
ФІЗИКА ГОРІННЯ

УДК 536.46

**Буланин Ф. К., Сидоров А. Е., Полетаев Н. И., Киро С. А.,
Шевчук В. Г., Нимич. А. В.**

*ОНУ имени И.И. Мечникова, Институт горения и нетрадиционных технологий
E-mail: bulanin.ph@gmail.com*

Горение одиночных частиц диборида титана

Экспериментально методом треков изучено горение частиц диборида титана в высокотемпературном газовом потоке плоско-пламенной кислород-пропановой горелки ($24\%O_2 + 43\%H_2O + 33\%CO_2$). Выявлен двухстадийный характер горения: первая длительная стадия обусловлена выгоранием бора, а вторая титана. Данные сопоставлены с представленными в литературе данными по горению бора и титана в кислород-содержащей среде

Введение. Диборид титана TiB_2 , наряду с боридами, карбидами и гидридами других металлов, относится к классу гибридных систем, содержащих в своем составе различные горючие компоненты. При исследовании процессов воспламенения и горения необходимо исходить из предположения, что кинетическая схема их реагирования с окислителем может включать целый ряд стадий (протекающих как параллельно, так и последовательно), как это имеет место для газофазных гибридных систем [1]. Знание ведущих стадий крайне важно для математического моделирования соответствующих процессов горения таких соединений. Кроме того, эти исследования имеют и самостоятельный интерес, поскольку бориды по сравнению с механической смесью компонентов обладают повышенной теплотворной способностью, что позволяет рассматривать их как энергоемкие соединения, перспективные в качестве добавок к твердым ракетным топливам [2, 3, 4]. Поскольку подобные исследования не проводились, в данной работе экспериментально исследуются закономерности горения одиночных частиц TiB_2 .

Материалы и методики исследования. Опыты проводились при атмосферном давлении в высокотемпературном газовом потоке, создаваемом при помощи плоско-пламенной пропан-кислородной горелки. Попытки воспламенить частицы TiB_2 на трековой установке [5] при температуре потока воздуха $T_n \sim 1400$ К не увенчались успехом. По-видимому, уровень температур воспламенения частиц TiB_2 превышает 1400 К.

Для изучения кинетики предпламенного окисления порошкообразных материалов в настоящей работе используется экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1.

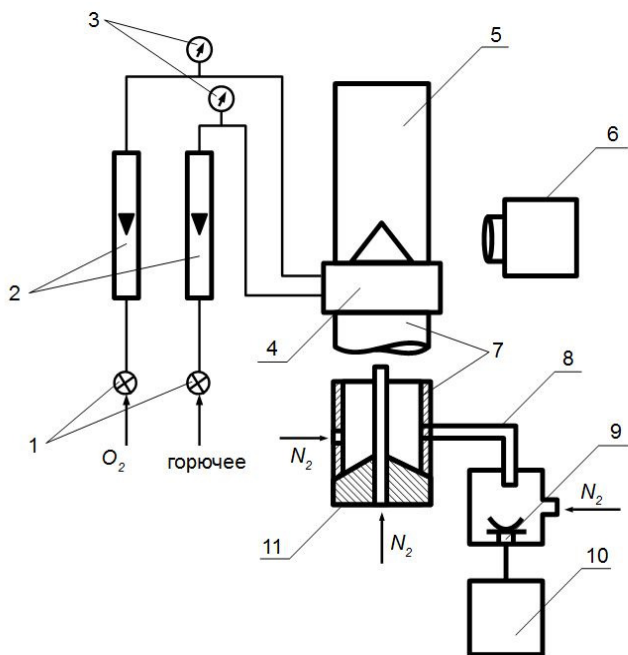


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – регулировочные краны, 2 – ротаметры, 3 – манометры, 4 – горелка, 5 – стеклянная труба, 6 – фоторегистратор, 7 – смеситель горелки, 8 – трубка подачи частиц, 9 – вибратор, 10 – звуковой генератор, 11 – эжектор

Основным элементом установки является горелка с раздельной подачей окислителя и горючего. Расходы газов, поступающих в горелку, регулируются игольчатыми кранами и измеряются с помощью ротаметров. Во избежание подсоса воздуха из окружающей среды факел защищается трубой из термостойкого стекла. Необходимое количество кислорода в окисляющем газе достигается при подаче его в количествах, превышающих стехиометрическое отношение кислорода и горючего. Избыточное давление на входе горелки измеряется образцовыми манометрами. Конструкция горелки предусматривает возможность разбавления пламени инертным газом.

Для подачи частиц соосно пламени горелки используется комбинированный питатель, состоящий из вибратора и эжектора. Частицы порошка при вибрации мембраны образуют облако, из которого через трубку и осевой канал в корпусе смесителя горелки эжектируются в пламя горелки. Количество подаваемых частиц регулируется частотой и амплитудой колебаний мембраны, расходом азота через эжектор и высотой нижнего среза трубки над мембраной. Расход азота не превышает $5 \text{ см}^3/\text{с}$.

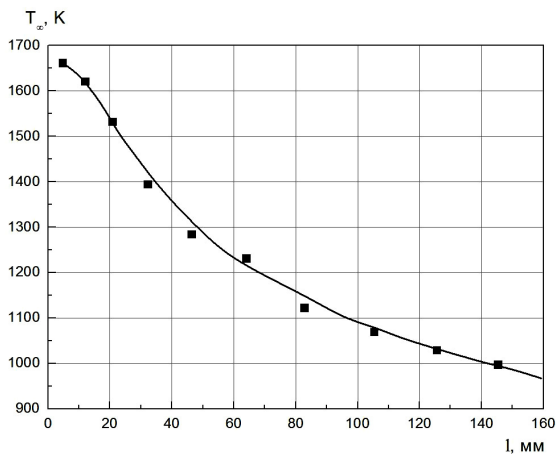


Рис. 2. Температурний профіль газового потоку

Временные характеристики процессов воспламенения и горения частиц определяются по фотографиям треков – установка может быть оборудована высокоскоростным фоторегистратором или фотоаппаратом с диском-обтюратором. Время задержки воспламенения определяется по расстоянию от места ввода частицы в пламя (среза горелки) до точки, в которой появляется интенсивное свечение частицы, а время горения – по длине трека на фотопленке и скорости ее протягивания или по количеству меток на треке.

Изучение процесса горения частиц проводилось в среде 24% O_2 + 43% H_2O + 33% CO_2 . Состав продуктов сгорания газов, подаваемых в горелку, определялся по данным термодинамического расчета. Скорость газового потока определялась методом кинорегистрации треков инертных частиц. В соответствии с рекомендациями [6] использовались частицы окиси цинка диаметром $d \leq 30$ мкм, которые полностью увлекались потоком. Для выбранного состава газовой среды эта скорость составляла $V_{nom} = (260 \pm 17)$ см/с. Измерение температуры газового потока в высокотемпературной зоне вблизи среза горелки осуществлялось при помощи яркостного оптического пирометра ЭОП-66 и платинового шарика диаметром 0.81 мм. При пересчете яркостной температуры на действительную использовалось значение коэффициента излучательной способности $\epsilon_{\lambda=0,65 \text{ мкм}} = 0.35$ [7]. Распределение температуры газа в более холодной части реакционной трубы определялось с помощью дифференциальной хромель-алюмелевой термопары (диаметр спая ~ 350 мкм). Погрешность измерения температуры не превышала 20° . В точках, где менялся метод измерения температуры, различие в результатах не превышало 40° . Результаты измерения профиля температуры приведены на рис. 2.

В работе использовались порошки полиборида титана двух модификаций, отличающихся технологией получения: а) TiB_2-1 со средним размером частиц $d_{20}=66$ мкм и $d_{20}=82$ мкм; б) TiB_2-2 со средним размером частиц $d_{20}=74$ мкм и

$d_{20}=101$ мкм. Порошок TiB_2-1 получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из MgB_{12} и Ti , а TiB_2-2 из B и Ti . Порошки получались путем размера исходных образцов и последующего ситового отсева. Частицы имели неправильную форму с развитой поверхностью. Выбор в качестве объекта исследования именно таких фракций был продиктован рядом соображений. Во-первых, используемый для регистрации треков киноматериал имел разрешающую способность 70 линий/мм, что в пересчете на соответствующий размер частиц составляет $d \sim 15$ мкм. Следовательно, для мелкодисперсных фракций следует ожидать большой погрешности в определении времени горения. Кроме того, для мелкодисперсных фракций не исключена вероятность агломерации частиц при прохождении их через систему подачи. Во-вторых, расход несущего газа (азота) составляет (20 ± 1) см³/с. При этом для крупнодисперсных фракций с $d_{20} \geq 150$ мкм не обеспечивается полное увлечение частиц потоком несущего газа. В этом случае неизбежны ошибки в определении времени горения за счет модификации функции распределения частиц по размерам в ходе самого опыта. Увеличение расхода азота нецелесообразно, поскольку это приводит к «захолаживанию» окислительной среды, при этом часть частиц могла не воспламениться. Процесс горения частиц TiB_2 фиксировался с помощью фотооптического регистратора ФОР-2 с поперечной, относительно трека, протяжкой 35-миллиметровой киноплёнки. Скорость протяжки плёнки ($V_{\text{прот}}=150-250$ см/с) подбиралась таким образом, чтобы обеспечить достаточное временное разрешение треков. В качестве счетчика времени использовалась двухполупериодная неоновая лампочка на частоте 50 Гц.

Анализ кинограмм треков показал, что они состоят из двух зон, существенно различающихся как длительностью, так и интенсивностью свечения. Разделены эти зоны «темным» промежутком, т.е. промежутком, когда интенсивность свечения частицы резко уменьшается. Вторая стадия характеризуется практически мгновенным увеличением интенсивности свечения и небольшой длительностью. При обработке кинограмм за время первой стадии горения принимали промежуток времени от появления видимого свечения, до вторичного увеличения яркости трека, а за время горения частицы – сумму первой и второй стадии процесса ($\tau_r = \tau_I + \tau_{II}$). Типичные треки горения полиборида титана в продуктах сгорания пропан-кислородного пламени представлены на рис.3.

Как показали результаты обработки треков (для каждого порошка число обработанных треков составляло 400-450), по отношению к полному времени горения продолжительность второй стадии горения составляет в среднем 11.5% для фракции TiB_2-1 с $d_{20}=66$ мкм, 13.5% TiB_2-1 с $d_{20}=82$ мкм, 14.4% для TiB_2-2 с $d_{20}=74$ мкм и 15% для TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм. Разброс величины $\tau_{II}/\tau_r=5-30\%$.

Большинство треков имело четко очерченные границы, что позволяет высказать предположение о поверхностном характере горения. Однако в ряде случаев, когда процесс начинался на небольших расстояниях от среза горелки ($l < 10$ см), т.е. в высокотемпературной зоне реакционной трубы, треки на начальном участке имели веретенообразную форму с отчетливо просматриваемым ядром. После выхода частицы из высокотемпературной зоны ореол вокруг трека исчезал. На кинограммах это соответствовало общему ослаблению трека,

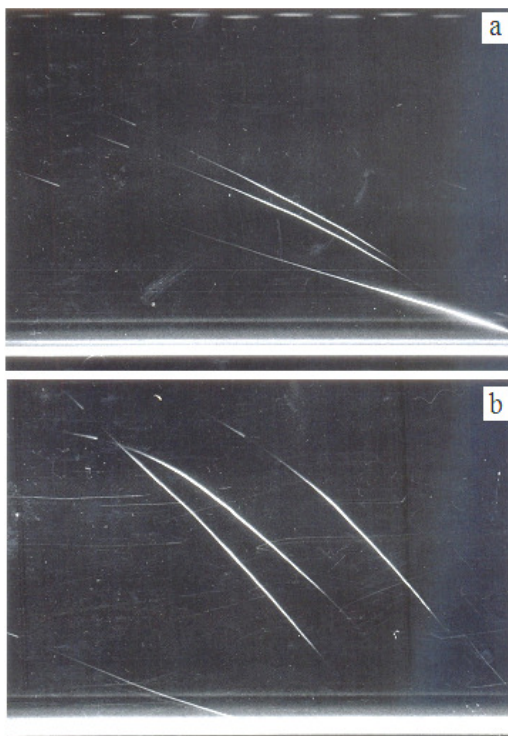


Рис. 3. Типичные треки горения частиц диборида титана

причем величина промежутка между зонами наиболее яркого свечения частицы при таких условиях заметно возрастала, иногда до 50% от времени первой стадии горения (рис.3а, нижний трек).

Отмеченные выше качественные особенности развития процесса горения одиночных частиц полиборида титана в продуктах сгорания пропан-кислородного факела являются общими для порошков обеих модификаций. Однако, как показал анализ кинограмм, между ними есть и существенное различие – при горении TiB_2-2 в ряде случаев наблюдалась фрагментация (дробление) частиц, причем с ростом их начального размера число расщепившихся при горении частиц возрастает. Так, для фракции TiB_2-2 $d_{20}=74$ мкм по отношению к общему числу рассмотренных треков для треков, где имело место дробление горящих частиц составило 21%, а для фракции, TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм аналогичная величина возросла до 31.3%. В результате дробления происходило как практически полное (рис. 4а,б), так и частичное (рис.4с) разрушение частицы. В ряде случаев при полном разрушении частицы характер горения осколков ничем не отличается от описанного выше характера горения соединения TiB_2-2 (рис. 4а). При обработке кинограмм на времена горения подобные треки не учитывались.

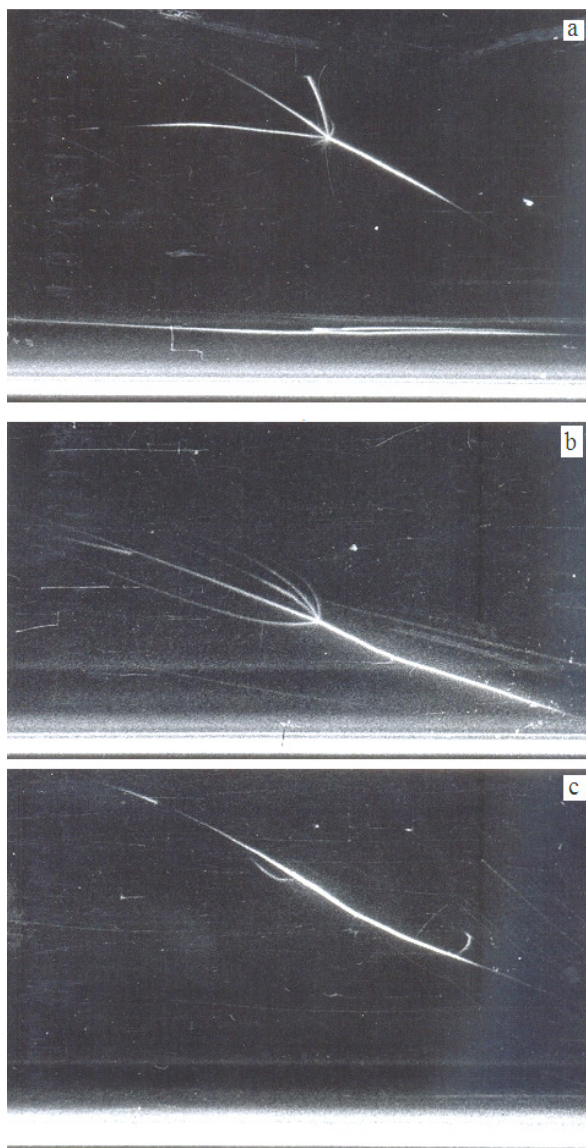


Рис. 4. Фрагментация горящих частиц TiB_2

Отметим, что фрагментация горящих частиц в пламени газовых горелок наблюдалась в ряде работ для других веществ, например, для алюминия [8, 9, 10]. Авторы одной из работ [10] явление расщепления частиц в ходе горения связали с условиями проведения эксперимента, а именно с тем, что процесс горения протекает в газовых струях с переменной по длине температурой. В опы-

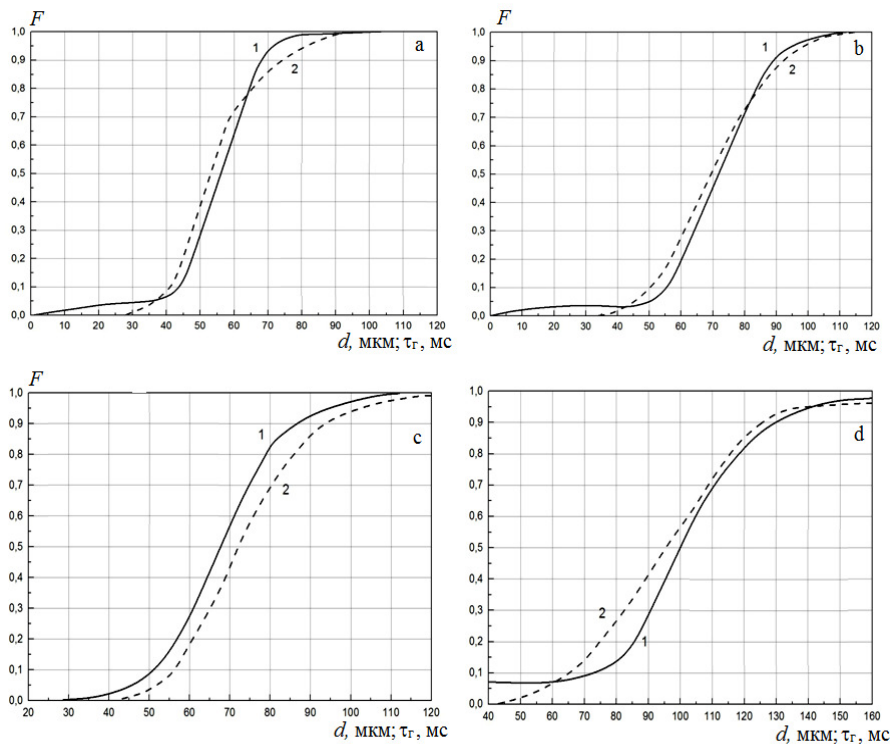


Рис. 5. Интегральные распределения частиц по размерам и временам горения:

1 – $F(d)$, 2 – $F(\tau_r)$. а) $TiB_2 - 1$, $d_{20} = 66$ мкм; б) $TiB_2 - 1$, $d_{20} = 82$ мкм;

в) $TiB_2 - 2$, $d_{20} = 74$ мкм; д) $TiB_2 - 2$, $d_{20} = 101$ мкм.

тах, где вдоль реакционной камеры температура менялась незначительно, фрагментация частиц наблюдалась крайне редко. В нашем случае, такое объяснение явления дробления нельзя признать единственно возможным, поскольку проведенный при прочих равных условиях эксперимент с полиборидом титана в модификации 1 показал отсутствие подобного эффекта для частиц тех же размеров (напомним, что по дисперсному составу порошки TiB_2-1 с $d_{20}=66$ мкм и TiB_2-2 с $d_{20}=74$ мкм близки между собой). Это позволяет нам высказать предположение о различии в механизмах реагирования частиц полиборида титана, полученного по разной технологии.

Экспериментальные результаты исследования процесса горения одиночных частиц TiB_2 представлены на рис. 5 в виде интегральных функций распределения времен горения и частиц по размерам, и на рис. 6 в виде зависимостей времени горения от размера частицы. Поскольку статистический метод обработки информации имеет максимальную ошибку на краевых участках функций

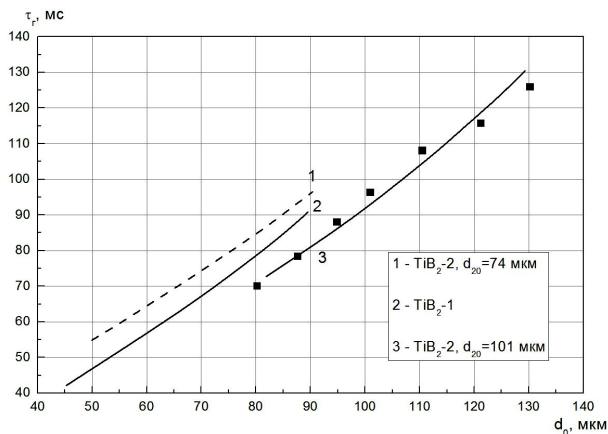


Рис. 6. Зависимость времени горения одиночных частиц TiB_2 от их начального размера

распределения, при сопоставлении интегральных кривых приведенных на рис. 5, рассматривали участок $0.1 \leq F \leq 0.91$.

Прежде чем перейти к обсуждению представленных на рис. 6 зависимостей $\tau_r(d_0)$ объясним, почему на этом рисунке опытные данные для порошка TiB_2-1 не разделены по двум исследованным фракциям. Как показали результаты обработки интегральных функций распределения, в области размеров частиц $50 \leq d_0 \leq 65$ мкм, т.е. в области общих для обеих фракций порошка TiB_2-1 размеров, различие во временах горения меньше 2%. Подобная воспроизводимость результатов, во-первых, подтвердила правильность проведенной статистической обработки экспериментального материала, и, во-вторых, позволила «сшить» опытные данные по обеим фракциям в одну кривую зависимости $\tau_r(d_0)$ – кривая 2. Для порошка TiB_2-2 значения времен горения для равноразмерных частиц фракций с $d_{20}=74$ мкм и $d_{20}=101$ мкм, заметно отличаются друг от друга. Поэтому на графике для порошка TiB_2-2 представлены результаты для каждой из исследованных фракций в отдельности. Более того, данные, полученные для фракции с $d_{20}=101$ мкм, оказалось труднее уложить на монотонную кривую. Поэтому на рисунке для порошка TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм приведены опорные точки и, для наглядности, между ними проведена аппроксимационная кривая – кривая 3. По-видимому, несколько больший разброс данных для этой фракции связан с отмеченной при качественном описании кинограмм треков интенсификацией явления фрагментации горящих частиц TiB_2-2 с ростом их начального размера. Хотя при статистической обработке кинограмм подобные треки не учитывались, тем не менее, ошибка в определении времен горения здесь может быть больше за счет случаев, когда имело место частичное разрушение частицы в ходе процесса горения. Иногда, как например, на рис. 4в, частичное разрушение отчетливо просматривалось. Но если при горении происходит выделение тонкодисперсных осколков, чувствительность киноматериала не позволяет их

регистрировать. Кроме того, иногда наблюдалось неожиданное резкое изменение трека, возможной причиной которого так же могло служить частичное расщепление частицы. Не исключено, что именно этим обстоятельством и объясняется более низкий уровень времен горения порошка TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм по сравнению с TiB_2-2 с $d_{20}=74$ мкм.

Как видно из представленных на рис. 6 опытных данных, для всех исследованных порошков полиборида титана имеет место практически линейная зависимость времени горения одиночных частиц от их начального размера. Действительно, величина отношения τ_r/d_0 сохраняет практически постоянное значение $\tau_r/d_0=10^3$ с/м для кривой 1, меняется в диапазоне $(0.93-1)\cdot 10^3$ с/м для кривой 2, и в диапазоне $(0.88-0.97)\cdot 10^3$ с/м для проведенных на рисунке опорных точек фракции TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм. В то же время, величина относительного времени горения одиночных частиц (τ_r / d_0^2) с ростом начального диаметра уменьшается в два раза для кривых 1 и 2, и в 1.6 раза для TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм.

При таком характере зависимости времени горения от начального диаметра частицы обычно делают вывод о том, что процесс протекает в кинетическом режиме реагирования, т.е. в режиме, когда скорость горения частицы определяется кинетикой химических реакций. Однако вызывает некоторое удивление то обстоятельство, что в нашем случае подобный механизм реагирования наблюдается для достаточно крупных частиц – $d_0 > 45$ мкм. Для сравнения приведем аналогичные данные для бора. Как показали результаты теоретического анализа процесса горения одиночных частиц бора, проведенного на основе модели, учитывающей одновременное влияние на скорость сгорания как диффузионного, так и кинетического сопротивления реакции при атмосферном давлении и в более «жестких» по внешней среде условиях ($m_{O_2}^{\infty} = 0.21$, $T_{\infty} = 300$ К) частицы с $d_0 > 50$ мкм горят в диффузионном режиме [11, 12].

Общие закономерности процесса горения одиночных частиц полиборида титана выявленные при анализе кинограмм – двухстадийность треков и большая длительность первой стадии, позволили нам выдвинуть, в качестве рабочей, следующую гипотезу о характере реагирования TiB_2 в кислородсодержащих средах – последовательное выгорание компонентов сплава. Поскольку для бора, в сравнении с титаном, характерны невысокие скорости горения, естественно предположить, что ответственным за первую стадию горения TiB_2 ($\tau_1 \sim 0.85 \tau_r$) является бор, выгорание титана обуславливает наличие второй зоны свечения трека. С целью проверки высказанной гипотезы было проведено сопоставление полученных в настоящей работе зависимостей времен первой и второй стадии горения частиц TiB_2-1 от их размера с имеющимися в литературе данными по горению бора [13, 14] и титана [15] в кислородсодержащих средах – рис. 7. Отметим, что для удобства сопоставления результатов экспериментальные значения τ_r для B и Ti отнесены не к их собственному начальному размеру, а к размеру частицы TiB_2 , содержащей такую же массу соответствующего компонента (восстановить истинный размер частиц B и Ti нетрудно по формулам $R_B \approx 0.843R_{TiB_2}$ и $R_{Ti} \approx 0.884R_{TiB_2}$.

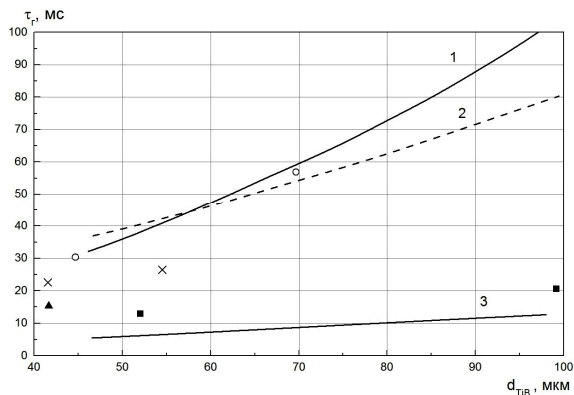


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных данных для бора, титана, и диборида титана:

○ – бор, эксперимент [16], среда – воздух, $T_{\infty}=300$ К;

× – бор, эксперимент [17], среда – $0.23O_2+0.3CO_2+0.45N_2$,

$T_{\infty}^{max} = 2280$ К, $V_{пот}=265$ см/с;

■ – титан, эксперимент [5], среда – воздух, $T_{\infty}=940-1200$ К;

▲ – бор, эксперимент [17], среда – $0.19O_2+0.16H_2O+0.11CO_2+0.5N_2$,

$T_{\infty}^{max} = 2280$ К, $V_{пот}=920$ см/с;

Кривые: 1 – бор, расчет по диффузионно-кинетической модели [18], $T_{\infty}=300$ К;

2 – $\tau_1(d_{TiB_2})$; 3 – $\tau_{II}(d_{TiB_2})$.

Как видно из рис. 7, действительно имеет место корреляция между временами горения частиц титана и длительностью второй стадии процесса выгорания частиц TiB_2 и между временами горения бора и длительностью первой стадии горения TiB_2 . Однако необходимо отметить, что сопоставляемые опытные данные для бора, титана и сплава TiB_2 были получены при разных условиях проведения эксперимента. В этом плане особо следует выделить специфичность метода изучения процессов горения индивидуальных частиц при помощи газовых горелок, генерирующих весьма разнообразные по своему химическому составу среды, включающие, кроме кислорода, другие окислительные компоненты, например, H_2O .

Литература:

1. Зельдович Я. Б. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. – Москва: Наука, 1980. – 478 с.
2. Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т.50, №6. – С. 34-39.
3. Ягодников Д. А., Воронежский А. В., Девятуха Д. Ю. и др. Исследование процессов горения и рентгенофазный анализ продуктов сгорания пиротехнических составов на основе нано- и ультрадисперсного диборида алюминия //

- Материалы XIV симпозиума по горению и взрыву. – Черноголовка, 2008. – С. 202.
4. Ягодников Д. А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. – М.: издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 432 с.
 5. Федосеев В. А. Метод треков и его применение к исследованию кинетики горения диспергированного топлива // Теплофизика и теплокинетика. – 1964. – С. 136-139.
 6. Вадченко С. Г., Григорьев Ю. М. Исследование азотирования циркониевых и ниобиевых проволок // Физика металлов и металловедение. – 1975. – Т.50, №6. – С. 204.
 7. Барелко В. В., Абрамов В. Г., Мержанов А. Г. Термографический метод исследования кинетики газофазных гетерогенно-каталитических реакций // Журнал физической химии. – 1969. – Т. 43. – С. 2828-2832.
 8. Coats A. W., Redfern I. P. // Analyst. – 1963. – Vol.88. – P. 906.
 9. Розенбанд В. И., Макарова Е. А. Неизотермический термографический метод определения кинетических параметров реакции взаимодействия металлов с газами // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12, №12. – С. 669-675.
 10. Елизарова В. А., Розенбанд В. И., Бабайцев И. В., Герусова В. П., Барзыкин В. В. Низкотемпературное окисление смеси титана с сажей и бором на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, №1. – С. 43-48.
 11. Мержанов А. Г., Григорьев Ю. М., Харатян С. Л., Машикин Л. Б., Вартанян Ж. С. Исследование кинетики тепловыделения при высокотемпературном азотировании циркониевых нитей // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т.11, №4. – С. 563.
 12. Григорьев Ю. М., Гальченко Ю. А., Мержанов А. Г. Исследование кинетики высокотемпературного взаимодействия алюминия с кислородом методом воспламенения // Физика горения и взрыва. – 1973. – Т. 9, №2. – С. 191-199.
 13. Гальченко Ю. А., Григорьев Ю. М. Исследование кинетики взаимодействия тантала с кислородом методом воспламенения // Физика горения и взрыва. – 1974. – Т. 10, №2. – С. 245-253.
 14. Wells R. L., Tomlinson F. I. // Surface Sci. – 1972. – Vol. 33, № 1. – pp. 172-178.
 15. Лавренко В.А., Алексеев А.Ф., и др. Высокотемпературное окисление спеченного нитрида алюминия в кислороде // ДАН СССР. – 1980. – Т.255, №3. – С. 641-645.
 16. Maček A. Combustion of boron particles: Experiment and theory // 14th symposium on Combustion, Pittsburgh. – 1973. – P. 1401-1411.
 17. Maček A. Combustion on boron particles at atmosphere pressure // Combustion science and technology. – 1969. – Vol. 1, №3. – P. 181-191.
 18. Линеверг Ф. Измерение температур в технике // Металлургия. – 1980. – 357 с.

**Буланін Ф. К., Сідоров О. Е., Полетаєв М. І., Кіро С. А.,
Шевчук В. Г., Німич. О. В.**

Горіння одиночних часток діборіда титану

Анотація

Експериментально методом треків досліджено горіння частинок дібориду титана у високошвидкісному потоці плоско-полум'яного кисень-пропанового пальника (24%O₂ + 43%H₂O + 33%CO₂). Виявлено двостадійний характер горіння – перша довгоплинна стадія зумовлена вигоранням бору, а друга титана. Дані зіставлено з опублікованими в літературі даними по горінню бора і титана в кисневмісному середовищі.

**Bulanin Ph. K., Sidorov A. E., Poletaev N. I., Kiro S. A.,
Shevchuk V. G., Nimich A. V.**

Combustion of titanium diboride single particles

Summary

The combustion of titanium diboride particles in the high-temperature gas flow of a flat-flame oxygen-propane burner (24% O₂ + 43% H₂O + 33% CO₂) is studied experimentally by the track method. The two-stage character of combustion is established – the first long stage corresponds to boron burnout and the second one – to titanium burnout. The data obtained are compared with the published data on combustion of boron and titanium in an oxygen-containing medium.