстояние от поверхности образца до поверхности жидкости до опыта устанавливается строго 1.5 см. Давление создается газом из баллона (обычно азот, реже аргон) и контролируется манометром. Процесс горения образца регистрируется с помощью видеосъемки. Видеосъёмка проводится через переднее окно сосуда, на светлом однородном фоне. Фоном служит установленный за задним окном лист бумаги, освещаемый «на просвет» светодиодным прожектором СДО-2-30 (30 Вт, 2400 Лм) или иным источником света. Видеосъёмка позволяет непосредственно определить время горения образца известной длины и оценить скорость горения (r , мм/с). Как правило, в одинаковых условиях проводят 2 - 3 опыта, результаты усредняют. Вылетающие с поверхности образца горящие металлические частицы-агломераты при попадании в жидкость гаснут. По окончании эксперимента бомбу оставляют в покое на 2 минуты для осаждения в воду мелких частиц, затем сбрасывают давление. Оксидные частицы, витающие в объёме сосуда после сгорания образца, при достаточной длительной выдержке могут также осесть на поверхность жидкости.

Суспензию в стаканчике процеживают через сито с размером ячеек 80 мкм, осадок высушивают и взвешивают, этот осадок представляет собой частицы-агломераты. Гранулометрический анализ агломератов проведен с помощью оптического проекционного микроскопа Carl Zeiss Pictoval.

Вариант 2 – в воздухе при атмосферном давлении

В экспериментах в воздухе факел образца был направлен вверх, отбор продуктов горения производили в поддон диаметром 24 см. Образец был установлен в центре поддона и имел те же размеры, что и в варианте 1, рисунок 5.12.



Рисунок 5.12. Организация горения образца при атмосферном давлении.

В экспериментах по горению образцов в бомбе при $p = 0.35$ МПа и на воздухе при $p = 0.1$ МПа определена скорость горения топлив, содержащих титан варьируемой дисперсности (табл. 5.6). На основе полученных данных построены зависимости скорости горения смесевых композиций от среднего размера частиц титана, которые представлены на рисунке 5.13.

Скорость горения топлив в азоте при 0.35 МПа с Ti-ПТМ (40 – 71 мкм) составляет 4 – 5 мм/с (рис. 5.13а). Для топлив с Ti-ПТМ (<32 мкм) скорость горения ниже, $r = 2$ мм/с. Для Ti-ПО с увеличением размера частиц (71 – 180 мкм) скорость горения топлива возрастает с 2 до 2.9 мм/с, а в диапазоне (180–500 мкм) – снижается до 2.2 мм/с (рис. 5.13а).

В экспериментах в бомбе производится гашение и полный отбор агломератов, покидающих поверхность горения образца. Оксидные частицы отбираются не полностью. Некоторое количество мелких оксидных частиц выходит при сбросе избыточного давления газа в бомбе после опыта.

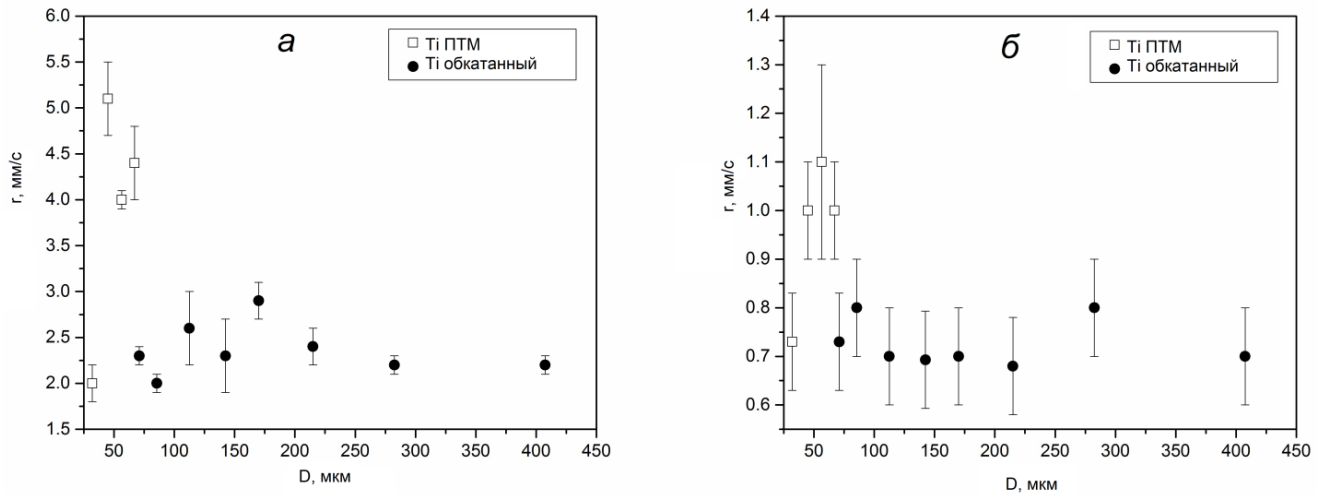
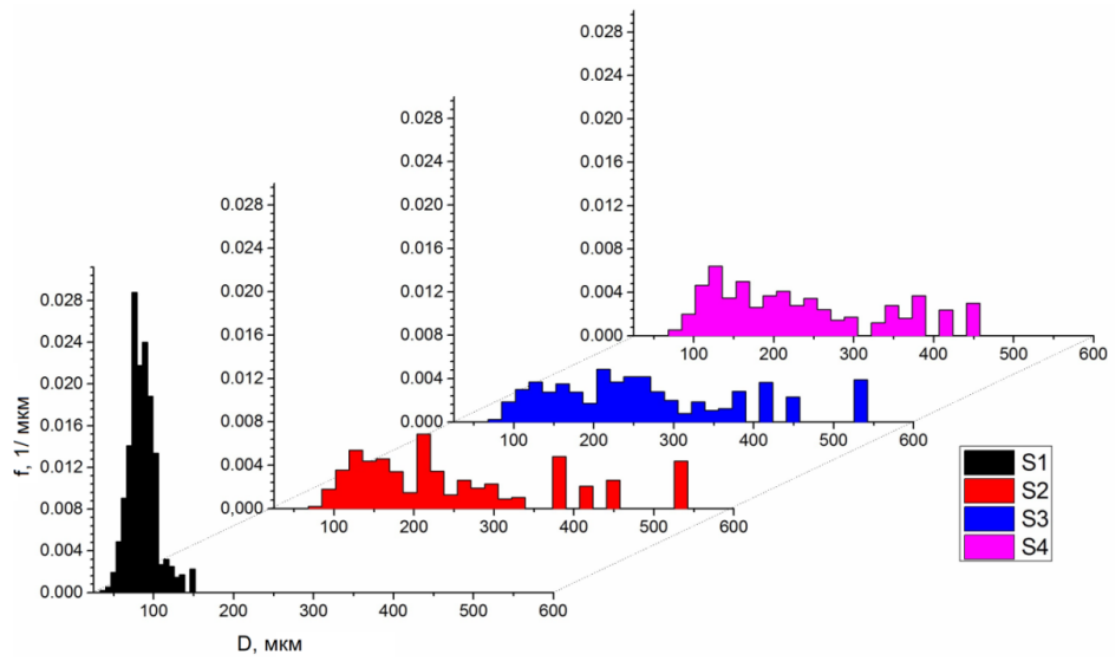


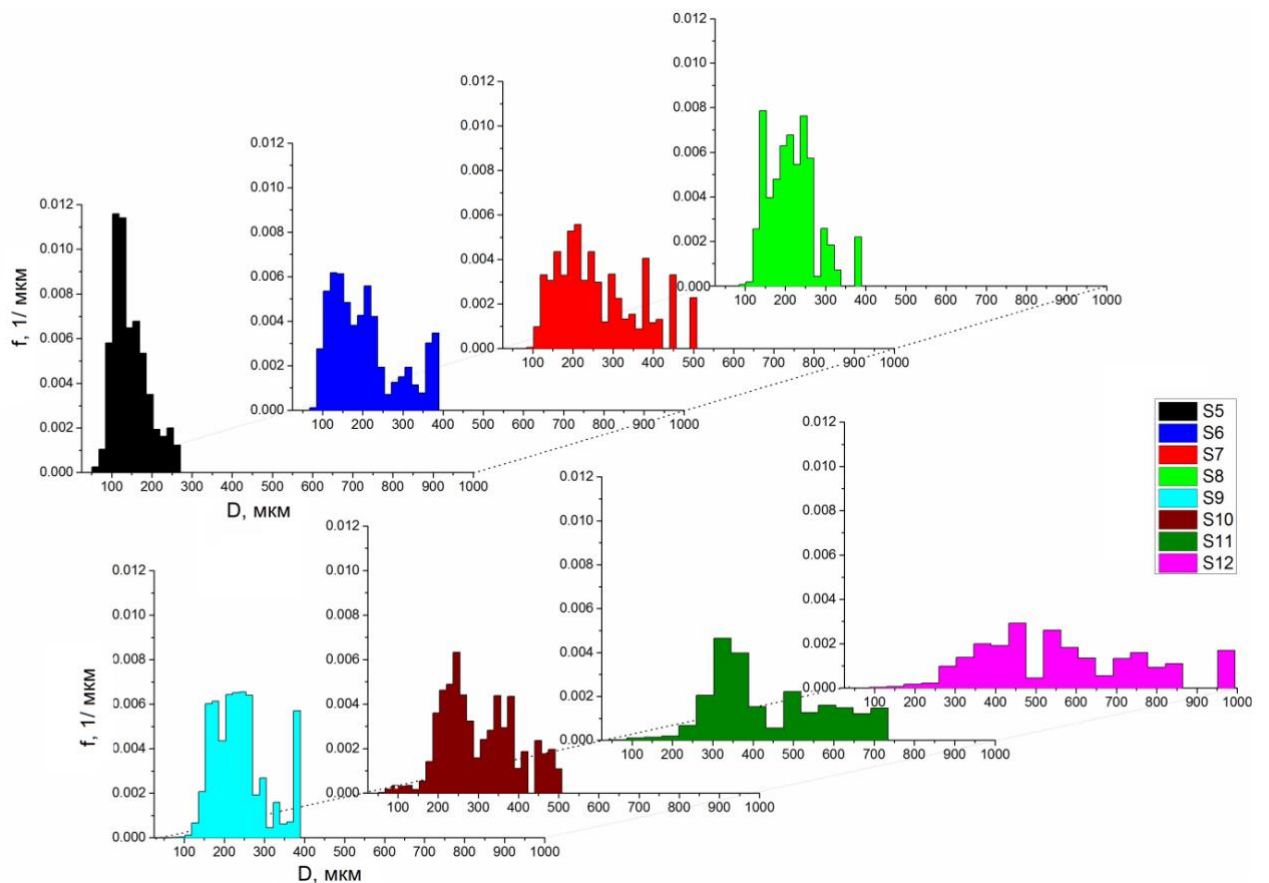
Рисунок 5.13. Зависимость скорости горения r топлив от размера частиц титана: а) в бомбе при давлении 0.35 МПа; б) на воздухе при атмосферном давлении.

Скорость горения топлив на воздухе при атмосферном давлении с Ti-ПТМ (40 – 71 мкм) равна $r \approx 1.0$ мм/с (рис. 5.13б). Для топлив с Ti-ПТМ (<32 мкм) и Ti-ПО (71 – 500 мкм) скорость горения на воздухе изменяется несущественно (в пределах погрешности, рис. 5.13б) и составляет $r \approx 0.7$ мм/с.

На рисунке 5.14 показаны нормированные функции плотности распределения относительной массы частиц-агломератов по размерам. Нормировку проводили таким образом, чтобы площадь под кривой была равна единице.



а)



б)

Рисунок 5.14. Массовые функции распределения агломератов по размерам при отборе в азоте при давлении 0.35 МПа: а) титан ПТМ; б) титан пористый обкатанный.

Данные гранулометрического анализа представлены в таблице 5.7, где приведены средние размеры агломератов для всех исследованных топлив.

Таблица 5.7 Средние размеры агломератов D_{mn} (мкм) при горении в бомбе и в воздухе *.

Топливо	Горение в азоте при $p = 0.35$ МПа						Горение в воздухе при $p = 0.1$ МПа					
	D_{10}	D_{20}	D_{30}	D_{21}	D_{32}	D_{43}	D_{10}	D_{20}	D_{30}	D_{21}	D_{32}	D_{43}
S1	75	77	78	79	82	86	74	82	91	91	112	136
S2	140	151	165	163	199	251	48	53	60	59	76	133
S3	142	156	173	171	213	264	98	113	126	130	157	198
S4	134	144	157	155	188	231	91	100	109	111	127	140
S5	115	120	124	124	134	146	169	186	205	205	250	296
S6	135	143	153	151	174	205	49	52	56	56	65	75
S7	175	185	198	197	227	264	53	58	63	63	75	92
S8	175	181	187	187	201	217	100	105	110	111	121	131
S9	193	200	207	206	222	239	118	121	124	124	131	139
S10	199	218	235	239	273	303	149	158	167	168	186	204
S11	275	306	332	340	392	439	62	71	81	82	106	130
S12	316	361	400	413	492	565	98	124	156	157	245	334
*Примечание: погрешность определения средних размеров ($D_{mn} \pm 8.26$) мкм												

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что для исследованных топлив (20 % Ti, 20 % связующего и 60 % ПХА) агломераты наименьших размеров образуются при использовании порошков титана наименьших размеров. Этот факт принципиально отличает процессы агломерации титана и алюминия. Среди исследованных топлив наименьшие размеры агломератов зарегистрированы при использовании порошка титана марки ПТМ фракции <32 мкм (S1, $D_{10} = 75$ мкм, таблица 5.7) и пористого титана фракции <71 мкм (S5, $D_{10} = 115$ мкм, таблица 5.7).

Выводы по Главе 5

В экспериментах по горению смесевых композиций в сосуде повышенного давления $p = 0.35$ МПа и на воздухе $p = 0.1$ МПа определена скорость горения композиций, содержащих титан варьируемой дисперсности и морфологии. На основе полученных данных построены зависимости скорости горения смесевых композиций от среднего размера частиц титана, которые представлены на рисунке 5.13а и 5.13б. Скорость горения смесевых композиций в сосуде высокого давления с пиротехническим титаном размером частиц 40–70 мкм составляет 4 – 5 мм/с. Для композиций с Тi мельче 32 мкм скорость горения ниже, $r = 2$ мм/с. Для смесевых композиций, содержащих пористые частицы титана, зависимость скорости горения от размера частиц Тi имеет максимум $r = 2.9$ мм/с при размере частиц 160 – 180 мкм. С увеличением размера частиц от 71 до 180 мкм скорость горения топлива возрастает с 2 до 2.9 мм/с, а в диапазоне $D = 180 – 500$ мкм – снижается (до 2.2 мм/с, рисунок 3.5б). Для смесевых композиций с титаном ПТМ с $D = 40 – 71$ мкм скорость горения на воздухе имеет наибольшие значения $r \approx 1.0$ мм/с. Для композиций с ПТМ титаном $D < 32$ мкм и пористым титаном $D = 71 – 500$ мкм скорость горения на воздухе изменяется незначительно (в пределах погрешности, рисунок 5.13) и составляет $r \approx 0.7$ мм/с.

ГЛАВА 6 ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ БОРА И БОРИДОВ

6.1 Бор и его соединения в качестве горючего компонента смесевых топлив для ПВРД

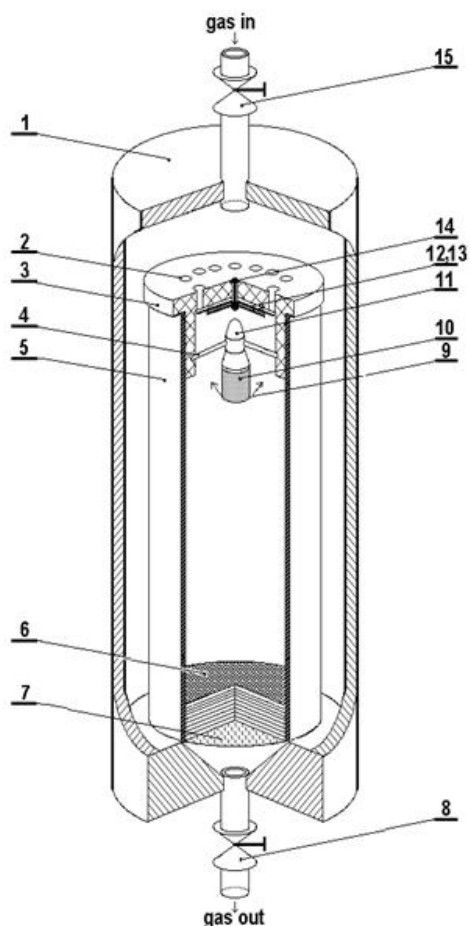
В последние десятилетия возрастает интерес к ракетам, предназначенным для внутриатмосферной зоны применения и использующих для создания реактивной тяги прямоточный воздушно-реактивный двигатель (ПВРД). Типичным примером может служить «Метеор» [175] – ракета класса воздух-воздух, однако имеются ракеты с ПВРД классов поверхность-воздух и поверхность-поверхность [52]. При полёте в условиях атмосферы ПВРД обладает определенными преимуществами по сравнению с традиционным ракетным двигателем твердого топлива (РДТТ) за счет использования забортного окислителя. Так, например, расчетный удельный импульс I_{sp} топлива с 30 % бора в пересчете на массу топлива при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0.2$ составляет 740 с [52], что в разы превышает значение I_{sp} для обычных смесевых топлив. В итоге ракета с ПВРД при определенных условиях полёта (высота, скорость) может иметь в 1.5 – 2 раза большую дальность по сравнению с ракетой с РДТТ с аналогичными массо-габаритными параметрами [52] (с. 10). В топливах для РДТТ в качестве горючего обычно используется алюминий, однако, у бора большее значение теплоты сгорания ($Q = 58.62$ кДж/г), чем у алюминия ($Q = 30.98$ кДж/г). Достоинства и недостатки бора как металлического горючего рассмотрены во Введении, в данной Главе рассматривается вопрос реализации процесса горения бора в ПВРД и улучшения характеристик горения бора с помощью добавок.

Горение бора, как правило, протекает в две стадии. На первой стадии происходит удаление оксида, на второй стадии – горение незащищенной частицы со свободной от оксида поверхностью. Двухстадийность приводит к затягиванию

времени горения, а в условиях ограниченного времени пребывания частиц в камере двигателя — к снижению полноты сгорания. Двухстадийная картина процесса лежит в основе многих моделей горения бора, например, модель PSU (Pennsylvania State University) [176] и ее развитие [177]. При этом имеющиеся представления о механизме и кинетике большинства рассматриваемых реакций, в частности испарения оксида бора, неоднозначны и противоречивы.

6.2 Применяемые методики отбора конденсированных продуктов горения

В настоящее время известно и исследуется множество способов и приемов, направленных на преодоление недостатков бора [157]. В частности, полноту сгорания горючего можно повысить путем изменения рецептуры топлива (состав топлива, тип горючего, наличие добавок и т. п.). Для исследования возможностей этих способов следует воспроизвести условия, приближенные к натурным. Методика экспериментов основана на имитации горения топлива в ПВРД газогенераторной схемы. В этой схеме имеется газогенератор (ГГ) с зарядом твердого топлива, сильно обогащенного горючим. Первичные продукты горения этого топлива поступают в камеру дожигания (КД), куда также подается воздух, входящий через воздухозаборник. Продукты горения истекают из сопла КД, создавая реактивную тягу. Особенность схемы — реализация двухстадийного процесса формирования высокоэнтальпийного газового потока. На первой стадии в камере газогенератора горит твердое топливо с повышенным содержанием порошкообразного горючего (до 70 масс. %). Эту стадию исследовали с помощью установки, состоящей из проточной бомбы, источника газа-разбавителя (баллона) и систем контроля расхода газа, регистрации давления в бомбе, электроподжига образца (рис. 6.1).



Условные обозначения: 1 – корпус бомбы; 2 – отверстия в крышке 3; 3 – верхняя крышка внутреннего цилиндра 5; 4 – спицы; 5 – внутренний цилиндр; 6 – пакет металлических ситовых сеток; 7 – аэрозольный фильтр типа АФА; 8 – выпускной вентиль; 9 – проволока поджига; 10 – образец; 11 – подложка с обтекателем; Клапан: 12 – прижимной диск, 13 – резиновый диск, 14 – центральный винт; 15 – впускной вентиль.

Рисунок 6.1. Схема проточной бомбы для отбора частиц КПГ.

Внутри прочного корпуса бомбы (1) стаканчик с образцом исследуемого топлива (10) закреплен на верхней крышке (3) тонкостенного металлического цилиндра (5). Факел образца направлен вниз. Во время опыта через бомбу непрерывно протекает газ-разбавитель, поступающий в бомбу сверху через впускной вентиль (8), и проходящий внутрь цилиндра через отверстия (2) в крышке (3). Образец топлива в бомбе поджигается нихромовой проволокой (9). В нижней части цилиндра установлен пакет металлических ситовых сеток (6), под ним аналитический аэрозольный фильтр типа АФА (7). Поток газа, пройдя через

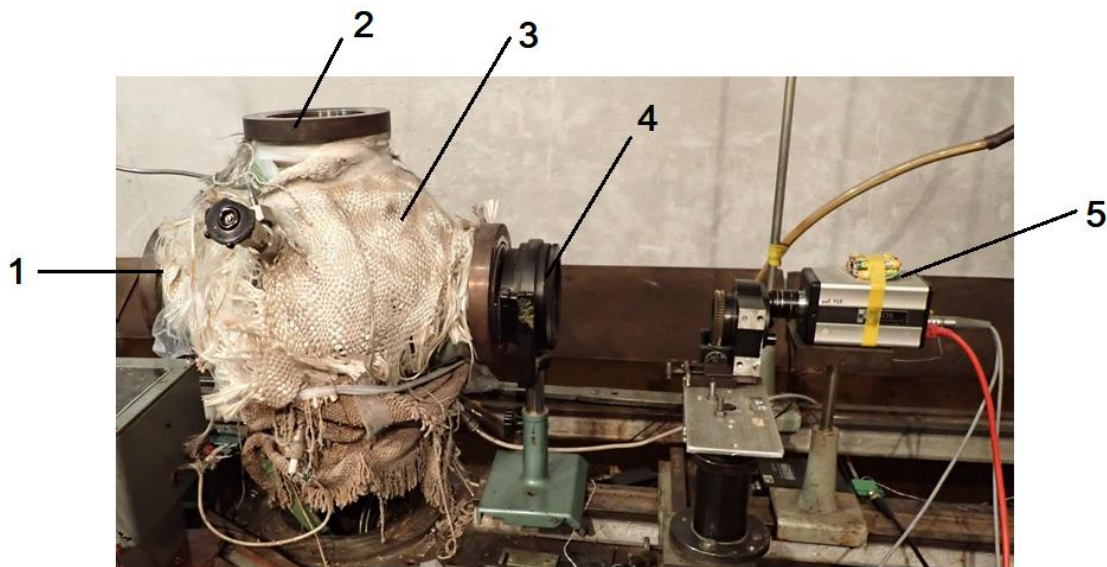
сетки и фильтр, улавливающие частицы, выходит из бомбы через отверстие в нижней крышке бомбы, снабженной выпускным ventилем (8).

Преимущества методики следующие:

- «мягкое» замораживание;
- короткое время от момента замораживания до отбора частиц (менее минуты);
- одновременное улавливание всех КПГ (как оксидных частиц, так и агломератов);
- возможность исследования эволюции частиц (на дистанции L до 20 см);
- давление до 15 МПа.

Предполагается, отобранные в такой установке частицы соответствуют первичным продуктам горения, поступающим из ГГ в камеру дожигания КД, куда одновременно подается забортный воздух в качестве окислителя.

Камеру дожигания имитировали в другой установке – 10-литровой бомбе с окнами, заполненной воздухом под давлением (рис. 6.2).

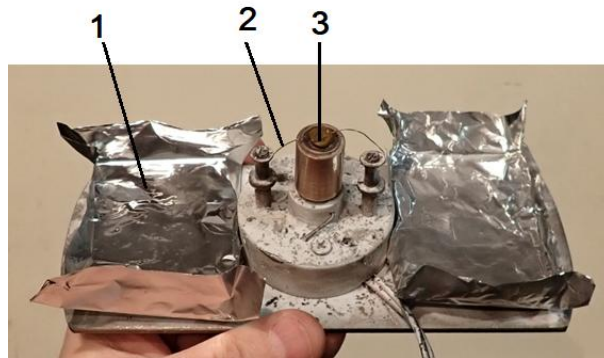


Условные обозначения: 1 - окно для подсветки; 2 - верхний люк; 3 - теплоизоляция корпуса; 4 - окно для съёмки; 5 – камера (AOS Technologies AG X-PRI, частота 1000 к/с, время экспозиции 20 мкс).

Рисунок 6.2. 10-литровая бомба с окнами.

Внутри бомбы находится подставка с закрепленным образцом и двумя поддонами из фольги для сбора продуктов горения в воздухе (условно, продуктов

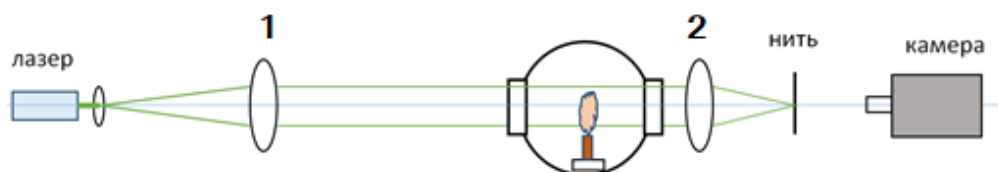
дожигания) (рис. 6.3). Перед экспериментом подставку вводили в бомбу через верхний люк и устанавливали на дно бомбы.



Условные обозначения: 1 - поддоны из фольги для сбора продуктов; 2 - проволока поджига; 3 – образец.

Рисунок 6.3. Подставка – держатель образца и поддон для сбора продуктов горения.

Количество воздуха заведомо превышает необходимое для полного окисления металлического горючего в образце топлива. В ходе эксперимента производится видеосъемка, сочетающая возможности шлирен-метода и регистрации в собственном свечении (рис 6.3). Шлирен-метод это способ обнаружения оптических неоднородностей в прозрачных, преломляющих средах, и выявления дефектов отражающих поверхностей. При наличии конвективных потоков, приводящих к появлению оптической неоднородности, часть световых лучей, проходя линзу (1), минует диафрагму (2). Таким образом, диафрагма как бы отсекает «паразитную засветку», оставляя на экране лишь изображение неоднородностей. При этом вариация яркости такого изображения будет соответствовать изменениям показателя преломления в конвективном потоке.



Условные обозначения: 1 - линза; 2 – диафрагма.

Рисунок 6.3. Схема съемки.

Совместное использование двух установок имело целью отработку методики тестирования горючих и рецептур топлив для выявления эффективных (в терминах практически реализованного тепловыделения).

6.3 Исследование влияния добавок на скорость горения и эффективность энергосодержания горючего

Составы исследованных топлив представлены в таблице 6.1. Все топлива содержали номинально 40% (реально около 37%) одного из двух МГ – аморфного бора (В), либо додекаборида алюминия (AlB_{12}) [178], бидисперсный перхлорат аммония, активное связующее МПВТ и (опционально) 1% добавки. Добавки обозначены буквой «а» с цифрой: а1 – фторид магния MgF_2 ; а2 – фторопласт-4 ($-\text{C}_2\text{F}_4-$)_n; а3 – гексафтортитанат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Буква L в названии топлива означает использование конкретной партии додекаборида $\text{AlB}_{12}(\text{L})$.

Таблица 6.1 – Компонентный состав (% масс.) исследованных модельных борсодержащих топлив.

Топливо	Связ .	В	AlB_{12} (L)	а1	а2	а3	ПХА _f	ПХА
40В	30.5	37.57					10.33	21.60
40Ba1	30.2	37.12		0.98			10.57	21.12
40Ba2	30.2	37.13			0.99		10.57	21.12
40Ba3	30.2	37.13				0.98	10.57	21.12
40AlB12L	30.5		37.50				10.67	21.33
40AlB12La1	30.2		37.13	0.97			10.57	21.12
40AlB12La2	30.2		37.13		0.99		10.57	21.12
40AlB12La3	30.2		37.13			0.99	10.57	21.11

В идентификаторах топлив зашифрована природа горючего, его номинальная массовая доля в топливе, наличие и номер добавки. Например, 40Ba3 — топливо с номинально 40% бора с добавкой а3, 40AlB12L — топливо

без добавок с примерно 40% додекаборида алюминия. Добавки фторида магния MgF_2 и $(-\text{C}_2\text{F}_4-)_n$ (фторопласт-4) были выбраны в результате анализа литературных данных [179], [180], [181] как вещества, способствующие реагированию алюминия и бора. Гексафторотитанат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ выбран из общих соображений. Бидисперсный перхлорат — смесь мелкой (ПХА_f) и средней (ПХА) фракций в соотношении $\text{ПХА}_f/\text{ПХА} = 1 : 2$. Фракция ПХА_f характеризуется удельной поверхностью частиц $5400 \text{ см}^2/\text{г}$, фракция ПХА выделена на ситах с размерами ячеек 250 и 315 мкм.

Порошкообразные компоненты были подвергнуты гранулометрическому анализу, результаты которого представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2. Средние размеры частиц порошкообразных компонентов топлива.

Материал	D_{mn} , мкм					
	D_{10}	D_{20}	D_{30}	D_{32}	D_{43}	D_{53}
AlB12L	3.0	3.3	3.7	4.6	5.8	6.4
В	2.9	2.9	2.9	3.0	3.0	3.1
AP	225	235	244	262	276	281

Средние размеры частиц компонентов D_{mn} определялись по моментам дифференциальной функции распределения частиц по размерам [48], [157].

Эксперименты включали в себя определение скорости горения при давлениях 1.2 и 2.4 МПа, массы шлаков в виде каркаса, неполноты сгорания горючего по массовым и химическим критериям и вычисление параметра интегральной эффективности тепловыделения. Измерения неполноты сгорания проведены цериметрическим методом сотрудниками кафедры аналитической химии факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

Рисунок 6.4 представляет сравнение уровней скорости горения исследованных топлив.

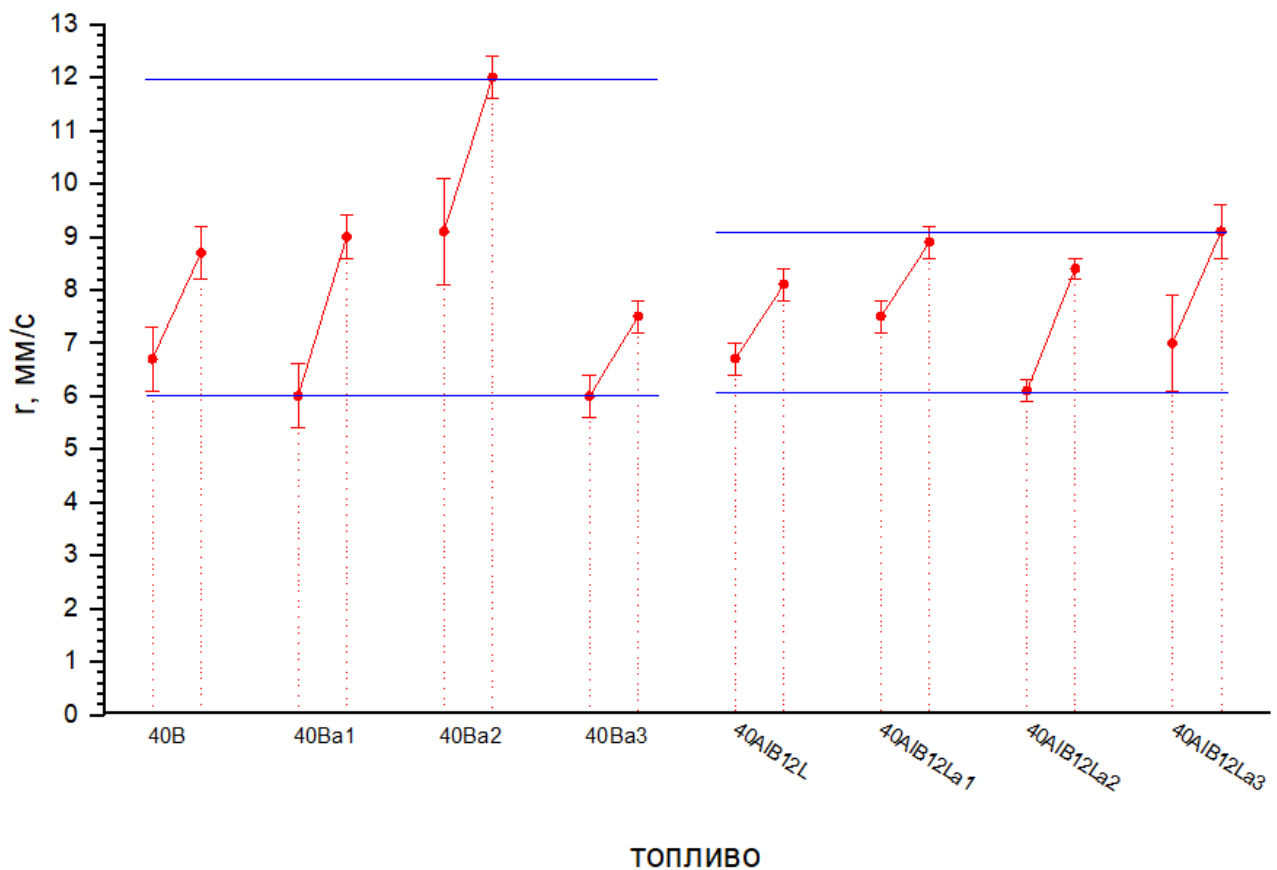


Рисунок 6.4. Уровни скорости (мм/с) горения топлив на основе бора или додекаборида алюминия при давлениях 1.2 МПа и 2.2 МПа.

Анализ рисунка 6.4 показывает следующее:

- (1) исследуемые добавки могут как повышать скорость горения, так и понижать ее;
- (2) действие добавок на топлива с бором сильнее, чем на топлива с додекаборидом алюминия;
- (3) в большинстве случаев действие добавок инвариантно по отношению к давлению. Иными словами, если добавка увеличивает скорость горения при давлении 1.2 МПа, то при 2.2 МПа она также увеличивает скорость горения.

6.4 Влияние добавок на эффективность энергосгорания горючего

Исследованы конденсированные продукты горения, отобранные в проточной бомбе для отбора конденсированных продуктов горения (КПГ) топлив в виде каркаса при горении в давлениях 1.2 и 2.4 МПа. Отобранные частицы подвергали морфологическому, гранулометрическому и химическому анализам. С использованием цериметрического метода химического анализа отобранных продуктов горения определена неполнота сгорания горючего и оценена эффективность его энергосгорания. Дополнительно исследовали остатки горения в виде каркаса из стаканчика.

Горючие В и AlB_{12} характеризовали с использованием «восстановительного числа» RN, определяемого цериметрическим методом аналитической химии. Число RN количественно характеризует способность материала к окислению. Отношение чисел RN после и до горения (в продуктах и в топливе) служит мерой неполноты сгорания МГ.

m_{mf} – безразмерная масса металлического горючего в топливе. Обезразмеривание производили путем деления на массу топлива, так что m_{mf} равна массовой доле МГ в топливе.

m_s – безразмерная масса каркаса (остатков в стаканчике).

m_{ccp} – безразмерная масса КПГ без учёта остатка в стаканчике.

$CCP = m_{ccp} + m_s$ – общая безразмерная масса КПГ.

$CCPt$ – общая безразмерная *теоретическая* масса КПГ. Рассчитывается в предположении полного превращения всех компонентов МГ в их высшие оксиды.

$(CCP/CCPt)$ – отношение собранной массы КПГ к её теоретическому значению. Параметр косвенно характеризует полноту сгорания металлического горючего.

RN_{prop} – восстановительное число для топлива. Вычисляется с использованием определенного в результате химического анализа

восстановительного числа для металлического горючего RN_{mf} (таблица 6.2) и доли металлического горючего в топливе: $RN_{prop} = RN_{mf} \cdot m_{mf}$.

$RN_{ср}$ – восстановительное число для КПП, определяется с использованием результатов химического анализа КПП:

$$RN_{ср} = (RN \text{ для частиц КПП}) \cdot m_{ср}, \quad (6.1)$$

Неполнота сгорания (изменяется от 1 до 0; 0 – все сгорело):

$$\eta = RN_{ср} / RN_{prop}. \quad (6.2)$$

Эффективность энерговыведения:

$$E = (1 - \eta) \cdot m_{mf} \cdot (RN_{mf} / RN_{mft}) \cdot (1 - m_s) \cdot Q \quad (6.3)$$

где η – неполнота сгорания МГ, RN_{mf} – измеренное восстановительное число для МГ, RN_{mft} – расчетное теоретическое восстановительное число для МГ; Q – удельная теплота сгорания горючего. Величины RN_{mf} , RN_{mft} и Q приведены в таблице 6. 3.

Таблица 6.3. Восстановительные числа металлических горючих и их теплотворная способность.

Ингредиент	RN_{mf}	RN_{mft}	Q , кДж/г	Источник
В	22.1 ± 0.2	27.8	58.62	[182]
Al	–	11.1	30.98	[182]
AlB12L	20.2 ± 0.2	24.92	53.505	[183]

В выражении (6.3) множитель (RN_{mf}/RN_{mft}) характеризует «начальную окисленность» МГ. Множитель $(1 - m_s)$ служит для учёта энергетических потерь вследствие образования каркаса. В первом приближении считаем, что масса топлива, равная по массе остаткам в стаканчике, не участвует в выделении энергии. Параметр E имеет размерность кДж/г и характеризует количество теплоты, выделившееся при сгорании 1 г топлива в условиях эксперимента.

Закономерности изменения массы КПГ при вариации природы МГ и давления наглядно проиллюстрированы на рисунке 6.5.

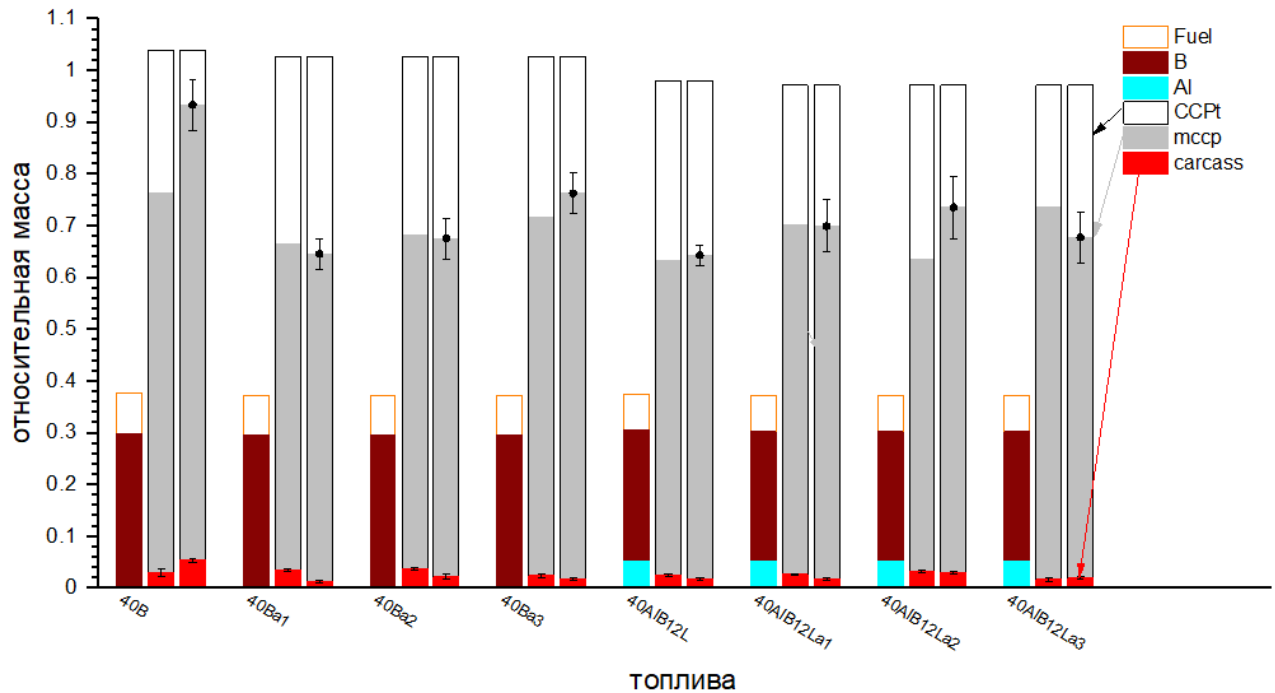


Рисунок 6.5. Сравнение массовых параметров КПГ исследованных топлив.

Для каждого из топлив построены три столбика, высота которых пропорциональна безразмерной массе. Первый из трёх столбиков показывает содержание металлического горючего в топливе. В случаях бора столбик двухцветный. Часть столбика коричневого цвета соответствует содержанию активного бора, незакрашенная часть столбика соответствует доле неактивной частиц МГ (фактически – начальной доле оксида в МГ). Общая высота столбика соответствует доле МГ в топливе. В случае додекаборида столбик трехцветный и его составляющие пропорциональны массам активных горючих элементов (бор, алюминий) и пассивного оксида. Второй и третий столбики относятся к продуктам горения, для уровня давления 1.2 и 2.4 МПа, соответственно. Эти столбики трёхцветные. Полная высота столбика без цветовой заливки показывает максимальную теоретически возможную массу конденсированных продуктов горения ССРt. Меньший по высоте столбик ССР с серой закраской – реально собранная в эксперименте масса КПГ. По соотношению высот столбиков ССР и ССРt можно судить о полноте сгорания МГ не проводя химического анализа КПГ.

Внутри серого столбика внизу выделена цветом масса КПГ, оставшаяся в стаканчике m_s (в легенде – carcass). На столбиках для давления 2.4 МПа нанесены интервалы погрешности. Для давления 1.2 МПа они примерно такие же и не нарисованы, чтобы не загромождать рисунок. Интервалы погрешностей также нанесены на столбики m_s . Все интервалы построены с использованием теста на воспроизводимость, как описано в [184]. Из рисунка 6.5 можно видеть, что в большинстве случаев массы ССР для давлений 1.2 и 2.4 МПа близки в пределах погрешности. Это указывает на то, что свойства МГ и его поведение в волне горения играют более важную роль в процессе превращения МГ в оксид, чем давление. Топлива с додекаборидом дают меньшую или сопоставимую массу каркаса, чем топлива с бором. Масса каркаса не коррелирует со скоростью горения (можно было ожидать их антикорреляцию). Масса каркаса под действием добавок для топлив с бором меняется сильнее, чем для топлив с додекаборидом. Добавки могут как усиливать, так и ослаблять образование каркаса. Эффект, однако, невелик и находится практически в пределах погрешности. На рисунке 6.6 представлены эффективности энергосгорания E исследуемых топлив.

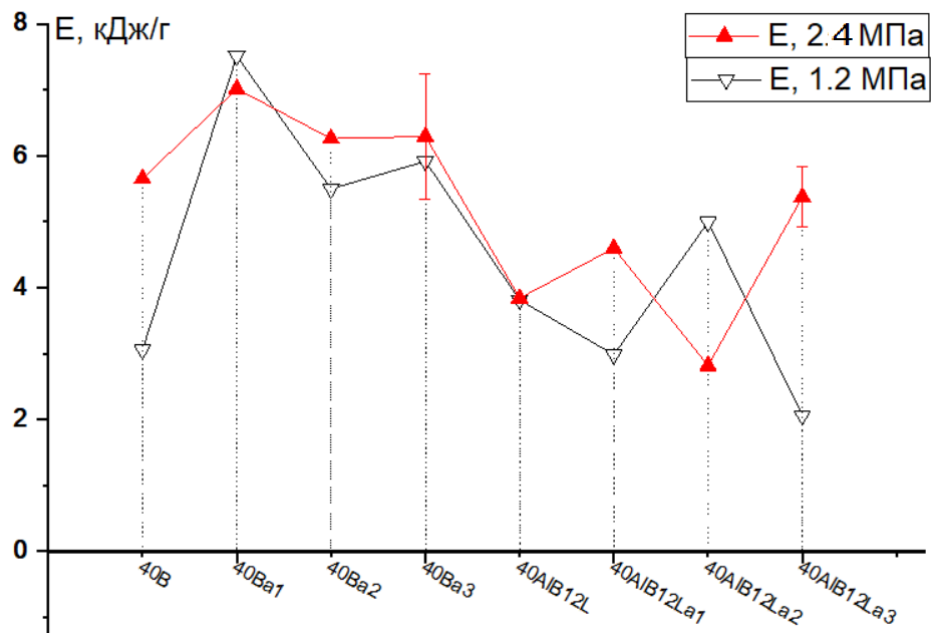


Рисунок 6.6. Эффективность энергосгорания E для всех исследованных борсодержащих топлив.

Потенциальное тепловыделение зависит от количества горючего в топливе, его теплотворной способности и «качества» с учетом начальной окисленности. Реализация теплоты МГ определяется полнотой сгорания и зависит от количества остатка в стаканчике. Численные значения неполноты сгорания горючего η представлены в таблице 6.4 наряду с другими экспериментальными данными.

Таблица 6.4. Основные экспериментальные данные.

Топливо	p , МПа	r , мм/с	$m_{ср}$	m_s	ССР/ССРt	E , кДж/г
40В	1.2	6.7±0.6	0.73±0.03	0.03±0.01	0.73±0.03	3.06
	2.4	8.7±0.5	0.88±0.05	0.053±0.004	0.90±0.05	5.66
40Ba1	1.3	6.0±0.6	0.63±0.02	0.035±0.003	0.65±0.02	7.51
	2.3	9.0±0.4	0.63±0.03	0.011±0.002	0.63±0.02	7.01
40Ba2	1.3	9±1	0.64±0.03	0.037±0.002	0.66±0.03	5.50
	2.4	12.0±0.4	0.65±0.04	0.02±0.01	0.66±0.03	6.26
40Ba3	1.2	6.0±0.4	0.69±0.03	0.023±0.003	0.70±0.03	5.92
	2.3	7.5±0.3	0.74±0.04	0.017±0.002	0.74±0.03	6.29
40AlB12L	1.2	6.7±0.3	0.61±0.02	0.024±0.002	0.65±0.02	3.81
	2.3	8.1±0.3	0.62±0.02	0.017±0.002	0.66±0.02	3.84
40AlB12La1	1.2	7.5±0.3	0.67±0.03	0.026±0.002	0.72±0.02	2.98
	2.4	8.9±0.3	0.68±0.05	0.017±0.002	0.72±0.02	4.60
40AlB12La2	1.2	6.1±0.2	0.60±0.03	0.032±0.002	0.65±0.03	4.99
	2.3	8.4±0.4	0.71±0.06	0.029±0.002	0.76±0.05	2.82
40AlB12La3	1.2	7±1	0.72±0.04	0.016±0.003	0.76±0.03	2.06
	2.4	9.1±0.5	0.66±0.05	0.019±0.003	0.70±0.04	5.38

Анализ полученных данных показывает, что эффективность энергоснабжения E определяется в основном полнотой сгорания горючего ($1 - \eta$), и она значительно больше изменяется от топлива к топливу, чем другие множители в формуле (6.3). Для топлив с бором действие добавок инвариантно по отношению к давлению в отличие от топлив с додекаборидом. Для топлив с бором все исследованные добавки повышают эффективность энергоснабжения. Наибольшее повышение E достигнуто в случае добавки a1 и давления 1.2 МПа. Для топлив с додекаборидом наибольший эффект достигнут в случае добавки a3, однако повышение E зарегистрировано при 2.4 МПа, а при 1.2 МПа наблюдался противоположный эффект.

Выводы по Главе 6

Экспериментально доказана возможность модификации характеристик горения топлив на основе В и AlB_{12} (около 37%), перхлората аммония и активного связующего с использованием малых ($\approx 1\%$) добавок $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ и MgF_2 . Диапазон регулирования скорости горения для топлив с В выше, чем для топлив с AlB_{12} . Так, на уровне 2.4 МПа введение в топливо с бором добавки $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ позволяет повысить скорость горения в 1.4 раза, а введение MgF_2 — понизить ее в 1.2 раза. В случае топлива с AlB_{12} добавка MgF_2 позволяет повысить скорость горения в 1.1 раза, но ни одна добавка не понижает скорости горения. Добавка $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ повышает эффективность энерговыделения топлива с бором при давлении 1.2 МПа в 2.4 раза, а добавка MgF_2 повышает эффективность энерговыделения топлива с AlB_{12} при 2.4 МПа в 1.4 раза. Это максимальные достигнутые эффекты для исследованных горючих и добавок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заключение содержит основные результаты и выводы:

1. С использованием подхода «модельных монодисперсных агломератов» впервые исследовано горение крупных алюминиевых агломератов с диаметром 400–780 мкм в свободном падении в воздухе. Определены времена горения агломератов t_b ; размер, масса и плотность финальных частиц-остатков; величина безразмерного параметра φ (отношение массы оксида, аккумулированного на горячей частице, к общей массе оксида, образованного при горении этой частицы). Проведено сравнение полученных данных с литературными. Установлено, что времена горения монолитных частиц (литературные данные) и агломератов диаметром 400–780 мкм (наши данные) практически совпадают. Для агломератов получены зависимости $t_b(D_{Al}) = 3.79 \times 10^{-5} \cdot D^{1.63}$ и $\varphi(D_{Al}) = 8.916 \times 10^{-2} (D_{Al}/928)$. Экспериментально подтверждено предположение об идентичности процесса горения монолитных частиц и агломератов с размером до 780 мкм.

2. Исследовано горение монолитных частиц Ti диаметром 120 – 540 мкм в свободном падении в воздухе при атмосферном давлении. Определены времена горения, а также характерные времена начала и окончания фрагментации в зависимости от диаметра частиц. Выделены и охарактеризованы два режима фрагментации, установлено, что реализация того или иного режима фрагментации горячей частицы зависит от её диаметра. Определен граничный размер частицы, разделяющий режимы (280 – 300 мкм). Показано, что закономерности фрагментации и характерные времена для титановых агломератов и монолитных частиц указанных размеров отличаются незначительно.

3. Представлены детальные данные о гранулометрическом, морфологическом и фазовом составе КПП и о штучном количестве частиц, производимых одной горячей материнской частицей Ti. Выделены следующие морфологические типы частиц КПП: компактные сферы и аэрогелевые объекты

круглой и продолговатой кометообразной формы. По соотношению атомов O/Ti все типы частиц КПП – оксидные. Массовая доля аэрогелевых объектов в КПП составляет 0.52 – 0.98, их физическая плотность около 0.8 г/см³. Характерные размеры компактных сфер 2 – 410 мкм, круглых аэрогелевых объектов 11 – 470 мкм, длина кометообразных аэрогелевых объектов может достигать 13 мм. Типичные размеры сферул 25 – 100 нм. Крупные компактные сферы с размером 200 – 400 мкм имеют внутри газовый пузырь и плотность около 0.9 г/см³.

4. Построены обобщенные эмпирические зависимости координаты $x(t)$ и скорости $v(t)$ частицы от времени t для частиц титана размером 200 – 540 мкм в свободном падении в воздухе. Определен эффективный коэффициент аэродинамического сопротивления горящих частиц в форме $C_d = A/Re$. Установлено, что для частиц исследованного диапазона размеров при $1 < Re < 10$ величина параметра A слабо зависит от диаметра частицы и в среднем составляет 61 ± 2 .

5. Представлены результаты экспериментального исследования горения топлив на основе ПХА, активного горючего-связующего МПВТ и порошка титана с размером частиц 32 – 500 мкм. Установлено, что для исследуемых смесевых композиций агломераты наименьших размеров образуются при использовании порошков титана наименьших размеров. В проведенных экспериментах – это порошок титана марки ПТМ фракции < 32 мкм ($D_{10} = 75$ мкм) и пористого титана фракции < 71 мкм ($D_{10} = 115$ мкм).

6. Экспериментально доказана возможность модификации характеристик горения топлив на основе бора и додекаборида алюминия (около 37 %), ПХА и связующего МПВТ с помощью малых (≈ 1 %) добавок $(NH_4)_2TiF_6$, $(C_2F_4)_n$ и MgF_2 . Диапазон регулирования скорости горения для топлив с В выше, чем для топлив с AlB_{12} . При давлении 2.4 МПа введение в топливо с бором добавки $(C_2F_4)_n$ позволяет повысить скорость горения в 1.4 раза, а введение MgF_2 – понизить в 1.2 раза. В случае топлива с AlB_{12} добавка MgF_2 позволяет повысить скорость в 1.1 раза, но ни одна добавка не понижает скорость горения. Добавка $(NH_4)_2TiF_6$ дает повышение эффективности энергосодержания E топлива с бором

при давлении 1.2 МПа в 2.4 раза, добавка MgF_2 повышает E топлива с AlB_{12} при 2.4 МПа в 1.4 раза. Это максимальные достигнутые эффекты для исследованных горючих и добавок.

Список литературы

1. Цуцуран В.И., Петрухин Н.В., Гусев С.А. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. Москва: МО РФ, 1999. 332 с.
2. Комаров В.Ф. Катализ и ингибирование горения твердых топлив на основе перхлората аммония // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 6. С. 76-90.
3. Попок В.Н., Попок Н.И., Пивоваров Ю.А. Влияние дисперсности и полиморфной модификации на взрывчатые характеристики, термическое разложение и горение CL-20 и смесевых энергетических материалов на его основе // Бутлеровские сообщения, Т. 49, 2017. С. 147-155.
4. Егорычев В.С., Кондрусев В.С. Топлива химических ракетных двигателей. Федеральное агентство по образованию, Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования "Самарский гос. аэрокосмический ун-т им. акад. С. П. Королева". - Самара: Изд-во СГАУ, 2007. 71 с.
5. Шаулов Ю.Х. Жидкие и твердые ракетные топлива. Сборник переводов. Москва: 1959.
6. Штехер М.С. Топлива и рабочие тела ракетных двигателей. Учебное пособие для авиационных вузов. Москва: Машиностроение, 1976. 304 с.
7. Сухов А.В., Тюгаев М.В., Фещенок М.М. и.д. Твердые ракетные топлива: учебное пособие. Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. 28 с.
8. Похил П.Ф., Мальцев В.М., Логачев В.С., Селезнев В.А. Горение частиц алюминия в факеле пламени конденсированных систем // Физика горения и взрыва, Т. 1, 1971. С. 51-57.
9. Григорьев А.И. Твердые ракетные топлива. Москва: Химия, 1969.
10. Абугов Д.И. Теория и расчет ракетных двигателей твердого топлива. Учебник для машиностроительных вузов. Москва: Машиностроение, 1987. 272 с.
11. Тимнат И. Ракетные двигатели на химическом топливе. Москва: Мир, 1990. 294 с.

12. Большаков Г.Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. Л.: Химия, 1983. 320 с.
13. Zenin A.A., Finjakov S.V. Proc. 34th Inter. Annual Conf. ICT, Karlsruhe, FRG // Combustion Mechanisms of New Polymer/Oxidizer Compositions. 2003. pp. 54–1-12.
14. Комарова М.В., Ворожцов А.В. Влияние пассивированного наноразмерного порошка алюминия на физико-химические характеристики горения металлизированных композиций // Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 57, № 7, 2014.
15. Синдицкий В.П., Чёрный А.Н., Марченков А. Исследование горения топлив на основе перхлората аммония с низким коэффициентом избытка окислителя // Химическая физика и мезоскопия, Т. 14, № 4.. С. 519-524.
16. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. Москва: Наука, 1968.
17. Дубнов В.Л., Бахареvич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. 3-е изд. Москва: Недра, 1988. 225 с.
18. Шумахер И. Перхлораты, свойства, производство и применение. Пер с англ. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. 274 с.
19. Синдицкий В.П., Чёрный А.Н., Марченков Д.А. Исследование горения топлив на основе перхлората аммония с низким коэффициентом избытка окислителя // Химическая физика и мезоскопия, Т. 14, № 4, 2012. С. 519-524.
20. Егорычев В.С., Кондрусев В.С. Топлива химических ракетных двигателей: учеб. пособие. Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2007. 72 с.
21. Бестужева В.В., Душенок С.А., Ищенко М.А., Крауклиш И.В., Сиротинкин И.В., Васильев А.В. Полимерные связующие энергетических конденсированных систем // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института, Т. 21, 2013. С. 93-101.
22. Сарнер С. Химия ракетных топлив. Москва: Мир, 1969. 489 с.

23. Гусаченко Л.К., Ивания С.П. Ракетные двигатели : основы теории горения ракетных топлив : учеб. пособие. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009. 80 с.
24. Александров В.Н., Быцкевич В.М., Верховоломов В.К., Граменицкий М.Д., Дулепов Н.П., Скибин В.А., Суриков Е.В., Хилькевич В.Я., Яновский Л.С. Интегральные прямоточные воздушно - реактивные двигатели на твердых топливах (основы теории и расчета). Москва. 2006. 343с
25. Бакулин Н., Дубовкин Н. Ф., Котова В. Н., Сорокин В. А. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 400 с.
26. Liehmann W. Combustion of Boron-Based Slurries in a Ramburner // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 17, 1992. pp. 14-16.
27. Blackman A.W., Kuehl D.K. Use of Binary Light Metal Mixtures and Alloys as Additives for Solid Propellants // ARS Journal, Sep 1961. pp. 1265-1273. <https://doi.org/10.2514/8.5770>.
28. Gany A., Timnat Y.M. Advantages and drawbacks of boron-fueled propulsion // Acta Astronautica, Vol. 29, No. 3, March 1993. pp. 181-187.
29. Calabro M. Overview on Hybrid Propulsion // Eucass 2009, 3rd European conference for aero-space sciences, France, Paris, July 6-9, 2009. Proceedings on CD. 2009.
30. Chan M.L., Parr T., Hanson-Parr D., Tri B., Turner A.D., H. M.M. Characterization of a boron containing propellant // 8-ISICP Eighth International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion. Advancements in energetic materials and chemical propulsion. Program and Book of Abstracts. Cape Town, South Africa. 2009.
31. Брейтер А.Л., Мальцев В.М., Попов Е.И. Пути модификации металлического горючего конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. С. 97-104.
32. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошковых металлов в активных средах. Москва: Наука, 1972. 294 с.

33. Самсонов Г.В., Физико-химические свойства окислов. Справочник. 2-е изд. Москва: Металлургия, 1978. 472 с.
34. Гусейнов Ш.Л., Федоров С.Г. Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах. М.: Торус Пресс, 2015. 255 с.
35. Сандарам Д., Янг В., Зарко В.Е. Горение наночастиц алюминия (обзор) // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 2. С. 37-63.
36. Глотов О.Г., Суродин Г.С. Горение свободно падающих в воздухе агломератов из алюминия и бора. I. Экспериментальный подход // физика горения и взрыва, Т. 55, № 3, 2019. С. 100-109.
37. Glotov O.G., Zarko V.E., Beckstead M. Agglomerate and oxide particles generated in Combustion of Alex containing solid propellants // Energetic Materials. Analysis, diagnostics and testing. 31st International Annual Conference of ICT. 2002. pp. 71-1-71-14.
38. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. 131с.
39. Ягодников Д.А., Воронецкий А.В., Сарабьев В.И. Воспламенение и горение пиротехнических составов на основе микро- и наночастиц диборида алюминия в воздушном потоке в двухзонной камере сгорания // Физика горения и взрыва, Т. 52, № 3, 2016. С. 51-58.
40. Попов В. И., Кашпоров Л.Я., Мальцев В.М., Брейтер Л.А. О механизме горения частиц алюминиево-магниевых сплавов // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9. № 2. С. 240-246.
41. Hori K., Glotov O.G., Zarko V.E., Habu H., Faisal M.M., Fedotova T.D. Study of the combustion residues for Mg/Al solid propellant // Energetic Materials: Synthesis, Production and Application. 33rd International Annual Conference of ICT — Karlsruhe, Germany. 2002. pp. 71-1-71-14.
42. Ягодников Д.А., Андреев А.А., Воробьев В.С., Глотов О.Г. Воспламенение, горение и агломерация капсулированных частиц алюминия в составе смесового твердого топлива. I. Теоретическое исследование

воспламенения и горения алюминия с фторсодержащими покрытия // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 5. С. 46-55.

43. Глотов О.Г., Ягодников Д. А., Воробьев В.С. Воспламенение, горение и агломерация капсулированных частиц алюминия в составе смесового твердого топлива. II. Экспериментальные исследования агломерации // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 3. С. 83-97.

44. Vummidi L., Aly Y., Schoenitz M., Dreizin E. Characterization of fine aluminum powder coated with nickel as a potential fuel additive // Journal of Propulsion and Power. 2010. Vol. 26. No. 3. pp. 454-460.

45. Andrzejak T.A., Shafirovich E., Varma A. Ignition mechanism of nickel-coated aluminum particle // Combustion and Flame. 2007. No. 150. pp. 60-70.

46. Hahma A., Gany A., Palovuori K. Combustion of activated aluminum // Combustion and Flame. 2006. Vol. 145. No. 3. pp. 464-480.

47. Жукова Б.П., редактор. Энергетические конденсированные системы. Краткий Энциклопедический словарь. М.: Янус-К, 2000.

48. Korotkikh A.G., Glotov O.G., Arkhipov V., Zarko V.E., Kiskin A.B. Effect of iron and boron ultrafine powders on combustion of aluminized solid propellants // Combustion and Flame. 2017. Vol. 178. pp. 195-204.

49. Лю Ц.Ч., Лян Д.Л., Сяо Ц.У., Чэнь Б.Х., Чжан Я.В., Чжоу Ц.Х., Цэнь К.Ф. Состав и характеристики первичных продуктов горения топлив на основе бора // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 1. № 1. С. 64-74.

50. Паушкина Я. М. Ракетные топлива. М.: Мир, 1975.

51. Сорокин В.А., Яновский Л.С., Козлов В.А., Суриков Е.В., Шаров М.С., и др. Ракетно-прямоточные двигатели на твёрдых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки. Москва: ФИЗЛИТМАТ, 2010.

52. Суриков Е.В, Шаров М.С., и др. Ракетные прямоточные реактивные двигатели на твердом и пастообразном топливе. Москва: Физматлит, 2010. 320 с.

53. Сорокин В.А, Яновский Л.С., Ягодников Д.А., и др. Проектирование и разработка твердотопливных прямоточных воздушно-реактивных двигателей. Москва: Издательство: МГТУ им. Баумана, 2016. 317 с.
54. Pang W., De Luca L.T., Fan X., Glotov O.G., Zhao F. Boron-Based Fuel-Rich Propellant: Properties, Combustion, and Technology Aspects. CRC Press, Taylor & Francis Group, an Informa Group company, 2019. 323 pp.
55. Kuo K.K., Pein R., editors. Combustion of Boron-based Solid Propellants and Solid Fuels. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.
56. Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва, Т. 50, №. 6, 2014. С. 34-39.
57. Korchagin M.A., Zarko V.E., Bulina N.V. Synthesis of Nanocrystalline Magnesium and Aluminum Diborides // Eurasian Chemico-Technological Journal, Vol. 19, No. 3, 2017. pp. 223-229.
58. Корчагин М.А., Гаврилов А.И., Бохонов Б.Б., Булина Н.В., Зарко В.Е. Получение диборида алюминия методом теплового взрыва в механических активированных смесях исходных реагентов // Физика горения и взрыва, Т. 54, № 4, 2018. С. 45-54 DOI: 10.15372/FGV20180406.
59. Mills and mechanochemical activators [Электронный ресурс] URL: <http://www.solid.nsc.ru/en/developments/equipments/mills-and-mechanochemical-activators/> (дата обращения: 13.1.2019).
60. Федорычев А.В., Жестерев Д.В., Мишкин И.Р. Шлакование критического сечения сопла газогенератора ракетно-прямоточного двигателя // Горение и взрыв, Т. 13, № 2, 2020. С. 102-112 DOI: 10.30826/CE20130211.
61. Zhukov A., Zhukov I., Ziatdinov M., Promakhov V., Vorozhtsov A., Vorozhtsov S., Dubkova Y. Self-propagating high-temperature synthesis of energetic borides // AIP Conference Proceedings 1772, 020015 (2016); doi: 10.1063/1.4964537. 2016.
62. Жуков И.А., Зиятдинов М.Х., Дубкова Я.А., Никитин П.Ю. Синтез AlMgB_{14} : Влияние механической активации порошковой смеси Al-Mg-B на

фазовый состав спеченных материалов // Российский физический журнал, Т. 61, № 8, 2018. С. 1466-1471. DOI 10.1007/s11182-018-1557-5.

63. Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V., Kovalev I.D., Vershinnikov V.I., Borovinskaya I.P. Synthesis and crystal structure of $[B_{12}]_2[CBC][C_2]Mg_{1.42}$, a new modification of $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ // *Mendeleev Commun.*, 2014, 24, 15–16, Vol. 24, 2014. pp. 15-16. DOI: 10.1016/j.mencom.2013.004.

64. Nikitin P.Y., Zhukov I.A., Matveev A.E., Sokolov S.D., Boldin M.S., B. V.A. $AlMgB_{14}-TiB_2$ composite materials obtained by self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering // *Ceramics International*, Vol. 46, No. 14, 2020. pp. 1-5. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.039.

65. Mitani T., Izumikawa M. Combustion efficiencies of aluminum and boron in solid propellants // *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 28, No. 1, 1991. pp. 79-84.

66. Murty B. S. Effect of milling on the oxidation kinetics of Aluminium+Boron mixture // *Thermochimica Acta*, Vol. 678, No. 178306, 2019. pp. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178306>.

67. Cheng L., Yang H., Yang Y., Li Y., Meng Y., Li Y., Song D., Chen H., Artiaga R. Preparation of B/Nitrocellulose/Fe particles and their effect on the performance of an ammonium perchlorate propellant // *Combustion and Flame*, Vol. 211, 2020. pp. 456-464. DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.10.017.

68. Ao W., Wang Y., Wu S. Ignition kinetics of boron in primary combustion products of propellant based on its unique characteristics // *Acta Astronautica*, Vol. 136, No. 1, 2017. pp. 450-458.

69. Глотов О.Г. Воспламенение и горение частиц титана. Экспериментальные методы исследования и результаты // *Успехи физических наук*, Т. 189, № 2, 2019. С. 135-171.

70. Зубков Л.Б. Космический металл. Все о титане. Москва: Наука, 1987.

71. Цвиккер У. Титан и его сплавы. Москва: Металлургия, 1979.

72. Veiga C., Davim J.P., Loureiro A.J.R. Properties and applications of titanium alloys: a brief review. // *Reviews On Advanced Mater. Sci*, No. 32, 2012. pp. 133–148.

73. Болобов В.И. К механизму возгорания титана при разрушении в кислороде // Физика горения и взрыва, Vol. 53, No. 2, 2017. pp. 47-53.
74. Ефимов Б.Г., Кузьяев П.Н. Влияние угла атаки на характеристики горения титановых пластин в потоке воздуха // Физика горения и взрыва, Т. 31, № 6, 1995. С. 37-40.
75. Abbud-Madrid A., Branch M.C., Daily J.W. Ignition and combustion of bulk titanium and magnesium at normal and reduced gravity // 6th Symposium (Int.) on Combustion2, Issue 2, 1996. pp. 1929-1936.
76. Шидловский А.А. Основы пиротехники. Москва: Машиностроение, 1973.
77. Ладягин Ю.О. Введение в пиротехнику. Москва: Оборонгиз, 1987.
78. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. Москва: Физматлит, 2012.
79. Nersisyan H.H., Won H.I., Won W., Kim B.A. Combustion synthesis of porous titanium microspheres // Materials Chemistry and Physics, Vol. 141, No. 1, 2013. pp. 283-288.
80. Сферические порошки титана и титановых сплавов. // ООО Нормин - производство металлических и керамических порошков. С. URL: <https://normin.ru/products/Spherical-titanium-RUS.pdf> (дата обращения: 20.12.2020).
81. Михайлютенко А.В., Басов Ю.Ф., Овчинников А.В. Применение аддитивных технологий для производства деталей газотурбинных двигателей с использованием перспективных порошков титановых сплавов // Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева. Самара, 22-24 июня, 2016. С. 36-37.
82. Athawale K., Asthana S.N., Singh H. Burning Rate Studies of Metal Powder (Ti, Ni)-Based Fuel-Rich Propellants // Journal of Energetic Materials, Vol. 22, No. 2, 2004. pp. 55-68.
83. 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 Astronautica, Vol. 160, 2019. pp. 125-137.

84. 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 // *Energetic Materials. Characterisation, Modelling and Validation.* // 40th Int. Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, June 24 –26., 2009. pp. 108-1–108-8.
85. Stamatis D., Jiang X., Beloni E., Dreizin E.L. Aluminum Burn Rate Modifiers Based on Reactive Nanocomposite Powders // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 35, 2010. pp. 260-267.
86. Sandall E.T., Kalman J., Quigley J.N., Munro S., Hedman T.D. A study of solid ramjet fuel containing boron–magnesium mixtures // *Propulsion and Power Research*, Vol. 6, No. 4, December 2017. pp. 243-252. <https://doi.org/10.1016/j.jprr.2017.11.004>.
87. Wane W., Genwang M., Peng Z., Zeyang Z., Yan W. Effect of Metal Powder on Combustion Performance of Boron-Based Propellant and Oxidation Efficiency of Boron // *Theory and Practice of Energetic Materials*, Vol. 7, 2007. pp. 548-551.
88. Wainwright E.R., Lakshman S.V., Leong A.F.T., Kinseya A.H., Gibbins J.D., Arlington.S.Q., Sun T., Fezzaa K., Hufnagel T.C., Weihs T.P. Viewing internal bubbling and microexplosions in combusting metal particles via x-ray phase contrast imaging // *Combustion and Flame*, Vol. 199. pp. 194-203. DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.10.019.
89. Liu J.Z., Xi J.F., Yang W.J., Hu Y.R., Zhang Y.W., Wang Y., Zhou J.H. Effect of magnesium on the burning characteristics of boron particles // *Acta Astronaut*, Vol. 96, 2014. pp. 89-96. DOI: 10.1016/j.actaastro.2013.11.039.
90. Shevchenko V.G., Krasil'nikov V.N., Eselevich D.A., Konyukova A.V., Vinokurov Z.S., Ancharov A.I., Tolochko B.P. Influence of the Amount of a Fe_2O_3 Modifier on the Oxidation Rate of ASD-4 Micron-Sized Powder // *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Vol. 56, No. 2, 2020.
91. Wang X., Wu T., Wang H., DeLisio J.B., Yang Y., Zachariah M.R. Boron ignition and combustion with doped $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: Bond energy/oxygen vacancy

relationships // Combustion and Flame, Vol. 197, 2018. pp. 127–133.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.07.015>.

92. Bulanin F.K., Sidorov A.E., Poletaev N.I., Starikov M.A., Shevchuk V.G. Aluminum and Boron Ignition Intensification // Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol. 57, No. 2, 2021.

93. Kozin L.F., Gorodyskii A.V., Sakharenko V.A. Increasing the reactivity of aluminum to water and its relation with the solid-state transformations of aluminum in the process of alloying with gallium, tin, and indium // Chemical Physics of Combustion and Explosion. Kinetics and Combustion. Chernogolovka. 1986. pp. 9-13. [in Russian].

94. Terry B.C., Gunduz I.E., Pfeil M.A., Sippel T.R., Son S.F. A mechanism for shattering microexplosions and dispersive boiling phenomena in aluminum–lithium alloy based solid propellant // Proceedings of the Combustion Institute, 2016. pp. 1-8.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.0992>.

95. Reese D.A., Groven L.J., Son S.F.M.A.S. Intermetallic Compounds as Fuels for Composite Rocket Propellants. // 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. San Diego, California. 2011. pp. 1-6. AIAA 2011-5865.

96. Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Popov N.A., Krasilnikov V.N., Vinokurov Z.S., Ancharov A.I., Tolochko B.P. Oxidation of ASD-4 Powder Modified by V_2O_5 // Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol. 54, No. 1, 2018.

97. Wang L., Liu H., Liu M., Wang N.F. Experimental observations on disruptive burning of coated aluminum particles // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, Vol. 2, No. 1-6, 2002. pp. 407-411. DOI: 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v5.i1-6.440.

98. De Luca L.T., Galfetti L., Severini F., Meda L., Marra G., Vorozhtsov A.B., Sedoi V.S., Babuk V.A. Burning of Nano-Aluminized Composite Rocket Propellants // Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol. 41, No. 6, 2005. pp. 680–692.

99. Ягодников Д.А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. 2-е изд. Москва: Издательство МГТУ им. Баумана, 2018. 480 с.

100. Price E.W., Sigman R.K. Combustion of aluminized solid propellants // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / Edited by V. Yang, T. B. Brill, Wu-Zhen Ren. Progress in Astronautics and Aeronautics, V. 185. Editor-in-Chief P. Zarchan. Publ. by AIAA Inc., Reston, VA, 2000. pp. 663-687.

101. Золотко А.Н., Вовчук И.Я., Полетаев И., Флорко А.В., Альтман И. С. Синтез наноксидов в двухфазных лиминарных пламенах // Физика горения и взрыва, Т. 32, № 3, 1996. С. 24-33.

102. Bucher P, Yetter R.A., Dryer L., Parr P., Hanson-Parr D., Vicenzi P. Flame structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air // 26th Symp. (Int.) on Combustion. The Combustion Institute. 1996. pp. 1899–1908.

103. Molodetsky I. E., Vicenzi E. P., Dreizin E. L., Law C. Phases of Titanium Combustion in Air // Combust. Flame, No. 112, 1998. pp. 522–532.

104. 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, Т. 55, № 1, 2019. С. 49-62.

105. Глотов О.Г. Горение сферических титановых агломератов в воздухе. II. Результаты // Физика горения и взрыва, Т. 49, № 3, 2013. С. 58–71.

106. Дервяга М.Е., Стесик Л.Н., Федорин Э.А. Исследование воспламенения и горения алюминия и цинка в воздухе // Физика горения и взрыва, Т. 6, 1977.

107. Дервяга М.Е., Стесик Л.Н., Федорин Э.А. Режимы горения магния // Физика горения и взрыва, Т. 5, 1978.

108. Дервяга М.Е., Стесик Л.Н., Федорин Э.А. Исследование процесса воспламенения образцов титана в кислороде // Физика горения и взрыва, Т. 4, 1976.

109. Федосеев А.И. Тепло- и массообмен капли в нагретом потоке // Сб.: Физика горения Киев: Наукова думка, 1966. С. 17.

110. Кузнецов Г.П., Колесников-Свинарев В.И., Ассовский И.Г. Особенности горения капли алюминия в смесях кислорода с аргоном и гелием // Горение и взрыв, Т. 2, 2018.

111. Малинин В.И, Коломин И.Е, Антипин В.С. Воспламенение и горение аэровзвеси алюминия в реакторе высокотемпературного синтеза порошкообразного оксида алюминия // Физика горения и взрыва, Т. 5, 2002. С. 41-51.

112. Wang Z.H., Cheng Y.F., Mogib T., Dobashib R. Flame structures and particle-combustion mechanisms in nano and micron titanium dust explosions // Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 80, 2022.

113. Уланин Ф. К., Сидоров А. Е., Киро С. А., Полетаев Н. И., Шевчук В. Г. Воспламенение аэровзвесей боридов металлов // Физика горения и взрыва, Т. 56, № 1, 2020. С. 65–71.

114. Глухов В.И., Гнатовский В.И. Агломерация частиц металла при горении в баллититном порохе // В сб. Физика аэродисперсных систем. Киев. 1970. Vol. 3.

115. Фролов В.Ю., Похил П.Ф., Логачев В.С. Воспламенение и горение порошкообразного алюминия в высокотемпературных газовых средах и составе гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва, № 2, 1972.

116. Озеров Е.С., Юринов А.А. Горение частиц алюмомагниевого сплава в водяном паре // Физика горения и взрыва, №. 6, 1977. pp. 913-916.

117. Шевчук В.Г., Безродных А.К., Кондратьев Е.Н., Градецкий И.И., Иванов В.Н. Горение аэровзвесей частиц алюминия в свободном объеме // Физика горения и взрыва, Т. 5, 1986.

118. 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 гетероциклических соединений, Т. 53, № 6/7, 2017. С. 682–692.

119. Горбенко Т.И. Регулирование энергетических характеристик топлив на основе нитрата аммония // Вестник Сибирского государственного

аэрокосмического университета им. академика М. Ф. Решетнева, № 2, 2009. С. 173-178.

120. Белоусова Н.С., Готов О.Г., Гуськов А.В. Исследование горения частиц титана с целью генерации наночастиц TiO_2 // Известия Тульского государственного университета. Технические науки, № 11, 2018. С. 90-99.

121. Готов О.Г., Зарко В.Е., Карасёв В.В., Федотова Т.Д., Рычков А.Д. Макрокинетика горения монодисперсных агломератов в факеле модельного твердого топлива // Физика горения и взрыва, Т. 39, № 5, 2003. С. 74-85.

122. Афифи А. Э.С. Статистический анализ. Подход с использованием ЭВМ. Москва: Мир, 1982.

123. Готов 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, Т. 44, № 6, 2008. С. 52-60.

124. Zenin A., Kusnezov G., Kolesnikov V. Physics of aluminum particle combustion at zero-gravity // AIAA Paper 99-0696. 1999. pp. 1-6.

125. Белоусова Н.С., Готов О.Г. Наука. Технологии. Инновации //Сборник научных трудов в 9 ч. / под ред. Гадюкиной А.В. // Горение модельных агломератов алюминия. Новосибирск. 2019. Т. 9. С. 253-256.

126. Glotov O.G., Surodin G.S., Zhitnitskaya O.N. Combustion of aluminum and boron model agglomerates in free fall in air // Energetic Materials. Sythesis, Charactrerization and Processing. 47th Int. Ann. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. June 28– July 1, 2016. 2016. pp. 110-1–110-12.

127. Бекстед М.В. Анализ данных по временам горения частиц алюминия // Физика горения и взрыва, Т. 41, № 5, 2005. С. 55-69.

128. Turns S. R. Wong S.C., .Ryba E. Combustion of Aluminum-Based Slurry Agglomerates // Combust. Sci. and Tech., Vol. 54, 1987. pp. 299-318.

129. Prentice J.L. Combustion of Laser-Ignited Aluminum Droplets in Wet and Dry Oxidizers. AIAA 12th Aerospace Sciences Meeting // AIAA Paper 74-146. 1974.

130. Dreizin E.L. On the Mechanism of Asymmetric Aluminum Particle Combustion // *Combustion and Flame*, Vol. 117, 1999. pp. 841-850.

131. Гладун В.Д., Фролов Ю.В., Кашпоров Л.Я. Агломерация частиц порошкообразного металла при горении смесевых конденсированных систем [препринт]. Черногловка: Институт химической физики АН СССР, 1977. 39 с.

132. Гусаченко Е.И., Фурсов В.П., Шевцов В.И., др. и. Особенности формирования агломератов при горении смесевых композиций // *Физика аэродисперсных систем*, Киев-Одесса: Вища школа. 1981. № 21. С. 62-66.

133. Захаров Р.С., Глотов О.Г. Характеристики горения пиротехнических композиций с порошкообразным титаном // *Вестник НГУ. Серия: Физика*, Т. 2, № 3, 2007. С. 32-40.

134. Глотов О.Г. Горение сферических титановых агломератов в воздухе. I. Экспериментальный подход // *Физика горения и взрыва*, Т. 49, № 3, 2013. С. 50-57.

135. Molodetsky I.E., Dreizin E.L., Vicenzi E.P., Law C.K. Phases of titanium combustion in air // *Combustion and Flame*, Vol. 112, 1998. pp. 522–532.

136. Shafirovich E., Teoh S.K., Varma A. Combustion of levitated titanium particles in air // *Combustion and Flame*, Vol. 152, 2008. pp. 262–271.

137. Белоусова Н.С., Глотов О.Г., Гуськов А.В. Труды XXIII Всероссийской научно-технической конференции Наука. Промышленность. Оборона // *Виды фрагментации монолитных частиц титана в воздухе*. 2022. С. 170-175.

138. Мельницы сверхтонкого помола для получения нанопорошков: [сайт]. URL: <http://www.solid.nsc.ru/developments/equipments/mills-for-nanopowders/> (дата обращения: 12.01.2021).

139. Глотов О.Г., Белоусова Н.С., Суродин Г.С. Горение крупных монолитных частиц титана в воздухе. I. Экспериментальные методики, времена горения и режимы фрагментации // *Физика горения и взрыва*, Т. 57, № 6, 2021. С. 20-31. DOI: 10.15372/FGV20210603.

140. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. Москва: Физматлит, 2012.
141. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. Москва;: Наука, 1987. 464 с.
142. Келбалиев Г.И. Коэффициенты сопротивления твердых частиц, капель и пузырей различной формы // Теоретические основы химической технологии, Т. 45, № 3, 2011. С. 264-283.
143. Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.Б. Основы практической теории горения. 2-е изд. Ленинград: Энергоатомиздат, 1986. 312 с.
144. Фёдоров А.В., Хмель Т.А. Проблемы замыкания моделей при описании детонации ультрадисперсных газовзвесей алюминия (обзор) // Физика горения и взрыва, Т. 55, № 1, 2019. С. 3-20.
145. Алхимов А.П., Бедарев И.А., Фёдоров А.В. Динамика мелких частиц при натекании струй на тело с иглой // Инженерно-физический журнал, Т. 86, № 4, 2013. С. 849-856.
146. 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 // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, Vol. 5, No. 1-6, 2002. pp. 397-406.
147. Лепашев А.Н., Ксенофонтов С.И., Васильева О.В. Движение горящих частиц металла в продуктах горения // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И. Я. Яковлева, Т. 84, № 4, 2014. С. 15-22.
148. Tabbara H., Gua S., Cartney D.G. Computational modelling of titanium particles in warm spray // Computers & Fluids, Vol. 44, 2011. pp. 358–368. doi:10.1016/j.compfluid.2011.01.034.
149. Morsi S.A., Alexander A.J. An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems // J Fluid Mech, Vol. 55, 1972. pp. 193-208.
150. Xiao Y.L., Xia Z.X., Huang L.Y., Ma L.K., Yang D.L. Численное моделирование течения суспензионного топлива на основе бора в прямоточном

воздушно-реактивном двигателе // Физика горения и взрыва, Т. 55, № 3, 2019. С. 126-137.

151. Иванова А.А., Ростовщикова О.С., Пономарев В.Б. Погрешности вычисления коэффициентов сопротивления движущихся частиц в газовой среде // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика: мат. Межд. научно-практической конф., посвященной памяти проф. Данилова Н. И. – Даниловских чтений (Екатеринбург, 09–13 декабря 2019 г.). Екатеринбург: УрФУ. 2019. С. 174-177.

152. Бабий В.И., Куваев Ю.Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. Москва: Энергоатомиздат, 1986. 208 с.

153. Wang S., Mohan S., Dreizin E.L. Effect of flow conditions on burn rates of metal particles // Combustion and Flame, Vol. 168, 2016. pp. 10-19.

154. OriginPro, Version 2020b. OriginLab Corporation. Northampton, MA, USA.

155. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешности результатов измерений. Ленинград: Энергоатомиздат, 1985.

156. Тейлор Д. Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985.

157. Глотов О.Г., Зырянов В.Я. Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. I. Методика исследования эволюции частиц дисперсной фазы // Физика горения и взрыва, Т. 31, № 1, 1995. С. 74-80.

158. Kelzenberg S., Weiser V., Roth E., Schulz O., Eisenreich N. Flame Investigation of Burning Titanium Powder // ECM 2009 – European Combustion Meeting. Vienna, Austria, 14–17 April. 2009. pp. 1–6.

159. Roth E., Knapp S., Weiser V., Raab A., Kelzenberg S. Burning behaviour of zirconium and titanium in different atmospheres // 41st Int. Annual Conference of ICT. Energetic Materials for High Performance, Insensitive Munitions and Zero Pollution. Karlsruhe, Germany, June 29 - July 02. 2010. pp. 129-1–129-14.

160. Белоусова Н.С. Глотов О.Г. Закономерности движения и коэффициент аэродинамического сопротивления крупных горящих частиц титана в воздухе // Теплофизика и аэромеханика, Т. 29, № 4, 2022. С. 587-595.

161. Смирнов Б.М. Аэрогели // Успехи физических наук, Т. 152, № 1, 1987. С. 133–157. DOI: 10.3367/UFNr.0152.198705e.0133.

162. Glotov O.G., Belousova N.S., Surodin G.S., Zarko V.E. Combustion characteristics of coarse titanium particles in air // Energetic materials. Synthesis, Processing, Performance. 49th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT. Karlsruhe, Germany, June 26 – 29. 2018. pp. 111-1–111-14.

163. 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 abstracts XIV International Workshop “HEMs-2018”. Tomsk, Publishing House of Tomsk State University. 2018. pp. 35-38.

164. Belousova N.S., Glotov O.G., Surodin G.S. Fragmentation and formation of condensed products upon combustion of titanium particles in air // Energetic Materials – Past, Present and Future. 50th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT. Karlsruhe, Germany, June 25 – 28. 2019. pp. 13-1–13-14.

165. Belousova N.S., Glotov O.G., Guskov A.V. Study of the free falling particles trajectory at the burning monolithic titanium particles // Journal of Physics Conference Series, Vol. 1214, No. UNSP 012010, 2019. pp. 1-7. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1214/1/012010>.

166. Belousova N.S., Glotov O.G., Surodin G.S. Fragmentation and formation of the condensed products during combustion of titanium particles in air // 8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS 2019), Spain. Madrid, 1–4 July. 2019. pp. 1-10. DOI 10.13009/EUCASS2019-258.

167. Glotov O.G., Belousova N.S., Reshetnikov I.V., Karasev V.V., Surodin G.S. Oxide products of the titanium particles burning in air // XVth International Workshop High Energetic Materials (HEMs 2019): Demilitarization, Antiterrorism and

Civil Applications. Book of Abstracts. Monaco (Principality of Monaco), 28-31 October. 2019. pp. 8-13. <https://elibrary.ru/item.asp?id=41503000&>.

168. Glotov O.G., Zarko V.E. Formation of Nanosized Products in Combustion of Metal Particles // In: Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application. Elsevier. pp. 285-321.

169. Aerosol Calculator Program [Электронный ресурс] // <http://www.cheresources.com/che-links/content/particle-technology/aerosol-calculator-program>: [сайт]. [2012]. URL: <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/Reference/aerocalc.zip> (дата обращения: 01.02.2020).

170. Программа СЕТКА делит фото на части [Электронный ресурс] [2018]. URL: <https://bombina.com/setka.htm> (дата обращения: 6.12.2021).

171. Glotov O.G. Image Processing of the Fractal Aggregates Composed of Nanoparticles // Russian Journal of Physical Chemistry A, Vol. 82, No. 13, 2008. pp. 49–54. doi:10.1134/S0012501607030050.

172. Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. Москва: Химия, 1979.

173. ScopePhoto Image Software Ver 3.1.386 [Электронный ресурс] // http://labx.narod.ru/documents/scope_photo_image_software.html: [сайт]. [2009]. URL: <http://yadi.sk/d/-GUP50aC2QUm8> (дата обращения: 6.12.2021).

174. Мельница планетарная АГО-2 [Электронный ресурс] // РАЗРАБОТКИ. ПРИБОРЫ И АППАРАТЫ: [сайт]. URL: <http://www.solid.nsc.ru/developments/equipments/ago2/> (дата обращения: 01.04.2022).

175. Электронный ресурс "Meteor" [Электронный ресурс] URL: <https://www.mbda-systems.com/product/meteor/> (дата обращения: 28.06.2021).

176. Ulas A., Kuo K.K., Gotzmer C. Ignition and Combustion of Boron Particles in Fluorine - Containing Environments // Combustion and Flame, Vol. 127, 2001. pp. 1935-1957.

177. Hussmann B., Pfitzner M. Extended combustion model for single boron particles – Part II: Validation // Comb. and Flame, Vol. 157, No. 4, 2010. pp. 822–833.

178. Федорычев А.В., Жестерев Д.В., Мишкин И.Р. Шлакование критического сечения сопла газогенератора ракетно-прямоточного двигателя // Горение и взрыв, Т. 13, № 2, 2020. С. 102-112.

179. Young G., Roberts W., Stoltz A. Ignition and combustion enhancement of boron with polytetrafluoroethylene // J. Propuls. Power., Vol. 31, No. 1, 2015. pp. 386–392.

180. Li Y., Hang S., Li J., Guo W., Xiao W., Han Z. Study on the preparation parameters and combustion performance of Al/PTFE composites prepared by a mechanical activation-sintering method // New J. Chem, Vol. 44, No. 48, 2020. pp. 21092–21099.

181. Пивкина А.Н., Мееров Д.Б., Моногаров К.А., Фролов Ю.В., Муравьев Н.В. Перспективы использования порошков бора в качестве горючего. II. Влияние добавок алюминия, магния и их соединений на термическое поведение оксида бора. // Физика горения и взрыва, Т. 56, №. 2, 2020. С. 28–36.

182. Теплотворная способность горючих материалов [Электронный ресурс] // studme.org: [сайт]. [2021]. URL https://studme.org/35536/tovarovedenie/teplotvornaya_sposobnost_goryuchih_materialov (дата обращения: 28.07.2021).

183. Бакулин В.Н., Дубовкин Н.Ф., Котова В.Н., Сорокин В.А., Францевич В.П., Яновский Л.С. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей. Москва: Физматлит, 2009. 400 с.

184. Глотов О.Г. Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. IV. Влияние природы нитраминов на агломерацию и эффективность горения алюминия // Физика горения и взрыва, Т. 42, № 4, 2006. С. 78–92.