

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Воспламенение и горение частиц титана. Экспериментальные методы исследования и результаты

О.Г. ГЛОТОВ

*Собраны и систематизированы данные о закономерностях воспламенения и горения титана в виде сантиметровых образцов, а также микрочастиц размером от нескольких единиц до нескольких сотен микрометров в виде индивидуальных частиц, аэрозвесей, насыпных и прессованных образцов. Выявлены факторы, влияющие на температурные и временные характеристики воспламенения и горения, на состав и дисперсность образующихся конденсированных продуктов, в том числе в нанометровом диапазоне размеров. Описаны сегодняшние представления о механизме горения и сформулированы вопросы, требующие ответа для лучшего понимания реализации превращения металла в оксид.*

**Ключевые слова:** титан, частица, воспламенение, горение, время горения, фрагментация, разлёт фрагментов, фазовый состав, конденсированные продукты горения, морфология, распределение по размерам, наночастицы, сферулы, фотокаталитические свойства, допанты

PACS numbers: 47.70.Fw, 61.82.Bg, 66.30.Ny, 81.20.Ka, 81.20.Rg, **82.20.** – w DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038349>

### Содержание

1. Введение (135).
  2. История и новые задачи (136).
  3. Закономерности воспламенения и окисления титана (137).
  4. Горение компактных образцов титана. Влияние конвекции и обдува (146).
  5. Особенности реагирования прессованных образцов, насыпных образцов, аэрогелей и аэрозвесей (150).
  6. Горение одиночных частиц титана (153).
  7. Характеристики оксидных частиц, образующихся при горении титана (161).
  8. Механизм горения титана (165).
  9. Заключение (167).
- Список литературы (168).

### 1. Введение

Проблемы, связанные с горением металлов, актуальны и многообразны. Можно выделить три направления исследований: *пожаро- и взрывоопасность, энергетическое горение и технологическое горение*. Первое направление включает в себя вопросы безопасного конструкционного и технологического применения металлов в газообраз-

ных окислительных средах, такие как: условия воспламенения, параметры горения, способы защиты от возгорания (нанесение покрытий, введение легирующих добавок). Заметим, что при повышенном давлении кислорода могут гореть металлы, не возгорающиеся в обычных условиях, в частности сталь [1]. В случае дисперсных материалов, например металлов в порошкообразном виде [2], к пожароопасности относятся вопросы, связанные с воспламенением, взрываемостью и горением аэрозвесей. Рассматриваются концентрационные пределы, минимальная энергия зажигания, распространение пламени и огнепреграждение, последствия горения (достигаемые уровни температуры и давления).

*Энергетическое горение* включает в себя вопросы, связанные с реализацией способности металла к экзотермическому взаимодействию с окислителем. Использование металла в качестве специфического энергетического материала — "металлического горючего" — характеризуется следующими особенностями. Во-первых, наибольший интерес представляют металлы с высокой (более  $8 \text{ кДж г}^{-1}$ ) теплотой сгорания [3], такие как Al, Mg, Be, Ti, Zr, Li, и некоторые их соединения (гидриды, сплавы, например  $\text{AlH}_3$ , Al/Mg) [3–6]. Во-вторых, для повышения реакционной поверхности используют металлические микрочастицы с характерным размером порядка нескольких единиц или десятков микрометров [3]. В-третьих, цели и способы практического применения чрезвычайно разнообразны, хотя и основываются на одном ключевом свойстве — выделении теплоты в процессе горения. Металлические горючие используются: 1) в конденсированных системах — ракетных и плазменных топливах [5–7], пиротехнических и взрывчатых составах [8–10]; 2) в системах и установках с аэродис-

О.Г. Глотов. Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,  
ул. Институтская 3, 630090 Новосибирск, Российская Федерация  
E-mail: [glotov@kinetics.nsc.ru](mailto:glotov@kinetics.nsc.ru)

Статья поступила 9 января 2018 г.,  
после доработки 23 марта 2018 г.

персным горением [6, 11 – 13]; 3) в двигательных установках с водой в качестве окислителя [14].

В *технологическом горении* металл выступает в качестве реагента для получения целевых продуктов с заданными свойствами (оксидов, нитридов, карбидов и др.) в составе прессованных, свободно-насыпных, гелеобразных, аэрогелированных и аэродисперсных систем [11, 15 – 18].

Горение металлов представляет собой совокупность взаимосвязанных физических и химических процессов и явлений, среди которых главные — транспорт окислителя к металлу и химическое реагирование металла и/или промежуточных продуктов окисления с окислителем. Из-за различий в свойствах металлов и их оксидов универсальных механизмов воспламенения и горения металла не существует. Особенности реализации реагирования индивидуальны, и каждый металл интересен с точки зрения фундаментальной науки. На практике интенсивность исследований определяется важностью и тиражируемостью практических приложений. Так, ввиду использования Al в ракетных топливах воспламенение и горение частиц Al более полувека активно исследуются в ряде стран [3, 6, 19, 20]. Предметом данного обзора является титан. Основные физические свойства титана и его высшего оксида приведены в табл. 1. Отметим, что численные значения, взятые из разных литературных источников, различаются.

С одной стороны, Ti — лёгкий, высокопрочный и коррозионно-стойкий конструкционный материал, применяемый в экстремальных условиях (в изделиях ракетно-космической и авиационной техники [23, 24], в химических реакторах и т.п.). По распространённости в конструкционных материалах титан стоит на четвёртом месте после Al, Fe, Mg, причём расширение областей применения Ti часто сдерживается лишь его сравнительно высокой стоимостью. С другой стороны, Ti — пиротормное металлическое горючее. Применение Ti в этом качестве в составе пиротехнических композиций рассматривается в [8, 9], в композициях технологического горения — в [15, 25]. Исследуются возможности использования Ti в ракетном топливе [26 – 28] и во взрывчатых смесях промышленного и технологического назначения [29 – 31] в качестве энергетического компонента, а также модификатора горения смесевых композиций [32].

Из-за двойного применения Ti (в качестве как конструкционного материала, так и металлического горючего) исследования воспламенения и горения Ti проводятся и на массивных образцах, и на микрочастицах. Титан — тугоплавкий нелетучий металл с тугоплавким растворимым оксидом, и его горение существенно отли-

чается от горения Al и Mg. Для Ti характерно "поверхностное" горение [5], в то время как Al и Mg испаряются и реагируют в парофазном режиме на некотором расстоянии от поверхности металла.

Вообще, для понимания процессов воспламенения и горения частиц металла должны быть известны критические условия воспламенения; времена воспламенения и горения при различных температурах и давлениях газа; температура в частице и её окрестности на разных стадиях процесса; состав, дисперсность и структура продуктов сгорания [33]. Очевидно, что одновременное определение перечисленных характеристик невозможно осуществить на практике, поэтому требуется накопление информации.

В обзоре собраны и систематизированы данные о воспламенении и горении Ti, а также об образовании конденсированных продуктов горения с целью формирования представлений о механизмах указанных процессов. Некоторые результаты получены в экспериментах с массивными образцами, но мы вынуждены их привлекать ввиду отсутствия данных для частиц. Забегая вперёд, отметим, что имеющейся сегодня информации недостаточно для создания завершённой физической картины горения Ti. Ввиду этого моделирование горения Ti находится на начальной стадии, в связи с чем теоретические работы не рассматриваются. В настоящем обзоре сформулированы вопросы, отсутствие ответов на которые сдерживает развитие представлений о механизме горения Ti, и намечены первоочередные направления исследований. Предполагается, что в ближайшее время прогресс будет обеспечиваться экспериментальными исследованиями, поэтому в обзоре уделено внимание техническим аспектам экспериментов.

Особенности поведения Ti в составе смесевых газифицирующихся композиций до выхода в газовую фазу (например, агломерация частиц) могут быть темой отдельного обзора и здесь почти не затронуты. Также не рассматриваются смесевые СВС-системы (СВС — самораспространяющийся высокотемпературный синтез) с титаном. Аэродисперсные системы с частицами титана будут рассмотрены с точки зрения механизма горения и образования конденсированных продуктов.

## 2. История и новые задачи

Основополагающие исследования горения Ti как конструкционного материала были выполнены во времена его внедрения в аэрокосмическую технику в 1960–1980-х годах. Работы были нацелены на определение практически востребованных характеристик (например, скорости горения сантиметровых образцов в зависимости от условий) и мало касались *механизма* горения. Применение порошкообразного Ti в пиротехнических системах также не нуждается в детальном понимании механизма горения частиц. Многочисленные исследования механизма горения СВС-систем с Ti сфокусированы на специфических вопросах. Изучение механизма горения частиц Ti в газообразном окислителе, в отличие от изучения механизма горения Al, не стимулировалось потребностями практики, так что проведение соответствующих экспериментов фактически прекратилось в 1960-х годах. Ситуация изменилась в 2005 г., когда в [34], по-видимому, впервые было предложено использовать горение частиц Ti в воздухе для создания облака

Таблица 1. Физические свойства Ti и TiO<sub>2</sub>

| Металл, оксид                             | Плотность, г см <sup>-3</sup> | Температура плавления, К | Температура кипения, К | Литература |
|-------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------|------------|
| Ti                                        | 4,5                           | 1950                     | 3550                   | [19]       |
|                                           | 4,505                         | 1881                     | 3560                   | [21]       |
|                                           | 4,507                         | 1941                     | 3560                   | [22]       |
| TiO <sub>2</sub>                          | 4,2                           | 2128                     | 4100                   | [19]       |
|                                           | 3,84                          | 2143                     | 3200                   | [21]       |
| Теплота сгорания 19,68 кДж на 1 г металла |                               |                          |                        | [19]       |
| Коэффициент Пиллинга – Бедворта 1,73      |                               |                          |                        | [19]       |

фотокаталитически-активных частиц  $\text{TiO}_2$  с целью дезактивации вредных или опасных веществ, оказавшихся в атмосферном воздухе в результате техногенной аварии или террористического акта. В результате интерес к горению частиц  $\text{Ti}$  возродился, о чём свидетельствует появление новых экспериментальных работ в Германии, Китае, Португалии, России, США, Украине, Франции, Японии. Изучение механизма горения частиц  $\text{Ti}$  получило практическую направленность, нацеленную на повышение полноты сгорания металла и достижение высокого выхода дисперсного оксида с требуемыми параметрами. Очевидно, что организация эффективного процесса горения должна основываться на представлениях о механизме горения. В частности, необходимо установить, как характеристики образующихся частиц  $\text{TiO}_2$  связаны с условиями горения материнских частиц  $\text{Ti}$ .

Современное состояние изучения механизма горения частиц  $\text{Ti}$  в воздухе, а также первоочередные вопросы, стоящие перед исследователями, представлены в обзоре с учётом новой проблемы — синтеза наноразмерных частиц диоксида титана.

### 3. Закономерности воспламенения и окисления титана

Вопросы окисления металлов, воспламеняемости и взрываемости металлических порошков рассмотрены в монографиях [2, 3, 6, 13, 35–39] и обзорах [40–44]. Считается, что пирофорность металлов пропорциональна теплоте сгорания и обратно пропорциональна теплопроводности и удельной теплоёмкости [38]. В [3, 6, 33, 37, 42] описаны лабораторные установки и методики для определения ряда количественных показателей.

Так, широко используется так называемая температура воспламенения  $T_{\text{ign}}$ , при которой в образце начинается быстрый разогрев за счёт экзотермического

процесса, приводящий к возникновению пламени [2] (в англоязычной литературе — minimum ignition temperature (MIT)). Обычно для определения  $T_{\text{ign}}$  порошка применяют нагретое тело, которое приводят в контакт с порошком, причём для простоты контролируют температуру тела, а не порошка. Авторы [2] считают, что точность определения  $T_{\text{ign}}$  зависит от выбранной методики и ни одна из методик не имеет принципиальных преимуществ. Поэтому авторы [2] рекомендуют использовать методику, которая моделирует предполагаемые условия использования порошка и даёт результаты, соответствующие этим условиям. Не имея строгого физического определения,  $T_{\text{ign}}$  служит практичной и интуитивно понятной характеристикой материала. Для исследования индивидуальных частиц  $\text{Ti}$  часто используют варианты трековой методики, суть которой состоит во введении частиц в прозрачную трубку с движущимся нагретым окисляющим газом. Параметры среды обычно фиксированы, а визуализация поведения частиц позволяет определить времена их воспламенения и горения.

Титан и его сплавы [24, 45–49] применяют в экстремальных условиях, поэтому их воспламенение досконально изучено в зависимости от давления и температуры среды, геометрии образцов и ряда других параметров. В соответствующих экспериментах используют так называемые компактные образцы — стержни, проволоки, трубки, пластины, фольги — и определяют критические условия воспламенения.

Таблица 2 даёт представление о типичных постановках экспериментов, образцах и определяемых параметрах и позволяет быстро найти литературные ссылки для интересующих объектов и данных. В таблице 3 представлены данные об элементном составе промышленных марок титана и его сплавов. В дальнейшем изложении будем называть лишь марки материалов, а за их характеристиками следует обращаться к табл. 3.

**Таблица 2.** Типичные постановки экспериментов с титановыми материалами

| 1                                                                                                            | 2                                                                                                                                      | 3                                                                                          | 4                                                                                                                                                                                                                    | 5          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Материал (марка)                                                                                             | Объект и постановка исследования                                                                                                       | Среда, давление 0,1 МПа (если не указано иное)                                             | Определяемые параметры. Особенности экспериментов                                                                                                                                                                    | Литература |
| Ti рафинированный йодидный. Примеси < 0,01 %. В случае порошка форма частиц близка к сферической             | Компактные образцы, слой                                                                                                               | Кислород, воздух                                                                           | Температура и время воспламенения. Нагрев объекта в инертном газе, затем замена среды окислительной                                                                                                                  | [50]       |
|                                                                                                              | Газовзвесь частиц диаметром 2, 6, 15 мкм с концентрацией 0,5 кг м <sup>-3</sup>                                                        | Смеси N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , Ar/O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> | Концентрация кислорода, необходимая для воспламенения                                                                                                                                                                |            |
| Ti магний-термический, ТУ 10-0; Ti магний-термический, ТУ 7-77; Ti электролитический, ПТСС ТУ 49-0561-2/0-80 | Порошок в газопроницаемой оболочке в муфельной печи; обдув со скоростью 5–23 см с <sup>-1</sup>                                        | Кислород, воздух, азот                                                                     | Температура и время воспламенения. Обдув                                                                                                                                                                             | [51]       |
| Порошок магний-термический, ТУ 10-0                                                                          | Термогравиметрия (ТГ) при скоростях нагрева образца 5 и 10 К мин <sup>-1</sup> при температурах T = 823–973 К                          | Воздух                                                                                     | Кинетика окисления                                                                                                                                                                                                   | [51]       |
| BT1-0, ПТМ                                                                                                   | Дифференциальный термический анализ (ДТА)/ТГ при линейном нагреве 10 К мин <sup>-1</sup> . Изотермическое окисление при T = 873–1073 К | Воздух                                                                                     | Микрофотографии шлифов и атомно-эмиссионная спектроскопия исходного материала. Кинетика окисления. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов. Сравнение образцов с крупнозернистой, мелкозернистой и субмикроструктурой | [52]       |

Таблица 2 (продолжение)

| 1                                                                                                                            | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 3                                            | 4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 5            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Электровзрывной порошок, размер частиц 5 и 20 мкм                                                                            | ДТА/ТГ в слое, нагрев со скоростями 2, 5 и 10 К мин <sup>-1</sup> при $T = 323 - 1473$ К                                                                                                                                                                                                                                                  | Воздух                                       | Эффективная кинетика, фазовый состав образца в процессе окисления (РФА)                                                                                                                                                                                                                                               | [53]         |
| Ti чистотой 99,93 %                                                                                                          | Пластина $10 \times 10 \times (2-5)$ мм, медленное окисление в температурном диапазоне 973–1473 К                                                                                                                                                                                                                                         | Воздух, водяной пар                          | Эффективная кинетика. РФА продуктов                                                                                                                                                                                                                                                                                   | [54, 55]     |
| ТГ-0 — титановая губка, магниев-термическое получение с вакуумным разделением, ЦМТУ 4700-56                                  | Ситовые фракции от 53 до 1700 мкм в горячем газе                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Воздух                                       | Температура воспламенения в зависимости от дисперсности частиц                                                                                                                                                                                                                                                        | [38]         |
| Сплав с 2,5 % Ni                                                                                                             | Ситовые фракции от 50 мкм до 160 мкм в горячем газе                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Воздух                                       | Температура воспламенения в зависимости от дисперсности частиц                                                                                                                                                                                                                                                        | [38]         |
| Порошок ПТС, кальцигидридный. Удельная поверхность порошка $S_{sp} = 0,09 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [5]                    | Ситовые фракции от < 45 мкм до 250 мкм, запрессованные в асбоцементные стаканчики, помещённые в горячий газ                                                                                                                                                                                                                               | Смеси $N_2/O_2$ , 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 | Температура и время воспламенения в зависимости от дисперсности частиц и концентрации кислорода                                                                                                                                                                                                                       | [56]         |
| BT1                                                                                                                          | Сферические частицы фракций 56–75 и 72–102 мкм, трековая установка                                                                                                                                                                                                                                                                        | Воздух                                       | Температура и время воспламенения в зависимости от дисперсности частиц                                                                                                                                                                                                                                                | [57]         |
|                                                                                                                              | Сферические частицы от 880 до 1400 мкм на державке в печи. Образцы разных форм                                                                                                                                                                                                                                                            | Воздух, давление до 40 МПа. Смеси $N_2/O_2$  | Температура, время воспламенения. Влияние формы образцов (сфера, цилиндр, квадратная пластина). Высокое давление                                                                                                                                                                                                      | [57, 58]     |
| Ti гидридокальциетермический                                                                                                 | Взрыв аэрозвеси в замкнутом объёме. Узкие фракции и полидисперсные порошки с размером частиц 50–100 мкм                                                                                                                                                                                                                                   | Воздух                                       | Давление после взрыва. Полнота сгорания металла                                                                                                                                                                                                                                                                       | [59]         |
| Порошки                                                                                                                      | Взрывное горение аэрозвесей в полужамкнутом сосуде $80 \times 80 \times 500 \text{ мм}^3$ . Частицы размером 35 мкм и 50 нм с концентрацией $\approx 0,26 \text{ кг м}^{-3}$ [22]; 44 мкм чистотой 99,3 % от Nilaco Согр., Япония, концентрация 0,5 и 1 кг м <sup>-3</sup> [60]; 40 нм с концентрацией $\approx 1 \text{ кг м}^{-3}$ [61] | Воздух                                       | ДТА исходных порошков при скорости нагрева 10 К мин <sup>-1</sup> . Скоростная видеосъёмка для регистрации скорости и структуры пламени. Термопарные измерения. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) исходных порошков и продуктов горения. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) продуктов горения | [22, 60, 61] |
| ТП-6 электролитический, ТУ 48-0561-4/0-80, $S_{sp} = 0,11 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , 57,4 % массы — частицы мельче 90 мкм | Порошок в газопроницаемой оболочке в муфельной печи                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Воздух                                       | Температура воспламенения, скорость горения. Эффекты механоактивации                                                                                                                                                                                                                                                  | [62]         |
| Ti-порошок, размер частиц от 63 до 250 мкм                                                                                   | Тепловой взрыв порошка в слое насыпной плотности при линейном нагреве со скоростью 5–200 К мин <sup>-1</sup>                                                                                                                                                                                                                              | Воздух                                       | Эффективная энергия активации. Химический анализ продуктов горения (результаты не приведены)                                                                                                                                                                                                                          | [63]         |
| Технический титан. Целенаправленное максимальное введение водорода до 2,6 масс. %                                            | Сферические частицы, 5–25 мкм. Трековая установка, температура до 1373 К                                                                                                                                                                                                                                                                  | Воздух, кислород, водяной пар, хлор          | Температура воспламенения. Эффекты внедрённых газов (водорода, азота) и окислительной среды                                                                                                                                                                                                                           | [64–66]      |
| Ti йодидный, 99,98 %, BT1-0, BT1-1, OT4, OT4-1, BT6, BT14, BT5-1, PT17, PT3B, Ti-15Zr                                        | Пластина в высокоскоростном потоке кислорода (скорость до 340 м с <sup>-1</sup> , давление до 30 МПа)                                                                                                                                                                                                                                     | Кислород, кислородсодержащие смеси           | Критическое давление возгорания. Обдув                                                                                                                                                                                                                                                                                | [67–71]      |
| BT1-0                                                                                                                        | Зажигание пластины размером $10 \times 10 \times 1$ мм 800-ваттным лазером, обдув со сверхзвуковой скоростью                                                                                                                                                                                                                              | Воздух                                       | Характерные температуры, макрокинетика воспламенения. Обдув                                                                                                                                                                                                                                                           | [72]         |
| Ti                                                                                                                           | Проволока, $\varnothing 0,5$ и 1 мм, поджигаемая проволокой                                                                                                                                                                                                                                                                               | Воздух, обогащённый кислородом (до 100 %)    | Скорость горения в зависимости от ориентации образца                                                                                                                                                                                                                                                                  | [73]         |
| Ti                                                                                                                           | Отрезки проволоки в печи                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Кислород                                     | Морфология продуктов горения                                                                                                                                                                                                                                                                                          | [73]         |

Таблица 2 (продолжение)

| 1                                                                                                                                                                                                                                                                  | 2                                                                                                                                                         | 3                                                                  | 4                                                                                                                                                                            | 5        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| BT1                                                                                                                                                                                                                                                                | Проволока, $\varnothing 0,5-4$ мм, поджигаемая проволокой                                                                                                 | Воздух. Давление до 40 МПа                                         | Скорость горения в зависимости от ориентации. Давление, необходимое для горения. Высокое давление                                                                            | [58]     |
| Ti чистотой 99,2 %                                                                                                                                                                                                                                                 | Образец размером $\sim 1,6 \times 4 \times 4$ мм зажигали с верхней поверхности 100-ваттным лазером                                                       | Кислород                                                           | Специальная скоростная киносъёмка. Запись спектров и свечения. Гашение аргоном и анализ продуктов (РФА, СЭМ)                                                                 | [74]     |
| BT1-0                                                                                                                                                                                                                                                              | Сферические частицы, $\varnothing 4-8$ мм. Нагрев индуктором в Ag до заданной температуры, затем замена Ag кислородом и контроль воспламенения ("да-нет") | Кислород                                                           | Температура воспламенения. Индукционный нагрев. Приваренная термопара. Киносъёмка. Пирометрия через электронно-оптический преобразователь (ЭОП)                              | [75]     |
| Ti чистотой 99,99 %                                                                                                                                                                                                                                                | Образец, $\varnothing 3 \times 3$ мм, зажигали с торцевой поверхности 100-ваттным лазером                                                                 | Смеси $N_2/O_2$ или $Ag/O_2$ , с содержанием $O_2$ 0, 10, 20, 30 % | Прямые измерения температуры приваренной термопарой. Скоростная видеосъёмка. Гашение и анализ шлифов продуктов (СЭМ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС)) | [76]     |
| Ti чистотой 99,95 %                                                                                                                                                                                                                                                | Образец $\varnothing 4 \times 4$ мм зажигали сверху сфокусированным светом Хе-лампы                                                                       | Кислород                                                           | Термопарные измерения температуры. Скоростная киносъёмка. Запись эмиссионных спектров. Микрогравитация                                                                       | [77]     |
| Ti чистотой 99,894 %. Примеси: Fe — 0,03, C — 0,01, N — 0,006, O — 0,06                                                                                                                                                                                            | Стержень $\varnothing 3,2$ мм, локальное зажигание                                                                                                        | Кислород                                                           | Скоростная киносъёмка. Микрогравитация                                                                                                                                       | [78]     |
| OT-4                                                                                                                                                                                                                                                               | Пластины $10 \times 35 \times 0,55$ мм, $10 \times 35 \times 1$ мм и $10 \times 35 \times 2$ мм. Локальное зажигание лазером с короткой кромки            | Смеси $O_2/Ag$ ( $O_2$ от 20 % до 100 %)                           | Скорость горения. Пределы горения по давлению (до 3 МПа)                                                                                                                     | [79]     |
| OT-4, BT1-2, BT5-1, BT6, BT18, BT18V, BT19, BT20, BT23, BT25, BT25V, BT29, OT4-B, OT4-1B, $\beta_1, \beta_2$                                                                                                                                                       | Пластины $50 \times 80 \times 0,3$ мм, $50 \times 80 \times 0,5$ мм и $50 \times 80 \times 1,5$ мм. Локальное зажигание лазером с короткой кромки         | Воздух. Обдув со скоростью до $250 \text{ м с}^{-1}$               | Скорость горения. Пределы горения по скорости обдува при вариации толщины пластины. Влияние легирующих добавок                                                               | [80–84]  |
| Порошок                                                                                                                                                                                                                                                            | Прессованные образцы в форме параллелепипеда $25 \times 10 \times 5$ мм                                                                                   | Азот, воздух, $O_2/Ag$ смеси                                       | Скорость горения, запись сигналов давления, термопар и фотодиодов. Динамический РФА                                                                                          | [85]     |
| Порошок титановый мелкий (ПТМ) (кальцигидридный, $S_{sp} = 0,12 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), состав: Ti 98,92, H 0,38 [86]                                                                                                                                       | Миллиметровые прессованные образцы в форме параллелепипеда. Плотность $1,11-3,33 \text{ г см}^{-3}$ , зажигание с торца                                   | Смеси $O_2/Ag$ от 10/90 до 100/0                                   | Пределы горения по плотности образца, по концентрации кислорода. Весовой метод для полноты сгорания                                                                          | [87]     |
| ПТМ чистотой 98,9 %, размер частиц $\leq 90$ мкм                                                                                                                                                                                                                   | Прессованные таблетки $\varnothing 10 \times 7,7$ мм с пористостью 33 % в печи                                                                            | Кислород, воздух                                                   | Температура воспламенения. Влияние вакуумной обработки и отжига                                                                                                              | [88]     |
| ПТМ с адсорбированными газами: ПТМ пр.1: H 2,8, O 2,7, ПТМ пр.6: H 3,0, O 1,9, ПТХ 7-1: H 1,4, O 3,3                                                                                                                                                               | Насыпной слой $35 \times 300$ мм толщиной 0,5 или 1,5 мм. Порошки "как есть" и фракции ПТМ от $< 50$ мкм до $> 315$ мкм. Зажигание проволокой             | Воздух                                                             | Скорость фронта в зависимости от дисперсности порошка и материала подложки. Воспламеняемость на нагретой подложке. Эффект адсорбированных газов                              | [89]     |
| ПТМ: $S_{sp} = 0,12 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [5]; Порошок от "Русал": 99,8 %, 0,03 масс. % растворённого $H_2$ , средний диаметр (по методу Брунауэра–Эммета–Теллера для описания адсорбции) $D_{32} = 22$ мкм, $S_{sp} = 0,06 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [90] | Насыпной слой (конус массой 4 г). Зажигание проволокой                                                                                                    | Воздух                                                             | Образование нитрида. Температура и скорость фронта, фазовый состав продуктов горения                                                                                         | [90, 91] |
| Порошок Grade EP Chemetall                                                                                                                                                                                                                                         | Размер частиц 4,5 мкм. Насыпной слой $25 \times 10 \times (5-10)$ мм. Зажигание проволокой                                                                | Кислород, воздух, азот                                             | Видеосъёмка, 5000 кадров в 1 с, измерение температуры по спектрам                                                                                                            | [92–94]  |

Таблица 2 (продолжение)

| 1                                                                                                                                                 | 2                                                                                                                                                                                                    | 3                                                                                                                                | 4                                                                                                                                                                                           | 5        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| "Наноразмерный" порошок Ti, полученный методом электровзрыва проволок                                                                             | Частицы в форме агломератов размером до 200 мкм. Содержание активного металла 83–85 %. Ti как модификатор горения смесевых систем на основе октогена (HMX — High Melting eXplosive), Al и связующего | Воздух                                                                                                                           | Характеризация исходных порошков. ДТА и скорость горения смесевых систем                                                                                                                    | [32]     |
| Порошок, полученный методом электровзрыва проволок                                                                                                | Размер частиц 50–100 нм, $S_{sp} = 15 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ . Содержание активного металла 90–99 % [95]. В [96] размер частиц 14 нм. Ti как модификатор горения смесевых систем                | Воздух                                                                                                                           | Характеризация исходных порошков. Скорость горения смесевых систем                                                                                                                          | [95, 96] |
| Порошки Super Conductor Materials, Inc. (сферические частицы)                                                                                     | Сферические частицы диаметром 82, 250, 500 и 1000 мкм                                                                                                                                                | Воздух                                                                                                                           | Видеосъёмка, морфология продуктов                                                                                                                                                           | [97]     |
| Порошки Atlantic Equipment Engineers (губчатые частицы)                                                                                           | Частицы губчатой формы со средним размером 30 мкм. Электроискровое воспламенение частиц в монослое и в слое $\varnothing 18,5 \text{ мм}$ и высотой 0,25, 0,5, 1 мм                                  |                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                             |          |
| Порошок                                                                                                                                           | Ситовые фракции частиц размером 44, 62, 105, 150, 250, 420 мкм. Поджигание в пламени газовой горелки Бунзена                                                                                         | Пламя газовой горелки                                                                                                            | Времена горения                                                                                                                                                                             | [98]     |
| Порошок ПТМ-А                                                                                                                                     | Частицы неправильной формы со средним размером 3,5–4 мкм. Движение в потоке газа, нагретого плазмотроном                                                                                             | Поток $\text{Ag}/\text{O}_2$ (20/80) при 3000 К                                                                                  | Температура, гранулометрический, морфологический и фазовый состав частиц и продуктов в разных сечениях потока                                                                               | [99]     |
| Порошки, тип А, тип В                                                                                                                             | Частицы размером 41–115 мкм. Воспламенение падающих частиц в газовой горелке                                                                                                                         | Пламя смесей $\text{метан}/\text{O}_2/\text{Ag}$ или $\text{метан}/\text{O}_2/\text{воздух}$ , обогащённых $\text{O}_2$ до 100 % | Кинесъёмка. Времена горения, размер частиц в динамике                                                                                                                                       | [100]    |
| Порошок Atlantic Equipment Engineers, Inc. Чистота 99,7 %                                                                                         | Частицы губчатой формы размером 2–25 мкм. Поджигание лучом лазера                                                                                                                                    | Воздух                                                                                                                           | Время горения, определённое из время-разрешённой записи свечения индивидуальной частицы. Пирометрия                                                                                         | [101]    |
| Порошок Alfa Aesar. Чистота 99 %                                                                                                                  | Частицы размером 0,9–24 мкм. Поджигание лучом лазера                                                                                                                                                 | Воздух                                                                                                                           | То же плюс оценка влияния турбулентности потока на время горения                                                                                                                            | [102]    |
| Порошок                                                                                                                                           | Частицы диаметром 20 или 25 мкм высвобождались при газификации смесового образца в горячем газе                                                                                                      | Вода + продукты разложения перхлората аммония (ПХА), водяной пар; продукты разложения ПХА + глицерин                             | Время горения                                                                                                                                                                               | [103]    |
| Порошок CERAC Inc. Чистота 99,5 %                                                                                                                 | Частицы неправильной формы. Узкие ситовые фракции из диапазона 15–110 мкм. Электродинамическая левитация. Зажигание лазером                                                                          | Воздух                                                                                                                           | Скоростная съёмка. Пирометрия. Времена горения                                                                                                                                              | [104]    |
| Сырьё — проволоки: California Fine Wire Co., $\varnothing 102 \text{ мкм}$ , 99 % Ti; Johnson Matthey, $\varnothing 127 \text{ мкм}$ , 99,99 % Ti | Частицы диаметром 240 и 280 мкм получены и зажжены в разряде микродути                                                                                                                               | Воздух                                                                                                                           | Пирометрия. Время горения. Принудительное гашение, анализ шлифов остатков (СЭМ, дисперсионная рентгеновская спектроскопия на разных длинах волн, метод обратно рассеянных электронов (ОРЭ)) | [105]    |
| Сырьё — порошок типа ПТМ. Чистота 98,92 %                                                                                                         | Монодисперсные частицы-агломераты диаметром 300, 390 и 480 мкм зажжены в продуктах горения безметалльной смесевой системы на основе ПХА, HMX и связующего и свободно падают                          | Газообразные продукты горения композиции, затем воздух                                                                           | Времена горения и фрагментации. Гранулометрический и фазовый состав продуктов и остатков. Характеристики фрагментации                                                                       | [106]    |

Таблица 2 (окончание)

| 1                                                                                                   | 2                                                                                                                                                                                                                      | 3                                                                | 4                                                                                                                                                                                                                                                           | 5             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Порошок типа ПТМ.<br>Чистота 98,92 %                                                                | Крупные индивидуальные частицы 100–330 мкм зажжены в продуктах горения безметалльной смесевой композиции на основе ПХА и связующего. Образец в капилляре                                                               | То же                                                            | Выброс горящих частиц в воздух со скоростью до 3 м с <sup>-1</sup> . Гашение на подложке, осаждение аэрозоля, сопровождающего частицу. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) осадка                                                                  | [107, 108]    |
| Порошок типа ПТМ.<br>Чистота 98,92 %                                                                | Ситовая фракция частиц размером менее 20 мкм в составе смесевой композиции на основе ПХА и связующего                                                                                                                  | То же                                                            | Отбор продуктов горения. Гранулометрический и фазовый состав оксидных частиц-сферул в наноразмерном диапазоне (ПЭМ)                                                                                                                                         | [109]         |
| Частицы размером 53–66 мкм                                                                          | Газовая горелка Мекера                                                                                                                                                                                                 | Пламя горелки.<br>Среда<br>CO <sub>2</sub> + 0,77 O <sub>2</sub> | Время воспламенения, время горения                                                                                                                                                                                                                          | [110]         |
| Порошки Kojundo Chemical со средним размером частиц 10 и 25 мкм. Чистота 99,9 %                     | Сухая смесь с перхлоратом натрия в слое                                                                                                                                                                                | Газообразные продукты горения смеси в аргоне                     | Характеристики частиц-продуктов горения: гранулометрический и фазовый состав, фотокаталитическая активность                                                                                                                                                 | [111]         |
| Частицы размером ≈ 5 мкм                                                                            | Сжигание частиц Ti в коаксиальной пылевой горелке                                                                                                                                                                      | Концентрация кислорода до 40 %                                   | Спектроскопия. Гранулометрический состав частиц-продуктов горения                                                                                                                                                                                           | [11, 112–114] |
| Сырьё: порошок типа ПТМ, чистота 98,92 %, S <sub>sp</sub> = 0,12 м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup> [5] | Горение в составе бесхлорных смесевых композиций на основе мононитрата гидразина и связующего с 15–29 % Ti, фактически — титановые агломераты                                                                          | Газообразные продукты горения композиции, затем воздух           | Агломерация Ti в волне горения. Гранулометрический состав частиц-продуктов горения в микрометровом и сферул в нанометровом диапазонах. СЭМ. Морфология агрегатов сферул                                                                                     | [115]         |
| Сырьё: порошок типа ПТМ                                                                             | Горение в составе смесевых композиций на основе ПХА и связующего                                                                                                                                                       | То же                                                            | Гранулометрический состав сферул — частиц-продуктов горения в нанометровом диапазоне. СЭМ. Зарядовые свойства                                                                                                                                               | [109]         |
| Сырьё: порошок типа ПТМ                                                                             | Монодисперсные частицы-агломераты диаметром 320 мкм, а также частицы ситовой фракции (36–40 мкм) зажжены в продуктах горения безметалльной смесевой системы на основе ПХА, НМХ и связующего. Образец в камере с соплом | То же                                                            | Выбрасывание горящих агломератов в воздух со скоростью до 8 м с <sup>-1</sup> . Гранулометрический состав частиц-продуктов горения в нанометровом диапазоне в зависимости от скорости движения частиц в воздухе. Влияние скорости движения на время горения | [116]         |

Приведём качественную информацию об общих закономерностях *воспламенения* Ti в форме индивидуальных частиц, аэрозвеси, насыпного слоя, прессованного слоя и компактных образцов.

1. *Влияние природы газообразной среды.* Титан способен воспламеняться и гореть в азоте, углекислом газе [2], водороде [117], хлоре [66]. В кислородсодержащих средах воспламенение определяется парциальным давлением кислорода. Например,  $T_{\text{ign}}$  компактных образцов составляет 1070 К в кислороде и 1570 К в воздухе [50]. В [51] исследованы закономерности воспламенения порошков Ti технических марок ТУ 10-0, ТУ 77-7 "в слое" в муфельной печи в кислороде, воздухе и азоте. Образец представлял собой цилиндрическую капсулу с размерами  $\varnothing 6 \times 20$  мм или  $\varnothing 15 \times 20$  мм, изготовленную из металлической сетки и заполненную порошком.

Анализируя данные о временах задержки зажигания, авторы [51] установили, что при воспламенении в воздухе главную роль играет кислород. Движение газа (обдув частиц) при малых скоростях потока (около 5 см с<sup>-1</sup>) уменьшает критическую температуру (при более низких температурах воспламенения не происходит), а при больших скоростях (около 23 см с<sup>-1</sup>) — увеличивает, что обусловлено условиями теплообмена образца. Уве-

личение содержания кислорода двояко влияет на воспламеняемость. С одной стороны, уменьшаются время нагрева до критической температуры, а следовательно, и толщина выросшей за это время оксидной плёнки, что облегчает воспламенение. С другой стороны, увеличивается теплоотвод, когда реакция начинает развиваться, что затрудняет воспламенение.

Для порошка марки ТУ 10-0 в [51] независимым неизотермическим термогравиметрическим методом определена кинетика окисления на воздухе при скоростях нагрева образца 5 и 10 К мин<sup>-1</sup> в диапазоне температур 823–973 К. Скорость тепловыделения описывали выражением  $dg/dt = k_0 \exp[-E/(RT)] \exp(-bg)$ , где  $g$  — количество выделившегося в ходе реакции тепла на 1 г металла,  $k_0 = 7,5 \times 10^{13}$  Дж (г с)<sup>-1</sup>,  $E = 207$  кДж моль<sup>-1</sup>,  $b = 0,0031$  г Дж<sup>-1</sup> — параметр торможения реакции нарастающим оксидным слоем. Рассчитанная с применением этих кинетических параметров критическая  $T_{\text{ign}} = 880$  К практически совпадает со значением 900 К, определённым в экспериментах с муфельной печью.

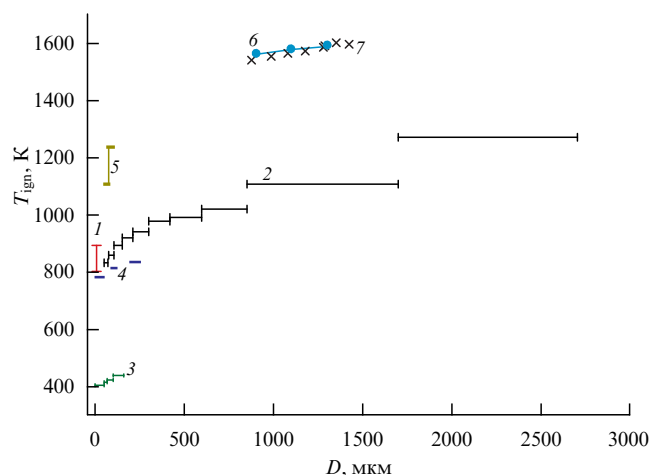
2. *Зависимость температуры воспламенения от размера частиц порошка.* На рисунке 1 представлены данные из оригинальных источников [38, 56–58, 118]. Рисунок также демонстрирует широкий диапазон вариации  $T_{\text{ign}}$  в

Таблица 3. Состав\* отечественных титановых материалов

| Материал          | Литература | Ti          | Cl    | Fe         | Ni   | C    | Si        | N    | H     | O    | Al      | Mn    | Zr      | Sn  | Mo      | V       | Nb      | Cr      | Cu |
|-------------------|------------|-------------|-------|------------|------|------|-----------|------|-------|------|---------|-------|---------|-----|---------|---------|---------|---------|----|
| ПТМ-1             | [49]       | Основа      | 0,004 | Fe+Ni 0,40 |      | 0,05 | 0,10      | 0,08 | 0,35  |      |         |       |         |     |         |         |         |         |    |
| ПТС-1             | [45]       | Основа      | 0,004 | Fe+Ni 0,40 |      | 0,05 | 0,10      | 0,08 | 0,35  |      |         |       |         |     |         |         |         |         |    |
| ТГ-100            | [46]       | min 99,72   | 0,08  | 0,06       | 0,04 | 0,03 | 0,01      | 0,02 |       | 0,04 |         |       |         |     |         |         |         |         |    |
| BT1-0             |            | 99,72–99,7  |       | 0,25       |      | 0,07 | 0,1       | 0,04 | 0,01  | 0,2  | 0,7     |       |         |     |         |         |         |         |    |
| BT1-1             |            | 99,038–99,7 |       | 0,25       |      | 0,08 | 0,1       | 0,05 | 0,012 | 0,15 |         |       |         |     |         |         |         |         |    |
| BT1-2             |            | 97,8–99,7   |       | 1,5        |      | 0,1  | 0,15      | 0,15 | 0,01  | 0,3  |         |       |         |     |         |         |         |         |    |
| OT4               |            | 91,83–95,4  |       | 0,3        |      | 0,1  | 0,12      | 0,05 | 0,012 | 0,15 | 3,5–5   | 0,8–2 | 0,3     |     |         |         |         |         |    |
| OT4-1             |            | 94,33–97,5  |       | 0,3        |      | 0,1  | 0,12      | 0,05 | 0,012 | 0,15 | 1,5–2,5 | 0,7–2 | 0,3     |     |         |         |         |         |    |
| BT5-1             |            | 88,83–93,4  |       | 0,3        |      | 0,1  | 0,12      | 0,05 | 0,015 | 0,15 | 4,3–6   |       | 0,3     | 2–3 |         | 1       |         |         |    |
| BT6               |            | 86,45–90,9  |       | 0,6        | 0,05 | 0,1  | 0,1       |      | 0,015 | 0,2  | 5,3–6,8 |       | 0,3     |     |         | 3,5–5,3 |         |         |    |
| BT14              |            | 86,85–92,8  |       | 0,25       |      | 0,1  | 0,15      | 0,05 | 0,015 | 0,15 | 3,5–6,3 |       |         |     | 2,5–3,8 | 0,9–1,9 |         |         |    |
| BT18              |            | 76,82–82,05 |       | 0,15       |      | 0,1  | 0,05–0,18 | 0,05 | 0,015 | 0,14 | 7,2–8,2 |       | 10–12   |     | 0,2–1   |         | 0,5–1,5 |         |    |
| BT18У             | [81]       | 82,11–87,3  |       | 0,2        |      | 0,1  | 0,1–0,25  | 0,04 | 0,015 | 0,14 | 6,2–7,3 |       | 3,5–4,5 | 2–3 | 0,4–1   |         | 0,5–1,5 |         |    |
| BT20              |            | 85,15–91,4  |       | 0,25       |      | 0,1  | 0,15      | 0,05 | 0,015 | 0,15 | 5,5–7   |       | 1,5–2,5 |     | 0,5–2   | 0,8–2,5 |         |         |    |
| BT23              |            | 84,1–89,3   |       | 0,4–0,1    |      | 0,1  | 0,15      | 0,05 | 0,015 | 0,15 | 4–6,3   |       | 0,3     |     | 1,5–2,5 | 4–5     |         | 0,8–1,4 |    |
| ПТЗВ              |            | 91,39–95    |       | 0,25       |      | 0,1  | 0,12      | 0,04 | 0,006 | 0,15 | 3,5–5   |       | 0,3     |     |         | 1,2–2,5 |         |         |    |
| BT19**            |            |             |       |            |      |      |           |      |       |      | 3       |       | 1       |     | 5       | 3,5     |         | 5,5     |    |
| BT25У**           |            |             |       |            |      |      | 0,2       |      |       |      | 6       |       | 3       | 1   | 3,5     |         |         |         |    |
| BT29**            |            |             |       |            |      |      |           |      |       |      | 1       |       |         |     |         |         |         |         | 2  |
| OT4-1В**          |            |             |       |            |      |      |           |      |       |      | 3,5     |       |         |     |         | 1,5     |         |         |    |
| β <sub>1</sub> ** |            |             |       |            |      |      |           |      |       |      | 3       |       |         | 3   |         | 15      |         | 3       |    |
| β <sub>2</sub> ** |            |             |       |            |      |      |           |      |       |      |         |       | 6       | 4   | 10      |         |         |         |    |

\* Единицы измерения — масс. %. Для примесей и добавок указано максимальное значение или интервал. Все сплавы содержат помимо указанных примесей до 0,3 масс. % прочих примесей.

\*\* Указаны только добавки-литанды.



**Рис. 1.** Зависимости температуры воспламенения  $T_{\text{ign}}$  частиц Ti от размера в воздухе (в случае 4 — в кислороде) при атмосферном давлении. Вертикальная линия 1 — данные [118] для аэрозолей Ti с размером частиц 9,6 мкм при вариации концентрации от 75 до 200 г м<sup>-3</sup> (большей концентрации соответствует меньшая  $T_{\text{ign}}$ ). Последовательность горизонтальных отрезков — "ступенек" 2 — данные [38] для ситовых фракций 53–75, 75–105, 105–150, 150–210, 210–300, 300–420, 420–600, 600–850, 850–1700 мкм и крупнее 1700 мкм частиц титановой губки марки ТГ-0 (содержит 0,04 % Ni). Горизонтальные ступеньки 3 — сплав Ti с 2,5 % Ni, ситовые фракции < 50, 50–63, 63–100, 100–160 мкм [38]. Три горизонтальные ступеньки 4 — данные [56] для образцов, изготовленных запрессовыванием частиц Ti марки ПТС ситовых фракций < 45, 90–120 и 200–250 мкм в асбоцементные стаканчики; эксперименты в кислороде. Две ступеньки, соединённые отрезком 5, — данные [57], полученные в трековой установке для сферических частиц Ti марки VT1 с размерами из диапазонов 56–75 и 72–102 мкм. Кружки, соединённые линией 6, и косые кресты 7 — данные [57, 58] для сферических частиц Ti марки VT1; частицы вносили в печь на державке. Наборы данных 2, 5–7 дают представление о вариации  $T_{\text{ign}}$  в зависимости от марки Ti (ТГ-0 и VT1). Наборы данных 2, 3 иллюстрируют влияние добавки никеля (0,04 и 2,5 %) на  $T_{\text{ign}}$  и демонстрируют возможность снижения температуры воспламенения Ti посредством введения легирующих добавок.

зависимости от условий экспериментов (вид образца, добавка никеля, замена воздуха кислородом). Отметим возможность снижения температуры воспламенения Ti посредством введения в него легирующих добавок (данные 2, 3).

Для одиночных частиц в литературе часто приводят данные о времени воспламенения и горения в зависимости от температуры газовой среды. Приведём типичные значения. При температуре около 1000 К в воздухе и атмосферном давлении при увеличении эквивалентного диаметра частиц от 24 до 254 мкм время воспламенения (называемое также временем индукции или временем задержки воспламенения) возрастает от 14 до 40 мс, а время горения — от 12 до 55 мс [38]. Для частиц диаметром 80 мкм при температуре ≈ 1230 К время индукции 8 мс, время горения 15 мс. Для сравнения, в среде CO<sub>2</sub> + 0,77 O<sub>2</sub> при температуре 2800 К частицы 53–66 мкм воспламеняются за 0,9 мс [110].

При окислении порошка в слое скорость тепловыделения, как правило, пропорциональна удельной поверхности порошка  $S_{\text{sp}}$ , поэтому зависимость  $T_{\text{ign}}$  от  $S_{\text{sp}}$  обычно аппроксимируют линейной функцией [118]. Реагирование идёт в кинетическом режиме, но тормозится слоем продуктов, что учитывается при записи кинетических уравнений.

Таким образом, температура и природа газообразной среды, размер частиц (или их удельная поверхность), а также химический состав материала частиц являются ключевыми факторами, определяющими время воспламенения частиц титана.

3. *Воспламенение аэрозвесей и их горение.* В случаях воспламенения аэрозвесей и их горения в пылевом факеле к числу ключевых входных параметров добавляются концентрация частиц и соотношение горючего и окислителя. Важным выходным параметром является скорость распространения пламени. Для оценки пожароопасности пыли используют понятие *нижнего концентрационного предела воспламенения* (НКПВ) (minimum explosible concentration — MEC) [22, 50, 119]. В случаях инициирования электрической искрой в качестве характеристики воспламенения принимают величину *минимальной энергии воспламенения* (minimum ignition energy — MIE) [22, 38, 118]. Для оценки разрушительных последствий взрыва используют максимальное давление (maximum explosion pressure)  $P_{\text{max}}$  и максимальную скорость роста давления (maximum rate of pressure-rise)  $(dP/dt)_{\text{max}}$  [22].

Для частиц Ti размером менее 40 мкм "в слое" MIE = 0,008 мДж, что в 200 раз меньше, чем для частиц Al сопоставимого размера (1,6 мДж) [38]. Имеется связь НКПВ и  $T_{\text{ign}}$  [120]. В [22, 29, 60, 61, 100, 120, 121] описаны методики и результаты исследований распространения пламени по газовзвесям. Скорость распространения пламени, температура, геометрическая структура пламени — типичный список регистрируемых характеристик. Отметим, что в разных работах скорость распространения пламени в сопоставимых условиях может различаться на порядок. Анализ этих данных выходит за рамки настоящего обзора. В [22, 61] исследовали конденсированные продукты горения аэрозвесей. Эти данные рассмотрены в разделе 7. В [121] полноту сгорания металла оценивали расчётным путем по составу газа в камере после взрыва. В исследованном диапазоне концентраций от 0,08 до 1,275 кг м<sup>-3</sup> доля прореагировавшего металла составляла 57–93 %, и из-за неполноты сгорания максимальное давление взрыва  $P_{\text{max}}$  в камере было в 2–3 раза ниже расчётного.

Известно, что  $T_{\text{ign}}$  магния в воздухе при вариации размера и типа образцов снижается в следующей последовательности: массивный образец → порошок → аэрозоль → аэрогель [38]. Для Ti аналогичную последовательность указать нельзя из-за недостатка и противоречивости данных. Например, в [50] проведено сравнение воспламеняемости частиц рафинированного йодидного Ti в слое и в аэрозвеси. При  $T_{\text{ign}}$  на уровне 690–870 К значение этой воспламеняемости в аэрозвеси на 12–17 % выше, чем в слое. В [2, с. 241], наоборот,  $T_{\text{ign}}$  в аэрозвеси ниже, чем в слое (630 и 670 К соответственно). Это различие, вероятно, обусловлено разной чистотой порошков.

Продолжим список выявленных закономерностей воспламенения Ti.

4. *Характеристики воспламеняемости* зависят от условий испытаний и свойств порошка. Помимо упомянутых параметров: состава и давления газообразной среды, состава частиц и их размера (точнее, функции распределения частиц по размерам), концентрации частиц и массового соотношения металл/окислитель — имеют значение форма частиц (наличие или отсутствие

выступов с острыми краями), состояние поверхности (структура оксидной плёнки, наличие дефектов, адсорбированных газов и/или влаги). В условиях теплового взрыва существенным параметром может быть скорость нагрева. В случае поверхностного воспламенения слоя порошка скорость распространения пламени зависит от скорости и направления обдува, толщины слоя, материала подложки и других факторов. Кроме того, скорость окисления может зависеть через характеристики нарастающей в предвоспламенительный период оксидной плёнки от предыстории процесса.

Для иллюстрации влияния состояния поверхности приведём результаты экспериментов [62] с воспламенением порошка Ti, подвергнутого механической обработке в шаровой мельнице. Порошок затем вводили в муфельную печь в капсуле Ø16 мм из металлической сетки. Для Ti марки ТП-6 в [62] представлены данные о гранулометрическом составе исходного порошка и обработанного в течение 8, 40 и 120 ч. В результате механической обработки имели место некоторое измельчение порошка, а также уменьшение доли мелких частиц (повидимому, вследствие агрегации), однако удельная поверхность после 8-часовой обработки практически не изменялась. Обработку проводили в вакууме во избежание окисления порошка. Выявлено, что  $T_{\text{ign}}$  в воздухе почти линейно снижается от  $\approx 800$  до  $\approx 600$  К при увеличении длительности обработки от 0 до 120 ч.

Влияние механоактивации авторы [62] связывают с ускоренным выгоранием поверхностных слоёв частиц порошка, наиболее деформируемых в ходе обработки. В качестве метода диагностики использован эффект стимулированной светом эмиссии электронов, который наблюдается при облучении кристалла светом с энергией квантов, меньшей работы выхода электрона. Считается, что эмиссия обусловлена структурными дефектами на поверхности кристалла, поскольку толщина слоя, из которого осуществляется эмиссия, для твёрдых тел (в том числе кристаллов Ti) составляет  $\approx 10$  нм. После обработки в течение 120 ч интенсивность эмиссии возрастала в 43 раза. Поскольку эффекты механоактивации сохраняются длительное время (до полугода), её можно рассматривать как способ улучшения воспламеняемости порошка.

В [63] исследован тепловой взрыв образцов Ti в виде порошка насыпной плотности при линейном нагреве со скоростью  $5\text{--}200$  К  $\text{мин}^{-1}$  в воздухе. Кроме скорости нагрева варьировали размер частиц порошка (от 63 до 250 мкм) и размер образца (диаметр стаканчика от 10 до 26 мм). Температуру регистрировали двумя вольфрам-рениевыми термопарами, расположенными в центре стаканчика и у его стенки. В результате обработки температурных записей оценена эффективная энергия активации. При указанной вариации размера частиц она составила  $142\text{--}285$  кДж  $\text{моль}^{-1}$ .

5. *Влияние состава газовой среды на скорость (закон) окисления и структуру оксидной плёнки.* Кинетику реагирования частиц Ti в слое исследуют также традиционными термографическими методами. Так, в [53] изучали реагирование порошков с размером частиц 5 и 20 мкм с воздухом в диапазоне температур  $323\text{--}1473$  К методом термогравиметрии (ТГ) со скоростями нагрева 2, 5 и 10 К  $\text{мин}^{-1}$ . С помощью рентгенофазового анализа (РФА) определён фазовый состав образца в процессе окисления. Установлено, что в проведённых эксперимен-

тах Ti превращается в рутил  $\text{TiO}_2$  без образования иных фаз (следы нитрида титана наблюдали при температуре ниже 700 К). Скорость реакции описывали выражением  $Z \exp[-E/(RT)]$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная. Кинетические параметры  $Z$  и  $E$  изменяются при вариации скорости нагрева, их усреднённые обобщённые значения для интервала температур  $700\text{--}1400$  К следующие:  $Z = 6,1 \times 10^{-3}$   $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$ ,  $E = 189$  кДж  $\text{моль}^{-1}$  [53].

В [54, 55] изучено медленное окисление (характерное время — несколько часов) Ti в воздухе и водяном паре в температурном диапазоне  $973\text{--}1473$  К. Эксперименты проводили с образцами размером  $10 \times 10 \times (2\text{--}5)$  мм и чистотой 99,93 % при атмосферном давлении в слабом токе газа со скоростью 6  $\text{см} \text{с}^{-1}$ . При температуре  $1073\text{--}1373$  К и длительности эксперимента 3 ч кинетика окисления соответствует уравнению Эванса, комбинирующему выражения для скорости окисления по линейному и параболическому законам. Это свидетельствует о соизмеримом контроле скорости процесса диффузией и межфазными реакциями. В [54] приведены параметры законов окисления в разных температурных интервалах. Кажущаяся энергия активации окисления по линейному закону составляет 71 кДж  $\text{моль}^{-1}$  при  $T = 973\text{--}1173$  К и 199 кДж  $\text{моль}^{-1}$  при  $T = 1173\text{--}1423$  К. Кажущаяся энергия активации окисления по параболическому закону составляет 235 кДж  $\text{моль}^{-1}$  при  $T = 973\text{--}1123$  К, 510 кДж  $\text{моль}^{-1}$  при  $T = 1123\text{--}1223$  К, 159 кДж  $\text{моль}^{-1}$  при  $T = 1223\text{--}1373$  К. По данным РФА образующийся оксид — рутил  $\text{TiO}_2$ . Оксидный слой в виде окарины слабо скреплён с металлом. При  $T > 1373$  К становится заметной роль катионной диффузии (диффузия металла наружу и образование оксида на межфазной границе оксид–газ). Коэффициент Пиллинга–Бедворта для рутила — 1,74, что в сочетании с малой прочностью сцепления слоя оксида с металлом позволяет предположить наличие периодических локальных нарушений целостности оксидного слоя. Это способствует образованию рутила почти стехиометрического состава. Скорость окисления в водяном паре выше, чем в воздухе [55].

6. *Примеси газов в металле* могут опосредованно влиять на воспламенение частиц через структуру оксидной плёнки и непосредственно воздействовать на скорость окисления и горения частиц. В [64, 65] рассмотрены эффекты введения водорода в титан. Эксперименты проводили со сферическими частицами технического титана диаметром 5–25 мкм. С увеличением содержания водорода от 0 до максимального значения 2,6 масс. %  $T_{\text{ign}}$  частиц Ti размером 5 мкм повышается от 933 К до 1163 К, время индукции увеличивается от 4,8 до 10,2 мс, а время горения — от 1,6 до 6,6 мс (данные трековой методики). Влияние растворённых газов (азота, водорода) и окислительной среды (воздух, кислород, водяной пар, хлор) изучали также в [66]. Представлены зависимости времени зажигания в разных средах от диаметра частиц при температурах  $1200\text{--}1300$  К.

7. *Влияние примесей металлов.* Для титановых сплавов обнаружена связь между температурой воспламенения и температурой плавления (линия ликвидус (выше которой сплавы находятся в жидком состоянии) на фазовой диаграмме состояния) [38]. Имеется множество патентов на способы изготовления пиррофорных сплавов [38, с. 63]. Так, например, введение 2,5 % никеля снижает температуру воспламенения 50-микронных частиц до 400 К (см. рис. 1).

8. Особенности воспламенения сплавов Ti высокоскоростным потоком кислорода содержащего газа и излучением лазера. В [67] исследовано возгорание образцов Ti марок BT1-0, BT1-1, OT4, BT6, BT14 при воздействии струи кислорода, истекающей из сопла-отверстия диаметром 1,2–3 мм со скоростью  $\approx 340 \text{ м с}^{-1}$ . Размер образца  $13 \times 30 \times (1,5–4,5) \text{ мм}$ . Полное давление у поверхности образца зависит от диаметра сопла и расстояния от сопла до образца и достигает 30 МПа. В экспериментах определяли критическое давление, при котором происходит возгорание образца. Обнаружено, что возгорание Ti инициируется электрическим разрядом, возникающим между соплом и образцом. Разряд имеет электростатическую природу, случайный характер, и он может быть подавлен посредством нанесения на образец покрытия из лака, эмали, силикатного стекла. Предполагается, что разряд пробивает оксидный слой (образуется ювенильная поверхность) и создаёт локальный разогрев, что при достаточно высоком давлении окислительной среды приводит к воспламенению. Исследованные сплавы ранжированы по критическому давлению. Отмечено, что образцы расположились в таком же порядке, как и в случае возгорания в кислороде при образовании ювенильной поверхности в результате механического разрушения (разрыва) образцов. Результаты [67] дают идеи воздействия на воспламеняемость образцов или изделий из Ti. Воспламеняемость можно понизить посредством флегматизации поверхности покрытиями, а повысить — посредством пробоя защитного оксидного слоя электрическим разрядом.

Работы [68–71] посвящены изучению условий и механизма самовозгорания титановых сплавов BT1-0, BT5-1, OT4-1, PT17, PT3B, Ti-15Zr в аналогичной постановке в кислородсодержащих смесях. Установлено, что возгорание происходит только при непосредственном разрушении металла, хотя ювенильная поверхность может появляться и при нагрузках, меньших разрушающей. Возгорание возможно при различных способах разрушения или воздействия: растяжения, изгиба, удара, трения, разрыва, разряда искры, высокоскоростного обдува. В зависимости от марки образца критическое давление воспламенения изменяется на порядок, от 0,7 МПа для сплава OT4-2 до 7,5 МПа для йодидного Ti чистотой 99,98 %. Замечено, что критическое давление выше, если поверхность разрушения гладкая (хрупкий излом), и ниже, если поверхность шероховатая (вязкий излом). Предварительное насыщение поверхности водородом или азотом, а также нанесение надреза, играющего роль концентратора напряжений, способствовали переходу к хрупкому разрушению, и поэтому также повышали критическое давление воспламенения. Считается, что скорость окисления Ti лимитируется диффузией через слой  $\text{TiO}_2$  и от давления практически не зависит.

Микроскопический анализ поверхности разрывов показал, что возгорание начинается с локальных участков, для которых затруднён теплоотвод в глубь образца, таких как частично отделённые от поверхности чешуйки, вершины микропиков и т.п. Термопарой на поверхности образца непосредственно измерен разогрев ( $\approx 70 \text{ К}$ ) перед разрывом в инертной среде. Сформулирована гипотеза о механизме воспламенения. Для воспламенения необходим локальный нагрев участков ювенильной поверхности до критической температуры возгорания. Каждому значению температуры соответствует своё

критическое давление. По оценкам для йодидного Ti критическому давлению 7,5 МПа соответствует температура 540 К. Разрушение должно происходить достаточно быстро, чтобы тепло не успевало отводиться в глубь образца. Различие в параметрах воспламеняемости сплавов обусловлено как различной работой разрушения, так и разной кинетикой взаимодействия с кислородом. Саморазогрев происходит за счёт теплоты диссоциативной химической адсорбции кислорода в металле, поэтому скорость взаимодействия зависит от давления кислорода ( $\sim p^{1/2}$ ). В [71] отмечено, что критическое давление, часто принимаемое за давление возгорания, может соответствовать лишь оплавлению участков ювенильной поверхности. В действительности переход к горению может происходить при гораздо большем давлении, определить которое можно из условий теплового взрыва. При этом надо рассматривать теплопотери от локально расплавленной порции вещества в полугограниченное твёрдое тело.

В [72] изучено зажигание Ti лазерным излучением в воздухе. По литературным данным при сравнительно небольшой мощности лазера (до 30 Вт) и длительности нагрева 20–1000 с кинетические параметры близки к соответствующим величинам при изотермическом окислении. При более высокой мощности и интенсивном обдуве характер зажигания усложняется. В собственных экспериментах автор [72] исследовал зажигание пластины размером  $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}$  из сплава BT1-0 излучением  $\text{CO}_2$ -лазера мощностью  $W = 350–800 \text{ Вт}$ . Пластины вдоль поверхности обдували воздухом со сверхзвуковой скоростью (число Маха  $M = 1,8$ ), температуру пластины измеряли хромель-алюмелевой термопарой, зачеканенной в тыльную сторону. Время выравнивания температуры по пластине существенно меньше длительности опыта.

Автор [72] выделяет два характерных момента времени и два соответствующих уровня температуры: момент появления свечения у поверхности образца  $t_1$ , который соответствовал точке перегиба кривой температурной записи  $T(t)$ , и температуру  $T_a = T(t_1)$ , которую автор трактует как температуру зажигания, а также момент  $t_2$  и температуру  $T(t_2)$ . Температура  $T_a = T(t_1)$  зависит от мощности излучения, например  $T_a = 1250 \pm 25 \text{ К}$  при  $W = 360 \text{ Вт}$  и  $T_a = 1470 \pm 25 \text{ К}$  при  $W = 800 \text{ Вт}$ . Температура  $T_a$  также увеличивалась при интенсификации обдува. В момент времени  $t_2$  наблюдали появление искр (фактически — начало горения образца). Времена  $t_1$  и  $t_2$  порядка нескольких секунд. Температура  $T(t_2) \approx 1930 \text{ К}$  близка к температуре плавления титана. При снятии облучения в момент  $t_1$  горение не реализовывалось. Если излучение прерывали в момент  $t_2$ , то при отсутствии обдува происходило самоподдерживающееся горение. В [72] определены эффективные кинетические параметры окисления с учётом увеличения коэффициента поглощения излучения вследствие возрастания толщины  $x$  оксидной плёнки по параболическому закону вида  $dx/dt = (k_f/x) \exp[-E/(RT)]$ . В результате получены значения  $E = 214 \pm 12 \text{ кДж моль}^{-1}$ ,  $k_f = (8 \pm 4) \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . Найденные кинетические параметры близки к значениям, полученным при изотермическом окислении (например,  $E = 235 \text{ кДж моль}^{-1}$  при 973–1123 К в [54]).

Подытожим представленную экспериментальную информацию.

Воспламенение Ti происходит в диффузионном режиме из-за существования препятствия для доставки газообразного окислителя в виде плёнки оксида, образующейся уже на ранних стадиях окисления. В зависимости от образцов и условий экспериментов  $T_{\text{ign}}$  варьируется в пределах 400–1500 К, что ниже температуры плавления титана и его оксида. При воспламенении в воздухе металл реагирует с кислородом и реагированием с азотом можно пренебречь. Глубина превращения во время индукционного периода невелика, и её можно не учитывать при расчёте  $T_{\text{ign}}$ . Воспламенение происходит, когда тепловыделение в диффузионном режиме превысит теплоотвод, процесс контролируется растворимостью оксида в металле. Эффективная энергия активации реакции окисления в процессе воспламенения оценивается величиной  $E \sim 210$  кДж моль<sup>-1</sup>. Кинетику роста оксидной плёнки и тепловыделение химической реакции следует описывать выражением, учитывающим диффузионное сопротивление плёнки (например, в виде параболического закона окисления). Экспериментальные данные не указывают на какие-либо принципиальные изменения в механизме воспламенения при вариации условий воспламенения, таких как параметры среды (состав, температура, скорость обдува и т.п.) и/или свойства частиц (размер, состояние поверхности, наличие примесей и т.д.). Напротив, зарегистрированные количественные изменения параметров воспламенения на качественном уровне объясняются изменением условий экспериментов. Известны следующие способы облегчения воспламенения Ti: механоактивация, введение добавок некоторых металлов (Ni, V, Al), электростатический пробой оксидной оболочки.

В случае разрушения образцов и образования ювенильной поверхности температура срыва теплового равновесия между тепловыделением и теплоотводом изменяется на величину, обусловленную разогревом в результате работы разрушения. Эта работа зависит от свойств сплава, которые также могут влиять на морфологию образца в окрестности разрыва, локальный теплоотвод и кинетику окисления.

В целом, воспламенение титана соответствует классической теории теплового взрыва, согласно которой взрыв реализуется тогда, когда скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода. Специфика окисления металлов — зависимость скорости реагирования от толщины и состояния оксидной плёнки [122, 123]. Поэтому важны не только уровень температуры, но и темп нагрева, а также природа и активность окисляющих элементов.

#### 4. Горение компактных образцов титана.

##### Влияние конвекции и обдува

В [73] описаны опыты с горением титановых проволок диаметром 0,5 и 1 мм в цилиндрической камере размером  $\approx \varnothing 23 \times 38$  см с окном вдоль боковой поверхности. Проволока закреплялась вдоль оси камеры и поджигалась с одного конца спиралью, нагреваемой импульсом электрического тока. Эксперименты проводили при давлении 1 атм в воздухе, обогащённом кислородом вплоть до 100 %. С помощью киноплёнки регистрировали скорость движения зоны горения по проволоке. В [73] представлены зависимости этой скорости от содержания кислорода и диаметра проволоки при вариации ориентации

проволоки (горизонтально, вертикально) и местоположения поджига (сверху, снизу). Особенность горения проволок — периодическое стекание материала из зоны горения и срыв капли с проволоки. Автор [73] пришёл к выводу о том, что скорость горения определяется диффузией кислорода из окружающей среды.

В [73] проведены также опыты со сжиганием отрезка проволоки в миниатюрной печи в токе кислорода. Обнаружено, что Ti полностью сгорает с образованием хрупкого остатка голубовато-чёрного цвета, поверхность которого покрыта жёлто-белым слоем. Хотя парофазного горения не наблюдали, аналогичный жёлто-белый осадок был обнаружен на выпускной (более холодной) трубе печи. Перечисленные цвета характерны для различных оксидов титана (табл. 4).

Методология исследований, опубликованная в 1959 г. в [73], актуальна и сейчас. Для образцов Ti или его сплавов измеряют скорость горения в зависимости от условий, таких как состав, скорость, температура окислительной газовой среды, геометрия и ориентация образцов. Дополнительную информацию о механизме горения получают путём гашения образца и исследования остатков, однако сегодня используют современные возможности электронной микроскопии (рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия<sup>1</sup>, спектроскопия рассеяния на разных длинах волн<sup>2</sup> и т. п.).

В [57, 58] исследовали воспламенение и горение миллиметровых сферических частиц и проволок из Ti марки ВТ1 при повышенном давлении (до 40 МПа в воздухе) в камере объёмом 0,02 м<sup>3</sup> с окнами. Внутри камеры смонтирован нагреватель, обеспечивающий подогрев воздуха до 1800 К. В экспериментах с частицами использовали электромеханическую систему подачи, которая позволяла последовательно поджигать 13 частиц без вскрытия камеры. Для частиц диаметром  $D = 0,8–1,4$  мм с естественной оксидной плёнкой на поверхности определены зависимости температуры воспламенения при давлениях 0,1 и 0,5 МПа, представленные линейными функциями  $T_{\text{ign}}(D)$  (зависимость для 0,1 МПа (кривая 6) приведена на рис. 1). При предположении параболического закона окисления определена энергия активации (184 кДж моль<sup>-1</sup>). При фиксированном диаметре частиц 1,1 мм получена зависимость температуры воспламенения от давления  $p$  в виде  $T_{\text{ign}} \sim 1/p$ . При увеличении давления от 0,1 до 10 МПа  $T_{\text{ign}}$  уменьшается от 1600 до 1400 К. В результате обработки функции  $T_{\text{ign}}(p)$  при предположении постоянства значения  $E = 184$  кДж моль<sup>-1</sup> во всём исследованном диапазоне давлений, 0,1–10 МПа, получена зависимость предэкспоненциального множителя  $k$  от давления:  $k = 0,074p^{0,22}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>. Это выражение соответствует сорбционной изотерме Фрейндлиха — эмпирическому уравнению, описывающему зависимость количества вещества, адсорбированного на энергетически неоднородной поверхности. Отмечен следующий экспериментальный факт: частица при введении её в нагреватель раскалялась до температуры, превышающей температуру газа, что регистрировалось по яркому свечению, затем остывала до температуры газа. Если такая ярко светящаяся частица падала и при этом задевала элементы внутренней оснастки сосуда, то она всегда воспламенялась. Авторы [57, 58] трактуют это как под-

<sup>1</sup> Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy — EDS (или EDX).

<sup>2</sup> Wavelength Dispersive Spectroscopy — WDS.

Таблица 4. Свойства оксидов титана [124, 125]

| Оксид                          | Сингония                        | Температура плавления, К         | Температура кипения, К | Термическая устойчивость                                                                                       | Цвет                                                       |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Ti <sub>6</sub> O              |                                 |                                  |                        | Устойчив до T = 1103 К                                                                                         |                                                            |
| Ti <sub>3</sub> O              | Ромбоэдрическая, гексагональная |                                  |                        | Устойчив до T = 1673 К                                                                                         |                                                            |
| Ti <sub>2</sub> O              | Гексагональная                  |                                  |                        |                                                                                                                |                                                            |
| TiO (известны формы α, β, γ)   | Кубическая, моноклинная         | (β) 2100                         |                        | Устойчив                                                                                                       | Золотистый, жёлтый, тёмно-коричневый, коричнево-фиолетовый |
| Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Гексагональная                  | (β) 2400; 2115 конгруэнтно; 2212 | (β) 3300               | При кипении разлагается на TiO и TiO <sub>2</sub>                                                              | Тёмно-фиолетовый, чёрный                                   |
| Ti <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |                                 | —                                |                        | Неустойчив                                                                                                     | Чёрный                                                     |
| Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> | Моноклинная                     | (β) 2450; 2047                   | (β) 3600               | Устойчив только при высоких температурах                                                                       | Голубой, синий                                             |
| Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> |                                 |                                  |                        | Разлагается при 1673–1773 К                                                                                    |                                                            |
| Ti <sub>5</sub> O <sub>9</sub> | Триклинная                      |                                  |                        |                                                                                                                | Тёмно-синий                                                |
| TiO <sub>2</sub>               | Тетрагональная, рутил           | 2128; 2143 конгруэнтно           | 3200                   | Разлагается при T > 2473 К с отщеплением Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , затем Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Жёлтый, красный, красновато-бурый, буровато-чёрный         |
| TiO <sub>2</sub> *             | Тетрагональная, анатаз          |                                  |                        |                                                                                                                | Белый                                                      |
| TiO <sub>2</sub>               | Ромбическая, брукит             |                                  |                        |                                                                                                                |                                                            |
| TiO <sub>3</sub> **            |                                 |                                  |                        |                                                                                                                |                                                            |

\* TiO<sub>2</sub> имеет пять полиморфных модификаций.  
 \*\* Оксид TiO<sub>3</sub> ошибочно приведён в справочнике [124] (в первом издании — в табл. 5 на с. 113) со ссылкой на [126]. Эта ошибка затем перешла во второе издание и другие книги. В действительности никаких данных о TiO<sub>3</sub> найти не удаётся.

тверждение тормозящего влияния оксидной плёнки в условиях, близких к условиям воспламенения.

Исследуемые проволоки диаметром 0,5–4 мм и длиной 150–250 мм поджигали со свободного конца титановой спиралью, нагреваемой электротоком. Проволочный образец полностью сгорал только при достаточно высоком давлении, в противном случае горение затухало. Необходимое давление увеличивается с возрастанием диаметра проволоки (например, 7,5 МПа для Ø1 мм и 10,5 МПа для Ø3 мм). Проволоки располагали горизонтально или вертикально (в этом случае поджигали снизу или сверху) и измеряли скорость горения посредством съёмки или методом пережигания контрольных проволочек, расположенных на расстоянии 76–120 мм одна от другой. В [57, 58] представлены зависимости линейной скорости горения от давления, диаметра и ориентации проволоки. Величина скорости порядка 1 см с<sup>-1</sup>.

В [74] исследовано горение образцов Ti чистой 99,2 %, размером ~ 1,6 × 4 × 4 мм и весом 130 мг в кислороде при давлении 0,1 МПа. Образец помещали плашмя на горизонтальную графитовую подложку и зажигали с верхней поверхности CO<sub>2</sub>-лазером мощностью 100 Вт. Для регистрации поведения образцов применяли скоростную цветную киносъёмку и оригинальную скоростную киносъёмку с использованием преобразования Гильберта (СКПГ) (наподобие шликера – метода Тёплера), которая позволяет обнаружить тепловыделение по возмущениям оптической плотности; времяразрешён-

ную и пространственно разрешённую запись спектров в диапазоне видимых длин волн с целью идентификации соединений; запись интегрального свечения. Дополнительно проводили гашение образцов аргоном и изучение остатков горения с использованием химического и рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Авторы [74] предлагают следующую трёхстадийную физическую модель горения образцов Ti.

Стадия 1 длительностью ≈ 0,2 с включает в себя нагрев, воспламенение и плавление образца и фактически соответствует распространению горения по образцу. На расстоянии нескольких миллиметров над поверхностью образца протекает парофазная реакция, о чём свидетельствуют тепловыделение (зарегистрированное с помощью СКПГ), а также линии и полосы Ti и TiO в спектрах излучения. Интенсивность свечения зоны реакции постепенно возрастает, а затем убывает. При t ≈ 0,15 с наблюдается абсолютный максимум свечения. Наличие сплошных участков в спектре свечения зоны реакции позволяет предположить, что размер области конденсированных продуктов в этой зоне порядка 1 мкм. Тепловое излучение из зоны реакции может вносить заметный вклад в нагрев образца. Скорость реагирования, по-видимому, лимитируется кинетикой, хотя зона реакции может препятствовать диффузии кислорода к поверхности. Металлографический анализ погашенных образцов показал наличие твёрдого раствора кислоро-

да в титане (поглощение до предела растворимости 34 ат. %) и последующее образование всё более тяжёлых оксидов.

Стадия 2 — горение — начинается тогда, когда фронт плавления образца достигает подложки-основания, и продолжается в течение 0,2–0,7 с. В начале стадии 2, когда образец ещё является квадратным, имеются вышеупомянутые признаки парофазной реакции. Затем зона парофазной реакции сужается до 1–2 мм и "садится" на поверхность образца, в спектре исчезают полосы Ti и TiO. Интенсивность свечения постепенно возрастает, при  $t \approx 0,4$  с достигает максимума и затем начинает убывать. В образце, погашенном в начале стадии 2, наблюдали смесь Ti + O внутри и TiO вблизи поверхности. В дальнейшем образцы имели тонкий слой тяжёлых оксидов.

Увеличение и последующее снижение свечения авторы [74] объясняют следующим образом. По мере накопления кислорода в частице (до предела его растворимости в жидкой смеси) концентрация паров Ti в паровой фазе снижается, поскольку смесь Ti + O при соотношении между Ti и O в  $Ti_3O_5$  и  $Ti_4O_7$  испаряется примерно как  $TiO_{liq}$  (в жидком  $Ti_3O_5$ )  $\rightarrow TiO_{gas}$ . Кроме того, концентрация Ti и TiO над поверхностью образца снижается из-за значительного падения давления паров в соответствии с фазовой диаграммой состояния системы при движении по составу от Ti к TiO. Снижение концентрации Ti и TiO может происходить даже при увеличении температуры поверхности. Скорость реакции теперь контролируется быстрорастущим слоем тяжёлых оксидов, который препятствует диффузионному транспорту кислорода внутрь образца, так что температура и свечение образца постепенно уменьшаются до конца стадии 2.

Стадия 3 (интервал времени 0,7–1,0 с) начинается с выброса из расплавленного образца одной или более частиц. Диспергирование возрастает и переходит к испусканию непрерывных линейных струй (авторы [74] используют термин *shower* — душ, ливень). Иногда в это время образец "дышит" — увеличивается в размере почти в два раза, а после вскрытия газового пузыря возвращается к первоначальному размеру. Вскрытие пузыря сопровождается также выбросом частиц-фрагментов. В начале интенсивной фрагментации частицы-фрагменты вылетают не полностью окисленными и продолжают гореть и фрагментировать в полёте. Вокруг них с помощью СКПГ регистрируются области возмущения оптической плотности размером в 2–3 диаметра капли, что свидетельствует о протекании парофазной реакции вблизи поверхности свежесформированных капель. В конце интенсивной фрагментации вылетающие частицы уже не распадаются на части.

Анализ собранных частиц-фрагментов показал, что они представляют собой полые сферы из  $TiO_2$ . Перед установлением интенсивной фрагментации паровая зона исчезает и поверхность образца становится отчётливо видимой. При установлении режима интенсивной фрагментации температура и свечение уменьшаются. В течение фрагментации размер выбрасываемых частиц уменьшается. При замораживании образца в аргоне во время интенсивной фрагментации состав наружного слоя изменяется от промежуточного оксида (возможно,  $Ti_2O_3$ ) до  $TiO_2$ . Под слоем  $TiO_2$  расположен внутренний слой TiO, который "прорастает" в глубь образца Ti + O дендритными структурами. Авторы [74] считают, что "движущая сила" фрагментации локализована на гра-

нице слоёв  $TiO_2$  и TiO, наблюдаемое интенсивное кипение не доставляет свежего металла к поверхности. Явление фрагментации обусловлено газом или парами, однако идентификация состава газов проблематична.

В конце горения образец начинает затвердевать снизу, и при его полном затвердевании реагирование и диспергирование прекращаются.

Авторы [74] полагают, что горение массивных образцов должно быть подобно горению частиц Ti. В случае массивных образцов вследствие кондуктивных потерь тепла температура может быть несколько ниже, чем для частиц, что приводит к неполному сгоранию металла и более сложной картине образования и взаимодействия оксидов.

В [76] аналогичные по постановке эксперименты проведены с цилиндрическими образцами  $\varnothing 3,125 \times 3,125$  мм из Ti чистотой 99,99 %. Образцы нагревали  $CO_2$ -лазером ( $W = 100$  Вт, длина волны  $\lambda = 10,6$  мкм) с торцевой поверхности в азот-кислородной или аргон-кислородной среде с содержанием кислорода 0, 10, 20 или 30 % при давлении 0,1 МПа. К боковой поверхности образца были приварены термопарные проволоки Pt/6 % Rh и Pt/35 % Rh диаметром 200 мкм. Поведение образцов регистрировали скоростной видеокамерой, также применяли гашение образцов на разных стадиях и исследование шлифов с использованием сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.

На температурных записях  $T(t)$  авторы [76] выделяют "переходы" А и В, которые характеризуются резким увеличением темпа возрастания температуры. Переход А при температуре  $\approx 1120$ – $1220$  К связан с началом образования  $TiO_2$ . Увеличение скорости нагрева обусловлено как экзотермической реакцией окисления, так и увеличением поглощательной способности поверхности. Резкое возрастание температуры при 1670 К (переход В) обусловлено самоускорением реакции независимо от концентрации кислорода. При длительном нагреве образца на его поверхности образуется жидкий бугор из  $TiO_2$ , который после некоторого индукционного периода начинает эжектировать частицы-фрагменты. Фрагментация более энергична в среде  $O_2/N_2$ .

Сравнивая результаты работ [74, 76], отметим, что миллиметровые образцы Ti в чистом кислороде оказались способными к самоподдерживающемуся горению, а в средах с 30 %  $O_2$  — нет. Из-за накопления оксида и расплавленного металла на поверхности для продолжения горения после зажигания титану требуются либо значительный предварительный прогрев, либо высокая концентрация кислорода, либо освобождение поверхности от расплавленного слоя металл/оксид. Последнее условие может реализовываться в технических устройствах и приводить их к аварии [43].

В [77] проведены эксперименты с цилиндрическими образцами Ti чистотой 99,95 % размером  $\varnothing 4 \times 4$  мм в неподвижном кислороде при давлении 0,1 МПа. Образец на подложке из оксида алюминия поджигали сверху 1000-ваттной ксеноновой лампой широкого спектра излучения ( $\lambda = 0,3$ – $1,1$  мкм). Применение асферической линзы позволяло достичь плотности сфокусированного на поверхности образца потока излучения  $1,75$  МВт  $m^{-2}$ . Подача света осуществлялась открытием затвора; сразу после зажигания образца затвор закрывали. Используемые методы регистрации: киносъёмка со скоростью 500 кадров в 1 с; измерения температуры (термопара

Pt–Pt/13 % Rh диаметром 125 мкм прикреплялась к боковой поверхности образца); запись эмиссионных спектров газофазных реакций с частотой 150 Гц, запись давления газа в реакционном сосуде (объём 4,5 л). Особенность исследований [77] по сравнению с таковыми [74, 76] — проведение экспериментов в условиях микрогравитации ( $\pm 0,01$  g в течение 20 с) для оценки влияния естественной конвекции на воспламенение и горение.

Термопарные записи и кадры киносъёмки [77] показывают следующее. В течение первых  $\approx 6$  с образец нагревается практически линейно со скоростью более  $100 \text{ K c}^{-1}$ . При температуре около 1100 K на записи  $T(t)$  наблюдается платообразный участок, после которого скорость возрастания температуры увеличивается. Плато авторы интерпретируют как фазовый переход  $\alpha\text{Ti} \rightarrow \beta\text{Ti}$ , увеличение скорости возрастания температуры — как смену параболического закона скорости окисления линейным. Вскоре после этого поверхность образца претерпевает видимые изменения цвета и текстуры вследствие поверхностного окисления. Температура около 1700 K считается критической — при её достижении скорость тепловыделения становится равной скорости теплопотерь, после чего температура образца быстро увеличивается даже при выключении внешнего источника. При температуре, на несколько градусов меньшей температуры плавления Ti (1933 K), происходит зажигание верхней поверхности образца. После зажигания расплавленная масса, состоящая из металла и оксида, формирует на верхней поверхности "шляпку" в форме шарового сегмента, которая начинает распространяться вниз по образцу, достигает подложки и растекается по ней. Реакция становится более интенсивной и сопровождается фрагментацией — выбросами мелких частиц, реагирующих в газовой фазе.

Средняя установившаяся скорость распространения составляла  $16,2 \text{ мм c}^{-1}$  при нормальной гравитации и  $8,7 \text{ мм c}^{-1}$  при пониженной. Отношение скоростей 1,86 соответствует предсказаниям модели [127], в которой предполагается, что скорость реакции лимитируется диффузией и конвекцией кислорода к образцу.

В экспериментах [77] вследствие высокой скорости нагрева ( $100 \text{ K c}^{-1}$ ) и значительных кондуктивных и радиационных теплопотерь температура зажигания ( $\approx 1900 \text{ K}$ ) на несколько сотен градусов выше, чем в изотермических условиях. Пониженная гравитация не влияет на температуру зажигания, однако почти вдвое уменьшает скорость распространения расплава (зоны взаимодействия) вниз по образцу, что указывает на значимую роль конвективного подъёма нагретого газа в доставке окислителя в зону реакции.

В [78] проведены эксперименты по горению Ti в форме стержней диаметром 3,2 мм и других металлов в кислороде в падающей установке, обеспечивающей микрогравитацию  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ g}$  в течение 2,2 с. В отличие от материалов, изученных в [77], исследованные в [78] материалы (Ti, Al, Fe, нержавеющая сталь) в невесомости горели энергичнее, что проявлялось в следующем: 1) скорость распространения расплава по стержню была существенно выше, чем при нормальной силе тяжести; 2) миниатюрные тонкие листки, гаснущие при нормальной гравитации, в невесомости догорали до конца; 3) выделялись летучие продукты горения, чего не было при нормальной гравитации. Предполагается, что указанные явления обусловлены более высокой температу-

рой, которая реализуется вследствие удержания реагирующего вещества в форме шара расплава, а также из-за отсутствия подъёма нагретого газа. Различие результатов работ [77, 78], по-видимому, связано с разной геометрией образцов. При горении титана в [78] наблюдали диспергирование.

В [79–84] для 16 титановых материалов (перечислены в табл. 2, их характеристики даны в табл. 3) исследовали скорости горения и пределы устойчивого горения по давлению (до 3 МПа) для пластин размерами  $10 \times 35$  и  $50 \times 80$  мм и толщиной 0,3, 0,55, 1,0, 1,5, 2,0 мм в зависимости от среды горения, скорости обдува (до  $250 \text{ м c}^{-1}$ ), ориентации и толщины пластины. Среда: смеси  $\text{O}_2/\text{Ar}$  с содержанием кислорода 20–100 % или воздух в экспериментах с обдувом. Зажигание пластин производили посредством быстрого (1–2 с) локального (область 5–10 мм в середине лобового торца) нагрева до температуры плавления  $\text{CO}_2$ -лазером. Далее события развивались по одному из двух сценариев. Если скорость обдува была меньше некоторого критического значения, то волна горения, пройдя некоторое расстояние, затухала (обычно после уноса капли расплава). Если скорость обдува превышала критическое значение, то устанавливалось самоподдерживающееся горение и волна горения доходила до заднего торца пластины. Предполагается, что кондуктивный теплоотвод определяет критические условия и является ответственным за срыв горения. Определены зависимости скорости горения от давления и толщины пластины. Приведём основные результаты:

1. *Механизм влияния обдува.* График зависимости массовой скорости окисления  $V$  от температуры имеет ступенчатую форму (рис. 2). Заметим, что, следуя [123], аналогичную зависимость можно представить для скорости тепловыделения.

На участке 1 оксидная плёнка является тонкой и не препятствует окислению, которое протекает в кинетическом режиме. Когда плёнка становится толстой, диффузия окислителя через защитную оксидную плёнку начинает лимитировать окисление и его скорость уменьшается (участок 2). Форма кривой на этом участке может различаться в зависимости от кинетики торможения реакции оксидным слоем. При определённой температуре  $T^*$  оксидная плёнка теряет защитные свойства и скорость окисления увеличивается скачком. Увеличение

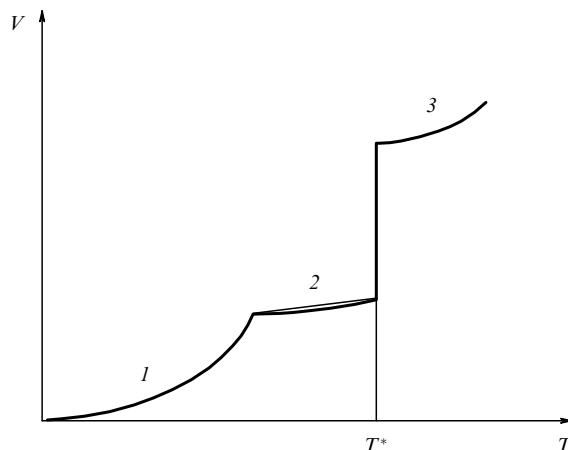


Рис. 2. Схематическая зависимость скорости окисления  $V$  титана от температуры (см. пояснения в тексте).

скорости окисления имеет предел, который теперь уже связан с диффузионной доставкой окислителя к поверхности металла. Начинается участок 3, на котором окисление опять протекает с пониженной скоростью, поскольку лимитируется диффузией окислителя в газовой фазе. На участке 3 обдув увеличивает скорость окисления, способствуя доставке окислителя к поверхности. Обдув также может влиять на скорость окисления на участке 2 благодаря удалению (сдуву) препятствующих окислению продуктов реакции.

2. *Физическая картина горения пластины.* Вблизи обдуваемой кромки в металле имеется область, в которой он прогревается от начальной температуры до температуры плавления; ширина этой области определяется температуропроводностью металла и скоростью горения. На поверхности имеется слой расплава, который под действием потока газа перемещается с лобовой части на боковую поверхность и затвердевает на ней, образуя уступ, с которого могут срываться капли. При сильном обдуве возможны периодические срывы расплава и оксида, сопровождающиеся изменением режима окисления.

3. *Влияние азота воздуха.* Результаты экспериментов с воздухом и смесью 21 %  $O_2$  + 79 %  $Ar$  практически совпали, что позволило сделать вывод о том, что в рассматриваемом случае азот ведёт себя как инертный разбавитель.

4. *Влияние свойств материала.* Горение сплавов может происходить, в зависимости от их элементного состава, в диффузионном или кинетическом режиме. Влияние легирующих добавок реализуется через модификацию свойств расплавленного слоя (его толщины, вязкости и способности удерживаться на образце). В частности, для некоторых сплавов происходило затухание из-за отрыва больших капель. Наблюдаемые эффекты многообразны, и затруднительно сделать однозначные заключения об улучшении или ухудшении характеристик воспламенения и горения. Сплавы Ti с  $\beta$ -структурой способны растворять до 2 % водорода, и в результате поджигающего воздействия образцы локально (в месте нагрева) плавятся и диспергировали, но не зажигались. Отжиг в вакууме при температуре 1073 К в течение 1 ч с целью удаления водорода приводил к исчезновению диспергирования, и образец становился способным к горению. Это соответствует результатам [64, 65, 88], которые показывают, что адсорбированный водород снижает реакционную способность порошков. Характер диспергирования зависит от темпа нагрева. При нагреве до температуры плавления за время  $\geq 5$  с диспергирование отсутствовало, при нагреве за  $\leq 1$  с имело взрывной характер.

В [81] проведено сравнение особенностей горения образцов из стали марки Ст. 20 и титановых сплавов в потоке  $N_2 + O_2$ . В отличие от горения стали, процесс горения титановых сплавов интенсифицируется (скорость горения возрастает более чем в два раза) при повышении скорости обдувающего потока до более чем  $30 \text{ м с}^{-1}$ . Основная причина эффекта — изменение формы растекания расплава и геометрических размеров зоны горения. По той же причине скорость горения зависит от угла атаки набегающего потока [82].

Резюмируем результаты, изложенные в данном разделе. При горении массивных образцов Ti важную роль играют следующие процессы и факторы:

1) кондуктивное распространение тепла по образцу;  
2) конвективный теплообмен с окружающим газом. Подавление конвекции в условиях невесомости может способствовать или препятствовать горению в зависимости от геометрии образца;

3) накопление и удаление вещества (исходного и/или продуктов) из области вблизи зоны реагирования. Удаление продуктов наряду с диффузией обеспечивает доставку окислителя и определяется величиной и направлением силы гравитации и обдувающего потока, а также эффектами растекания и отрыва капель, зависящими, в частности, от состава сплава и геометрии образца (проволока, пластина, цилиндр).

Горение Ti существенно нестационарно и стадийно. Смена режимов (стадий) и ускорение реагирования обычно происходят при  $T \approx 1155 \text{ К}$  (связано с переходом  $\alpha\text{Ti} \rightarrow \beta\text{Ti}$  и началом образования оксида) и при  $T \approx 1670 \text{ К}$  (предположительно, обусловлено автокатализом). На начальных стадиях процесса (даже до плавления металла) в ряде работ зарегистрированы признаки парофазного реагирования [73, 74]. Ближе к концу горения имеет место фрагментация (выбросы мелких частиц), по-видимому, в результате фазовых переходов, приводящих к выделению газа. Кондуктивный перенос тепла в менее нагретую часть образца обуславливает критические явления и пределы горения (по содержанию кислорода, по давлению, по скорости обдува). Из-за кондуктивных теплопотерь возможны неожиданные последствия. Например, толстая проволока может гореть медленнее тонкой и иметь более узкие пределы горения. Однократные или периодические отрывы капель влияют на критические условия и параметры горения.

Перечисленные явления могут оказывать влияние также на горение *частиц* титана. Факторы и эффекты можно квалифицировать как атрибутивные и "краевые". Атрибутивными (т.е. присущими титану в любой форме и геометрии) являются: преимущественное протекание реакций окисления в расплавленной смеси металл-оксиды, присутствие различных оксидов, фазовые переходы и диспергирование. К краевым факторам можно отнести, например, отрыв капель и влияние геометрии на это явление.

Отметим также, что в большинстве работ условия таковы, что транспорт кислорода лимитирует скорость реакции окисления, поэтому она мало изменяется при вариации давления [58].

## 5. Особенности реагирования прессованных образцов, насыпных образцов, аэрогелей и аэрозвесей

Образцы, состоящие из контактирующих частиц Ti, — практически важный объект исследований. Так, в технологическом горении используются прессованные образцы, которые занимают промежуточное положение между массивными и слоевыми (насыпными). В [85] исследовали образцы в форме параллелепипеда  $25 \times 10 \times 5 \text{ мм}$ . Горизонтально расположенный образец сжигали в сосуде в среде азота, воздуха или аргон-кислородной смеси при давлении 0,1 МПа. Образец горит по поверхности и не изменяется в размерах. Записывали сигналы датчика давления, термопар и фотодиодов.

Оригинальная особенность экспериментов [85] — времяразрешённая регистрация дифракционной картины

рассеяния рентгеновских лучей. Сосуд имел рентгенопрозрачное бериллиевое окно; луч рентгеновского источника (Cu-анода), пройдя монохроматор, попадал на боковую поверхность образца в виде пятна  $14 \times 2,5$  мм, а после отражения регистрировался детектором (1024 элемента, угол  $2\theta = 33^\circ$ , где  $\theta$  — угол дифракции) с частотой один скан в 1 с, что позволило в реальном времени получать информацию о фазовом составе, поскольку типичное время горения образца 8–40 с. В результате авторы [85] построили зависимости интенсивности регистрируемых фаз от времени. При горении в  $O_2 + Ar$  образование  $TiO_2$  начинается до перехода  $\alpha Ti \rightarrow \beta Ti$  или одновременно с ним.  $TiO_2$  является финальным продуктом, и никаких его промежуточных фаз не обнаружено. При горении в воздухе зарегистрировано образование нитридов  $TiN_x$  и оксинитридов  $Ti_3O_{3-x}N_x$  и  $TiO_{2-x}N_x$ .

В [56] порошки Ti марки ПТС разных ситовых фракций запрессовывали заподлицо в асбоцементный стаканчик высотой 10 мм при давлении  $9600 \text{ кг см}^{-2}$ . Стаканчик быстро вводили в печь, нагретую до заданной температуры (максимально до 1070 К). При воспламенении у поверхности образца появлялось яркое свечение. Обнаружено, что при увеличении размера частиц (использовали фракции  $< 45$ , 90–120 и 200–250 мкм) увеличивалась как газопроницаемость образцов, так и  $T_{ign}$  (783, 817 и 873 К соответственно (см. рис. 1, набор данных 4)). Газопроницаемость, безусловно, важна для доставки окислителя в глубь образца, но в данном случае увеличение размера частиц и уменьшение  $S_{sp}$  являлись более сильными факторами и повышали температуру воспламенения.

Относительно влияния природы газа отметим следующее. В экспериментах с предварительным прогревом образцов в инертном аргоне с последующим вводом в окислительную среду зарегистрировано значимое снижение времени воспламенения. При этом  $T_{ign}$  снижается всего на  $\approx 20^\circ$ . При разбавлении кислорода азотом  $T_{ign}$  повышается и составляет 793, 808, 833 и 845 К при соотношении  $N_2/O_2$ , равном 0/100, 25/75, 50/50 и 72/25 соответственно. При этом окисление в воздухе (или в смеси  $N_2/O_2$ , 75/25) идёт с большей скоростью, чем в чистом кислороде. Объясняется это тем, что оксид и нитрид имеют разные кристаллические решётки и плотности, поэтому образующаяся в воздухе оксинитридная плёнка склонна к растрескиванию, что облегчает доступ газа к поверхности.

В [87] для прессованных из частиц Ti ПТМ образцов в форме параллелепипеда миллиметровых размеров (до 7 мм) при давлении 0,1 МПа изучены критические условия горения в зависимости от состава газовой смеси  $O_2/Ar$  (10/90, 15/85, 20/80, 50/50, 75/25, 100/0) и плотности образцов ( $1,11$ – $3,33 \text{ г см}^{-3}$ ). Представлен *весовой* метод определения полноты сгорания, толщины и плотности оксидной плёнки, основанный на предположении частичного превращения Ti в  $TiO_2$ . Выявлено, что полнота сгорания монотонно убывает с возрастанием плотности образцов и имеет предельное значение плотности, при превышении которого происходит срыв горения. Имеется также минимальное значение плотности: при плотностях, меньших этого значения, характер горения меняется — образцы частично плавятся, теряют форму, начинают диспергировать (наблюдается разбрызгивание расплава). Предельные значения плотности зависят от соотношения  $O_2/Ar$ ; полнота сгорания возрастает при

увеличении доли кислорода. Отмеченные закономерности обусловлены в основном изменением теплопроводности образцов при вариации плотности.

В [88] исследовали влияние вакуумной термообработки на воспламенение образцов, спрессованных из Ti ПТМ (размер частиц  $< 90$  мкм, чистота 98,9 %, таблетки  $\varnothing 10 \times 7,5$  мм, пористость 33 %). Заметим, что промышленные порошки титана часто содержат примесь водорода. Так, например, в [86] сообщено, что порошок титана марки ПТМ со средним размером частиц 40 мкм чистотой 98,92 % содержит 0,38 масс. % водорода. В [88] образцы подвергались вначале окислению в воздухе при температуре 473 К в течение 2 ч, а затем вакуумной обработке. Обнаружено, что даже 5-минутная вакуумная обработка заметно влияет на температуру воспламенения, причём длительность обработки, в отличие от её температуры, малосущественна. При температуре обработки 620–870 К значение  $T_{ign}$  снижается от  $\approx 740$  К до  $\approx 670$  К, а при температуре обработки более 870 К (870–1170 К)  $T_{ign}$  повышается от  $\approx 670$  К до  $\approx 740$  К. Авторы [88] объясняют это изменением реакционной способности поверхности, а также изменением поверхности реагирования и пористости таблетки вследствие спекания частиц. При умеренном нагреве металл реагирует с газом с образованием твёрдых растворов внедрения, которые увеличивают реакционную способность материала. Оксидная плёнка не нарастает, а, напротив, частично растворяется в металле. В результате вакуумного отжига при более высокой температуре эффект исчезает в результате спекания частиц и соответствующего уменьшения удельной поверхности и пористости образца. Данные [88] подсказывают идею улучшения воспламеняемости порошка Ti посредством комбинированной обработки (слабое окисление с последующим вакуумным отжигом).

В [89] исследовали горение порошков ПТМ и ПТХ, насыпанных слоем высотой  $0,5 \times 35 \times 300$  мм или  $1,5 \times 35 \times 300$  мм в углубление в подложке. Скорость прохождения фронта горения регистрировали восемью узконаправленными фотодиодами, расположенными вдоль углубления. Варьировали материал подложки (металл, асбоцемент), а также фракционный состав порошков. Отмечен ряд особенностей процесса: колебательное и очаговое горение, выбросы горящих частиц, многостадийная структура волны горения.

Результаты исследований горения аэрогелей металлов в процессах, нацеленных на производство нитридов, изложены в [16, 18, 90, 91]. При горении в воздухе порошков марки ПТМ во фронте горения реализуется скорость повышения температуры до  $400 \text{ К с}^{-1}$ , что связано со сгоранием водорода, растворённого в металлических частицах [86, 128]. Порошки в слое сгорают в воздухе в двухстадийном режиме с образованием нитрида на первой стадии [91].

Таким образом, при горении систем фильтрационного горения и аэрогелей значимую роль играют адсорбированные (растворённые) газы в составе металла. Азот в составе окислительной среды может оказывать большее влияние на процесс горения, чем в случае монолитных образцов, в частности приводить к многостадийному горению. Химическое связывание азота воздуха определяет состав продуктов сгорания, и наиболее значимыми параметрами, управляющими процессами нитридообразования, являются максимальная температура

горения и скорость охлаждения конечных продуктов. При надлежащей закалке в продуктах может присутствовать до 88 масс. % TiN [91].

Адсорбированный водород в ряде случаев снижает реакционную способность порошка. Однако он может быть удалён посредством вакуумной термообработки. Более того, с помощью комбинированной обработки, сочетающей слабое окисление и последующий вакуумный отжиг, можно улучшить воспламеняемость порошка Ti.

В экспериментах [92–94] реализован промежуточный случай, сочетающий в себе особенности горения аэрогеля, аэродисперсной системы и одиночных частиц. В [92] сжигали порошок Ti Grade EP Chemetall (средний размер частиц  $4,5 \pm 1,5$  мкм) в слое с размерами  $(5–10) \times 25 \times 10$  мм в чистом кислороде при давлении 0,1 МПа в сосуде с окнами. Вес порошка около 1 г. Слой поджигали с одного конца электрической спиралью с помощью небольшого количества ( $< 0,1$  г) пастообразного пиротехнического воспламенителя. Процесс снимали видеокамерой Motion Pro X3 (5000 кадров в 1 с, длительность кадра 10–50 мкс). Для регистрации спектров в видимой и ультрафиолетовой (УФ) области ( $\lambda = 190–1000$  нм) использовали спектрометр MCS 601 Carl Zeiss, для регистрации эмиссионных спектров высокого разрешения применяли кремниевую диодную матрицу Andor Technologies DV420-OE (1024  $\times$  256 элементов) и монохроматор Oriel Instrument MS 257. Временное разрешение системы 10 мс. Спектры в близкой инфракрасной (ИК) области ( $\lambda = 1,0–2,2$  мкм) измеряли спектрометром PGS-NIR 2.2 Carl Zeiss через малое отверстие и световод. Во время опыта сосуд непрерывно продували с расходом  $2,8 \text{ г с}^{-1}$ , чтобы гарантировать постоянство давления и достаточное количество кислорода.

После срабатывания воспламенителя фронт горения пролегал по образцу за  $\approx 30$  мс. В течение этих 30 мс и последующих примерно 50 мс значительная часть горящих частиц Ti подбрасывается на высоту 50–100 мм вследствие расширения нагреваемого кислорода. Через  $\approx 200$  мс после инициирования на слое образуется продуваемая ярко светящаяся двухфазная область (своим почти плоским рельефом по виду напоминающая покрытие) толщиной  $\approx 3$  мм с раскалённой оранжево-красной короной толщиной  $\approx 1$  мм. Изредка наблюдаются выбросы газообразного или жидкого вещества. Белые треки, перпендикулярные поверхности, свидетельствуют о выбросах из расплавленного материала мелких частиц или раскалённых газов. Над поверхностью также видны мелкие светящиеся частицы. На расстоянии от 5 до 20 мм над поверхностью наблюдаются несколько большие по размеру частицы, яркость их свечения увеличивается при удалении от поверхности. Некоторые из частиц в собственной титану манере взрываются. Через 3–5 с корона исчезает, а продуваемая "поверхность" расплава становится ярче, одновременно радикально увеличивается число сравнительно крупных выбрасываемых взрывающихся частиц. Напомним, что в [74] аналогичное явление (shower) наблюдали при горении в кислороде монолитных образцов Ti. Примерно через 2 с количество диспергируемых частиц снижается, что свидетельствует о завершении реагирования, остывании и затвердевании расплава.

Данные видеосъёмки позволили выделить два типа "образования" частиц. Тип 1 — частицы размером  $\approx 100–300$  мкм (фактически титановые агломераты),

которые вылетают из расплавленного слоя и удаляются от него с постоянной скоростью и увеличивающейся яркостью свечения. Тип 2 — частицы размером намного менее 100 мкм. Их выхода из слоя не видно, они как будто возникают на краю короны вследствие увеличения яркости и видимого размера. Частицы типа 2 наблюдаются примерно в 100 раз чаще во время существования короны и диспергирования.

После выхода из короны яркость свечения частиц вначале увеличивается, затем убывает вплоть до невидимости. При макросъёмке на поверхности частиц наблюдали движение, свидетельствующее том, что частицы — расплавленные. Иногда увеличение и уменьшение яркости наблюдали несколько раз. Некоторые частицы раздувались и фрагментировали без полного разрушения, т.е. с сохранением материнской частицы. Фрагментация в виде взрыва со звездообразным разлётом фрагментов наблюдалась лишь для малого числа частиц.

Анализ спектров излучения показал следующее: 1) пики на длинах волн 560, 670 и 710 нм являются характерными для TiO и обуславливают красно-оранжевое свечение короны; 2) излучение в диапазоне  $\lambda = 1,0–2,2$  мкм имеет непрерывный спектр, который хорошо аппроксимируется законом Планка. Это позволило оценить максимальные температуры расплава (2750 К) и диспергированных частиц (3000 К). Обе температуры существенно ниже адиабатической (4000 К при соотношении Ti/O<sub>2</sub>  $\approx 65/35$ ). Считается, что при движении горячей частицы в избытке газообразного окислителя может быть достигнуто оптимальное соотношение горючего и окислителя, однако окисление Ti не соответствует прямому превращению Ti в TiO<sub>2</sub>, а представляет собой экзотермический процесс непрерывного растворения кислорода в твёрдом или жидком титане с образованием различных оксидов: TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, ..., TiO<sub>2</sub>, причём высшие оксиды могут разлагаться с образованием низших.

Авторы [92] предлагают следующую гипотетическую картину. По мере горения пыльного слоя всё больше кислорода растворяется в частицах Ti. Слой неоднороден, вследствие чего образуются горячие участки, из которых в результате спонтанной локальной газификации могут происходить выбросы частиц. На границе короны возможна конденсация паров TiO с образованием мелких, но уже наблюдаемых частиц. При движении частиц на них могут конденсироваться пары TiO и затем доокисляться до TiO<sub>2</sub>. Благодаря этому жидкая частица может расти, нагреваться и приобретать склонность к испарению и разложению оксида. Вблизи точки насыщения по концентрации кислорода может произойти спонтанное разложение со взрывом частицы. В рассматриваемой системе процесс горения Ti не определяется лишь испарением горючего и диффузией окислителя к частице. Существенные особенности процесса — экзотермическое растворение атомов кислорода в расплаве Ti, испарение и разложение различных оксидов. Таким образом, авторы [92] дополняют список возможных субпроцессов, составляющих механизм горения частицы Ti.

В [93, 94] проведены аналогичные эксперименты в воздухе и азоте при давлении 0,1 МПа. В отличие от красно-оранжевой короны, возникающей при вышеописанном горении в чистом кислороде [92], при горении в воздухе имеется ярко-белая светящаяся поверхность,

которая кажется плотной, но продувается и пузырится. В отдельных местах она прорывается, и в местах выхода парообразного  $Ti$  образуются красно-оранжевые (как корона при горении в кислороде, что указывает на присутствие  $TiO$ ) локальные пламена. Выбросы частиц при горении в воздухе наблюдаются преимущественно в начале процесса и впоследствии практически отсутствуют, в то время как при горении в кислороде они наблюдаются на протяжении всего процесса. При горении в кислороде температура в газовой фазе  $\approx 3000$  К, температура поверхности примерно постоянна, на уровне 2200–2400 К. При горении в воздухе температура поверхности также держится на уровне 2200–2400 К, но в течение меньшего времени ( $\approx 5$  с вместо 9 с) и затем начинает снижаться. Температура в газовой фазе  $\approx 2400$  К. В целом, горение в кислороде и воздухе протекает подобным образом, но отличается от горения в азоте. Это указывает на то, что при горении такой системы в воздухе кислород всё же служит основным окислителем, перекрывая реагирование с азотом. При горении в воздухе и кислороде температура превышает температуры плавления металла и оксида. Поэтому вероятно, что металл реагирует как кипящий расплав, а также происходит растворение газов в металле. Во всех случаях (кислород, воздух, азот) температуры горения намного ниже расчётных термодинамических равновесных. Причина этого различия состоит в том, что реагирование слоя порошка с потоком газа протекает в диффузионном режиме и, вероятно, при нестехиометрическом соотношении компонентов.

Подведём итоги. С применением скоростных методов съёмки, спектроскопии и пирометрии получены данные о сложном характере реагирования мелких ( $\approx 5$  мкм) частиц  $Ti$  в слое. Пространственная неоднородность и стадийность горения, выбросы агломератов размером 100–500 мкм и их фрагментация, испарение и разложение различных оксидов — характерные особенности, которые реализуются при горении в кислороде и воздухе. На уровне отдельной частицы механизм горения включает в себя экзотермическое растворение кислорода и образование смеси разных оксидов. Высшие оксиды могут разлагаться с образованием низших оксидов. Температура при горении в слое не достигает адиабатического значения, но превышает температуру плавления металла, температуру плавления оксида, может превышать температуру разложения  $TiO_2$ , а при горении в кислороде — и температуру кипения  $TiO_2$ , так что металл реагирует как кипящий расплав.

Наиболее исследованные типы газодисперсных систем с титаном — газовзвеси и пылевые двухфазные факелы. Вопросы воспламенения газовзвесей  $Ti$  рассмотрены в [50, 64], горения аэрозвесей — в [22, 60, 61, 64, 129]. Типичные экспериментальные постановки приведены в табл. 2. Исследованы взвеси частиц размерами от 5 до 40 мкм и концентрациями от нижнего концентрационного предела воспламенения (НКПВ) ( $\approx 0,05$  кг м<sup>-3</sup>) до 1 кг м<sup>-3</sup>. В [22] проведено сравнение  $Ti$  с размерами частиц 35 мкм и 50 нм. Методом ДТА/ТГА (дифференциальный термический анализ/термогравиметрический анализ) при скорости нагрева 10 К мин<sup>-1</sup> установлено, что интенсивное реагирование 35-микрометровых частиц начинается при  $T \approx 873$  К, а 50-нанометровых — уже при  $T \approx 673$  К. Скорость распространения пламени по аэрозвесей при концентрации 0,26 кг м<sup>-3</sup> в случае

35-микрометровых и 50-нанометровых частиц составила 0,2 и 0,4 м с<sup>-1</sup> соответственно. Наблюдали различия в структуре пламени, в частности, в случае нанометровых частиц имели место более интенсивные микровзрывы с характерным звуком. В [22] представлены СЭМ-изображения исходных частиц и частиц-продуктов горения. Исходные 35-микрометровые частицы имеют нерегулярную ограниченную форму, а нанометровые частицы представляют собой агрегаты из почти сферических частиц диаметром  $\approx 50$  нм. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что продукты горения 35-микрометровых частиц состоят из 85 %  $TiO_2$  и 15 %  $Ti_2O_3$ . Продукты горения 50-нанометровых частиц содержат 61 %  $TiO_2$ , 18 %  $Ti_2O_3$ , 8 %  $TiO$  и 13 %  $TiN$ . Авторы [22] полагают, что при горении частицы являются жидкими, о чём свидетельствует преимущественно сферическая форма продуктов горения, и состоят из пересыщенного раствора  $Ti-O-N$ . В крупных частицах может находиться титановое ядро, жидкое снаружи и твёрдое в центре частицы. Микровзрывы частиц происходят вследствие выделения фазы азота.

Второй тип интенсивно исследуемых аэродисперсных систем — специально организованные двухфазные факелы для так называемого газодисперсного синтеза оксидов [11, 13, 113, 114]. Суть метода заключается в сжигании микрометровых частиц металлов в стационарных ламинарных пылевых пламенах. Метод характеризуется высокой чистотой целевого продукта (оксида), низкой стоимостью производства, высокой производительностью, экологической чистотой, а также возможностью управления свойствами продукта посредством вариации параметров факела. В частности, можно добиться значительного выхода сферических частиц размером 20–100 нм. Характеристикам оксидных наночастиц посвящён раздел 7. Здесь обратим внимание на одно необычное обстоятельство. В отличие от турбулентного режима, который обычно организуют для повышения интенсивности горения в теплопроизводящих установках, для технологических целей предпочтительным является ламинарное пламя. В этом случае реакционная зона узкая, практически постоянная по толщине вдоль поверхности пламени, с большими температурными градиентами в предпламенной и послепламенной зонах, без рециркуляции продуктов сгорания. В результате горение металла и конденсация продуктов сгорания по всей высоте факела пламени протекают практически в одинаковых условиях, что способствует получению узких фракций продуктов сгорания. Попытка увеличить производительность установки за счёт турбулизации пламени приводит к полидисперсности конденсированных продуктов сгорания.

Отметим, что горение частиц  $Ti$  в пылевом факеле в практически реализуемом диапазоне концентраций аналогично горению одиночных частиц.

## 6. Горение одиночных частиц титана

Вначале приведём информацию о порошках и частицах титана как объектах исследования. Можно выделить частицы губчатой формы, сферические частицы, наночастицы, а также сферические частицы и титановые агломераты, получаемые в ходе опыта. Промышленные порошки  $Ti$  (например, марки ПТМ) обычно состоят из частиц неправильной "губчатой" формы с широким

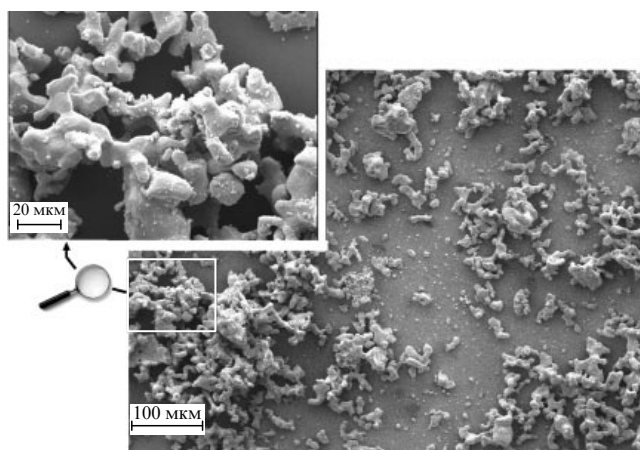


Рис. 3. Вид частиц Ti на сканирующем электронном микроскопе.

распределением по размерам [49, 106, 130] (рис. 3). В ряде работ исследуются именно такие частицы или их ситовые фракции.

В [22] исследовано горение аэрозвесей наночастиц. В [32, 95, 131] изучали смесевые композиции с добавками нанопорошков Ti, которые играли роль модификаторов характеристик горения. Порошки [95], полученные методом электровзрыва проволок, имели размер 50–100 нм,  $S_{sp} = 15 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , содержание активного металла 90–99 %. В [96] сообщено о порошках Ti, имеющих средний размер частиц 14 нм со среднеквадратичным отклонением 8 нм. Частицы имеют сложную форму и часто являются ограниченными, поэтому на фотографиях в плане могут выглядеть как треугольники, прямоугольники или шестиугольники.

Для исследовательских целей предпочтительно иметь хорошо характеризуемый объект, желательно сферические частицы. Однако автору настоящего обзора известна лишь одна работа [97], в которой изучали электроскопическое воспламенение коммерческих сферических частиц Ti в слое (частицы от Super Conductor Materials, Inc. со средним диаметром 82, 250, 500 и 1000 мкм). В ряде работ изучали частицы миллиметровых размеров в форме цилиндра, параллелепипеда или сферы [57, 58, 74–77]. При этом имеются работы, посвященные получению сферических микрочастиц титана, например, размером 10–50 мкм [132] и 5–32 мкм [133]; сегодня некоторые производители предлагают также сферические микрочастицы Ti [134, 135].

Следуя [99], можно выделить две группы экспериментальных методов изучения механизмов и кинетики высокотемпературного взаимодействия металлов с газами. К первой группе относятся методики типа трековых с движением микрочастиц в потоке газа, ко второй — исследования миллиметровых моделей, таких как одиночные частицы на подвесе или подложке, проволоки, фольги и т.п. В последнем случае обычно удаётся получить более детальную информацию о процессе, однако вопрос о применимости таких данных к микрочастицам остаётся открытым. Добавим, что имеются методики создания сферических горящих частиц Ti определённого размера непосредственно в ходе эксперимента [106, 136].

В [104] дан обзор публикаций 1960–2005 гг., посвящённых горению частиц Ti. Способы получения информации в большинстве работ идентичны: видеосъёмка,

фотоприёмники/пирометрия, гашение/отбор частиц и анализ остатков. Используемые способы поджигания частиц — нагрев в несущем газе в трековой установке, в плазмотроне, пламени газовой горелки, луче лазера, индукторе (см. табл. 2). Основные измеряемые параметры — времена воспламенения и горения.

Рассмотрим основополагающие работы, посвящённые горению индивидуальных частиц.

Согласно классификации [98] Ti относится к *нелетучим веществам с растворимым оксидом*. Такие вещества характеризуются лёгкой воспламеняемостью даже сравнительно крупных частиц, но низкой скоростью горения. Чёткие треки и большие времена горения свидетельствуют о поверхностном горении. Замечено, что частицы Ti горят медленно по сравнению с Mg, что обуславливает их применение в пиротехнике для создания эффектных длинных ярких искр. Особенность горения частиц Ti — фрагментация. Горение частиц Ti обычно заканчивается взрывом с характерным звездообразным разлётом фрагментов. Другая особенность Ti — способность растворять газы [64, 65, 103, 125, 137, 138]. Титан может содержать до 30 ат. % (16,67 масс. %) кислорода и до 20 ат. % азота [52, 125, 138]. Это необходимо учитывать при анализе данных, получаемых с использованием газовых горелок, которые служат одним из типичных инструментов для исследования воспламенения и горения частиц металлов (см. табл. 2).

В [64] отмечено, что эксперименты по определению времён воспламенения и горения в среде продуктов горения смесевой композиции на основе глицерина и перхлората аммония (ПХА) [103] и эксперименты в кислород-водородной горелке дают почти одинаковые результаты в случае частиц Al и существенно разные в случае частиц Ti. Оказалось, что водород, имеющийся в пламени горелки, поглощается частицами Ti посредством растворения. В результате свойства частиц изменяются, что было доказано в экспериментах [137] с растворением водорода в Ti. По данным рентгеноструктурного анализа растворённый водород переводит титан из  $\alpha\text{Ti}$  в  $\gamma\text{Ti}$ . Показано, что растворённый водород уменьшает химическую активность Ti вследствие образования  $\gamma\text{Ti}$  на высокоразвитой поверхности порошка [64, 65]. Уменьшение активности проявляется в увеличении температуры и времени воспламенения, а также времени горения. Например, при введении 2,6 масс. % водорода время индукции 5-микронных частиц при температуре 1300 К увеличивается от 4,8 до 10,2 мс, а время горения — от 1,6 до 6,6 мс [64]. Приведённые данные получены в трековой установке в воздухе. Растворение газов — экзотермический процесс. Газ образует твёрдый раствор, располагаясь в междоузлиях кристаллической решётки, занимая вакансии, предназначенные для окислителя, что приводит к замедлению предпламенных реакций. При окислении также отсутствует чёткая граница между оксидом и металлом. Растворённые газы уменьшают скорость горения металла вследствие эндотермической противодиффузии и увеличивают время горения.

В [99] представлена детальная информация о горении частиц порошка марки ПТМ-А в среде  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (80/20). Частицы — полидисперсные, неправильной формы, со среднесчётным размером 3,5–4,0 мкм. Нагретый в дуге плазмотрона аргон с расходом  $1,5 \text{ г с}^{-1}$  поступал в смесительную камеру, где к нему добавляли кислород с

расходом  $0,35 \text{ г с}^{-1}$  и вводили порошок Ti с расходом  $0,005 \text{ г с}^{-1}$ . Ввод порошка осуществляли слабым током аргона через 2-миллиметровую трубочку, расположенную по оси камеры. Затем газ с частицами поступал в измерительный канал  $\varnothing 4 \times 50 \text{ см}$ . На входе в измерительный канал температура и скорость газа составляли  $3000 \text{ К}$  и  $11 \text{ м с}^{-1}$ , на выходе из него —  $1800 \text{ К}$  и  $6 \text{ м с}^{-1}$ . Скорость частиц соответствовала скорости газа. Концентрация частиц мала, и их можно рассматривать как индивидуальные. Измерительный канал снабжён окнами для фотографирования и пирометрии и вводами для зондов и термопар. Для определения скорости и температуры частиц использовали двухлучевой стробоскопический фотографический пирометр (съёмка с перпендикулярных направлений для идентификации частиц). Отбор частиц из разных сечений потока проводили на пластины  $6 \times 6 \times 2 \text{ мм}$ , которые кратковременно вводили в поток. Для предохранения осадка от последующего окисления пластины обдували аргоном. Для отбора мелких оксидных частиц использовали пластины из полированного кварца, для отбора крупных металлических капель — пластины из прессованного асбеста. Отобранные частицы исследовали под оптическим и электронным микроскопами и на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Авторы [99] отмечают взрывы частиц (как звездобразные, так и неполные в виде ярких "узелков" на треках). Наиболее интенсивную фрагментацию частиц наблюдали на выходе потока из канала в холодный воздух. Пирометрическая температура частиц  $2400\text{--}2600 \text{ К}$ , причём она достигает максимального значения на дистанции  $5\text{--}30 \text{ см}$  (в пересчёте на время  $6\text{--}43 \text{ мс}$ ). В спектре излучения вблизи входа в канал наблюдали линии TiO и атомарного Ti. Вследствие термофореза движение частиц по каналу сопровождается осаждением на стенку как крупных частиц, так и высокодисперсных продуктов — белых частиц размером менее  $100 \text{ нм}$ . Начиная с дистанции  $\approx 25 \text{ см}$  эта фракция становится преобладающей, и к концу канала её доля составляет до  $95 \%$ . По данным РФА крупные частицы размером в несколько единиц или десятков микрон состоят из  $\text{TiO}_2$  в форме рутила, иногда с примесью Ti, а мелкие частицы ( $< 100 \text{ нм}$ ) состоят из  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза.

Авторы [99] не исключают возможности доокисления металлических частиц уже на стенке канала с образованием рутила. В [99] приведены графики, демонстрирующие трансформацию функций распределения частиц в диапазоне размеров  $0\text{--}30 \text{ мкм}$  на пяти дистанциях вдоль канала. Функции распределения представлены в виде отдельных гистограмм для металлических и оксидных частиц. Оксидные частицы имели вид светлых прозрачных шариков; металлические частицы обладали тёмной, почти чёрной, поверхностью с интерференционными цветами, что указывает на наличие тонкой оксидной плёнки. Фазовый состав оксидных частиц, отобранных на пластинки, такой же как у частиц со стенок (крупные — рутил, мелкие — анатаз). Недогоревшие металлические частицы по фазовому составу соответствуют твёрдым растворам Ti–O, низшим оксидам и нестехиометрическим оксидам  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ . В итоге авторы [99] заключают, что в их экспериментах имел место комбинированный режим горения. При попадании частиц в поток с температурой  $2500\text{--}3000 \text{ К}$  возможно парофазное горение, о чём свидетельствует наличие мелких ( $< 100 \text{ нм}$ ) оксид-

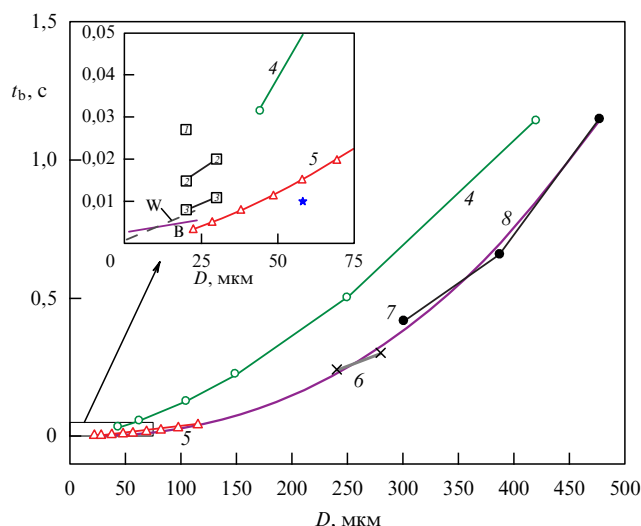
ных частиц в продуктах горения. По мере выгорания металла и снижения температуры процесс, по-видимому, переходит в гетерогенный режим. Горение осложнено фрагментацией с быстрым сгоранием осколков (вероятно, в парофазном режиме), что, безусловно, влияет на трансформацию функций распределения частиц по размерам.

Таким образом, в [99] описана морфология продуктов горения частиц, указано на образование частиц-продуктов размером менее  $100 \text{ нм}$ , а также на возможность комбинированного парофазно-гетерогенного процесса горения частиц.

В [100] исследовано горение частиц размером  $41\text{--}115 \text{ мкм}$  при вариации концентрации кислорода (до  $100 \%$ ). Падающие частицы воспламенялись в газовой горелке в плоском пламени смеси метан/кислород/аргон или метан/кислород/воздух. Применяемая техника съёмки позволяла регистрировать изменение размера частиц. Установлено, что квадрат отношения текущего диаметра  $D$  и начального диаметра  $D_0$  линейно зависит от времени:  $(D/D_0)^2 \sim t$ . Взрыв частиц происходит при уменьшении их размера до  $0,7D_0$  независимо от концентрации кислорода и начального размера частиц. Уменьшение размера частиц авторы [100] связывают с частичным испарением оксидных продуктов, а взрывы частиц — с внезапным выделением летучих компонентов. Для частиц диаметром  $58 \text{ мкм}$  время горения монотонно уменьшается от  $\approx 120 \text{ мс}$  до  $\approx 4 \text{ мс}$  при увеличении мольной доли кислорода в смеси от  $\approx 0$  до  $\approx 85 \%$ . Значение константы скорости горения при увеличении мольной доли кислорода до  $85 \%$  составляет  $0,5 \text{ мм}^2 \text{ с}^{-1}$ . При атмосферном содержании кислорода  $20,7 \%$  в обеих смесях время горения  $\approx 10 \text{ мс}$ . Именно эта точка нанесена на рис. 4, который суммирует литературные данные по временам горения частиц титана (данные [100] — пятиконечная звёздочка на вставке).

В [98] поджигали частицы Ti размером около  $44, 62, 105, 150, 250, 420 \text{ мкм}$  (ситовые фракции) в газовой горелке Бунзена и определили зависимость времени сгорания  $t_b$  от диаметра  $D$ :  $t_b = 4,55(D/1000)^{1,59}$  (где  $t_b$  измеряется в секундах, а  $D$  — в микрометрах) (см. светлые кружки и кривую 4 на рис. 4). К данным [98] следует относиться как к оценочным, поскольку имеется неопределённость в размере частиц из-за их несферической формы, а также в составе и температуре среды, которые, кроме того, изменялись по высоте горелки. Также возможно влияние водорода [64, 65].

В [136] описан микродуговой метод создания индивидуальных горящих частиц разных металлов, в том числе Ti. Суть метода — образование капли жидкого металла при быстром плавлении в импульсном разряде электрической дуги между массивным холодным катодом и расходуемым проволочным анодом. В результате получают свободно падающие капли с хорошо воспроизводимыми размерами, начальными температурами и скоростями. Размер образующихся капель устанавливается в диапазоне  $50\text{--}500 \text{ мкм}$  с точностью  $\pm 5 \%$ . Начальную температуру капель для большинства металлов можно варьировать от температуры плавления до температуры, близкой к температуре кипения, так что капли, образованные в окислительной среде, сразу воспламеняются. Производятся видеорегистрация процесса, запись яркостной температуры, исследования погашенных частиц.



концу горения,  $t \approx 240$  мс, снижается до  $\approx 12$  ат. % (см. рис. 5).

Содержание атомов кислорода в процессе горения монотонно возрастает от 0 до  $\approx 38$  ат. % (см. рис. 5). При этом количество атомов Ti в единице объёма в течение всего процесса горения не изменяется, что в совокупности с данными температурных измерений (температура в процессе горения ниже температур кипения металла и оксида) и постоянством диаметра частицы даёт основания полагать, что реакции в газовой фазе незначительны, несмотря на то что частица окружена светящейся зоной. Атомы Ti, O и N находятся в объёме частицы не в форме оксидной плёнки или включений нитрида, а в форме тройной системы-раствора.

Скачок яркости свечения при температуре  $\approx 2573$  K примерно на половине времени горения авторы [105] объясняют выделением фазы  $\alpha$ Ti, а не образованием TiN, которое сопровождается выделением газообразного азота. Скачок яркости свечения при температуре  $\approx 2073$  K в конце горения авторы связывают с образованием  $\gamma$ TiO и  $\beta$ Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из раствора Ti–O. Согласно фазовой диаграмме эти вещества образуются при температуре 2023 K и концентрации кислорода 32–56 %. Последние значения соответствуют зарегистрированным в эксперименте ( $T \approx 2073$  K, [O]  $\approx 38$  ат. %). Снижение температуры инициирует образование соединений, близких к стехиометрическим  $\gamma$ TiO и  $\beta$ Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и сопровождается их затвердеванием, что влечёт за собой выделение азота в виде внутренних пузырей. Последнее может приводить к образованию трещин и появлению свежей поверхности  $\alpha$ Ti. Реагирование этой поверхности с кислородом обеспечивает скачок температуры, вызывает расширение газа в пузырях и приводит к взрыву частицы.

Таким образом, скачки температуры, яркости свечения, взрывы частиц авторы [105] объясняют фазовыми переходами и отмечают, что для более точной интерпретации экспериментальных данных необходимы диаграммы фазового состояния тройной системы Ti–O–N при высоких температурах. Механизм горения частиц Ti наряду с растворением газов, парофазными и гетерогенными реакциями должен включать в себя фазовые переходы.

Оригинальная экспериментальная методика применена в [107, 108]. Титановые (98,92 %) частицы размером 100–330 мкм в штучном количестве вводили в безметалльную композицию ПХА + связующее, которой заполняли кварцевый капилляр с внутренним диаметром 2,5 мм. При горении композиции частицы загорались и одна за другой выбрасывались из капилляра со скоростью 1–3 м с<sup>–1</sup>. Движение горящих частиц регистрировали с помощью скоростной видеосъёмки. На траектории движения частиц устанавливали стеклянную подложку под углом 5°–17° к вектору скорости частицы. Оксидный аэрозоль из шлейфа, сопровождающего горящую частицу, термофоретически осаждался на сетки для просвечивающей электронной микроскопии, закреплённые на подложке. Достоинство методики состоит в том, что полученный аэрозольный осадок даёт информацию о характеристиках оксидных частиц вблизи поверхности горящей материнской частицы, т.е. на ранних стадиях их роста (возраст < 0,1 мс). Типичное время горения материнских частиц исследуемого размера около 300 мс. Время нахождения частицы в капилляре не более 50 мс, время горения частицы в воздухе до соударения с

подложкой варьировалось изменением расстояния от капилляра до подложки и составляло 50–100 мс.

Таким образом, авторы [107, 108] исследовали частицы, которые примерно в течение 50 мс горели в продуктах безметалльной композиции, затем не менее чем в течение 50 мс горели в воздухе. То есть полученные для оксидных частиц результаты соответствуют горению материнской частицы в воздухе и её гашению в момент  $\approx 1/3$  полного времени горения. Эти результаты рассмотрены в разделе 7, посвящённом наночастицам.

В [109] описаны и проиллюстрированы кадрами скоростной видеосъёмки последовательные взрывы частицы (дальнейшее разбиение фрагментов). Для объяснения явления фрагментации привлечены результаты [105], приведённые на рис. 5, и дана следующая физическая картина горения частицы Ti. После зажигания температура жидкой титановой капли быстро увеличивается в результате экзотермического реагирования. Вследствие диффузии кислорода и азота капля представляет собой жидкий раствор Ti–O–N. По данным [105] температура капли в течение первых 150 мс горения достигает  $\approx 2670$  K, затем снижается до  $\approx 2050$  K. Падение температуры после 150 мс горения связано с уменьшением скорости тепловыделения.

Согласно фазовым диаграммам Ti–O и Ti–N снижение температуры инициирует образование стехиометрических соединений  $\gamma$ TiO и  $\beta$ Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сопровождается их затвердеванием, поскольку для системы Ti–O при концентрации кислорода  $\approx 40$  ат. % температура фазового перехода  $\approx 2100$  K. Вместе с тем текущие условия по концентрации и температуре не дают возможности для формирования твёрдой фазы TiN, поэтому при образовании твёрдой оболочки происходит высвобождение газообразного азота, который выделяется в виде пузырей внутри частицы под оболочкой. Давление внутри возрастает, и при превышении порога прочности оболочка разрывается. Процесс усугубляется тем, что разрыв оболочки может привести к появлению свежей поверхности  $\alpha$ Ti, её активному реагированию с кислородом воздуха с тепловыделением, что приведёт к расширению газа в пузырях и "усилению" взрыва частицы. В [109] оценено нижнее предельное значение концентрации азота 8 ат. %, что примерно соответствует данным [105], согласно которым концентрация азота перед взрывом 240-микрометровой частицы составляет 10–17 ат. %.

Прокомментируем вышеизложенное. Во-первых, причина снижения скорости тепловыделения после горения в течение 150 мс окончательно не установлена. Возможно, это связано с истощением возможностей газонасыщения без образования новой фазы или с увеличением диффузионного сопротивления приповерхностной области частицы. Во-вторых, при исследованиях погашенных частиц явно выраженной оболочки не наблюдали, поэтому предложенный механизм фрагментации нуждается в обосновании. В-третьих, фрагментация имеет место при горении в средах без азота (например, в смеси Ar/O<sub>2</sub> (80/20) [99] и в чистом кислороде [92]). Следовательно, выделение газообразного азота — не единственная "движущая сила" фрагментации. Необходимо проведение экспериментов в различных средах с целью получения дополнительной информации о фазовых трансформациях и механизме горения.

В [104] изучали горение 15–110-микрометровых частиц Ti с использованием электродинамической левита-

ции и лазерного зажигания. Частицы неправильной формы рассеивали на узкие фракции: 20–25, 25–32, 32–44, 44–53, 53–63, 63–75, 75–90, 90–106 и 106–125 мкм, поодиночке подвешивали в левитаторе и поджигали 60-ваттным CO<sub>2</sub>-лазером с длиной волны 10,6 мкм. После зажигания частицы плавилась и приобретали сферическую форму. Процесс горения регистрировали скоростной видеокамерой (Vision Research Phantom v5.1) через длиннофокусный микроскоп Infinity K2. Параметры съёмки: интервал между кадрами 500 мкс, длительность кадра 10 мкс, размер изображения 768 × 768 пикселей. Размер каждой исследуемой частицы до зажигания определяли по её изображению. Для регистрации свечения горячей частицы использовали световод и фотоэлектронные умножители (ФЭУ) Hamamatsu H6780-20. По достижении заданного значения интенсивности свечения лазер автоматически отключался. Основные результаты [104] следующие.

Горение частиц исследованного диапазона на качественном уровне протекает одинаково, а количественные параметры изменяются в соответствии с размерами частиц. На начальной стадии горения вокруг частицы имеется ярко светящийся ореол размером в 3–5 диаметров частицы, который существует примерно в течение 1/4 времени горения частицы (для 60-микронной частицы в течение около 5 мс). На записи сигнала интенсивности свечения наличие ореола регистрируется в виде пика, после которого имеется протяжённый платообразный участок с амплитудой  $\approx 1/5$  пиковой. Диаметр частицы в процессе горения практически не изменялся, горение всегда заканчивалось взрывом. Взрыву соответствует второй пик свечения, очень узкий, с амплитудой примерно 2/3 от амплитуды первого. Зависимость времени горения частиц  $t_b$  от размера  $D$  аппроксимирована степенной функцией  $t_b = 1,29(D/1000)^{1,56}$ , где  $t_b$  измеряется в секундах,  $D = 15–110$  мкм, коэффициент детерминации  $R^2 = 0,95$  (треугольники и кривая 5 на рис. 4). Расчётная термодинамическая адиабатическая температура реагирования Ti с воздухом  $\approx 3400$  К, согласно измерениям [105] реальная температура горения 240-микронных частиц вследствие теплопотерь составляет 2700 К (см. рис. 5). В любом случае температура частицы ниже температуры кипения титана 3560 К, что согласуется с представлениями о преимущественно поверхностном (т.е. непарофазном) горении Ti, по крайней мере в последние 3/4 времени горения, когда ореол отсутствует.

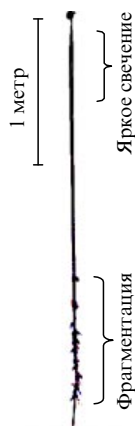
"Поверхностное" горение включает в себя адсорбцию кислорода и азота на поверхности частицы и их растворение в расплавленном титане с образованием жидкой фазы-раствора Ti–O–N с равномерным распределением в расплавленном титане. Предполагается, что растворение происходит достаточно быстро, так что процесс контролируется либо кинетикой адсорбции, либо транспортом газообразных реагентов к поверхности частицы. Поэтому интенсивность свечения частицы в течение почти всего времени её горения не изменяется. Незначительное изменение диаметра частицы в процессе горения обусловлено соотношением величин плотностей оксидов и Ti. Оценка показывает, что максимальному увеличению диаметра частицы соответствует полное превращение Ti в TiO<sub>2</sub>. В этом случае диаметр финальной частицы составляет 1,17 от начального. В случае превращения Ti в Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или TiN отношение диаметров находится в пределах 1,15–1,00. Авторы [104] отмечают, что полу-

ченная ими зависимость  $t_b \sim D^{1,56}$  (для  $D = 15–110$  мкм) по показателю степени замечательно соответствует зависимости  $t_b \sim D^{1,59}$  (для  $D = 44–420$  мкм) из [98], однако значения  $t_b$  в [98] примерно втрое больше (см. рис. 3). Большее время горения в [98], по-видимому, связано с тем, что эксперименты проводились в горелке в среде нехарактеризованного состава. При этом возможно влияние растворённых в металле газов, причём это растворение может произойти непосредственно в пламени горелки и растворённый водород уменьшает химическую активность Ti [64, 65].

В [101, 102] исследовали воспламенение и горение частиц при прохождении через луч CO<sub>2</sub>-лазера, сфокусированный в пятно диаметром  $\approx 330$  мкм. Частицы подавались через капилляр и двигались со скоростью несущего газа  $\approx 0,9$  м с<sup>-1</sup> (число Рейнольдса  $Re \approx 0$ ). Время горения частиц в воздухе регистрировали оптическим методом с использованием ФЭУ и светофильтров с пропусканием на длинах волн 589, 532 и 568 нм (589 и 532 нм — для пирометрии в предположении излучения чёрного тела, 568 нм — для регистрации светящегося трека). Размер частиц определяли методом светорассеяния. Для частиц от разных производителей (см. табл. 2) с размерами 2–25 мкм в [101] и 0,9–24,0 мкм в [102] получены следующие аппроксимационные зависимости:  $t_b = (2,62/1000) D^{0,24}$  и  $t_b = (1,09/1000) D^{0,63}$  (прямые В и W на вставке рис. 4). Зарегистрированы максимальная (2900 К) и средняя (2800 К) температуры [101]. Горение частиц заканчивалось взрывом. Особенность экспериментов в [102] — принудительная турбулизация воздуха вблизи среза капилляра-питателя. Сравнение с экспериментами без турбулизации показало, что турбулизация приводит к повышению средней температуры горения на 100–200 К и сокращению времени горения на 20–30 %.

В [122] исследовано горение частиц в продуктах разложения ПХА. Эксперименты проводили следующим образом. Образец изготавливали из порошкообразного ПХА с добавкой 1 % титана (размер частиц  $D < 50$  мкм) в виде шарика, используя в качестве связующего воду или глицерин. Шарик вносили в высокотемпературный газовый поток. При газификации шарика-образца в поток поставляются одиночные металлические частицы и продукты разложения ПХА (пары воды, хлористый водород и окись азота), либо продукты горения стехиометрической смеси ПХА + глицерин. Поток с температурой до 1300 К создавали с помощью силитовой печи, для достижения больших температур использовали кислород-водородную горелку. Поведение частиц регистрировали фотографическим способом, как в трековой методике. Зависимости времени горения от размера частиц (20–30 мкм) в водяном паре, продуктах разложения ПХА + вода и продуктах горения ПХА с глицерином представлены на вставке рис. 4 (квадраты с цифрами 1, 2, 3). Типичные времена горения частиц Ti размером 20 мкм в названных средах составляют  $\approx 15, 27$  и 9 мс соответственно. Горение всегда оканчивалось звездообразным взрывом.

Оригинальная методика создания монодисперсных горящих частиц агломерационного происхождения разработана и применена автором настоящего обзора в [106, 116, 139]. Образцы представляли собой безметалльную композицию-матрицу, в которую помещалось определённое количество одинаковых миниатюрных включений, изготовленных из металлизированной композиции,



**Рис. 6.** Фотографическое негативное изображение трека 480-микрометровой титановой частицы-агломерата, горящей в свободном падении в воздухе. Отрезок "1 метр" показывает пространственный масштаб изображения. В начале трека (в верхней части рисунка) виден факел образца, выбрасывающего частицу. Размер факела пренебрежимо мал по сравнению с дистанцией движения частицы в воздухе. Яркое свечение частицы после выхода из факела образца заметно как утолщение трека. Для частиц размером крупнее 300 мкм обычно реализуется режим фрагментации "еловая ветвь" — растянутое во времени "отстреливание" множества мелких частиц-фрагментов от материнской частицы с сохранением последней.

содержащей 69 % Ti марки ПТМ. При горении образца каждое включение превращается в горящую частицу-агломерат, размер и масса которой предопределены составом и размером включений. Продукты горения матрицы создают поток высокотемпературных окислительных газов, который воспламеняет включения и выбрасывает их в окружающий воздух. Подчеркнём достоинства этого метода создания частиц. Во-первых, не требуется специального оборудования, такого как искровой разрядник [136] или левитатор и лазер [104]. Во-вторых, получаемые частицы по размеру (несколько сотен микрометров) и по происхождению (результат слияния множества мелких частиц) подобны титановым агломератам, образующимся при горении смесевых композиций с порошкообразным титаном.

В [139] исследованы частицы размерами 300, 390 и 480 мкм, горящие в воздухе в свободном падении. Процесс горения описывается следующим образом (рис. 6).

Особенно яркое свечение после выхода частицы из образца длится примерно 0,3 с, достигая максимума при  $t \approx 0,15$  с. По истечении  $\approx 0,3$  с частица приобретает сферическую форму (что указывает на достижение температуры плавления титана 1933 К), интенсивность свечения снижается и впоследствии она остаётся неизменной почти до конца горения. Можно предположить, что яркое свечение и саморазогрев частицы в начале горения обусловлены тепловыделением в гетерогенной реакции окисления, которая протекает в кинетическом режиме. Заметим, что авторы [105] при горении изначально сплошных частиц диаметром 240 мкм также при  $t \approx 0,15$  с наблюдали скачок интенсивности и максимум свечения, которые связывали с фазовыми изменениями, происходящими в частице при температуре  $\approx 2623$  К. Однако, по данным [139], при  $t \approx 0,15$  с частица ещё не расплавлена полностью.

Последующие события в процессе горения частицы — начало фрагментации, её окончание и окончание горения.

В [139] представлены данные о характерных временах наступления этих событий. Особенность фрагментации исследованных сравнительно крупных частиц — "отстрел" большого количества мелких частиц-фрагментов от материнской частицы с сохранением последней (на фотографии форма разлёта фрагментов напоминает еловую ветвь (см. рис. 6)). В процессе фрагментации масса, диаметр и скорость падения частицы уменьшаются. После окончания фрагментации интенсивность свечения частицы постепенно снижается и вскоре частица перестаёт быть видимой. Момент времени, начиная с которого частицу невозможно наблюдать в собственном свечении, считается временем окончания горения. Времена горения для частиц диаметром 300, 390 и 480 мкм из [139] показаны на рис. 4 (данные 7 — тёмные кружки, соединённые отрезками прямых). На том же рисунке приведена кривая 8 — совместная аппроксимация данных [104, 105, 139] в виде  $t_b = 5,81 \times 10^{-7} D^{2,35}$ , диапазон 15–480 мкм, коэффициент детерминации  $R^2 = 0,997$ . Заметим, что расчёт по этой формуле для  $D = 1200$  мкм даёт  $t_b = 10$  с. Именно такое время горения зарегистрировано в [57] для частиц диаметром 1200 мкм из титана ВТ-1. Это позволяет надеяться, что приведённая формула применима и для частиц размером более 480 мкм. Величина показателя 2,35 свидетельствует о диффузионно-лимитируемом реагировании, причём речь идёт не только о доставке окислителя к поверхности частицы, но и о процессах внутри частицы. Растворённые газы и образующиеся оксидные фазы замедляют реагирование. Сравнение разных аппроксимационных формул ( $t_b \sim D^{1,56}$  для  $D = 15–110$  мкм,  $t_b \sim D^{1,85}$  для  $D = 15–280$  мкм и  $t_b \sim D^{2,35}$  для  $D = 15–480$  мкм) позволяет заключить, что с увеличением размера частиц возрастает роль факторов, тормозящих реагирование.

По окончании горения остаток материнской частицы представляет собой сферу золотистого цвета с диаметром 0,5–0,8 от начального, состоящую из материала с соотношением атомов O/Ti от 1 до 5, в среднем  $\text{TiO}_{2,76}$  (данные рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии) без выраженного структурного разделения на ядро и оболочку. Частицы-фрагменты имеют логарифмически-нормальное распределение и выглядят либо как металлические, либо как оксидные. Гранулометрический анализ фрагментов размером более 10–25 мкм показал, что при уменьшении диаметра материнской частицы-источника от 480 мкм до 300 мкм размеры фрагментов "в среднем" уменьшаются, до тех пор пока модовый размер фрагментов не снизится до  $\approx 30$  мкм. Эффект, предположительно, связан с последовательным разбиением фрагментов на более мелкие. Чем крупнее частица, тем большее количество актов фрагментации осуществляется. Гранулометрический анализ фрагментов размером более 0,5 мкм показал, что одна материнская 300-микрометровая частица производит более 6000 фрагментов с модовым размером  $\approx 2$  мкм, при этом суммарный объём измеренных фрагментов с размерами в диапазоне 0,5–110 мкм составляет  $\approx 1/3$  начального объёма материнской частицы [139].

В [116] оценено влияние скорости обдува на время горения частиц-агломератов диаметром 320 мкм. Показано, что обдув интенсифицирует процесс горения, что приводит к сокращению времени горения от 0,45 до 0,26 с при увеличении скорости обдува от 0,9 до 7,9 м с<sup>-1</sup>. Этот

результат качественно согласуется с данными [102] по горению частиц размером 0,9–24 мкм в турбулентном воздухе.

Обобщим данные о горении индивидуальных частиц титана в воздухе при атмосферном давлении (в отдельных примерах — в кислороде или смесях аргон–кислород).

**Режим горения.** Во многих случаях на ранней стадии горения наблюдается яркое свечение с максимумом интенсивности при  $t \approx 0,15$  с. Примеры: частицы электроискрового происхождения диаметром 240 и 280 мкм в воздухе [105], частицы-агломераты диаметром 300, 390 и 480 мкм [139] в воздухе, образцы размером  $1,6 \times 4 \times 4$  мм в кислороде [74], частицы размером 4,5 мкм в насыпном слое  $25 \times 10 \times 5$  мм в кислороде и воздухе [92–94]. Для частиц меньших размеров (скажем, 20–125 мкм в воздухе [104]), у которых длительность горения меньше 0,15 с, на ранней стадии горения наблюдается светящийся ореол, который существует в течение примерно  $1/4$  времени горения частицы.

Анализы шлифов частиц, погашенных на этой стадии горения, показывают твёрдый раствор кислорода в титане (поглощение до предела растворимости 34 ат. %) [74, 105]. В спектрах излучения наблюдаются пики на длинах волн 560, 670 и 710 нм, которые являются характерными для TiO и обуславливают красно-оранжевое свечение [92]. В [74, 104, 105] зарегистрированы линии и полосы не только TiO, но и Ti. В случае массивных образцов [74] оптическими методами обнаружено тепловыделение на расстоянии нескольких миллиметров над поверхностью образца.

Приведённые факты свидетельствуют о парофазном реагировании титана в начальной стадии. Это реагирование, вероятно, протекает в кинетическом режиме и представляет собой экзотермический процесс непрерывного растворения кислорода вначале в твёрдом, а затем и в жидком титане с образованием различных оксидов: TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, ..., TiO<sub>2</sub>, причём высшие оксиды могут разлагаться с образованием низших [92], а также испаряться, вероятно, с последующим доокислением паров в газовой фазе.

В экспериментальных условиях, способствующих интенсивному реагированию (внешний нагрев, высокая концентрация кислорода), по-видимому, имеет место и испарение металла. В ряде работ зарегистрировано изменение во времени фазового состава в объёме частицы. Учитывая то, что в разных экспериментах максимум интенсивности свечения, за которым следует снижение интенсивности, наблюдали в один и тот же момент времени ( $\approx 150$  мс), можно предположить, что процесс горения ведёт реакцию, протекающая в *конденсированной фазе* в некотором слое фиксированной толщины, а парофазная реакция *над поверхностью* обеспечивает образование дисперсных продуктов горения и свечение.

Снижение скорости реагирования и интенсивности свечения после достижения максимума свечения в определённый момент связано с изменениями фазового состава частицы в слое соответствующей толщины. Начиная с этого момента процесс горения постепенно переходит в диффузионный режим — скорость реагирования лимитируется доставкой окислителя от поверхности в глубь частицы. При этом у частицы титана нет чётко выраженной границы раздела металл–оксид ни в случае монолитных частиц, погашенных в разные моменты

[105], ни в случае закончивших горение титановых агломератов [139]. Снижение скорости реагирования приводит к уменьшению температуры и исчезновению зоны реакции в газовой фазе в окрестности частицы, и теперь реагирование происходит в объёме частицы в своеобразном гетерогенном режиме. Как замечено выше, диффузионное торможение усиливается с возрастанием размера частиц, что проявляется в увеличении показателя степени в зависимости  $t_b \sim D^n$ . Иными словами, снижается скорость доставки внешнего окислителя внутрь частицы, где ещё имеется реакционно-способный материал, через поверхностные слои, состоящие в основном из прореагировавшего материала.

**Фрагментация.** Наиболее вероятная причина взрыва частицы или выброса фрагментов — выделение газа в объёме частицы вследствие изменения её фазового состава. При горении в воздухе выделяющийся газ, по-видимому, является азотом, но прямые доказательства этого отсутствуют. Роль азота при горении и фрагментации частиц пока остаётся неясной. Можно предположить, что достаточно крупные (200–500 мкм) горящие частицы титана имеют переменный во времени фазовый состав с радиальным градиентом концентраций компонентов. В какой-то момент в некой пространственной зоне под поверхностью материнской частицы реализуются температурные и концентрационные условия, приводящие к выделению газообразной фазы. Выделение газа приводит к выбросу частиц-фрагментов, размер которых коррелирует с толщиной слоя, внешнего по отношению к зоне газовой выделению. Затем процесс повторяется до тех пор, пока в частице не исчерпается реакционно-способное вещество. Толщину диспергируемого слоя для частиц размером 300–480 мкм можно оценить величиной  $\approx 30$  мкм, поскольку минимальный размер частиц, которые перестают дробиться после многократной фрагментации, составляет примерно 30 мкм [139]. Это довольно грубая верхняя оценка, для её уточнения необходима детальная информация о функциях распределения частиц-фрагментов.

Согласно [139], при уменьшении диаметра горящих частиц-агломератов с 480 до 300 мкм время начала фрагментации и длительность процесса фрагментации уменьшаются. Так, для частиц размером 480, 390 и 300 мкм длительность фрагментации составляла 0,22, 0,13 и 0,09 с соответственно. Экстраполируя зависимость в сторону меньших размеров частиц, можно оценить диаметр частиц, для которых длительность фрагментации приближается к нулю. Для частиц агломерационного происхождения эта величина составляет примерно 100 мкм, так что можно ожидать, что фрагментация частиц размером менее 100 мкм будет происходить в виде "звезды" — однократного взрыва со звездообразным разлётом фрагментов. Эти рассуждения объясняют смену фрагментации типа "звезды" фрагментацией типа "еловая ветвь" при увеличении диаметра частиц и многократную фрагментацию крупных частиц, наблюдаемую в [92, 107, 108, 139].

**Частицы-объекты исследования.** Анализируя экспериментальные методы выбора, приготовления и характеристики исследуемых частиц, отметим следующее. Типичный приём, заключающийся в использовании узких ситовых фракций частиц неправильной формы, неминуемо вносит в результаты неопределённость, обусловленную определением размера частиц как некоторого

эффективного. Применяются различные варианты нагрева таких частиц: газовая горелка, плазмотрон, лазер, продукты горения смесевой композиции. Во всех перечисленных случаях имеет место изменение условий по ходу движения частицы, что также вносит неопределённость в результаты. В то же время последний способ (нагрев в продуктах горения специальной смесевой композиции) физически моделирует условия при горении частиц Ti в составе смесевой системы. Если горящие частицы выбрасываются в воздух, то исследователи имеют дело со специфическими, но вполне определёнными условиями. Поэтому последний способ нагрева и воспламенения представляется наиболее перспективным в сочетании с использованием монодисперсных частиц. Для создания крупных горящих частиц хорошо зарекомендовал себя способ, основанный на введении в безметалльную матрицу металлизированных включений — "зародышей" агломератов [106]. В то же время вопрос о соответствии параметров горения монолитных частиц и частиц-агломератов остаётся открытым.

## 7. Характеристики оксидных частиц, образующихся при горении титана

Рассмотрим характеристики дисперсного оксида, образующегося при горении титана, уделяя особое внимание наночастицам. Вначале уточним терминологию. В литературе "наночастицами  $\text{TiO}_2$ , синтезированными в процессе горения", как правило, называют наноразмерные частицы, полученные разложением титаносодержащего прекурсора с последующим окислением кластеров Ti в пламени газовой горелки [140]. Иногда вместо горелки используют детонацию газа [141] или твёрдого вещества [142]. Заметим, что, в отличие от газодисперсного синтеза оксидов в ламинарных пылевых пламенах [11, 13, 113, 114], турбулентные пламена в газовых горелках могут иметь преимущества над ламинарными (допустима более высокая концентрация прекурсора [143]). В качестве прекурсора выступают, например,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{TiOSO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ . Соединения титана используют в традиционных газофазных и жидкофазных методах получения  $\text{TiO}_2$  [144]. Для интенсификации процесса возможно применение ультразвука [145] или плазмы [146, 147]. Подобных работ множество, и они обычно включают в себя: 1) описание авторского метода синтеза (реагенты, организация процесса); 2) результаты определения характеристик и свойств полученных частиц  $\text{TiO}_2$  (удельная поверхность и морфология частиц; размер кристаллитов и область когерентного рассеяния; фазовый состав; реже фотокаталитическая активность); 3) сравнение с известными коммерческими фотокатализаторами Degussa P25 или Hombikat.

В настоящем обзоре, говоря о частицах  $\text{TiO}_2$ , понимаемых в процессе горения, мы подразумеваем *продукты горения частиц металлического титана*.

Особый интерес представляют фотокаталитически-активные частицы  $\text{TiO}_2$  нанометрового размера и их способность разлагать органические вещества и очищать воду и воздух [148–150], поэтому вначале дадим общую информацию о таких частицах, полученных традиционными методами, а затем перейдём к частицам-продуктам горения металлического титана.

Наночастицы  $\text{TiO}_2$  имеют сферическую (реже полиэдрическую или кубическую [151]) форму и называются

сферами. Диаметр сферул обычно не превышает 100 нм. Указанный размер не природная особенность, а следствие стремления исследователей получить частицы как можно меньшего размера, т.е. материал с большей удельной поверхностью  $S_{\text{sp}}$ . Доказано, что на поверхности частиц  $\text{TiO}_2$  под действием света могут быть окислены до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и неорганического остатка (или подвергнуты конверсии) различные органические вещества, живые клетки, бактерии, вирусы. В большинстве работ освещённость образцов  $1\text{--}2\text{ мВт см}^{-2}$  обеспечивали ртутными лампами. В некоторых работах квантовый выход реакции разложения определяли в зависимости от интенсивности и длины волны облучения. В [124] приведён список реакций, катализируемых  $\text{TiO}_2$ .

Варьируя концентрацию прекурсора, параметры пламени горелки и газа-разбавителя (фактически посредством изменения температуры и времени пребывания), можно управлять размером и кристаллической структурой получаемых наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Например, в [152] получали частицы размером  $5,8\text{--}15,5\text{ нм}$  с содержанием анатаза  $68,3\text{--}100\%$ . Показано, что на кристаллическую структуру и на полосу поглощения доминирующее влияние оказывают степень гидратации и количество кислородных вакансий. В процессе синтеза в растворе последние параметры могут быть модифицированы путём использования специальных реагентов [153].

В [154] исследовали роль дефектов поверхности (кислородных вакансий), адсорбированного молекулярного кислорода и поверхностных гидроксильных групп в процессах фотоокисления хлорметана  $\text{CH}_3\text{Cl}$  до  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что наличие на поверхности оксида гидроксильных групп и воды не является необходимым условием для процесса фотоокисления.

Важнейший вопрос, рассматриваемый в большинстве работ, — это влияние фазового состава и размера частиц (или удельной поверхности) фотокатализатора на его эффективность. В [155] исследовали активность образцов  $\text{TiO}_2$  в виде порошков различного происхождения и различной структуры по отношению к бензолу и фенолу в водных растворах. Показано, что фотокаталитическая активность анатаза с  $S_{\text{sp}} = 11,5\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$  вдвое превосходит активность рутила с  $S_{\text{sp}} = 6,7\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ . Известно, однако, что наночастицы агрегируют при помещении их в воду [156]. Поэтому сделать окончательные выводы о влиянии размера частиц в этом случае затруднительно.

В [157] наночастицы  $\text{TiO}_2$  получали из  $\text{TiCl}_4$ . В зависимости от концентрации прекурсора  $\text{TiCl}_4$  в газовом пламени и скорости подачи окислителя изменялись размер сферул (от 15 до 30 нм) и их фазовый состав (доля анатаза  $45\text{--}80\%$ ). Авторы [157] обнаружили, что в процессах деструкции органического красителя метиленового синего, бактерий и газообразного аммиака массовая доля анатаза оказывает большее влияние на фотокаталитическую эффективность  $\text{TiO}_2$ , чем размер частиц. Как правило, анатаз более активен, однако имеются и обратные примеры. Так, в твердофазной реакции с нитратом стронция рутил с размером кристаллитов  $65\text{--}100\text{ нм}$  более активен, чем анатаз с размером кристаллитов  $10\text{--}12\text{ нм}$  [158]. В [111] частицы нерегулярной формы с  $S_{\text{sp}} = 3,05\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ , богатые рутилом, демонстрировали более высокую активность, чем сферические частицы с  $S_{\text{sp}} = 1,45\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ , богатые анатазом. Активность определяли по отношению к метанолу и уксусной кислоте, помещая частицы в соответствующие водные

растворы и облучая их 400-ваттной ртутной лампой с длиной волны  $\lambda > 290$  нм.

Приведённые примеры показывают, что функциональные свойства фотокаталитических материалов существенно зависят от условий синтеза частиц  $\text{TiO}_2$  и получение информации о взаимосвязи активности материала с характеристиками дисперсности, пористости, кристаллической структуры и наличия активных центров на поверхности частиц необходимо в каждом конкретном случае. Значительно влиять на функциональные свойства фотокатализатора могут адсорбционные свойства поверхности  $\text{TiO}_2$ , которые зависят от соотношения аморфных и кристаллических частиц в образце [159]. До сих пор неясно, почему близкие по свойствам образцы  $\text{TiO}_2$  могут сильно различаться по фотокаталитической активности [148].

Фотокаталитическая активность также зависит от длины волны света. В области собственного поглощения  $\text{TiO}_2$  ( $\lambda \approx 300\text{--}400$  нм) интенсивность солнечного света, попадающего на поверхность Земли, невелика ( $\approx 10^{13}$  квантов на  $1\text{ см}^2$  в 1 с в солнечный день). В случае применения  $\text{TiO}_2$  в аэрозольном состоянии с целью деструкции токсичных веществ в атмосфере под действием солнечного излучения для повышения квантового выхода реакций разложения желательнее расширить область действия солнечного света — сдвинуть край полосы поглощения в видимую область с помощью допирования. Вопросам допирования  $\text{TiO}_2$  посвящена обширная литература (см., например, обзоры [160, 161]). В таблице 5 приведены данные о влиянии ряда допантов из работ, не вошедших в эти обзоры, а также данные о влиянии Cl из [161], поскольку они представляют особый интерес.

Ранее мы полагали [115], что присутствие хлора нежелательно, и исключали ПХА из исследуемых рецептов пиротехнических систем с титаном. Однако допирование  $\text{TiO}_2$  хлором может давать не только отрицательный [156, 162, 182], но и положительный [161] эффект. В [161] показано, что поверхностные свойства  $\text{TiO}_2$  могут быть улучшены допированием галогенами за счёт повышения кислотности, образования гидроксильных радикалов, создания кислородных вакансий или  $\text{Ti}^{3+}$ . Хлор в кристалле  $\text{TiO}_2$  замещает  $\text{O}^{2-}$ . Оптические свойства (положение и ширина полосы поглощения) зависят от природы допантов, но хлор обычно слабо изменяет оптические свойства.

Приведённые данные о допировании отдельными элементами, в том числе хлором, противоречивы и не поддаются обобщению. Фактически для каждого случая, определяемого свойствами наночастиц, разлагаемым веществом и внешними условиями, необходимо получение соответствующих экспериментальных данных. Для смесевых композиций с хлорсодержащими компонентами необходимо также получение специфицированных данных. Вероятно, в некоторых случаях возможно снятие "запрета" на использование ПХА, что существенно расширит возможности разработки рецептов  $\text{TiO}_2$ -генерирующих пиросоставов.

Рассмотрим теперь характеристики дисперсных конденсированных продуктов горения частиц *металлического титана*. Эти продукты представлены следующими типами: остатки материнских частиц, частицы-фрагменты, оксидные частицы-продукты сгорания фрагментов преимущественно в гетерогенном режиме, высо-

**Таблица 5.** Допанты и добавки, влияющие на фотокаталитические свойства  $\text{TiO}_2$

| Литература | Увеличение активности катализатора                                                                                                                   | Уменьшение активности катализатора                                           | Смещение края полосы поглощения                                              |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| [162]      | Оксид $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , допированный 0,2 % Ce                                                                                            | $\text{NO}^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$                        |                                                                              |
| [163]*     | Этиловый спирт, $\text{H}_2\text{O}_2$                                                                                                               | $\text{NO}^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$   |                                                                              |
| [164]      | Al и Fe совместно                                                                                                                                    |                                                                              |                                                                              |
|            | $\text{SO}_4^{2-}$                                                                                                                                   | $\text{HCO}_3^-$                                                             |                                                                              |
|            | $\text{Cl}^-$ , нет эффекта                                                                                                                          |                                                                              |                                                                              |
| [165]      | Zn в кристаллитах $\text{ZnTiO}_3$ , $\text{ZnSO}_4$ , $\text{ZnO}$ , $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$                                             |                                                                              |                                                                              |
| [161]      | F, Cl, Br, I                                                                                                                                         |                                                                              | I уменьшает ширину запрещённой зоны                                          |
| [166]      | Li, Zn, $\text{Pt}^0$                                                                                                                                | $\text{Co}^{3+}$ , Cr, Ce, Mn, Al, $\text{Fe}^{3+}$                          | $\text{Co}^{3+}$ , Cr, Mn, $\text{Fe}^{3+}$                                  |
| [167]      | $\text{Fe}^{3+}$ , Mg, $\text{Co}^{2+}$ , Cr                                                                                                         |                                                                              | $\text{Co}^{2+}$ , Cr, Mg, $\text{Fe}^{3+}$                                  |
| [168]      | $\text{La}^{3+}$ , N                                                                                                                                 |                                                                              | N                                                                            |
| [169]      | Li                                                                                                                                                   |                                                                              | Li                                                                           |
| [170]      | F                                                                                                                                                    |                                                                              |                                                                              |
| [171]      | C                                                                                                                                                    |                                                                              | C, N, S                                                                      |
| [172]      | Cr, Mo                                                                                                                                               |                                                                              | Cr, Mo                                                                       |
| [173]      | $\text{Fe}^{3+}$                                                                                                                                     |                                                                              |                                                                              |
| [174]      | $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Mo}^{5+}$ , $\text{Ru}^{3+}$ , $\text{Os}^{3+}$ , $\text{Re}^{5+}$ , $\text{V}^{4+}$ , $\text{Rh}^{3+}$ | $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$                                          | $\text{Ru}^{3+}$                                                             |
| [175]      | N                                                                                                                                                    |                                                                              | N                                                                            |
| [176]      | Pt                                                                                                                                                   | Mn, Cu                                                                       |                                                                              |
| [177]      | N                                                                                                                                                    |                                                                              | N                                                                            |
| [178]      | $\text{Nd}^{3+}$                                                                                                                                     |                                                                              |                                                                              |
| [179]      | Mn                                                                                                                                                   |                                                                              | Mn                                                                           |
| [180]      |                                                                                                                                                      | $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{V}^{5+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , N | $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{V}^{5+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , N |
| [181]**    | $\text{SnO}_2$                                                                                                                                       |                                                                              | $\text{SnO}_2$                                                               |
| [182]***   | Zr, $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$                                                                                                          | $\text{NO}^{3-}$ , $\text{Cl}^-$                                             |                                                                              |
| [183]****  | $\text{Fe}^{3+}$ , Ag                                                                                                                                |                                                                              | $\text{Fe}^{3+}$ , Ag                                                        |

\* Полиоксиметалатный нанокатализатор на основе Y-допированного  $\text{TiO}_2$ .

\*\* В горелку вводили два прекурсора для получения смешанного оксида  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ .

\*\*\* Ионы Zr допируют не только поверхностный слой, но и решётку  $\text{TiO}_2$ .

\*\*\*\* Допирование ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и осаждение частиц Ag на поверхности катализатора.

кодисперсные оксидные частицы (продукты горения в парофазном режиме или продукты конденсации, в частности сферулы). Выше были представлены данные о

компонентном и фазовом составе погашенных и финальных *остатков* горения частиц Ti. Ниже приведены имеющиеся немногочисленные данные о характеристиках субмикронных частиц.

В [111] измерена фотокаталитическая активность продуктов горения смесей частиц металлического Ti с  $\text{NaClO}_4$ . Частицы Ti от Kojundo Chemical (99,9 % чистоты) размером 10 и 25 мкм перемешивали с окислителем в шаровой мельнице. Затем смесь помещали в графитовую лодочку слоем насыпной плотности и поджигали полоской графитовой фольги в среде аргона. Типичный размер частиц-продуктов составлял 100–1000 нм. В случае частиц Ti размером 10 мкм частицы-продукты горения имели нерегулярную форму,  $S_{sp} = 3,05 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , и были богаты рутилом. В случае частиц Ti размером 25 мкм частицы-продукты являлись сферическими, имели  $S_{sp} = 1,45 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  и были богаты анатазом. Условный размер частиц, вычисленный по значениям  $S_{sp}$ , составил 500 и 1500 нм соответственно. В случае коммерческого фотокатализатора Degussa P-25 (его активность принята за единицу) активность рутиловых частиц (с большей  $S_{sp}$ ) и анатазных частиц составила: 0,46 и 0,01 при конверсии метанола; 0,37 и 0,05 при конверсии уксусной кислоты. Активность оценивали по выходу водорода или углекислого газа. Авторы [111] делают вывод о том, что в рассматриваемом процессе синтеза, включающем в себя газификацию, нуклеацию и рост кристаллов и протекающем в условиях, при которых адиабатическая температура пламени ниже точки кипения оксида, фазовый и гранулометрический состав целевого продукта контролируются размером частиц исходного титана.

В [99] изучена эволюция частиц порошка ПТМ-А со средним размером  $\approx 4 \text{ мкм}$  при движении в нагретом газе в течение нескольких десятков миллисекунд, описана морфология остатков материнских частиц с разделением на металлические и оксидные, а также обнаружены оксидные частицы (анатаз) размером менее 100 нм. Последнее позволило авторам [99] предположить возможность комбинированного парофазно-гетерогенного режима горения частиц Ti.

В [11, 13, 113, 114] описан метод газодисперсного синтеза оксидов посредством сжигания микрометровых металлических частиц в стационарных ламинарных пылевых пламенах. Установка включает в себя коаксиальную пылевую горелку, системы пылеприготовления, отбора конденсированных продуктов сгорания и спектральной диагностики пламени. По данным [11], при сжигании частиц Ti размером  $\approx 5 \text{ мкм}$  в газодисперсном факеле (концентрация частиц  $10^{12} \text{ м}^{-3}$ , концентрация кислорода 40 %, температура в факеле 3000–3100 К) образующиеся сферулы имеют среднесчётный размер  $D_{10} = 40 \text{ нм}$  и среднеквадратичное отклонение 16 нм. Распределение частиц по размерам логарифмически-нормальное с параметрами: медиана 38 нм, мода 35 нм, ширина 0,38. Отмечена слабая зависимость параметров оксида от внешних условий (концентрации и начального размера частиц Ti) при реализации устойчивого пылевого факела.

С целью влияния на гранулометрический состав синтезируемого оксида авторы [114] предлагают управлять процессом зародышеобразования и конденсации посредством введения примесей, которые либо обладают высокой степенью родства к электронам и легко присо-

единяют их с образованием электроотрицательных ионов (вещества с атомами C, F, Cl), либо имеют низкую работу выхода электронов из металла (Ba). Предполагается, что в высокотемпературной зоне конденсации оксида важную роль играют электрические заряды частиц, обусловленные ионизацией при захвате или освобождении электронов. Ионы служат центрами конденсации, и повышение их концентрации приводит к увеличению дисперсности продуктов сгорания. Пробные эксперименты с Al продемонстрировали возможность изменения размера сферул  $D_{10}$  от 103 до 34 нм посредством введения примеси в количестве 5 % от массы металла, однако эксперименты с частицами Ti не проводились. Оценивая возможности управления размером сферул с помощью примесей, следует иметь в виду, что присутствие некоторых элементов понижает фотокаталитическую активность  $\text{TiO}_2$  (см. табл. 5).

Авторы [11] утверждают, что при увеличении концентрации кислорода свыше 40% (при неизменной концентрации Ti-частиц  $10^{12} \text{ м}^{-3}$ ) выход наночастиц  $\text{TiO}_2$  значительно увеличивается и достигает нескольких десятков процентов по массе, что обусловлено сменой гетерогенного режима горения частиц газофазным с гетерогенным образованием субоксидов и их последующим доокислением в объёме вокруг частицы. В данном случае интенсификация процесса горения способствует образованию наночастиц. В общем случае интенсификация горения приводит к достижению более высокой температуры в зоне реагирования, а размер и свойства получаемых частиц-продуктов существенно зависят от последующего охлаждения [16, 18, 91]. При горении в воздухе при определённых условиях наряду с оксидом может образовываться нитрид [22, 90].

В [115] для бесхлорных смесевых композиций, содержащих 15–29 % металлического титана, нитрат аммония и энергетическую матрицу-связующее, определены гранулометрические характеристики конденсированных продуктов горения — массовые распределения частиц во всём диапазоне размеров и детальные распределения частиц в нанометровом диапазоне. Горение образцов композиций осуществлялось в воздухе, так что частицы — титановые агломераты, вылетающие с поверхности горения образца сантиметрового размера, большую часть времени горели в воздухе.

В [115] и других наших работах используются следующие методики отбора и диагностики аэрозолей и дисперсной фазы горящих конденсированных систем: высокоэффективные фильтры Петрянова, вакуумный отборник, диффузионный спектрометр аэрозолей (ДСА), пятикаскадный аэрозольный импактор типа Андерсена, термофоретический преципитатор, установка для гашения и отбора частиц-продуктов горения конденсированных систем, камера с соплом для "разгона" горящих частиц, видеомикроскопия в оптической кювете типа Милликена. Большинство упомянутых методик оригинально, их возможности и ограничения рассмотрены в обзорах [184, 185]. Там же представлены данные о дисперсности, морфологии, структуре, фазовом (кристаллическом) составе и электрических зарядах оксидных наночастиц  $\text{TiO}_2$  — продуктах горения частиц металлического Ti.

Кратко изложим эти результаты. Аэрозольные частицы оксидного "дыма"  $\text{TiO}_2$  представляют собой фактальные агрегаты цепочно-разветвлённой формы с габа-

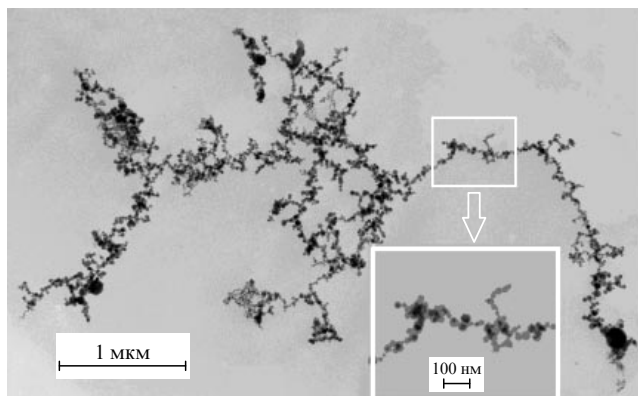


Рис. 7. Типичная морфология аэрозольной частицы  $\text{TiO}_2$  — агрегата, состоящего из наноразмерных сферул.

ритными размерами от доли микрометра до нескольких микрометров, состоящие из сферул с диаметром от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров (рис. 7). Для композиций [115] с 15–29 % титана выход частиц оксидного дыма размером менее 5 мкм составлял  $\approx 5\%$  от массы  $\text{Ti}$  в образце, так что задача повышения выхода высокодисперсного оксида актуальна. Рентгено-фазовый анализ показал, что частицы дыма представляют собой  $\text{TiO}_2$  в кристаллических формах рутила, анатаза и брукита.

Большинство агрегатов несут как положительные, так и отрицательные электрические заряды. Функция распределения числа частиц по зарядам имеет форму гауссовой кривой, симметричной относительно нуля. Характерный заряд агрегатов составляет несколько единиц элементарного заряда. Распределение частиц  $\text{TiO}_2$  по зарядам в 1,4–3 раза шире равновесного больцмановского для комнатной температуры. Некоторые крупные агрегаты несут распределённые заряды и при смене полярности внешнего электрического поля поворачиваются на  $180^\circ$ .

Морфологию агрегатов описывают величиной фрактальной размерности  $D_f$ , определяемой из степенного соотношения  $M \sim D^{D_f}$  между массой агрегата  $M$  и его характерным размером  $D$ . Величина  $D_f$  характеризует "компактность" агрегатов. При  $D_f \approx 3$  форма агрегата близка к сферической, при  $D_f \approx 1$  агрегат представляет собой почти прямолинейную цепочку сферул. Величина  $D_f$  зависит от механизма образования агрегатов. В частности,  $D_f \approx 1,80$ , если агрегаты объединяются в результате диффузионно-лимитируемой кластер-кластерной агрегации (ДЛККА). Для агрегатов  $\text{TiO}_2$   $D_f$  всегда меньше 1,8, обычно  $D_f = 1,5–1,7$ , что указывает на дальнедействующие электростатические взаимодействия. Наличие зарядов приводит к возникновению в структуре агрегатов линейных цепочек сферул, что проявляется в снижении  $D_f$ . Уменьшение  $D_f$  относительно значения  $D_f = 1,80$ , соответствующего модели ДЛККА, характеризует роль кулоновского взаимодействия между коагулирующими агрегатами. С помощью видеомикроскопии непосредственно зарегистрированы акты коагуляции агрегатов. Агрегаты перед объединением движутся с ускорением, и они соединяются преимущественно выступающими цепочками сферул.

В дымовом шлейфе горящих одиночных частиц  $\text{Ti}$  обнаружены цепочечные агрегаты  $\text{TiO}_2$  длиной от не-

скольких десятков до нескольких сотен микрометров. Шлейф, термофоретически осаждённый на подложку, является аэрогелем в традиционном толковании этого термина как "застывшего" дыма. Образование аэрогеля обусловлено высокой концентрацией сферул и наличием на них зарядов.

Установлена близость параметров дисперсности и структуры аэрозольных частиц  $\text{TiO}_2$ , образующихся при горении смесевых композиций на основе нитрата аммония, моонитрата гидразина и ПХА, содержащих порошок титана типа ПТМ. В частности, практически совпадают соответствующие величины фрактальной размерности агрегатов ( $D_f \approx 1,55$ ) и размера сферул ( $D_{10} \approx 23$  нм). Распределения по размерам сферул, образующихся при горении индивидуальных 300- и 20-микрометровых частиц в составе смесевой композиции, также близки. Фактически имеет место независимость дисперсности сферул от состава композиции и начального размера горящих частиц  $\text{Ti}$ , что принципиально отличает  $\text{Ti}$  от  $\text{Al}$  [186]. Консервативность характеристик дыма  $\text{TiO}_2$  делает актуальным поиск возможностей управления параметрами образующихся оксидных наночастиц. Один из возможных путей — придать горящим частицам высокую скорость движения относительно газа. Для этого в [116] использовали миниатюрную камеру с соплом. Эксперименты проведены с монодисперсными частицами агломерационного происхождения диаметром 320 мкм, созданными по методике [106]. Установлено, что увеличение скорости обдува от 0,9 до 7,9 м с<sup>-1</sup> приводит к снижению размера сферул от 28–30 нм до 19 нм. Время горения также сократилось от 0,45 до 0,26 с. Таким образом, движение (обдув) частиц можно рассматривать как метод воздействия на параметры горения и свойства образующихся наночастиц. Важно отметить, что этот чисто физический метод не требует введения добавок-примесей, как предложено в [11, 114].

Эволюцию аэрозоля  $\text{TiO}_2$  можно схематично представить следующим образом [187]. Вначале на некотором расстоянии от горящей частицы вследствие процессов нуклеации и конденсации происходят зарождение и рост сферул. Вблизи зоны конденсации рост оксидных частиц идёт путём коалесценции. При удалении от частицы температура снижается, и когда она становится ниже температуры плавления оксида, происходит кристаллизация частиц. Коалесценция сферул сменяется их объединением в агрегаты. В дальнейшем уже вдали от горящей частицы агрегаты могут объединяться и изменять свою структуру (например, компактизоваться путём "сворачивания"). В процессах агрегирования сферул, коагуляции и реструктурирования агрегатов важную роль играют силы электростатического взаимодействия, обусловленные наличием электрических зарядов.

Таким образом, имеются достижения в исследованиях размера и морфологии частиц оксидного аэрозоля  $\text{TiO}_2$ , образующегося при горении металлического  $\text{Ti}$ . Однако химические свойства, в особенности фотокаталитическая активность, изучены недостаточно. Лишь в некоторых работах оценены фотокаталитические свойства именно продуктов горения частиц  $\text{Ti}$  [111, 188, 189]. В работах [190, 191] исследован порошок  $\text{TiO}_2$ , полученный в результате электровзрыва титановой проволоки в аргон-кислородной среде (15 об. %  $\text{O}_2$ ). Порошок не содержал недогоревшего  $\text{Ti}$  и представлял собой сферулы с распределением в диапазоне 6–400 нм, модой в

области 20–30 нм и средним диаметром  $D_{10} = 60$  нм. Его фотокаталитические свойства исследованы при разложении  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в растворе. По сравнению с коммерческим порошком Degussa P25 электровзрывной имеет более высокую активность по скорости реакции разложения щавелевой кислоты, но уступает по конечной глубине превращения. Автор [191] считает, что последнее обусловлено величинами  $S_{\text{sp}}$ : 17 и  $55 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  для электровзрывного  $\text{TiO}_2$  и Degussa P25 соответственно. Порошки различались и по фазовому составу: соотношение анатаз/рутил составляло 77/23 для электровзрывного  $\text{TiO}_2$  и 84/16 для Degussa P25.

В целом, имеющиеся ограниченные данные о фотокаталитической активности  $\text{TiO}_2$ , образующегося при горении металлического Ti, не отвергают принципиальной возможности применения аэрозольного облака  $\text{TiO}_2$  для борьбы с локальным выбросом загрязняющих веществ.

## 8. Механизм горения титана

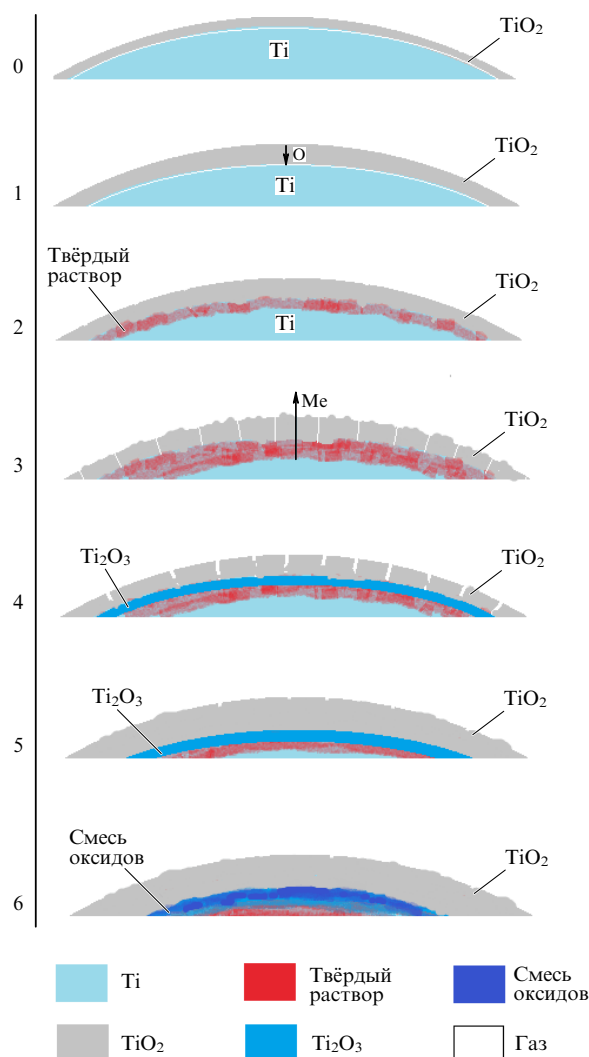
Изложим сегодняшние представления о механизмах окисления, воспламенения и горения титана.

Наиболее изучено реагирование компактных образцов миллиметровых размеров в условиях нагрева с умеренной скоростью (не более нескольких градусов в секунду). На рисунке 8 схематично представлены "стадии" 0–6 окисления таких образцов.

**Стадия 0.** Начальное состояние, комнатная температура 298 К. Титан покрыт естественной рентгеноаморфной защитной плёнкой толщиной около 3,5 нм [192] (в разных работах от 1 нм до 10 нм) почти стехиометрического оксида  $\text{TiO}_2$ . Плёнка спонтанно нарастает в течение примерно 50 сут, затем её рост прекращается. Благодаря оксидной плёнке титан коррозионно устойчив при температурах до 773–823 К.

**Стадия 1.** При температурах 473–623 К окисление идет путём нарастания оксидной плёнки по логарифмическому закону, растворение кислорода в металле незначительно [35]. При небольшой толщине плёнки доставляемый кислород обеспечивает окисление Ti до  $\text{TiO}_2$ .

**Стадия 2.** При температурах 673–873 К логарифмический закон окисления сменяется параболическим вследствие растворения кислорода. Известно, что заметное растворение кислорода начинается при температурах 673–873 К, но кинетика растворения изучена недостаточно [137, с. 52]. Начальная стадия окисления — диссоциация кислорода и внедрение его атомов в междоузлия кристаллической решётки. При этом металлические свойства титана сохраняются, система представляет собой твёрдый раствор. Предельная растворимость кислорода в  $\alpha\text{Ti}$  составляет 14,5 масс. % при температуре 293–1873 К и 2 масс. % в  $\beta\text{Ti}$  при  $T = 2013$  К. Предельная растворимость азота составляет 7 масс. % в  $\alpha\text{Ti}$  при  $T = 1323$  К и 2 масс. % в  $\beta\text{Ti}$  при  $T = 2293$  К [128, 137]. При температуре 1155 К низкотемпературная аллотропическая модификация  $\alpha\text{Ti}$  с гексагональной кристаллической решёткой переходит в  $\beta\text{Ti}$ -модификацию с кубической объёмноцентрированной решёткой. Скрытая теплота аллотропического перехода  $700$  (или  $570$ – $850$ ) кал моль $^{-1}$  (моль = г атом). Часто наблюдаемое повышение скорости окисления в интервале температур 1123–1273 К связывают с изменением кристаллической структуры, однако механизм ускорения не установлен.



**Рис. 8.** (В цвете онлайн.) Схема окисления компактных образцов титана при умеренной скорости нагрева (см. описание стадий 0–6 в тексте).

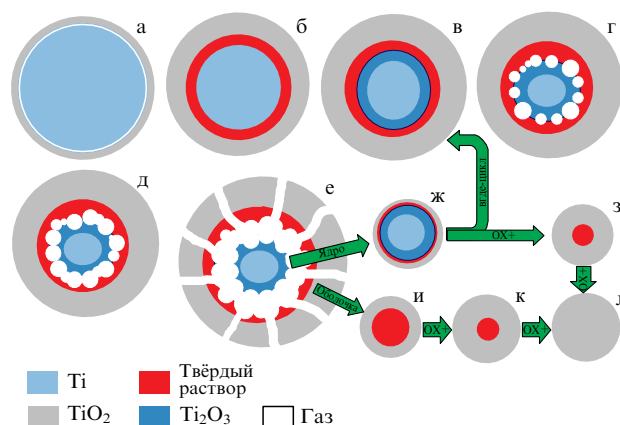
Экспериментально доказано, что рост оксидной плёнки связан с диффузией ионов кислорода по свободным анионным узлам. При температурах 1140–1160 К (вблизи перехода  $\alpha\text{Ti} \rightarrow \beta\text{Ti}$ ) имеет место уменьшение атомной теплоёмкости Ti примерно на 10 %. Заметим также, что температура перехода  $\alpha\text{Ti} \rightarrow \beta\text{Ti}$  зависит от наличия примесей. Так, примесь железа, которая всегда присутствует в магнийтермическом титане, понижает температуру перехода с 1155 К до 1103 К. Обычно на стадии 2 на поверхности имеется оксидный слой, а под ним — твёрдый раствор кислорода в титане.

**Стадия 3.** При температуре около 1273 К оксидная оболочка начинает терять защитные свойства, окисление ускоряется. Предположительно это связано с количеством растворённого кислорода, градиентом его концентрации и толщиной плёнки. Параметры кристаллических решёток твёрдого раствора и оксида плохо согласуются, что приводит к деформации и растрескиванию оксидной плёнки. При температурах порядка 1173–1373 К и выше становится заметной роль катионной диффузии [54]. Диоксид титана относится к полупроводникам n-типа, которые характеризуются избытком ме-

талла в виде ионов, находящихся в междоузлиях кристаллической решётки. Ионы металла диффундируют через слой оксида, затем окисляются на наружной поверхности. Фактически имеет место встречная диффузия титана и кислорода. Оксид образуется не только на межфазной границе металл–оксид, но и на границе оксид–газ. На этой стадии возможны отклонения от параболического закона окисления. Строение оксидного слоя рассматривается в [52]. Указано, что при температуре выше 1073 К наблюдается образование пор и пустот.

**Стадия 4.** При некоторой температуре из интервала 293–1933 К (конкретное значение зависит от соотношения кислорода, растворимого в металле и расходуемого на образование оксида, наличия примесей, скорости нагрева и предыстории) в системе возникает новая фаза. Её появление обусловлено насыщением системы кислородом свыше предела растворимости. Первоначально новая фаза — твёрдый раствор на основе соединения  $\text{TiO}$  с кубической гранецентрированной решёткой. Кислород — элемент внедрения, поскольку его атомы меньше атомов титана. При дальнейшем повышении содержания кислорода образуется фаза  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , например, в реакции  $\alpha\text{Ti} + \alpha\text{TiO} \rightarrow \beta\text{Ti}_2\text{O}_3$  при температуре 1193 К, а затем и фаза  $\text{TiO}_2$  [125]. Соотношение растворённого в металле кислорода и кислорода в составе оксида зависит от температуры, времени и наличия примесей. Для ориентировки приведём несколько значений: при 1173 К 80 % кислорода растворяется в металле, при 1223 К растворяется 45 %, при 1273 К — 30 %. Соответственно, оставшийся кислород идёт на образование оксида.

**Стадия 5.** Происходит одновременное образование оксидной плёнки и растворение кислорода в металле. На наружной поверхности нарастает  $\text{TiO}_2$ , на "внутренней" —  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . На границе металл–оксид может присутствовать  $\text{TiO}$  [52]. Считается, что основой оксидного слоя на титане является  $\text{TiO}_2$ , а другие слои тонки и малозначимы. При моделировании обычно принимают, что диффузия кислорода происходит через слой  $\text{TiO}_2$ . Согласно фазовой диаграмме системы  $\text{Ti}-\text{O}$  [124, 125] при высокой концентрации кислорода (при  $T = 673$  К концентрация кислорода уже 56 ат. %) в системе могут присутствовать различные оксиды, начиная от низших субоксидов  $\text{Ti}_6\text{O}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$  и  $\text{Ti}_2\text{O}$ , затем  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  (фазы Магнели,  $n = 4, \dots, 10$ ) и до высшего  $\text{TiO}_2$ . Некоторые сведения о известных оксидах титана представлены в табл. 4. Субоксиды  $\text{Ti}_6\text{O}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$  могут существовать совместно с металлическим  $\text{Ti}$  при концентрации кислорода менее 35 ат. % ( $\text{Ti}_6\text{O}$  — при температуре до 1073 К,  $\text{Ti}_3\text{O}$  и  $\text{Ti}_2\text{O}$  — при температуре до 2173 К). При температурах, близких к температуре плавления  $\beta\text{Ti}$  1933 К, могут сосуществовать  $\text{Ti}$  и  $\text{Ti}_2\text{O}$  при концентрации кислорода < 50 ат. %,  $\text{TiO}$  и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  при концентрации кислорода 50–55 ат. %,  $\text{TiO}$  и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  при 55–60 ат. % кислорода;  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  при 60–62 ат. % кислорода; фазы Магнели при 63–67 ат. % кислорода. Нижняя граница фазы  $\text{TiO}_2$  соответствует содержанию кислорода 65,5 ат. %, в стехиометрическом оксиде кислорода 66,7 ат. % [192]. В целом, система эволюционирует в направлении повышения количества высшего оксида  $\text{TiO}_2$  [52, 125, 192]. В [52] указано, что литературные данные о кинетике и механизме окисления компактного  $\text{Ti}$  в воздухе противоречивы и отсутствуют сведения о наличии фаз нитридов в продуктах окисления.

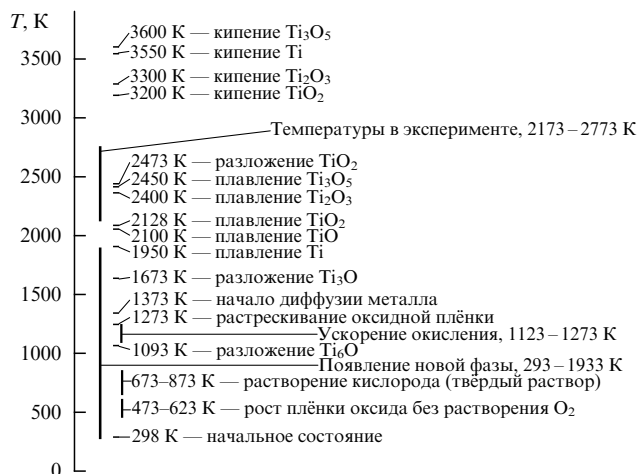


**Рис. 9.** (В цвете онлайн.) Схема реактирования частицы титана. (а) Рост оксидной плёнки без растворения кислорода. (б) Образование твёрдого раствора кислорода в металле. (в) Появление фазы  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . (г) Появление газообразной фазы. (д) Раздувание пузырей. (е) Фрагментация. Случай "ядро": рождение частицы (ж), аналогичной показанной на рис. в, выполнение вгдет-цикла, затем доокисление ( $\text{OX} +$ ) частицы (з) до финальной частицы (л). Случай "оболочка": рождение частицы (и), неспособной к дальнейшей фрагментации, её постепенное дальнейшее окисление ( $\text{OX} +$ ) до финальной частицы, (и)  $\rightarrow$  (к)  $\rightarrow$  (л).

**Стадия 6** — совместное существование множества фаз и постепенная трансформация низших оксидов в высшие.

Реагирование частиц субмиллиметровых размеров ( $< 500$  мкм), в том числе титановых агломератов, а также образцов титана при высоких скоростях нагрева ( $\geq 100$  К  $\text{с}^{-1}$ ) имеет свои особенности (рис. 9). Вначале процесс протекает аналогично: стадии а, б, в для частицы подобны описанным выше стадиям 1, 2, 4 для массивного образца. Различия начинаются со стадии г. В процессе горения температура частицы начинает снижаться, и в соответствии с текущим состоянием частицы в смысле её координат на фазовой диаграмме состав–температура может реализоваться ситуация, при которой в объёме частицы обязана выделиться новая фаза в газообразном состоянии. В результате внутри частицы образуются газовые "пузыри". Наиболее вероятная причина понижения температуры частицы — изменение условий теплообмена вследствие уменьшения скорости тепловыделения из-за увеличения диффузионного сопротивления растущей оксидной плёнки-оболочки при неизменном уровне теплопотерь. Состав выделяющейся газообразной фазы может быть различным (растворённые газы, низшие оксиды). На стадии д количество газа в частице увеличивается, давление в пузырях возрастает. Это приводит к локальному или полному разрыву оксидной оболочки (стадия е), что визуально выглядит как фрагментация частицы. Образовавшиеся фрагменты силами поверхностного натяжения стягиваются в сферические частицы. Такие частицы-фрагменты имеют разный состав и поэтому ведут себя по-разному. Можно выделить два предельных случая: фрагмент, состоящий в основном из материала внутренней центральной части материнской частицы (ядро); фрагмент, состоящий в основном из материала наружной части материнской частицы (оболочка).

В первом случае (ядро) частица (рис. 9ж) в большом количестве содержит вещества, способные к дальней-



**Рис. 10.** Характерные температуры при горении частиц титана, справочные [125, 193] и экспериментальные данные для воздуха. При горении частиц размером 4,5 мкм в слое реализуются температуры 2200–2400 К [93]. При горении одиночных частиц размером 240 мкм в [105] зарегистрированы температуры 2173–2723 К.

шему окислению (низшие оксиды, возможно, металлический титан). Частица на стадии ж (рис. 9ж) подобна материнской частице на стадии в (рис. 9в) в уменьшенном размере. Можно ожидать, что такая частица будет интенсивно реагировать, поскольку после фрагментации газообразный окислитель получает доступ к реакционно-способному материалу. Процессы окисления и фрагментации многократно повторяются (цикл в–г–д–е (см. рис. 9)), при этом размер частиц каждый раз уменьшается. Цикл выполняется до тех пор, пока частица имеет "ресурсы" для активного реагирования. Когда реакционно-способный материал в основном исчерпан, фрагментация заканчивается и частица в режиме постепенного доокисления (на рис. 9 обозначено как ОХ+) превращается в финальную оксидную частицу (стадии з, л).

Во втором случае (оболочка) частица-фрагмент (рис. 9и) не имеет ресурсов для последующей фрагментации и реагирует в режиме постепенного доокисления (рис. 9и, к, л).

На рисунке 10 представлены значения уровней и интервалов температур, при которых происходят те или иные процессы и события, характерные для горения титана, а также уровень измеренных в экспериментах температур. В [105] для частиц размером 240 мкм зарегистрированы температуры 2173–2723 К. Именно этот интервал показан на рис. 10. В других исследованиях интервал температур обычно уже, например 2500–3000 К в плазмотроне [99] или 2200–2400 К при горении слоя частиц в воздухе [93]. Можно утверждать, что характерные экспериментальные температуры заведомо превышают температуры плавления Ti и TiO<sub>2</sub>, а часто и температуру разложения TiO<sub>2</sub> (см. табл. 4). Ускорение окисления при  $T \sim 1100$  К обычно связывают с переходом  $\alpha\text{Ti} \rightarrow \beta\text{Ti}$ .

## 9. Заключение

Примерно с 2005 г. исследования механизма горения частиц Ti в ряде стран возобновились с применением современных экспериментальных методик. Для реги-

страции процесса горения используют скоростную видеосъемку и времяразрешенную спектроскопию или пирометрию, для анализа остатков горения — расширенные возможности электронной микроскопии (методы рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, спектроскопии рассеяния на разных длинах волн, спектроскопии обратно-рассеянных электронов и др.). Возрождение интереса к горению частиц Ti частично обусловлено перспективами использования наноразмерного TiO<sub>2</sub> для дезактивации локальных загрязнений атмосферного воздуха. Один из возможных вариантов реализации этой идеи — создание пиротехнического устройства, осуществляющего эффективную трансформацию металлического Ti в фотокаталитические частицы TiO<sub>2</sub> и их рассеяние в воздухе.

Для воплощения идеи необходимо решить множество проблем, подобных тем, которые возникли при создании и совершенствовании ракетных двигателей на алюминизированном топливе, начиная от проектирования системы топливо — конструкция и заканчивая распространением оксидных частиц-продуктов в атмосфере. Среди важнейших задач — организация эффективного сжигания частиц Ti в воздухе, и для её решения требуется изучение механизма горения. Основываясь на проведенном анализе литературы, подведём итоги и наметим направления дальнейших исследований.

Для активации воспламенения и горения частиц Ti, в том числе в составе смесевых композиций, следует изучить возможности предварительного обезгаживания частиц Ti путём вакуумного отжига; легирование Ti добавками металлов, способствующими воспламенению, но не снижающими фотокаталитической активности TiO<sub>2</sub>. В числе кандидатов на роль металлов-допантов можно назвать ванадий, магний, хром. Для приготовления сплавов или для введения допанта в состав смеси следует опробовать механоактивацию. Важный вопрос о "времени жизни" эффектов механоактивации пока не имеет ответа. Также представляет интерес оценка возможностей электродугового или искрового "активирующего" воздействия на факел горящей титаносодержащей смеси.

Механизм горения частиц Ti в воздухе при атмосферном давлении кратко можно описать следующим образом. На начальной стадии горение происходит в кинетическом режиме в конденсированной и паровой фазе. Последнее сопровождается образованием наноразмерного оксида над поверхностью частицы и ярким свечением. Можно назвать эту стадию "пирофорной". Оксидная плёнка является ещё тонкой и может отслаиваться от металла, её диффузионное сопротивление незначительно, а из-за сравнительно низкой теплопроводности титана возможен локальный разогрев металла до температур, превышающих температуру плавления. Режим обеспечивается внешней диффузией газообразного окислителя из окружающей среды к поверхности частицы, а от неё — внутрь частицы, где происходит экзотермический процесс непрерывного растворения кислорода в твёрдом или жидком титане.

При приближении к пределу растворимости кислорода в титане начинается образование различных оксидов: TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, ..., TiO<sub>2</sub>. По мере накопления атомов кислорода становится больше высших оксидов и меньше низших. При этом высшие оксиды могут разлагаться с образованием низших, испаряться и затем

доокисляться в газовой фазе. Накопление оксидных продуктов в объёме частицы приводит к тому, что диффузионная доставка окислителя в глубь частицы постепенно затрудняется из-за появления дополнительного *внутреннего* диффузионного сопротивления. Скорость реакции замедляется, температура понижается, выделяющегося количества теплоты не хватает для испарения полупродуктов, процесс переходит в своеобразный гетерогенный режим. В частице диаметром порядка нескольких сотен микрометров имеется радиальный градиент концентраций компонентов-полупродуктов. При снижении температуры в приповерхностном слое толщиной примерно 30 мкм могут реализоваться температурно-концентрационные условия, при которых происходит выделение газовой фазы, что приводит к фрагментации горящей частицы. У крупных частиц (размером несколько сотен микрометров) в течение некоторого интервала времени происходит непрерывное выбрасывание фрагментов поверхностного слоя с сохранением материнской частицы. В случае сравнительно мелких частиц (от нескольких микрометров до нескольких сотен микрометров) даже однократный взрыв может уничтожить материнскую частицу, превратив её в совокупность фрагментов.

В общем, горение частиц титана происходит по комбинированному парофазно-гетерогенному механизму, и его описание 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. Представляется, что информативными были бы эксперименты со сжиганием частиц размером 50–500 мкм в средах различного состава с регистрацией характерных времён, определением фазового состава остатков материнских частиц и гранулометрического состава фрагментов.

Образование наночастиц  $\text{TiO}_2$  происходит в основном на начальной, "пирофорной", стадии горения частицы, когда реализуется видимое газофазное реагирование (яркое свечение), а также при сгорании фрагментов. Массовый выход наночастиц повышается при интенсификации горения посредством: 1) увеличения концентрации кислорода в среде; 2) увеличения температуры за счёт внешнего источника тепла, повышения дисперсности частиц или за счёт коллективного эффекта при горении в слое; 3) обдува (или движения частицы с высокой скоростью в покоящейся среде). В условиях обдува облегчается доставка окислителя к частице, а возможно, и в глубь частицы за счёт частичного удаления продуктов реагирования. Поэтому обдув представляется перспективным способом воздействия на горящие частицы Ti. Для реализации его возможностей и достижения требуемых параметров оксидных частиц (размера, массового выхода) необходимо провести эксперименты с определением характеристик сферул при вариации размеров и скорости материнских частиц. Затем потребуется многопараметрическая оптимизация с учётом характеристик движения и горения, таких как времена фрагментации и горения, ускорение частиц, усреднённое в интересующем промежутке времени значение относительной скорости движения частиц и т.д.

Необходимо также продолжить изучение *фотокаталитической активности частиц*  $\text{TiO}_2$ , образующихся при горении Ti. Имеющиеся сегодня данные обнадёживают. Первоочередной вопрос относительно горения частиц Ti в составе пиротехнической композиции: допустимо ли присутствие хлора и можно ли использовать ПХА? Второй вопрос касается поиска эффективных допантов. С точки зрения организации процесса горения наиболее подходящим кандидатом представляется Mg.

Заметим, что если не удастся создать аэрозоль с требуемыми фотокаталитическими свойствами *в режиме горения*, то имеется "запасной вариант" — с помощью взрыва или пиротехнического газогенератора распылить заведомо эффективный готовый порошок  $\text{TiO}_2$  [194]. Однако у этого варианта есть специфическая проблема: требуется обеспечить сохранение свойств фотокатализатора в течение длительного времени. В случае создания  $\text{TiO}_2$  "на месте" такой проблемы не возникает.

Автор выражает благодарность Р.С. Захарову, О.В. Нецкиной, С.А. Хромовой за помощь в подборе литературы; А.М. Бакланову, В.Е. Зарко, В.В. Карасёву, А.А. Онишуку, В.Н. Панфилову, В.Н. Симоненко, Г.С. Суродину — соавторам оригинальных статей, использованных при написании обзора; А.А. Палецкому за ценные критические замечания по тексту.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-03-00294.

## Список литературы

1. Иванов Б А *Безопасность применения материалов в контакте с кислородом* (М.: Химия, 1984)
2. Буланов В Я и др. *Диагностика металлических порошков* (М.: Наука, 1983) с. 225
3. Похил П Ф и др. *Горение порошкообразных металлов в активных средах* (М.: Наука, 1972)
4. Паушкин Я М, Чулков А З (Ред.) *Ракетные топлива* (М.: Мир, 1975)
5. Жуков Б П (Ред.) *Энергетические конденсированные системы. Краткий Энциклопедический словарь* (М.: Янус-К, 2000)
6. Ягодников Д А *Воспламенение и горение порошкообразных металлов* (М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009)
7. Sarnier S F *Propellant Chemistry* (New York: Reinhold, 1966); Пер. на русск. яз.: Сарнер С *Химия ракетных топлив* (М.: Мир, 1969)
8. Шидловский А А *Основы пиротехники* (М.: Машиностроение, 1973)
9. Papers Published in the Proc. of the Intern. Pyrotechnics Seminars, Seminars No. 1 (1968)– No. 39 (2013), <http://www.intpyrosoc.org/wp-content/uploads/2015/08/IPS-TOC-1968-2013.pdf>
10. Вадхе П П и др. *Физика горения и взрыва* **44** (4) 98 (2008); Vadhe P P et al. *Combustion Explosion Shock Waves* **44** 461 (2008)
11. Полетаев Н И, Золотко А Н, Дорошенко Ю А *Физика горения и взрыва* **47** (2) 30 (2011); Poletaev N I, Zolotko A N, Doroshenko Yu A *Combustion Explosion Shock Waves* **47** 153 (2011)
12. Морохов И Д, Велихов Е П, Волков Ю М *Атомная энергия* **44** 213 (1978); Morokhov I D, Velikhov E P, Volkov Yu M *Sov. Atom. Energy* **44** 235 (1978)
13. Крюков А Ю *Адаптация внутрикамерных процессов и элементов конструкции энергоустановок на порошковом горючем к технологиям получения ультра- и нанодисперсных материалов* (Пермь: Изд-во Пермск. нац. исслед. политех. ун-та, 2012)
14. Хуанг Х-Т и др. *Физика горения и взрыва* **49** (5) 39 (2013); Huang H T et al. *Combustion Explosion Shock Waves* **49** 541 (2013)
15. Мержанов А Г, Сычев А Е "О самораспространяющемся высокотемпературном синтезе", <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsfr.htm>
16. Громов А А и др. *Горение нанопорошков металлов* (Томск: Дельтаплан, 2008)

17. Иванов В Г и др. *Физика горения и взрыва* **30** (4) 167 (1994); Ivanov V G et al. *Combustion Explosion Shock Waves* **30** 569 (1994)
18. Ильин А П, Громов А А *Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии* (Томск: Изд-во Томского ун-та, 2002)
19. Wolfhard H G, Glassman I, Green L (Eds) *Heterogeneous Combustion. A Selection of Technical Papers Based Mainly on the American Institute of Aeronautics and Astronautics Heterogeneous Combustion Conf., Palm Beach, Florida, December 11–13, 1963* (New York: Academic Press, 1964); Пер. на русск. яз.: *Гетерогенное горение* (М.: Мир, 1967)
20. Бекстед М В *Физика горения и взрыва* **41** (5) 55 (2005); Beckstead M W *Combustion Explosion Shock Waves* **41** 533 (2005)
21. Григорьев И С, Мейлихов Е З (Ред.) *Физические величины* (М.: Энергоатомиздат, 1991); Пер. на англ. яз.: Grigoriev I S, Meilikhov E Z (Eds) *Handbook of Physical Quantities* (Boca Raton, NY: CRC Press, 1996)
22. Yu J et al. *Fuel* **181** 785 (2016)
23. Зубков Л Б *Космический металл. Все о титане* (М.: Наука, 1987)
24. Veiga C, Davim J P, Loureiro A J R *Rev. Adv. Mater. Sci.* **32** 133 (2012)
25. Рогачев А С, Мукасян А С *Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинематику* (М.: Физматлит, 2012)
26. Athawale B K, Asthana S N, Singh H J. *Energ. Mater.* **22** (2) 55 (2004)
27. Shekhar H, Singh H, in *8-ISISCP Eighth Intern. Symp. on Special Topics in Chemical Propulsion. Advancements in Energetic Materials and Chemical Propulsion*, Cape Town, South Africa, 2009. Program and Book of Abstracts, p. 77
28. Pang W et al. *Propellants Explosives Pyrotech.* **38** 852 (2013)
29. Komarov V F et al. *Energetic Materials. Characterisation, Modelling and Validation*, 40th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2009, p. 108
30. Matias T et al. *Energetic Materials for High Performance, Insensitive Munitions and Zero Pollution*, 41st Intern. Annual Conf. of ICT, Germany, Karlsruhe, 2010, p. 95
31. Махов М Н *Горение и взрыв* **8** (2) 256 (2015)
32. Комарова М В и др. *Ползуновский вестник* (4-1) 112 (2010)
33. Шафирович Е Я, в сб. *Физика аэродисперсных систем* Т. 31 (Киев–Одесса: Вища школа, 1987) с. 63
34. Weiser V et al., in *Energetic Materials: Performance and Safety. 36th Intern. Annual Conf. of ICT and 32nd Intern. Pyrotech. Seminar*, Karlsruhe, Germany, 2005, p. 102
35. Kofstad P *High-Temperature Oxidation of Metals* (New York: Wiley, 1966); Пер. на русск. яз.: Кофстад П *Высокотемпературное окисление металлов* (М.: Мир, 1969)
36. Бай А С и др. *Окисление титана и его сплавов* (М.: Металлургия, 1970)
37. Недин В В и др. *Взрывоопасность металлических порошков* (Под ред. О С Ничипоренко) (Киев: Наукова думка, 1971)
38. Злобинский В Г, Иоффе В Г, Злобинский В Б *Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов* (М.: Металлургия, 1972)
39. Войтович Р Ф, Головкин Э И *Высокотемпературное окисление титана и его сплавов* (Киев: Наукова думка, 1984)
40. Маркштейн Г Х *Ракетная техника и космонавтика* (3) 3 (1963)
41. Маркштейн Г Х *Вопросы ракетной техники* (4) 30 (1968)
42. Фролов Ю В, в сб. *Физика аэродисперсных систем* Т. 17 (Киев–Одесса: Вища школа, 1978) с. 82
43. Rhein R, Baldwin J "Literature review on titanium combustion and extinction", Naval Weapons Center Report No. NWC TP 6167 (China Lake, CA: Naval Weapons Center, 1980)
44. Zarko V E, in *Modelling and Performance Prediction in Rockets and Guns* (Eds S R Chakravarty, S Krishnan) (New Delhi: Allied Publ. Ltd, 1998) p. 300
45. ПромМеталл. Титан, сплав титана, <http://prom-metal.ru/marochnik/titan-splav-titana>
46. Марочник стали и сплавов. Поиск сталей, сплавов, ферросплавов и чугунов, [http://www.splav-kharkov.com/quest\\_form.php](http://www.splav-kharkov.com/quest_form.php), ввести в надлежащие поля значения, соответствующие процентному содержанию Ti, например от 80 до 100, и выполнить поиск
47. Шипша В Г "17. Титаны и титановые сплавы", в сб. *Металлы и сплавы* (Под ред. Ю П Солнцева) (СПб.: НПО Профессионал. НПО Мир и семья, 2003); [http://www.naukaspb.ru/spravochniki/Demo%20Metall/3\\_17.htm](http://www.naukaspb.ru/spravochniki/Demo%20Metall/3_17.htm)
48. Метотехника. ОСТ 1 90013-81. Сплавы титановые. Марки, [http://www.metotech.ru/ost\\_90013\\_81.htm](http://www.metotech.ru/ost_90013_81.htm); см. также: Метотехника. Металл титан. Описание, <http://www.metotech.ru/titan-opisanie.htm#>; Метотехника. Стандарты на титан. ГОСТы, ТУ, <http://www.metotech.ru/titan-gost.htm>
49. АО ПОЛЕМА. Титан и Ti сплавы. Титановые порошки, <http://www.polema.net/titan-i-ti-splavy.html>
50. Попов Е И, в сб. *Физика аэродисперсных систем* Т. 17 (Киев–Одесса: Вища школа, 1978) с. 65
51. Черненко Е В, Грива В А, Розенбанд В И *Физика горения и взрыва* **18** (5) 20 (1982); Chernenko E V, Griva V A, Rozenband V I *Combustion Explosion Shock Waves* **18** 513 (1982)
52. Коршунов А В и др. *Изв. Томского политехн. ун-та* **319** (3) 10 (2011)
53. Schulz O et al. *Thermochim. Acta* **517** 98 (2011)
54. Дьячков В И *Журн. приклад. химии* **77** 1409 (2004); D'yachkov V I *Russ. J. Appl. Chem.* **77** 1397 (2004)
55. Дьячков В И *Журн. приклад. химии* **79** 908 (2006); D'yachkov V I *Russ. J. Appl. Chem.* **79** 896 (2006)
56. Розенбанд В И, Чичев В А, Афанасьева Л Ф *Физика горения и взрыва* **12** (1) 31 (1976); Rozenband V I, Chichev V A, Afanas'eva L F *Combustion Explosion Shock Waves* **12** 26 (1976)
57. Грачухо В П, Гуревич М А, Савельев М И *Физика горения и взрыва* **14** (1) 35 (1978); Grachukho V P, Gurevich M A, Savel'ev M I *Combustion Explosion Shock Waves* **14** 26 (1978)
58. Грачухо В П, Гуревич М А, Осетров С Б, в сб. *Горение конденсированных систем* (Химическая физика процессов горения и взрыва, Отв. ред. А Г Мержанов) (Черноголовка: ОИХФ, 1977) с. 81
59. Алексеев А Г, Судакова И В, Циделко Т И, в сб. *Физика аэродисперсных систем* (Отв. ред. Д И Полищук) (Киев–Одесса: Вища школа, 1986) с. 20
60. Gao W et al. *Sci. Tech. Energ. Mater.* **75** (1) 14 (2014)
61. Gao W, Zhanga X et al. *Powder Technol.* **321** 154 (2017)
62. Воюев С И и др. *Физика горения и взрыва* **19** (3) 18 (1983); Voyuev S I et al. *Combustion Explosion Shock Waves* **19** 267 (1983)
63. Лукьянов В В, Перегудов А Н, Барзыкин В В, в сб. *Химическая физика процессов горения и взрыва. XII Симпозиум по горению и взрыву, Черногловка, 11–15 сентября, 2000* (Черноголовка, 2000) с. 33
64. Федосеев В А, в сб. *Физика аэродисперсных систем* Т. 17 (Киев–Одесса: Вища школа, 1978) с. 50
65. Садлий Т П, Григоренко И Н, в сб. *Физика аэродисперсных систем* Т. 17 (Киев–Одесса: Вища школа, 1978) с. 67
66. Садлий Т П и др., в сб. *Физика аэродисперсных систем* Т. 29 (1986) с. 29
67. Болобов В И *Физика горения и взрыва* **29** (2) 12 (1993); Bolobov V I *Combustion Explosion Shock Waves* **29** 138 (1993)
68. Болобов В И *Физика горения и взрыва* **38** (6) 37 (2002); Bolobov V I *Combustion Explosion Shock Waves* **38** 639 (2002)
69. Болобов В И *Физика горения и взрыва* **39** (6) 77 (2003); Bolobov V I *Combustion Explosion Shock Waves* **39** 677 (2003)
70. Болобов В И, Подлевских Н А *Физика горения и взрыва* **43** (4) 39 (2007); Bolobov V I, Podlevskikh N A *Combustion Explosion Shock Waves* **43** 405 (2007)
71. Болобов В И *Физика горения и взрыва* **53** (2) 47 (2017); Bolobov V I *Combustion Explosion Shock Waves* **53** 165 (2017)
72. Страковский Л Г *Физика горения и взрыва* **18** (5) 96 (1982); Strakovskii L G *Combustion Explosion Shock Waves* **18** 579 (1982)
73. Harrison P L, in *Seventh Symp. Intern. on Combustion* (London: Butterworths Sc. Publ., 1959) p. 913; Пер. на русск. яз.: Гаррисон П Л, в сб. *Вопросы горения. Материалы VI и VII Международных Симпозиумов по горению* (Под ред. С А Гольденберга) (М.: Металлургиздат, 1963) с. 222
74. Clark A, Moulder J, Runyan C, in *Fifteenth Symp. Intern. on Combustion* (Pittsburgh, PA: The Combustion Institute, 1975) p. 489

75. Деревяга М Е, Стесик Л Н, Федорин Э А *Физика горения и взрыва* **12** (4) 544 (1976); Derevyaga M E, Stesik L N, Fedorin E A *Combustion Explosion Shock Waves* **12** 493 (1976)
76. Andrzejak T A, Shafirovich E, Varma A *Propellants Explos. Pyrotech.* **34** 53 (2009)
77. Abbud-Madrid A, Branch M C, Daily J W, in *26th Symp. Intern. on Combustion* Vol. 2 (Pittsburgh, PA: The Combustion Institute, 1996) p. 1929
78. Steinberg T A, Wilson D B, Benz F *Combust. Flame* **88** 309 (1992)
79. Бахман Н Н, Кузнецов Г П, Пучков В М *Физика горения и взрыва* **36** (4) 60 (2000); Bakhman N N, Kuznetsov G P, Puchkov N N *Combustion Explosion Shock Waves* **36** 470 (2000)
80. Ефимов Б Г и др. *Физика горения и взрыва* **25** (2) 29 (1989); Efimov B G et al. *Combustion Explosion Shock Waves* **25** 158 (1989)
81. Борисова Е А и др. *Физика горения и взрыва* **27** (3) 35 (1991); Borisova E A et al. *Combustion Explosion Shock Waves* **27** 294 (1991)
82. Ефимов Б Г, Кузяев П Н *Физика горения и взрыва* **30** (6) 68 (1994); Efimov B G, Kuzyaev P N *Combustion Explosion Shock Waves* **30** 788 (1994)
83. Ефимов Б Г, Кузяев П Н *Физика горения и взрыва* **31** (6) 37 (1995); Efimov B G, Kuzyaev P N *Combustion Explosion Shock Waves* **31** 652 (1995)
84. Ефимов Б Г, Заклязьминский Л А *Физика горения и взрыва* **30** (2) 46 (1994); Efimov B G, Zaklayz'minskii L A *Combustion Explosion Shock Waves* **30** 178 (1994)
85. Khomenko I O et al. *Combust. Flame* **92** 201 (1993)
86. Хидиров И *Журн. неорганической химии* **60** 1381 (2015); Khidirov I *Russ. J. Inorg. Chem.* **60** 1263 (2015)
87. Бахман Н Н, Кузнецов Г П, Пучков В М *Физика горения и взрыва* **34** (3) 50 (1998); Bakhman N N, Kuznetsov G P, Puchkov V M *Combustion Explosion Shock Waves* **34** 292 (1998)
88. Вадченко С Г, Григорьев Ю М *Физика горения и взрыва* **15** (1) 64 (1979); Vadchenko S G, Grigor'ev Yu M *Combustion Explosion Shock Waves* **15** 54 (1979)
89. Черненко Е В, Пивцов А Л *Физика горения и взрыва* **26** (6) 68 (1990); Chernenko E V, Pivtsov A L *Combustion Explosion Shock Waves* **26** 684 (1990)
90. Gromov A A et al. *Powder Technol.* **214** 229 (2011)
91. Громов А А "Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов элементов III - IV групп сжиганием порошков металлов в воздухе", Дисс. ... докт. техн. наук (Томск: Том. политехн. ун-т, 2007)
92. Kelzenberg S et al., in *ECM 2009, European Combustion Meeting, Vienna, Austria, 14 - 17 April 2009*, p. 1
93. Weiser V et al., in *7th Workshop on Pyrotechnic Combustion Mechanisms, Rotterdam, The Netherlands, 22 August 2009*, p. 15
94. Roth E et al., in *Energetic Materials for High Performance, Insensitive Munitions and Zero Pollution, 41st Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2010*, p. 129
95. Sakovich G et al, in *Energetic Materials: Insensitivity, Ageing, Monitoring, 37th Int. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2006*, p. 166
96. Sedoi V S, Ivanov Yu F, Osmonoliev M N, in *Energetic Materials: Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics, 34th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2003*, p. 145
97. Beloni E, Dreizin E L *Combust. Sci. Technol.* **183** (8) 823 (2011)
98. Gordon D, in *Solid Propellant Rocket Research* Vol. 1 (Ed. M Summerfeld) (New York Academic Press, 1960); Пер. на русск. яз.: Гордон Д А, в сб. *Исследование ракетных двигателей на твердом топливе* (Под ред. М Саммерфилда) (М.: ИЛ, 1963) с. 181
99. Долганов А П и др. *Изв. АН Латв. ССР Сер. физ. и техн. наук* (2) 106 (1990)
100. Makino A et al. *Nensho no Kagaku to Gijutsu* **4** 11 (1996) in Japanese
101. Badiola C, Dreizin E L *Proc. Combustion Inst.* **34** 2237 (2013)
102. Wang S, Mohan S, Dreizin E L *Combust. Flame* **168** 10 (2016)
103. Садлий Т П, Григоренко И Н, в сб. *Горение конденсированных систем* (Химическая физика процессов горения и взрыва, Отв. ред. А Г Мержанов) (Черноголовка: ОИХФ, 1977) с. 93
104. Shafirovich E, Teoh S K, Varma A *Combust. Flame* **152** 262 (2008)
105. Molodetsky I E et al. *Combust. Flame* **112** 522 (1998)
106. Глотов О Г *Физика горения и взрыва* **49** (3) 50 (2013); Glotov O G *Combustion Explosion Shock Waves* **49** 299 (2013)
107. Khromova S A et al., in *Nonequilibrium Processes Vol. 2 Plasma, Aerosols, and Atmospheric Phenomena* (Eds G Roy, S Frolov, A Starik) (Moscow: TORUS PRESS, 2005) p. 225
108. Karasev V V et al., in *Energetic Materials. Insensitivity, Ageing, Monitoring, 37th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2006*, p. 124
109. Карасев В В и др. *Физика горения и взрыва* **42** (6) 33 (2006); Karasev V V et al. *Combustion Explosion Shock Waves* **42** 649 (2006)
110. Davis A *Combust. Flame* **7** 359 (1963)
111. Kitamura Y et al. *Powder Technol.* **176** 93 (2007)
112. Агеев Н Д и др. *Физика горения и взрыва* **26** (6) 54 (1990); Ageev N D et al. *Combustion Explosion Shock Waves* **26** 669 (1990)
113. Золотко А Н и др. *Физика горения и взрыва* **32** (3) 24 (1996); Zolotko A N et al. *Combustion Explosion Shock Waves* **32** 262 (1996)
114. Zolotko A N et al., in *Gas Phase Nanoparticle Synthesis* (Eds C G Granqvist, L B Kish, W H Marlow) (Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2004) p. 123
115. Захаров Р С, Глотов О Г *Вест. НГУ Сер. Физика* **2** (3) 32 (2007)
116. Глотов О Г, Суродин Г С, Бакланов А М *Физика горения и взрыва* **55** (1) 49 (2019); Glotov O G, Surodin G S, Baklanov A M *Combustion Explosion Shock Waves* **55** (1) (2019) in press
117. Долуханян С К, Нерсисян М Д, Боровинская И П, в сб. *Горение конденсированных систем* (Химическая физика процессов горения и взрыва, Отв. ред. А Г Мержанов) (Черноголовка: ОИХФ, 1977) с. 96
118. Федотова В С, в сб. *Проблемы инженерной охраны труда* (Вып. 13, Отв. ред. П И Полухин) (М.: Металлургия, 1970) с. 49
119. Дрозденко В И и др., в сб. *Физика аэродисперсных систем* Т. 31 (Киев - Одесса: Вища школа, 1987) с. 34
120. Алексеев А Г, Судакова И В *Физика горения и взрыва* **19** (5) 34 (1983); Alekseev A G, Sudakova I V *Combustion Explosion Shock Waves* **19** 564 (1983)
121. Алексеев А Г, Судакова И В, Циделко Т И, в сб. *Физика аэродисперсных систем* Т. 30 (Киев - Одесса: Вища школа, 1986) с. 20
122. Мержанов А Г *Ракетная техника и космонавтика* **13** (2) 106 (1975)
123. Брейтер А Л, Мальцев В М, Попов Е И *Физика горения и взрыва* **13** 558 (1977); Breiter A L, Mal'tsev V M, Popov E I *Combustion Explosion Shock Waves* **13** 475 (1977)
124. Самсонов Г В (Ред.) *Физико-химические свойства окислов* (М.: Металлургия, 1978); Пер. на англ. яз.: Samsonov G V *The Oxide Handbook* (New York: IFI/Plenum, 1982)
125. Лякишев Н П (Общ. ред.) *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник* Т. 3, Кн. 1 (М.: Машиностроение, 2001)
126. Brewer L *Chem. Rev.* **52** 1 (1953)
127. Sato J, Sato K, Hirano T *Combust. Flame* **51** 279 (1983)
128. Мороз Л С и др. *Титан и его сплавы* Т. 1 (Под ред. Л С Мороза) (Л.: Судпромгиз, 1960)
129. Cashdollar K L, Zlochower I A *J. Loss Prevent. Process Industr.* **20** 337 (2007)
130. Pohlman N A, Roberts J A, Gonser M J *Powder Technol.* **228** 141 (2012)
131. Jaggi C et al., in *Energetic Materials for High Performance, Insensitive Munitions and Zero Pollution. 41st Int. Annual Conf. of ICT, Germany, Karlsruhe, 2010*, p. 35
132. Nersisyan H H et al. *Mater. Chem. Phys.* **141** 283 (2013)
133. Choi S H et al. *Arch. Metall. Mater.* **62** 1057 (2017)
134. Sigma-Aldrich is now Merck, кат. 578347 Aldrich. Titanium, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/578347?lang=en&region=RU>
135. ООО НОРМИН. Сферические порошки титана и титановых сплавов, <http://normin.ru/products/165/>
136. Дрейзин Э Л *Физика горения и взрыва* **39** (6) 82 (2003); Dreizin E A *Combustion Explosion Shock Waves* **39** 681 (2003)
137. Пульцин Н М *Взаимодействие титана с газами* (М.: Металлургия, 1969)
138. Fromm E, Gebhardt E *Gase und Kohlenstoff in Metallen* (Berlin: Springer-Verlag, 1976); Пер. на русск. яз.: Фромм Е, Гебхард Е *Газы и углерод в металлах* (М.: Металлургия, 1980)

139. Глотов О Г *Физика горения и взрыва* **49** (3) 58 (2013); Glotov O G *Combustion Explosion Shock Waves* **49** 307 (2013)
140. Memon N K, Anjum D H, Chung S H *Combust. Flame* **160** 1848 (2013)
141. Ли С-Цз и др. *Физика горения и взрыва* **44** (5) 112 (2008); Ouyang X et al. *Combustion Explosion Shock Waves* **44** 597 (2008)
142. Qu Y et al. *Propell. Explos. Pyrotech.* **36** 75 (2011)
143. Wang J et al. *Proc. Combust. Inst.* **33** 1925 (2011)
144. Myronyuk I F, Chelyadyn V L *Phys. Chem. Solid State* **11** 815 (2010)
145. Wang X-K et al. *Chem. Eng. J.* **189**–**190** 288 (2012)
146. Vemury S, Pratsinis S E *Appl. Phys. Lett.* **66** 3275 (1995)
147. Liu Z et al. *Phys. Proc.* **18** 168 (2011)
148. Савинов Е Н *Соросовский образовательный журн.* **6** (11) 52 (2000)
149. Besov A S et al. *J. Hazardous Mater.* **173** 40 (2010)
150. Haque M M, Bahnemann D, Muneer M, in *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention — Environmental and Analytical Update* (InTech, 2012) p. 293
151. Jöks S et al. *Appl. Catalysis B* **111**–**112** 1 (2012)
152. Zhao Y et al. *Mater. Chem. Phys.* **107** 344 (2008)
153. Yu F et al. *Chin. J. Catalysis* **34** 1216 (2013)
154. Lu G, Linsebigler A, Yates J T (Jr.) *J. Phys. Chem.* **99** 7626 (1995)
155. Корсуновский Г А *ЖФХ* **52** 2276 (1978)
156. Shih Y, Lin C *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19** 1652 (2012)
157. Jang H D, Kim S-K, Kim S-J *J. Nanopart. Res.* **3** 141 (2001)
158. Торхов Д С и др. *Докл. РАН* **394** 775 (2004)
159. Сотникова Л В и др. *Южно-сибирский науч. вестн.* **1** (3) 47 (2013)
160. Nah Y-C, Paramasivam I, Schmuki P *Chem. Phys. Chem.* **11** 2698 (2010)
161. Sun H et al. *Chem. Eng. J.* **162** 437 (2010)
162. Yu L et al. *J. Environ. Sci.* **24** 1777 (2012)
163. Wang Y, Lu K, Feng C *J. Rare Earths* **31** 4 360 (2013)
164. Yuan R et al. *J. Hazardous Mater.* **262** 527 (2013)
165. Wang Y, Xue X, Yang H *Vacuum* **101** 193 (2014)
166. Brezová V et al. *J. Photochem. Photobiol. A* **2** 177 (1997)
167. Ranjit K T, Viswanathan B J. *Photochem. Photobiol. A* **107** 215 (1997)
168. Wei H et al. *J. Mater. Sci.* **39** 1305 (2004)
169. Picquart M et al. *J. Mater. Sci.* **37** 3241 (2002)
170. Hattori A, Tada H *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **22** 47 (2001)
171. Choi Y, Umebayashi T, Yoshikawa M *J. Mater. Sci.* **39** 1837 (2004)
172. Wilke K, Breuer H D *J. Photochem. Photobiol. A* **121** 49 (1999)
173. Wang C et al. *J. Mater. Chem.* **13** 2322 (2003)
174. Choi W, Termin A, Hoffman M R *J. Phys. Chem.* **98** 13669 (1994)
175. Gole J L et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 1230 (2004)
176. Sivalingam G et al. *Appl. Catalysis B* **45** 23 (2003)
177. Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K *J. Phys. Chem. B* **107** 5483 (2003)
178. Xie Y, Yuan C *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **80** 954 (2005)
179. Оболенская Л Н и др. *Фундаментальные исследования. Химические науки* **1** 796 (2013)
180. Колесник И В "Мезопористые материалы на основе диоксида титана", Дисс. ... канд. хим. наук (М.: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. Хим. фак., 2010)
181. Ifeacho P, Wiggers H, Roth P *Proc. Combust. Inst.* **30** 2577 (2005)
182. Gao B et al. *Appl. Catalysis A* **375** 107 (2010)
183. Sun T et al. *Chem. Eng. J.* **228** 896 (2013)
184. Глотов О Г и др., в сб. *Горение твердого топлива. Сб. докл. VII Всеросс. конф. с межд. участием Ч. 3* (Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2009) с. 184
185. Glotov O G, Zarko V E, in *Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application* (Eds V E Zarko, A A Gromov) (Waltham, MA: Elsevier, 2016) p. 285
186. Глотов О Г и др. *Докл. РАН* **413** 206 (2007); Glotov O G et al. *Dokl. Phys. Chem.* **413** 59 (2007)
187. Glotov O G *Russ. J. Phys. Chem. A* **82** 2213 (2008)
188. Захаренко В С, Хромова С А *Экологическая химия* **15** (4) 226 (2006)
189. Захаренко В С, Пармон В Н, Хромова С А *Оптика атмосферы и океана* **20** 531 (2007); Zakharenko V S, Parmon V N, Khromova S A *Atmos. Ocean. Phys.* **20** 486 (2007)
190. Воронова Г А и др. *Журн. приклад. химии* **82** 1256 (2009); Voronova G A et al. *Russ. J. Appl. Chem.* **82** 1351 (2009)
191. Воронова Г А *Изв. Томск. политех. ун-та* **314** (3) 41 (2009)
192. Kubaschewski O, Hopkins B E *Oxidation of Metals and Alloys* (London: Butterworths, 1962); Пер. на русск. яз.: Кубашевский О, Гопкинс Б Э *Окисление металлов и сплавов* (М.: Металлургия, 1965)
193. Левинский Ю В *p-T-х диаграммы состояния двойных металлических систем* Кн. 2 (М.: Металлургия, 1990)
194. Sakovich G, Vorozhtsov A, Bondarchuk S, in *Energetic Materials. Characterisation and Performance of Advanced Systems, 38th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2007*, p. 17

## Ignition and combustion of titanium particles. Experimental methods and results

**O.G. Glotov**

*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
ul. Institutskaya 3, 630090 Novosibirsk, Russian Federation  
E-mail: glotov@kinetics.nsc.ru*

We have collected and systematized data on patterns and features of ignition and combustion of the titanium in the form of centimeter-size samples and microparticles with dimensions ranging from several units to several hundred micrometers in the form of individual particles, air suspensions, poured and pressed samples. The factors have been identified that affect the temperature and time characteristics of ignition and burning; the structure and dispersion of the formed condensed products, including those in the nanometer size range. We also present a modern paradigm of the mechanism of burning and formulate the issues to be resolved to gain a better understanding of how the metal transforms into oxide.

**Keywords:** titanium, particle, ignition, combustion, burning time, fragmentation, dispersion of fragments, phase content, condensed combustion products, morphology, particle size distribution, nanoparticles, spherules, photo catalytic properties, dopants

PACS numbers: 47.70.Fw, 61.82.Bg, 66.30.Ny, 81.20.Ka, 81.20.Rg, **82.20.** – w

Bibliography — 194 references

*Received 9 January 2018, revised 23 March 2018*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **189** (2) 135–171 (2019)

*Physics – Uspekhi* **62** (2) (2019)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038349>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.04.038349>