

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ ПРЕГРАДЫ НА ПРОХОЖДЕНИЕ ВОЛНЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПО ПОРИСТОЙ ТИТАНОВОЙ ЛЕНТЕ

С. Г. Вадченко

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН, 142432 Черноголовка, vadchenko@ism.ac.ru

Исследовано горение в воздухе лент, прокатанных из порошка титана, и определено время задержки движения фронта горения при наличии односторонней преграды, ограничивающей доступ окислителя к поверхности. Показано, что выравнивание фронта горения по толщине ленты происходит на значительном расстоянии от преграды, на два порядка превышающем ее толщину. Определена критическая ширина двухсторонней преграды. Значительная длина ленты, на которой реализуется выравнивание фронта по толщине ленты при односторонней преграде, и малая критическая ширина двухсторонней преграды обусловлены поверхностным режимом горения.

Ключевые слова: фильтрационное и поверхностное горение, скорость горения титановых лент, влияние преграды.

DOI 10.15372/FGV20190305

ВВЕДЕНИЕ

Ленты, полученные прокаткой металлов и экзотермических смесей, представляют интерес для различных пиротехнических устройств и могут служить в качестве удобной модели для исследования механизма горения [1, 2]. Наиболее изученным является высокоскоростное горение лент из смесей титана с бором, способных гореть в инертной среде и не погасать в условиях сильного механического сжатия [3]. Ленты из титана, способные гореть на воздухе, в некоторых случаях могут быть использованы в качестве инициаторов горения. Несмотря на то, что температура горения титана в воздухе превышает температуру горения смеси $Ti + 2B$, скорость горения титановых лент на порядок меньше, а незначительное препятствие приводит к их погасанию. Это связано с фильтрацией окислителя в глубь ленты. В этом случае тепловыделения за счет окисления (азотирования) тонкого слоя металла достаточно для самораспространяющегося режима реакции, но теплоотдача в объем образца и в окружающую среду препятствует распространению фронта горения с высокой скоростью. Считается, что высокая теплопроводность титановых лент в сочетании с малой пористостью является одной из причин неустойчивого горения [4], а устой-

чивое горение малопористых образцов из титана возможно только при высоком давлении окислителя или при высокоскоростном обдуве потоком газа [5–8]. Скорость горения титановых порошков насыпной плотности при атмосферном давлении воздуха также невысока [9, 10]. Передача горения через преграду имеет практическое значение и исследована в ряде работ, в частности в [11] для порохов и в [12] для экзотермических смесей. В данной работе исследовано влияние искусственной преграды на задержку движения фронта фильтрационного горения, для чего были изготовлены титановые ленточные образцы, устойчиво горящие при атмосферном давлении воздуха.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ленту получали непрерывной холодной прокаткой из порошка титана марки ПТС-1 шириной 15 мм, после чего ее разрезали на отрезки длиной 70 мм. Края с обеих сторон лент обрезали до ширины $b = 11$ мм, чтобы убрать краевые дефекты и получить форму фронта горения по ширине ленты, близкую к прямой. Для уменьшения влияния примесных газов на горение часть образцов отжигали в вакууме при температуре 600 °С в течение 20 мин. Толщина лент составляла $h = 280$ мкм, относительная плотность $\rho = 0.73$.

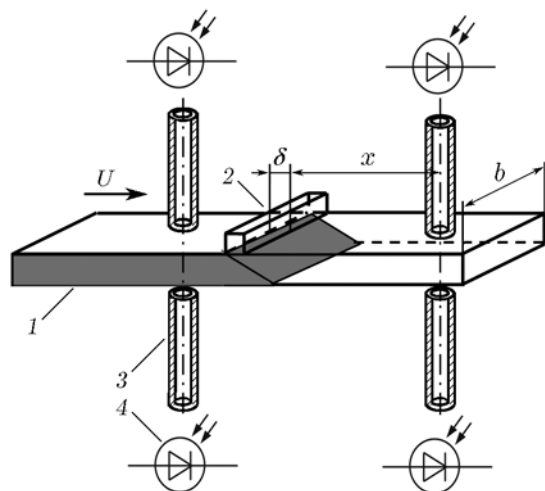


Рис. 1. Схема устройства для измерения времени задержки горения ленты при прохождении через преграду:

1 — образец, 2 — преграда, 3 — коллиматор, 4 — фотодиод

Применение в экспериментах ленты, полученной за одну прокатку из порошка одной партии, а также одновременная вакуумная термообработка всех образцов позволили свести разброс скорости горения разных образцов к величине, не превышающей 2.2 %.

Эксперименты проводили по двум схемам: с преградой, устанавливаемой с одной стороны ленты, и с преградами, устанавливаемыми с двух сторон ленты, напротив друг друга. Схема проведения эксперимента с одной преградой показана на рис. 1. Отрезки ленты горизонтально помещали в держатель из нитрида бора, обеспечивающий равнодоступность поверхности для подвода газа сверху и снизу. В качестве датчиков для измерения времени прохождения волны горения использовали фотодиоды с постоянной времени 10^{-8} с. Излучение от ленты поступало на датчики через коллиматоры, которыми служили стальные капилляры внутреннего диаметра 300 мкм и длиной 40 мм. Датчики устанавливали сверху и снизу ленты строго соосно. Сигналы датчиков с частотой 1 кГц записывали на компьютер. Время прохождения волны горения определяли по максимуму с точностью 0.001 с. Отметки времени максимумов температуры при горении лент без преграды, получаемые от соответствующих верхних и нижних датчиков, совпадали с точностью до 0.01 с. Это свидетельствует о том, что в условиях эксперимента

влияние конвективных потоков на скорость горения горизонтально расположенных лент было несущественным. Отсутствовали также затруднения как при подводе воздуха в зону горения, так и при отводе выделяющихся из ленты водорода, влаги и других адсорбированных примесей. В ряде случаев в качестве датчиков применяли термопары, сваренные из проволок сплавов ВР5/ВР20 диаметром 100 мкм, устанавливаемые на место фотодатчиков. Для измерения температуры горения использовали П-образные термопары, сваренные из прокатанных до толщины 30 мкм проволок с толщиной спая $40 \div 70$ мкм.

Расстояние между датчиками отметок времени могло изменяться, но в большинстве экспериментов составляло 30 мм. Для того чтобы при подходе фронта к первой паре датчиков успевал установиться стационарный режим горения с близким к прямолинейному фронтом, длина начального участка ленты в экспериментах превышала протяженность измерительного участка. Между первой и второй парами датчиков на ленту перпендикулярно направлению движения фронта горения устанавливали преграду, полученную прокаткой в вальцах молибденовой проволоки. Толщина преграды 100 мкм, ширина $\delta = 300$ мкм, длина равна ширине ленты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорости горения лент без преграды, измеренные по показаниям датчиков, расположенных сверху и снизу образца, не отличались. Среднее значение составляло $U = 5.34 \pm 0.06$ мм/с. Преграда, лежащая на поверхности, ограничивала доступ окислителя к ленте. Это было заметно по следу, оставшемуся под преградой после горения, ширина которого примерно равна $\delta = 0.7$ мм, т. е. ширине молибденовой преграды (рис. 2, а). На нижней поверхности ленты следов от преграды не остается. Сканирование по ширине следа показало, что относительная концентрация титана под преградой заметно выше, чем на участках ленты, сгоревших со свободным доступом воздуха (рис. 2, б). Разброс концентраций титана по линии сканирования вызван пористостью ленты. Структуры поверхности лент в сгоревшей части и под преградой различны (рис. 2, в, г) и связаны с разным составом продуктов горения.

Благодаря малому тепловому эффекту реакции, молибденовая преграда не плавилась

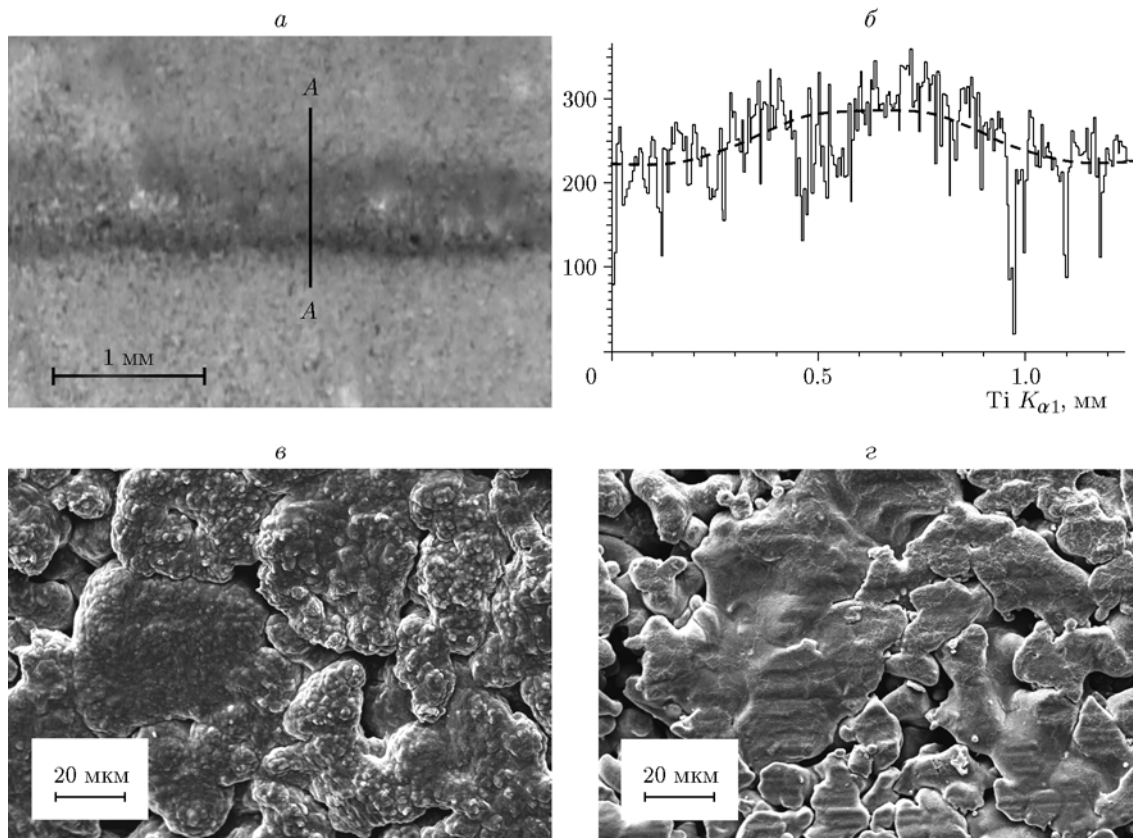


Рис. 2. Результаты исследования горения лент при наличии преграды:

a — фотография фрагмента ленты со следом от преграды, остающимся после прохождения волны горения, *б* — изменение относительной концентрации титана по линии сканирования А-А, *в* — структура поверхности ленты в окисленном слое, *г* — структура поверхности ленты под преградой

и практически не окислялась в ходе горения. Некоторый вклад в задержку горения вносила теплоотдача в преграду. При этом отметим, что теплоемкость молибдена при температурах более $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 2.5 раза меньше теплоемкости титана, а толщина молибденовой преграды почти в три раза меньше толщины исследуемых лент. На рис. 2,г на некоторых частицах титана видны горизонтальные следы, оставшиеся от лежащей преграды. Судя по этим следам, площадь контакта преграды с поверхностью ленты составляет небольшую часть площади преграды, поэтому кондуктивный перенос тепла от ленты в преграду незначителен.

На рис. 3 показаны характерные термограммы прохождения волны горения по ленте, зарегистрированные с использованием термопар. Замена фотодиодов на термопары дает более близкие по интенсивности сигналы, но добиться соосности установки термопар значительно сложнее, поэтому основные результа-

ты были получены с использованием фотодатчиков. Отметим, что температуры 1–4, показываемые первой и второй парами термопар, не соответствуют реальной температуре горения; термопары, как и фотодатчики, в данном случае служат лишь для получения временной отметки прохождения фронта горения. Более близкое значение к реальной температуре горения дает плоская П-образная термопара, сваренная из прокатанных проволок. Максимальная температура горения ленты, зафиксированная с помощью такой термопары, составляет $2470\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это близко к температуре горения ($2400\text{ }^{\circ}\text{C}$), измеренной на частицах диаметром $240\text{ }\mu\text{m}$ в работе [13]. Температура горения лент может быть, за счет более развитой поверхности, выше температуры плавления оксида титана TiO_2 ($1855\text{ }^{\circ}\text{C}$) и температуры перитектического превращения $\text{Ti} + \text{TiN}$ ($2350\text{ }^{\circ}\text{C}$), но ниже температуры плавления нитрида титана ($2947\text{ }^{\circ}\text{C}$).

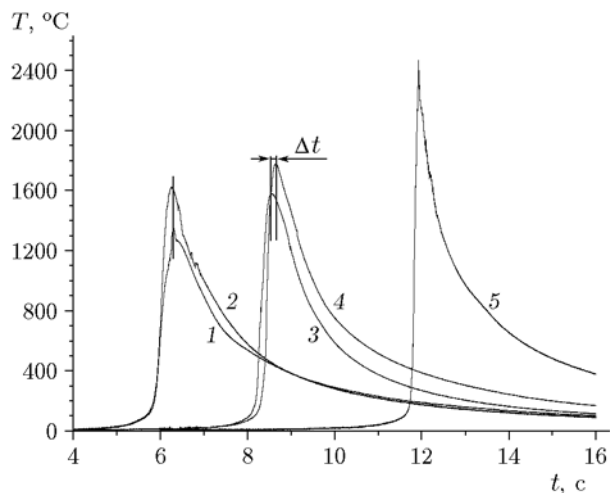


Рис. 3. Показания датчиков при горении титановой ленты:

1, 2 — первая пара термопар, 3, 4 — вторая пара термопар при $x = 1.5$ мм, 5 — температура горения, полученная с помощью П-образной термопары

При постоянном расстоянии между датчиками преграда могла быть установлена на разном расстоянии между ними. На верхней поверхности ленты фронт горения, дойдя до преграды, останавливается, при этом на нижней поверхности горение продолжается, из-за чего форма фронта по толщине ленты искажается. После некоторой задержки горение на верхней поверхности образца возобновляется вследствие прогрева ленты от нижней поверхности. Смещая преграду между первой и второй парами датчиков, можно определить расстояние, на котором происходит выравнивание фронта горения по толщине ленты, и, следовательно, влиянием преграды на фронт горения можно пренебречь. Чем ближе расположена преграда ко второй паре датчиков, тем больший временной сдвиг Δt наблюдается между максимумами сигналов датчиков, фиксирующих прохождение волны горения по верхней поверхности ленты. Отставание верхней линии фронта от нижней уменьшается по мере удаления преграды от второй пары датчиков, и на некотором расстоянии от преграды форма фронта горения на верхней и нижней поверхностях приобретает исходный вид. На рис. 4 показана зависимость разности времен прохождения волной горения второй пары датчиков от их расстояния до преграды. Из этого рисунка можно оценить расстояние x , на котором происходит

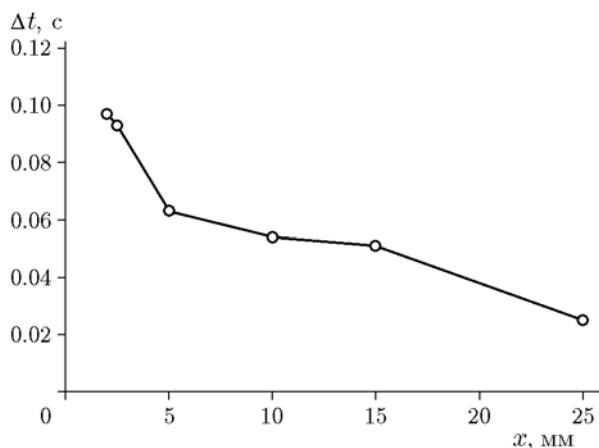


Рис. 4. Зависимость разности времен прохождения волной горения второй пары датчиков от их расстояния до преграды

восстановление первоначальной формы фронта горения по сечению ленты. С учетом точности определения времени сдвига Δt между показаниями верхнего и нижнего датчиков расстояние x на два порядка превышает толщину ленты. Для лент с относительной плотностью $\rho > 0.73$ из-за неустойчивого горения наблюдается большой разброс времен задержки горения.

Механизм горения титановых лент в воздухе может быть представлен следующим образом. На поверхности титановой ленты во фронте горения вначале образуется нитрид титана, который не плавится и сохраняет по-

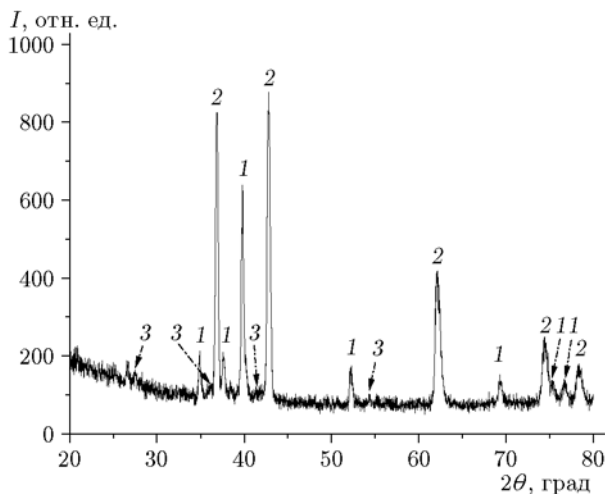


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов горения титановой ленты на воздухе:

1 — Ti_2N , 2 — TiN , 3 — TiO_2 (рутил)

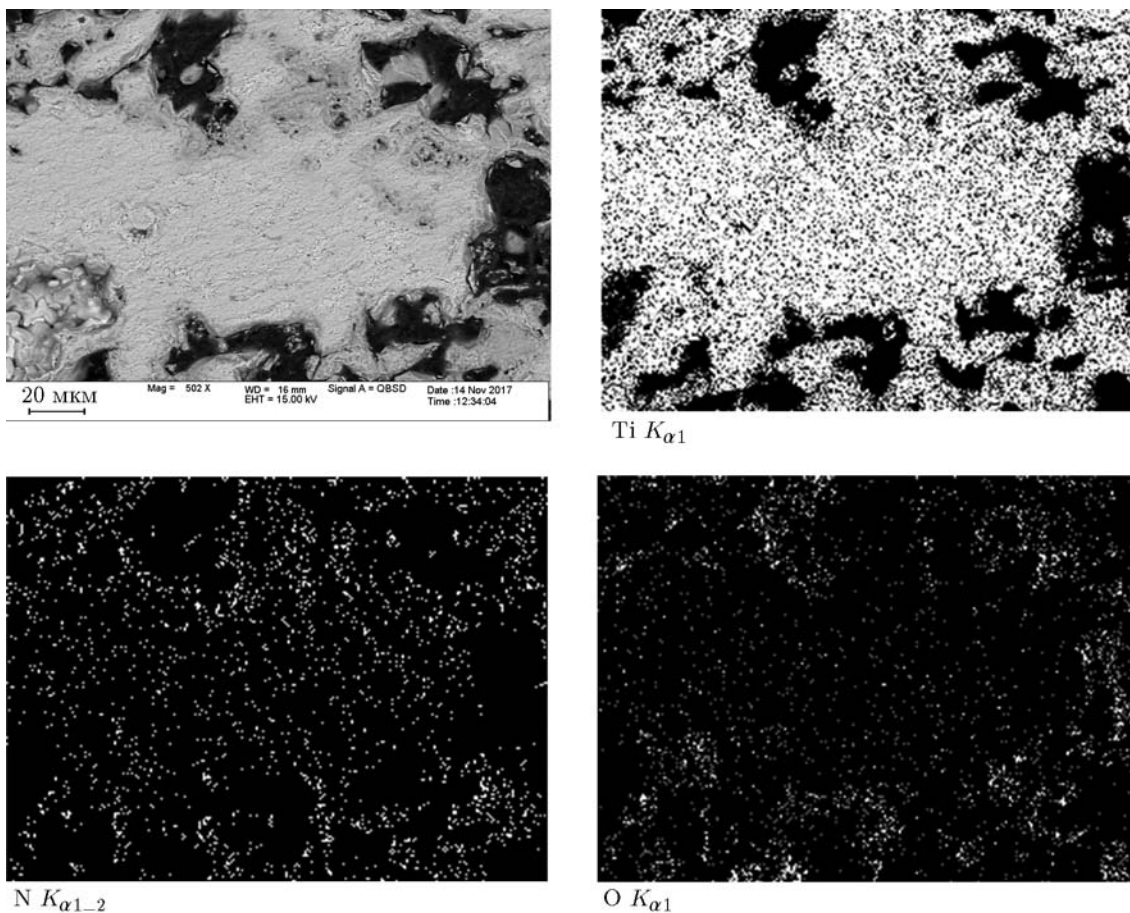


Рис. 6. Карта распределения элементов в сечении сгоревшей титановой ленты

ристую структуру, повторяющую структуру исходной титановой ленты. Затем происходит окисление поверхности. То, что при распространении в воздухе волны горения по образцу, спрессованному из порошка титана, на первой стадии образуется нитрид титана, установлено методом динамической рентгенографии в работе [14]. В работе [15] также было отмечено, что максимумы скорости выделения радона из титана связаны с процессами образования нитридов ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) и оксидов титана ($820\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Образующийся пористый поверхностный слой нитрида титана является геттером, в котором на второй стадии поглощается кислород воздуха, а внутрь пленки поступает «очищенный» азот. Это приводит к тому, что при фильтрационном горении титановых лент основным продуктом являются нитриды, что подтверждается рентгенограммой продуктов горения (рис. 5). Карта распределения элементов по поперечному сечению сгоревшей ленты (рис. 6) также показывает, что азот проникает

на всю глубину ленты. Необходимо отметить, что важную роль в проявлении такого эффекта играет быстрое охлаждение ленты за счет ее малой толщины и большой поверхности (скорость охлаждения от температуры горения до $1\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет около $2\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$), ее окисление на второй стадии протекает на небольшую глубину, и на рентгенограмме пики рутила слабо выражены. Тем не менее, частицы на поверхности лент после горения имеют оплавленный вид из-за низкой температуры плавления оксида титана (см. рис. 2, в). Подобный эффект наблюдали в работе [13]: быстро остывающие горящие частицы титана содержали значительное количество азота, при горении содержание азота в частицах сначала увеличивалось, а затем уменьшалось. В работе [16], где было исследовано горение титана насыпной плотности в тонком слое, также показано, что азот наряду с кислородом являются основными реагентами титана с воздухом.

Фиксация прохождения (+) или остановки фронта горения (-) в зависимости от ширины преграды					
ρ	Поведение фронта при δ , мкм				
	200	100	50	20	9
0.6	-	-	+	+	+
0.73	-	-	-	-	+

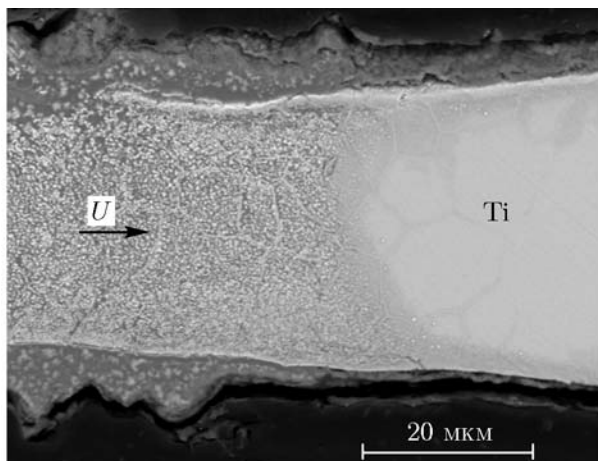


Рис. 7. Форма остановленного фронта горения титановой проволоки

Для определения критической ширины двухсторонней преграды δ_{cr} были проведены эксперименты по второй схеме. Для установки преграды с обеих сторон ленты использовалось устройство типа гильотины с располагаемыми напротив друг друга вольфрамовыми фольгами, между которыми зажимали титановую ленту. В зависимости от толщины фольг (ширины преграды) фронт горения, доходя до преграды, мог преодолеть ее и продолжить горение либо остановиться. В таблице показана зависимость прохождения или остановки фронта горения от ширины преграды для лент с относительной плотностью $\rho = 0.6$ и 0.73 . Для лент большей пористости ($\rho = 0.6$) критическая ширина преграды лежит в интервале $\delta_{cr} = 50 \div 100$ мкм, что существенно выше значений $\delta_{cr} = 9 \div 20$ мкм для более плотных лент. Это связано с тем, что режим горения поверхностный, а в более пористых лентах за счет фильтрации горение внутри ленты проходит на большее расстояние, превышающее ширину преграды.

В отличие от безгазовых систем, в которых, как правило, фронт имеет вид выпукло-

го в направлении горения параболоида [17, 18], при фильтрационном горении фронт горения по толщине ленты имеет вогнутую форму. Хрупкость сгоревших титановых лент не позволила сделать наглядный шлиф остановленного фронта горения, но на их изломах наблюдается форма фронта примерно такая же, как на рис. 7, где показан продольный шлиф участка титановой проволоки, горевшей в воздухе. Нужно отметить, что при горении проволок такая форма фронта обусловлена не фильтрационными, а диффузионными процессами.

ВЫВОДЫ

1. Определено время задержки движения фронта горения лент, прокатанных из порошка титана, вызванное искусственной преградой.
2. Показано, что выравнивание фронта горения по толщине ленты происходит на значительном расстоянии от односторонней преграды, на два порядка превышающем толщину ленты.
3. Небольшое увеличение плотности ленты приводит к существенному уменьшению критической ширины двухсторонней преграды.

Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вадченко С. Г., Рогачев А. С., Боярченко О. Д., Кулагин Ю. А. Способ получения многослойной ленты для тепловыделяющего элемента: Пат. Ru 2 499 907 С1. — Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 27.11.2013. Опубликовано 27.11.2013, Бюл. № 33.
2. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972.
3. Вадченко С. Г., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Твердопламенное горение тонких пленок // Докл. АН. — 2006. — Т. 408, № 1. — С. 211–213.
4. Бахман Н. Н., Кузнецов Г. П., Пучков В. М. Исследование критических условий горения прессованных образцов титана // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 3. — С. 50–55.
5. Ефимов Б. Г., Кузьяев П. Н. Некоторые особенности горения металлов в потоке $N_2 + O_2$ // Физика горения и взрыва. — 1994. — Т. 30, № 6. — С. 50–55.

6. **Болобов В. И.** К механизму самовозгорания титановых сплавов в кислороде // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 37–45.
7. **Болобов В. И.** К механизму возгорания титана при разрушении в кислороде // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 2. — С. 47–53. — DOI: 10.15372/FGV20170206.
8. **Болобов В. И.** Влияние условий теплообмена на критическое давление возгорания металлов в кислороде // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 54–59. — DOI: 10.15372/FGV20160206.
9. **Черненко Е. В., Пивцов А. Л.** Распространение горения по поверхности порошков титана // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 6. — С. 68–74.
10. **Кришеник П. М., Костин С. В.** Ячеистые и неоднородные режимы фильтрационного горения титана в поле гравитационных сил // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 23–31. — DOI: 10.15372/FGV20160303.
11. **Берман В. С., Новиков С. С., Рязанцев Ю. С.** О прохождении волны горения, распространяющейся по конденсированному веществу сквозь инертную преграду // Докл. АН СССР. — 1973. — Т. 211, № 5. — С. 1153–1155.
12. **Проскудин В. Ф., Голубев В. А., Бережко П. Г., Бойцов И. Е., Беляев Е. Н., Фунин В. Н., Кремзуков И. К., Малышев А. Я.** Особенности прохождения волны горения через инертную преграду в реальных конденсированных системах // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 6. — С. 43–47.
13. **Molodetsky I. E., Vicenzi E. P., Dreizin E. L., Law C. K.** Phases titanium combustion in air // Combust. Flame. — 1998. — V. 112, N 4. — P. 522–533.
14. **Хоменко И. О., Мукасьян А. С., Пономарев В. И., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** Динамика фазообразования при горении в системах металл — газ // Докл. АН. — 1992. — Т. 326, № 4. — С. 673–677.
15. **Бровко А. П., Бекман И. Н.** Исследование твердофазных превращений в поверхностных слоях титана // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. — 1982, № 1. — С. 95–98.
16. **Костин С. В., Кришеник П. М., Шкадинский К. Г.** Экспериментальное исследование режима неоднородного фильтрационного горения // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 49–58.
17. **Рогачев А. С., Барас Ф., Рогачев С. А.** Режимы безгазового горения и макроструктура фронта (на примере системы Ti—Si) // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 147–155.
18. **Химия синтеза сжиганием** / ред. М. Коидзуми. — М.: Мир, 1998.

Поступила в редакцию 13.03.2018.

После доработки 16.05.2018.

Принята к публикации 11.07.2018.