

УДК 536.46

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ЛЕНТ ИЗ СМЕСЕЙ Ti + xB ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ БОРА

С. Г. Вадченко

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

Определены скорость и пределы горения лент, прокатанных из смесей титана с бором, в зависимости от концентрации бора. Горение одиночных лент вблизи нижнего предела нестационарное, имеет двухзонную структуру по ширине лент, обусловленную различием скоростей горения и охлаждения краев лент и ее середины. При повышении концентрации бора в смеси горение становится стационарным, а фронт более ровным. Максимум скорости горения лент достигается при концентрации бора в смеси 21 ÷ 25 %.

Ключевые слова: скорость, пределы и механизм горения смесей титана с бором.

DOI 10.15372/FGV20190206

ВВЕДЕНИЕ

Смеси титана с бором способны гореть в тонких слоях с высокой скоростью, причем скорость горения может увеличиваться с уменьшением толщины образца [1, 2]. Такое аномальное поведение этой системы дает возможность использовать ленты, полученные прокаткой таких смесей, в компактных энерговыделяющих и других пиротехнических устройствах [3]. Зависимость скорости горения массивных цилиндрических образцов из смесей титана с бором от концентрации бора была исследована в работах [4, 5]. Установлено, что максимальная скорость горения достигается для состава Ti + 2B, имеющего максимальную адиабатическую температуру в этой системе. Предполагалось, что для образцов в форме лент, прокатанных из смесей Ti + xB, зависимость скорости горения от концентрации бора в смеси будет такой же, как и в случае цилиндрических образцов из состава Ti + 2B (31.1 % бора). Поэтому основные закономерности горения лент были исследованы для состава Ti + 2B как наиболее экзотермического [6]. Ленты из этого состава не обладают необходимой для практического применения прочностью, поэтому в данной работе определение концентрационных пределов и исследование процесса горения

лент проведены в широком интервале концентраций бора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ленты для исследования получали холодной прокаткой смесей титана с бором, смешанных в течение 1 ч в смесителе типа «Турбула». Использовали фракцию порошка титана марки ПТС с размерами частиц 71 ÷ 80 мкм и бор аморфный марки А с размерами частиц менее 5 мкм. После прокатки получали ленту исходной ширины $b = 8 \div 9$ мм, но, поскольку ее края имели меньшую плотность, ленту шлифовали до конечной ширины $b = 5 \div 6$ мм, чтобы обеспечить равномерную плотность по всей ее ширине. Средняя толщина ленты составляла $\delta = 0.3$ мм. Схема эксперимента показана на рис. 1. Ленты устанавливали горизонтально. Скорость горения определяли по времени прохождения волны горения между термопарами и по видеозаписи процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [4] для цилиндрических образцов из смесей Ti + xB диаметром 10 мм были установлены пределы горения по содержанию бора $x = 0.4 \div 5.65$, а в работе [5] — $x = 0.5 \div 4$. Определенная в этих работах зависимость скорости горения от концентрации бора имеет почти симметричный вид с максимумом

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-03531).

© Вадченко С. Г., 2019.

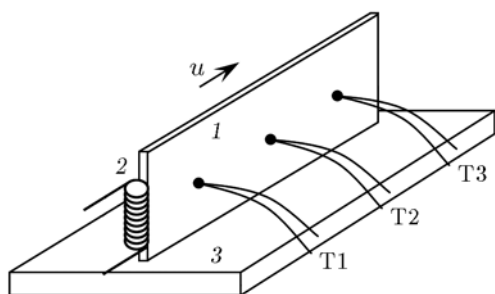


Рис. 1. Схема проведения эксперимента:
1 — исследуемая лента, 2 — иницирующая спираль, 3 — подставка, T1–T3 — термопары

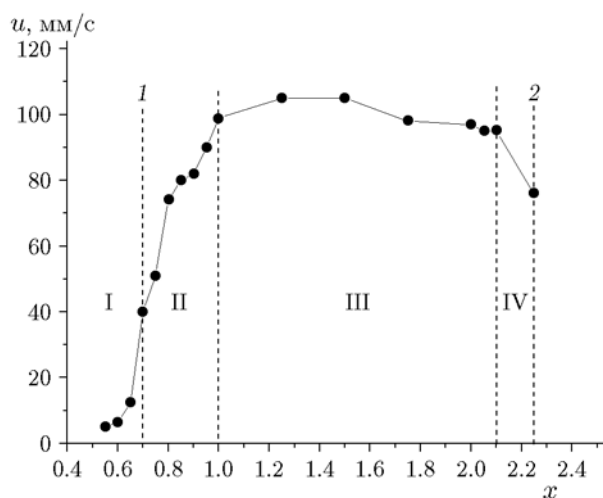


Рис. 2. Зависимость скорости горения лент от содержания бора в смеси:

1, 2 — нижний и верхний пределы горения одиночных лент, I — область горения многослойных образцов, II — область двухзонной структуры горения, III — область максимальных скоростей горения, IV — область резкого падения скорости горения

скорости горения состава при $x = 2$. Скорости горения вблизи верхнего и нижнего концентрационных пределов близки и составляют около 20 мм/с. Зависимость скорости горения лент от массового содержания бора в смеси, показанная на рис. 2, имеет несимметричный вид с максимумом в области $x = 1.2 \div 1.5$ (21 ÷ 25 %). Пределы горения одиночных лент составляют $x = 0.7 \div 2.25$. Скорость горения лент вблизи нижнего предела в два раза, а вблизи верхнего предела в четыре раза выше, чем у цилиндрических образцов. Это связано с существенным различием отношения площади поверхности цилиндрических и ленточных образцов к их объему S/V и, соответственно, с различием

теплоотдачи и длины пути фильтрации примесных газов. Для исследуемых в работе размеров лент их полутолщина меньше радиуса эквивалентного цилиндра (такого же объема и длины) примерно в пять раз, а площадь поверхности в три раза больше. Одной из основных причин различия в горении массивных образцов и лент может быть также более быстрый и «короткий» путь отвода из лент газов, образующихся при испарении примесей. Роль газа определяется местоположением его выделения. Если газ выделяется в зоне прогрева, как было определено в работе [7], он должен препятствовать реакции горения за счет ухудшения контактов между частицами и образования трещин. Если газ выделяется за фронтом реакции, что подтверждается в ряде работ [8–10], он должен ускорять реакцию горения за счет выталкивания расплава из зоны реакции во фронт горения. Этот эффект может играть существенную роль для массивных образцов, но не оказывать заметного влияния на горение тонких лент. Впервые независимость скорости горения тонких пластин из смеси $Ti + 2B$ от давления аргона была показана в работах [10, 11]. Следовательно, на скорость и пределы горения влияет в основном теплоотдача с поверхности лент в окружающую среду.

При горении лент из смесей титан — бор в зависимости от концентрации бора можно выделить несколько областей, отличающихся режимами реакции.

I — область составов с содержанием бора в смеси $x < 0.7$. Концентрация $x = 0.7$ является нижним пределом горения одиночных лент. Одиночные ленты из таких смесей не горят, но если сложить их в сэндвич, то по мере увеличения количества лент в сэндвиче предел горения снижается и горение возможно в смесях с концентрацией бора $x = 0.55 \div 0.65$. Ленты из таких смесей, сложенные в сэндвич, позволяют расширить пределы горения. На рис. 3 показаны зависимости критического количества лент в сэндвиче N_{cr} , при котором еще возможно горение, и скорости горения сэндвича из N_{cr} лент от концентрации бора в смеси. Более узкие пределы горения по концентрации бора в случае сэндвичей из лент по сравнению с массивными образцами могут быть объяснены плохими условиями теплопередачи между лентами. Это было обнаружено при поперечном горении слоевых систем из смеси $5Ti + 3Si$ [12]. Вследствие более высокой поверхностной плотности

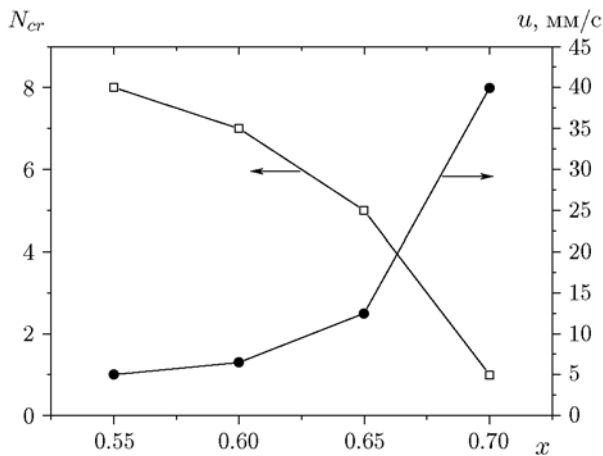


Рис. 3. Зависимости скорости горения и критического количества лент от содержания бора в смеси

образцов возникает задержка передачи тепла от слоя к слою, в результате реализуется эстафетный механизм передачи тепла, а скорость горения значительно падает. По этой же причине ленты в сэндвиче при продольном горении в большой мере сохраняют свою «индивидуальность». Небольшое изменение концентрации бора от $x = 0.7$ до $x = 0.65$ приводит к резкому увеличению критического числа лент в сэндвиче и уменьшению скорости горения более чем в три раза. Дальнейшее уменьшение концентрации бора приводит к плавному уменьшению скорости горения. Это связано с рядом факторов, действующих в противоположных направлениях: понижение энергетики реакции и температуры горения, изменение условий теплоотдачи, изменение условий газотвода примесных газов. При увеличении числа лент в сэндвиче уменьшается эффективная теплоотдача в окружающую среду и ухудшаются условия отвода газов.

II — область с концентрацией бора в смеси $0.7 < x < 1$. В этой области происходит резкий рост скорости горения с увеличением x , а режим горения очень чувствителен к малым изменениям концентрации бора и к плотности образца. Эти два фактора приводят к нестационарному горению. При $0.7 < x < 0.9$ наблюдается двухзонное (по ширине ленты) горение одиночных лент и формируется характерная структура продуктов. На рис. 4 показаны кадры видеосъемки. Фронт волны горения по ширине лент сильно искривлен, причем края ленты в этой области концентраций го-

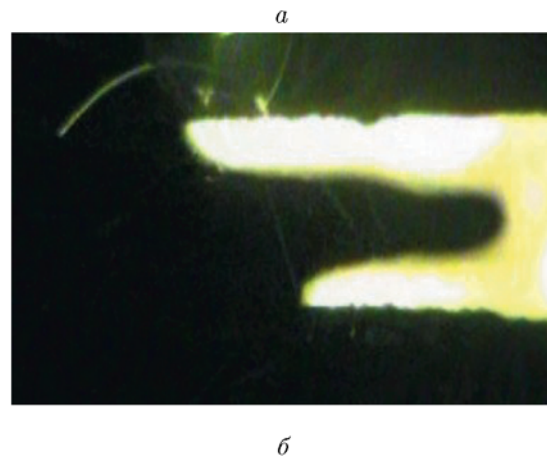


Рис. 4. Кадры видеосъемки начала процесса горения ленты из смеси $Ti + 0.8B$ (а) и установившегося режима (б)

рят практически с постоянной скоростью, а в средней части ленты относительно постоянная скорость горения устанавливается спустя некоторое время после инициирования и зависит от концентрации бора в смеси. При $x = 0.7$ в средней части ленты постоянная скорость горения не успевает установиться на всей длине ленты (до 70 мм) и имеет пульсирующий характер, что отражается на структуре поверхности (рис. 5, а). В отличие от автоколебательного режима горения, характерного для массивных образцов, где не исключены колебания, обусловленные расслоением образцов из-за выделения газов, в данном случае колебания имеют тепловую природу и механизм горения аналогичен спиновому режиму. При $0.75 < x < 0.9$ в средней части ленты нестационарное горение реализуется только на начальной стадии, затем кривизна фронта уменьшается, он приобретает подковообразную форму и устанавливается стационарный режим (рис. 5, б, в, в'). Под стационарным режимом будем понимать горе-

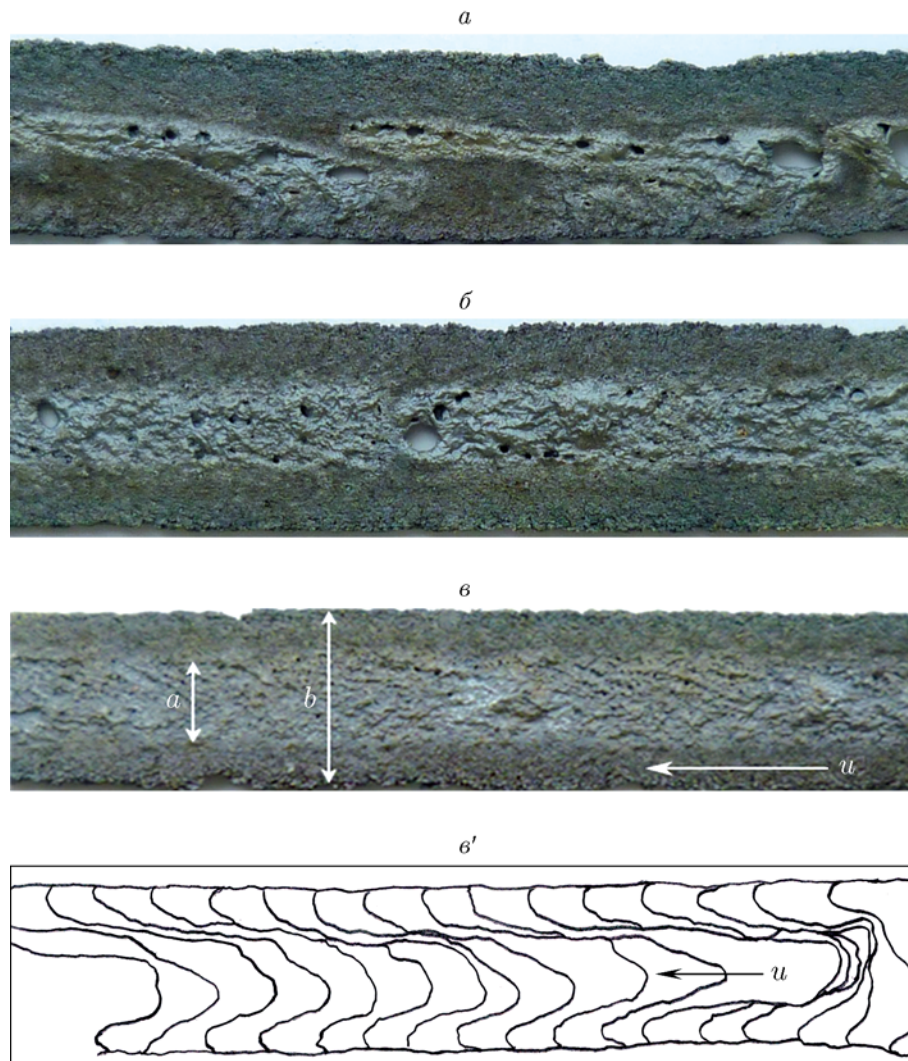


Рис. 5. Фотографии поверхности сгоревших лент:

a — $x = 0.7$, b — $x = 0.75$, c — $x = 0.8$, c' — положение линий фронта через $\Delta t = 0.08$ с при горении смеси с концентрацией бора $x = 0.8$

ние, при котором волна проходит относительно равные расстояния за одинаковые промежутки времени. Такое горение иллюстрирует рис. 5, c' , где показано положение линий фронта горения, полученных обработкой кадров видеосъемки, а также рис. 6, где показана зависимость координат положения фронта в верхней, нижней и средней частях образца от времени.

В средней части ленты на поверхности сохраняются следы плавления и можно выделить центральную зону шириной a (см. рис. 5). Теплоотдача в среднюю часть ленты и окружающую среду приводит к быстрой кристаллизации продуктов, образующихся по ее краям. Средняя часть лент, получая дополнительное

тепло от охватывающих ее горячих продуктов, сгорает в сверхадиабатическом режиме. Здесь под сверхадиабатическим режимом подразумевается не более высокая температура горения, которая остается постоянной из-за фазового перехода, а увеличение количества расплава. Избыточное количество расплава в средней зоне ленты раздувается выделяющимся газом, образуются большие поры. Это видно на фотографии поперечного излома сгоревшей ленты (рис. 7). Зависимость отношения ширины зоны расплава a к ширине ленты b от концентрации бора показана на рис. 8. Составы краев и средней части лент по данным рентгенофазового анализа практически не отличаются

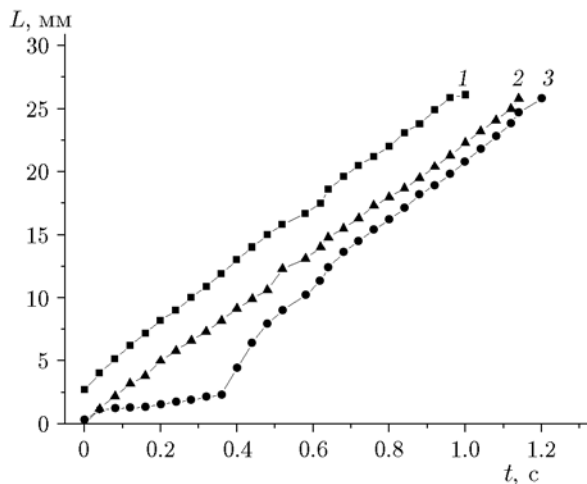


Рис. 6. Зависимость координат положения фронта в верхней (1), нижней (2) и средней (3) частях образца от времени ($x = 0.8$)

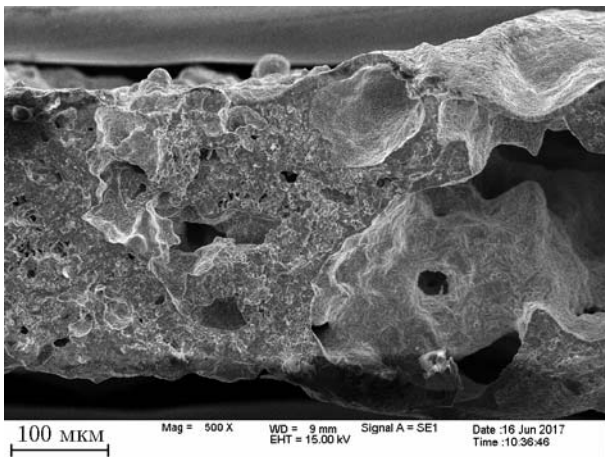


Рис. 7. Фотография излома сгоревшей ленты состава $Ti + 0.75B$ в области переходной зоны между краем ленты (левая сторона) и ее средней частью

ся и включают в себя TiB , TiB_2 и Ti_3B_4 , но размер кристаллов боридных фаз в зоне расплава крупнее, чем на краях ленты. Микроанализ показал также наличие непрореагировавшего титана. При повышении концентрации бора в смеси скорость горения увеличивается и фронт горения становится практически прямым. За счет высокой скорости горения тепло не успевает отводиться от ленты и она сгорает в условиях, близких к адиабатическим. Возникает парадоксальная ситуация: в менее энергетических смесях, горящих с меньшими скоростями и при более низких температурах, за счет формы фронта горения возможен

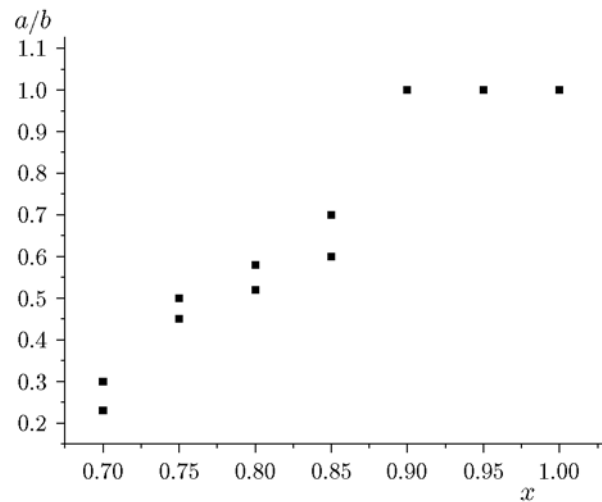


Рис. 8. Отношение ширины зоны расплава к ширине ленты в зависимости от содержания бора в смеси

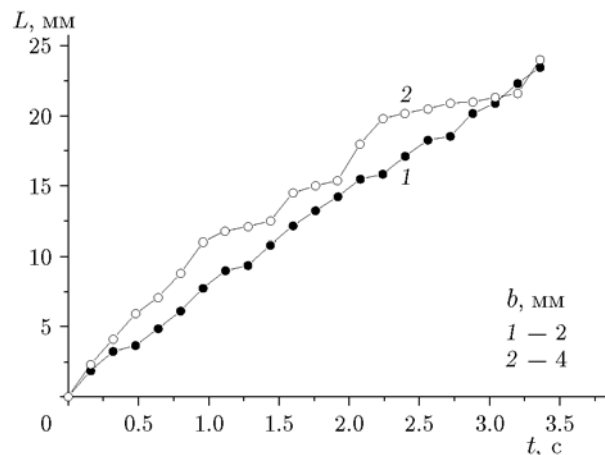


Рис. 9. Зависимость координат положения фронта в средней части образца от времени при горении лент $Ti + 0.75B$ разной ширины

сверхадиабатический режим, в котором сгорает часть образца, в то время как в более высокоэнергетической смеси возможно лишь приближение к адиабатическому режиму горения.

Необходимо отметить, что на формирование такой двухзонной (по ширине ленты) структуры фронта горения оказывают влияние не только разные условия теплоотдачи из средней части ленты и ее краев, но и, возможно, остающееся различие в плотности ленты по ее ширине, хотя многочисленными измерениями изменение плотности по ширине ленты не обнаружено. Небольшое уменьшение ширины ленты не приводит к заметному изменению скоро-

сти, но горение становится более равномерным по длине образца (рис. 9). При этом кривизна фронта горения по ширине пленки значительно уменьшается, и для смесей с концентрацией $x = 0.8 \div 0.9$ фронт становится практически прямым. Нестационарные режимы горения титана с бором наблюдали при сильном разбавлении смеси порошками меди и железа [13, 14]. Исследуемая система $Ti + xB$, где $x < 1$, также является сильно разбавленной, но разбавителем в данном случае можно считать избыток титана. С этой точки зрения нет принципиальных отличий от систем, разбавленных порошками железа или меди.

III — область с концентрацией бора в смеси $1 < x < 2$. Здесь реализуются наиболее высокие скорости горения лент. Повышение концентрации бора в смеси увеличивает скорость горения, и фронт горения становится практически прямым. За счет высокой скорости горения тепло не успевает отводиться от ленты и она сгорает в условиях, близких к адиабатическим. Слабо выраженный максимум скорости горения лент лежит в области концентраций бора $x = 1.2 \div 1.5$ и не совпадает с максимумом теплового эффекта реакции, который достигается для смеси $Ti + 2B$. Это связано с тем, что увеличение теплового эффекта реакции при повышении концентрации бора в этих пределах не приводит к повышению температуры горения из-за плавления продуктов. В то же время теплопроводность смеси уменьшается. Два этих фактора — повышение энергии и уменьшение теплопроводности смеси — действуют в противоположных направлениях, что приводит к смещению максимума скорости горения в область концентраций бора $x < 2$.

IV — область с концентрацией бора в смеси $x > 2.1$. Здесь увеличение концентрации бора приводит к тому, что уменьшаются и тепловой эффект реакции, и теплопроводность смеси, скорость горения резко падает и при $x = 2.2$ ленты не горят.

ВЫВОДЫ

1. При горении лент концентрационные границы существенно более узкие ($0.7 < x < 2.2$), чем при горении массивных цилиндрических образцов ($0.4 < x < 5.65$). Сужение концентрационных пределов связано с тем, что площадь поверхности используемых лент и, соответственно, площадь теплоотдачи от них в

три раза больше, чем у цилиндрических образцов такого же объема и длины.

2. В отличие от цилиндрических образцов, максимум скорости которых достигается при $x = 2$, максимальная скорость горения лент лежит в области концентраций $x = 1.2 \div 1.5$. Отклонение концентрации бора от стехиометрической в большую сторону одновременно уменьшает теплопроводность и тепловыделение. При уменьшении концентрации бора эти факторы действуют в противоположных направлениях, что наряду с высокой теплоотдачей приводит к смещению максимума скорости в область малых концентраций бора.

3. Полутолщина ленты примерно в пять раз меньше радиуса эквивалентного цилиндрического образца, во столько же раз меньше длина пути фильтрации газа из ленты. Это приводит к тому, что отвод газов из зоны горения не оказывает такого сильного влияния на скорость и пределы горения лент, как при горении цилиндрических образцов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Филоненко А. К., Бунин В. А., Вершинников В. И. Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов // Хим. физика. — 1982. — Т. 1, № 2. — С. 260–264.
2. Пономарев М. А., Щербаков В. А., Штейнберг А. С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан — бор // Докл. АН СССР. — 1995. — Т. 340, № 5. — С. 642–654.
3. 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 Гос. реестре изобрет. РФ 27.11.2013; опубл. 27.11.2013, Бюл. № 33.
4. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Зависимость состава продуктов и скорости горения в системах металл — бор от соотношения реагентов // Физика горения и взрыва. — 1974. — Т. 10, № 2. — С. 201–206.
5. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. А. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 2. — С. 37–41.
6. Вадченко С. Г., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Твердопламенное горение тонких

- пленок // Докл. АН. — 2006. — Т. 408, № 1. — С. 211–213.
7. **Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С.** Макрокинетика дегазации в процессе СВС // Физика горения и взрыва. — 1986. — Т. 22, № 4. — С. 55–61.
 8. **Филоненко А. К., Вершинников В. И.** Газовыделение от примесей при безгазовом горении смесей переходных металлов с бором // Хим. физика. — 1984. — Т. 3, № 3. — С. 430–434.
 9. **Sushilkumar P., Koundinyan S. P., Bdzil J. V., Matalon M., Stewart D. S.** Diffusion flames in condensed-phase energetic materials: Application to titanium-boron combustion // Combust. Flame. — 2015. — V. 162, N 12. — P. 4486–4496.
 10. **Боровинская И. П., Мержанов А. Г., Новиков Н. П., Филоненко А. К.** Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором // Физика горения и взрыва. — 1974. — Т. 10, № 1. — С. 4–15.
 11. **Вершинников В. И., Филоненко А. К.** О зависимости скорости безгазового режима горения от давления // Физика горения и взрыва. — 1978. — Т. 14, № 5. — С. 42–47.
 12. **Вадченко С. Г.** Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков без зазора) // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 1. — С. 55–60.
 13. **Левакова О. К., Расколенко Л. Г., Максимов Ю. М.** О механизме фазо- и структурообразования системы Ti–B–Fe в волне горения // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 5. — С. 27–34.
 14. **Вадченко С. Г., Филимонов И. А.** Режимы горения сильно разбавленной системы Ti + 2B // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 2. — С. 48–55.

Поступила в редакцию 20.01.2018.

После доработки 04.05.2018.

Принята к публикации 23.05.2018.
