

УДК 544.452:544.427

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМА НЕОДНОРОДНОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

С. В. Костин¹, П. М. Кришеник¹, К. Г. Шкадинский^{1,2}

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
svkos@mail.ru

²Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка

Дана характеристика внешних проявлений неоднородного фронта горения. Рассмотрены газодинамические аспекты явления, проведен анализ экспериментальных данных по смене режимов горения при естественной фильтрации воздушной смеси. Представлены результаты исследования бифронтальной структуры зоны горения горизонтального плоского слоя при конвективном газообмене.

Ключевые слова: фильтрационное горение, ячеистые режимы, устойчивость гетерогенного горения.

ВВЕДЕНИЕ

При экзотермическом превращении химически активных систем часто независимо от начальных данных самопроизвольно формируются сложные регулярные структуры, симметрия которых может качественно отличаться от симметрии начального возмущения (самоорганизация «диссипативные структуры» [1]). В процессах горения возможность структурированности фронта теплодиффузионного пламени была отмечена в работе Я. Б. Зельдовича [2]. В [3] этот факт был подтвержден количественно при анализе устойчивости волнового превращения таких систем. Важным этапом изучения горения в области структурированности фронта горения гетерогенных сред стали эксперименты [4], в которых было обнаружено, что при некоторых условиях фронт разрывается и по поверхности пористого образца движутся один или несколько высокотемпературных ярких очагов реакции. Для безгазовых систем в [5] было доказано, что эти нестационарные явления возникают в результате тепловой потери устойчивости горения.

Ряд фундаментальных с теоретической и практической точки зрения возможностей открывается при анализе пространственных структур, формирующихся при фильтрационном горении реакционноспособных пористых сред. Процесс экзотермического превращения таких систем существенно зависит от характе-

ра тепло- и массопереноса и химического тепловыделения, начальной структуры смеси. При анализе горения целлюлозы в потоке газа на фронте обнаружены структуры пальцеобразной конфигурации [6]. В [7] предложена двумерная теплодиффузионная модель горения свободной поверхности конденсированной фазы, контактирующей со встречно перемещающимся газом. Анализ устойчивости волны горения свелся к анализу теплодиффузионной модели [3]. Гипотеза о гидродинамической природе развития пальцеобразных структур (fingering instabilities) при спутной фильтрации газового компонента теоретически и экспериментально развивалась в работах [8, 9]. При постоянной скорости продува газа в спутном направлении в [9] исследовалось влияние масштабных факторов на потерю устойчивости фронта и переход в неустойчивое горение с формированием пальцеобразной конфигурации, подобной границе раздела между вытесняемой и вытесняющей жидкостями в проблеме Саффмана — Тэйлора.

С помощью методов математического моделирования процессы структурированности фронта горения при фильтрационном горении пористых сред представлены в [10–15]. Здесь исследована динамика формирования и распространения различных пространственных волновых структур в области потери устойчивости плоского фронта. В [13–16] предложен простой и визуально доступный квазидвумерный экспериментальный анализ нелинейной динамики распространения фронта фильтрацион-

ного горения с регулируемым переносом газа. На примере горения порошка титана в воздухе или азоте экспериментально исследован ячеистый режим фильтрационного горения пористых составов, взаимодействующих с активными газовыми реагентами. Один из выводов, который следовал из [10–16], заключался в том, что в условиях неустойчивости плоского фронта, дефицита массы активного газа во внутривоздушном пространстве, способов организации тепло- и массообмена пористой среды с внешней газовой средой могут устанавливаться различные пространственные режимы распространения пламени. Доказано, что для существования ячеистых режимов важен такой фактор, как фильтрационный транспорт горючего компонента в зону экзотермического превращения. Дана трактовка полученных результатов в рамках модели теплофильтрационной устойчивости фронта горения, определены условия формирования ячеистых волновых структур при горении пористых сред в режиме естественной фильтрации газа. Другой особенностью исследуемого процесса является возможность стадийного взаимодействия компонентов воздушной смеси с металлическим порошком, наличие обратимых реакций, связанных с адсорбцией и десорбцией газообразных примесей (например, водорода), препятствующих течению газообразных реагентов в зоне реакции [17–19].

При исследовании динамики формирования и распространения ячеистых волновых структур при экзотермическом превращении порошка титана обнаружен новый режим горения гетерогенных сред: распространение сплошного неоднородного фронта пламени, который является переходным режимом от сплошной фронтальной структуры к ячеистой.

Неоднородный фронт горения тонкого слоя порошка металла реализован при ограничении доступа воздушной смеси к зоне экзотермической реакции. На рис. 1 приведена схема стандартного опытного образца. Порошок титана насыпался тонким слоем на дно металлической прямоугольной формы. Между полированным кварцевым стеклом, опирающимся на края бортиков формы, и слоем порошка оставался зазор. Навстречу фронту горения (X_0) за счет естественного перепада давления двигался воздушный поток, реагирующий с κ -фазой. При визуальном наблюдении обнаружено, что фронт горения состоит либо из тесно сгруппи-

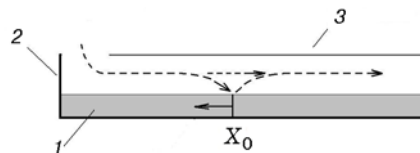


Рис. 1. Схема стандартного опытного образца прямоугольной формы:

1 — слой порошка титана, 2 — металлическая форма, 3 — стекло, X_0 — координата фронта; штриховыми стрелками указано направление течения газов, сплошной стрелкой — направление распространения горения

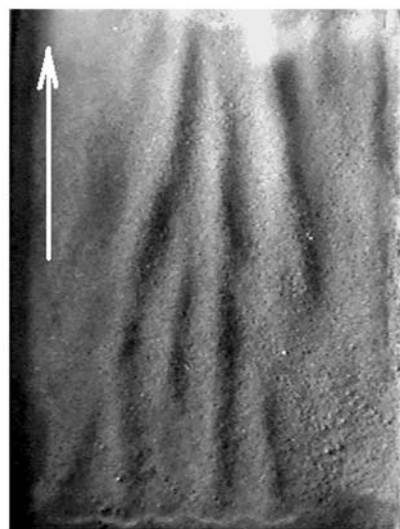


Рис. 2. Поверхность сгоревшего слоя порошка титана:

стрелкой указано направление распространения фронта

рованных, примыкающих друг к другу, ярко излучающих свет зон, либо из зон, соединенных между собой участками с менее интенсивным свечением. На поверхности сгоревшего образца оставались рельефно выделявшиеся следы — треки, иногда более интенсивной окраски или оттенка, чем остальная часть поверхности продукта горения (рис. 2). Эти признаки свидетельствовали о поперечной неоднородности скорости тепловыделения и глубины превращения во фронте экзотермической реакции.

Целью данной экспериментальной работы являлось определение условий существования неоднородного фронта горения порошка титана на воздухе и исследование особенностей его распространения.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты проводили в металлических прямоугольных (64×120 мм, 40×70 мм, 67×67 мм) формах с плоским дном. Полидисперсный порошок титана с размером частиц менее 100 мкм засыпался ровным слоем плотностью 1.6 г/см^3 (при пористости ≈ 0.6) непосредственно на металлическое дно формы либо на подложку. Толщина слоя порошка титана составляла, как правило, $1 \div 3$ мм. Подложкой служили металлические пластины или слой порошка диоксида титана плотностью 1.5 г/см^3 . Полированное кварцевое стекло опиралось на шлифованную поверхность бортиков. Зазор между стеклом и слоем порошка титана составлял $2 \div 6$ мм. Часть слоя порошка оставалась открытой для доступа газового реагента извне. После инициирования горения раскаленной спиралью фронт распространялся по поверхности засыпки навстречу источнику газа — к открытой части поверхности слоя порошка титана, тем самым осуществлялся встречный режим фильтрационного горения. Опыты проводили в воздушной среде, в качестве основных компонентов которой рассматривались азот, кислород и пары воды. Относительная влажность воздуха определялась психрометрическим методом и составляла $\approx 30 \div 95$ %. Начальная температура образца и температура окружающей среды варьировались в диапазоне $17 \div 28$ °С. Масс-спектрометрическим методом определен состав газов, образующихся при прокаливании порошка титана в кварцевой ампуле при температуре 1773 °С. При нормальных условиях газовая смесь содержит 98.86 % водорода, 0.5 % CO_2 , 0.5 % CO и менее 0.2 % других газов. Количество выделившегося при дегазации водорода составило 0.1 % массы исходного порошка.

Кинетика взаимодействия титана с воздухом при его свободном доступе рассмотрена в многочисленных работах, посвященных сварке и литью металлов [20–23]. Известны результаты изучения твердофазных процессов в тонких оксидных слоях на поверхности титана в потоке аргона, воздуха и азота при температуре $20 \div 1000$ °С в режиме линейного нагрева [24].

Резюмируя результаты предыдущих исследований, можно представить следующую картину взаимодействия титана с воздухом. При комнатной температуре поверхность титана защищена тонким слоем оксида титана. При

температуре $450 \div 500$ °С эта пленка начинает растворяться в металле, после чего титан активно взаимодействует с окружающей сложной воздушной смесью. Заметное поглощение азота происходит уже при температуре $500 \div 550$ °С. При температуре выше 600 °С скорость поглощения азота резко увеличивается. Затем эстафету интенсивности взаимодействия с титаном перехватывает кислород. Температура 820 °С соответствует границе перехода кинетической кривой окисления титана кислородом от параболического закона к линейному, что соответствует усилению процесса окисления при температуре ≈ 800 °С [24].

Титан реагирует с парами воды, содержащимися в воздухе при разных температурах (в диапазоне нескольких сотен градусов в зависимости от условий): $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} = \text{Me}_n\text{O}_m + [\text{H}]_{\text{Me}} + \text{H}_2$. При этом образуется более рыхлая оксидная пленка, что увеличивает скорость реакции. Вода является поставщиком водорода в зону реакции. Растворимость водорода в жидком титане больше, чем в твердой фазе, но с понижением температуры она резко падает, и водород выделяется из раствора.

Априори можно предположить возможность изменения соотношения компонентов воздушной смеси в зоне реакции на поверхности и в толще пористого слоя порошка титана в зависимости от организации процесса горения. Конкретные условия тепло- и массопереноса в условиях нашего эксперимента влияли на характеристики процесса горения титана в воздухе: скорость, температуру и устойчивость горения, состав продуктов, полноту превращения.

Путем визуального осмотра с применением микроскопа МБС-9 и рентгеноструктурного анализа выяснено, что конечные продукты горения в режиме неоднородного фронтального горения имеют слоистое строение. Верхний спекшийся пористый слой остывшего продукта состоял преимущественно из твердого насыщенного раствора кислорода в α -титане с вкраплениями нитрида и оксинитрида титана. Ниже располагался слой пористого нитрида титана, еще ниже — слой практически не реагировавшего порошка титана. В условиях дефицита реагирующего газа исходный порошок титана существенно не догорал: собранный остывший продукт после размола легко зажигался и горел в воздухе. Частично продукт, образовывавшийся после горения слоя порош-

ка, не закрытого стеклом, дополнительно имел на поверхности диоксид титана, а между слоями оксида и нитрида титана — прослойку из оксинитрида титана.

Для оценки скорости встречного потока воздуха, текущего над поверхностью слоя порошка титана под стеклом (см. рис. 1), проведена непрерывная регистрация изменения массы образца в процессе горения с видеозаписью показаний шкалы весов. Порошок титана насыпался слоем толщиной 3 мм на стальное дно формы площадью 120×64 мм. Щель между поверхностью слоя титана и кварцевым стеклом составляла 4 мм. Начальная температура образца и окружающего воздуха 25.5°C . Скорость фронта горения в опыте равнялась 5 мм/с. На рис. 3 представлена кривая увеличения массы образца во время горения. Обращает на себя внимание тот факт, что скорость изменения массы образца постоянна при установившемся горении закрытой части слоя порошка титана (рис. 3, участок 1). На основании сделанных измерений рассчитана скорость воздуха в режиме естественной фильтрации. Относительно образца скорость втекающего воздуха равна ≈ 320 мм/с. Малое сопротивление потоку газа объясняет существенное значение его скорости, несмотря на то, что максимальный перепад давления под кварцевым стеклом много меньше внешнего давления воздуха.

Основываясь на постоянстве скорости дви-

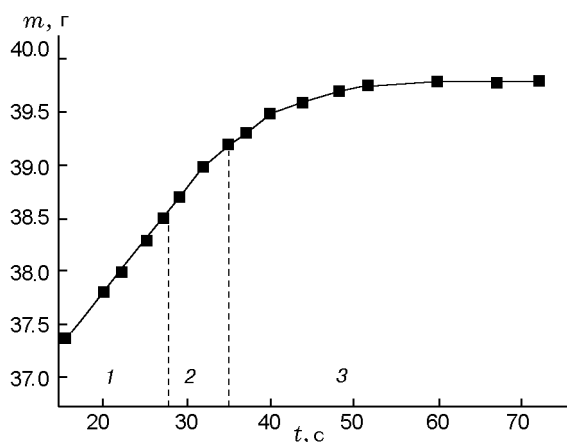


Рис. 3. Увеличение массы образца во время горения:

1 — изменение массы при горении под стеклом, 2 — при горении участка открытой поверхности, 3 — при догорании после завершения прохождения фронта по всей поверхности

жения фронта и росте массы горящего образца, нами дана приближенная оценка градиента давления. Градиент давления газа под стеклом, оцененный по формуле $v = -\frac{h^2}{12\mu} \frac{\partial p}{\partial x}$ [25],

составлял всего $\frac{\partial p}{\partial x} \approx 1.6 \cdot 10^{-6}$ атм/мм. Здесь v — скорость потока газа над поверхностью слоя порошка, h — половина высоты зазора между поверхностью слоя и стеклом, μ — динамическая вязкость воздуха, p — давление газа, x — координата.

Прямое измерение давления с помощью зонда в виде керамической трубки, открытый конец которой находился на поверхности слоя реагирующего порошка титана под кварцевым стеклом, а другой был соединен с водяным манометром, показало, что изменение давления, по крайней мере, меньше 1 мм вод. ст., что согласуется с приведенной выше оценкой.

Можно предположить, что непосредственно перед зоной реакции происходит диффузионный газообмен компонентов воздушного потока с к-фазой через слой скопившейся газообразной примеси, если таковая появляется.

Покажем, что диффузионный масштаб намного меньше длины образца, который при квазиизобарическом процессе горения является фильтрационным масштабом. Для оценки ширины предполагаемой зоны диффузии мы максимально упростили модель сплошного фронта горения и пренебрегли многокомпонентностью воздушного потока. Исходя из результатов измерения давления газа и скорости роста массы образца процесс считали стационарным и квазиизобарическим. В этом случае перед фронтом горения над поверхностью слоя в системе координат, связанной с фронтом, справедливы соотношения

$$\frac{\partial \rho v a}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho \frac{\partial a}{\partial x} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho v}{\partial x} = 0.$$

Здесь ρ — плотность газовой фазы, a — концентрация активного компонента, D — коэффициент диффузии активного компонента.

Предполагая процесс изобарическим, из уравнения Клапейрона — Менделеева имеем $\rho T = \rho_0 T_0$. Для простоты положим [26] $D \approx D_0 (T/T_0)^2$. Тогда

$$D \approx D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \approx D_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^2. \quad (2)$$

После преобразований (1) получаем

$$\frac{\partial a}{\partial x} = \frac{a - a_0}{\rho D / \rho_0 v_0}, \quad \frac{\partial a}{\partial x} = \frac{a - a_0}{x_D}.$$

Здесь T — температура, x_D — искомая ширина зоны фильтрации активного компонента, индексом 0 обозначены начальные значения параметров газа перед образцом. На входе в образец концентрация активного компонента $a \rightarrow a_0$, $\frac{\partial a}{\partial x} \rightarrow 0$. Перед зоной реакции $a \rightarrow 0$, $\frac{\Delta a}{x_D} \rightarrow -\frac{a_0}{x_D}$. Отсюда с учетом (2) получаем выражение для эффективной ширины зоны диффузии:

$$x_D = \frac{\rho D}{\rho_0 v_0} = \frac{D_0 T}{v_0 T_0}.$$

Подставляя значение скорости газа относительно фронта горения $v_0 \approx 325$ мм/с и полагая, что $D_0 \approx 10$ мм²/с [27], а разогрев смеси равен $T/T_0 \approx 5$, получаем $x_D \approx 0.5$ мм. Для сравнения отметим, что значение диффузионного масштаба x_D порядка ширины зоны прогретого слоя (при скорости фронта горения 5 мм/с и температуропроводности порошка титана ≈ 1 мм²/с). При квазиизобарическом режиме горения ширина зоны фильтрации $x_f \approx l$ при длине образцов $l \approx 100$ мм, при этом $l/x_D \gg 1$. Можно сделать вывод, что процесс горения изучаемых систем определяют фильтрационные, а не диффузионные процессы переноса.

На основании полученного результата — постоянства нарастания массы реагирующего образца и скорости распространения фронта — сделан вывод о механизме газопереноса. При относительной влажности воздуха $\approx 70\%$ и скорости воздушного потока относительно фронта горения ≈ 325 мм/с расчетный объем вносимых паров воды при температуре 573 °С примерно равен свободному объему канала за фронтом горения. Объем образующегося разогретого свободного водорода за фронтом превышает свободный объем канала. Непрерывный приток воздушной смеси в зоне реакции возможен только при поглощении водорода конденсированной фазой.

Кроме того, в зоне реакции азот и кислород воздушной смеси вытесняют водород из порошка титана в верхней части его слоя [28]. Вытесненный водород и водород, образовавшийся при взаимодействии водяных паров с титаном [22], может проникать в глубину слоя, в поры и частицы недогоревшего титана, где отсутствуют продукты взаимодействия титана с азотом и кислородом. Поглощение водорода титаном представляет собой экзотермический процесс. Водород может растворяться в порошке титана до тех пор, пока его концентрация не достигнет равновесного значения для данных температуры и давления в газовой фазе [29]. Поскольку содержание водорода в исходном порошке существенно ниже максимально возможного (на порядок) [29], он может растворяться в нижней части слоя, где есть неокисленный порошок титана. Увеличение количества водорода в титане в нижней части слоя после опыта (примерно в 2–3 раза) подтверждено аналитически, методом восстановительного плавления в потоке инертного газа.

Эффект гидрирования недогоревшей нижней части слоя порошка титана хорошо известен, например, из исследований горения порошков титана в кварцевых стаканчиках в среде азота [19].

При распространении сплошного и неоднородного фронта верхняя часть слоя продуктов состояла из ненасыщенного раствора кислорода в α -титане, тогда как при неограниченном доступе воздуха образовывался диоксид титана — высшая форма окисления титана. Незавершенность реакции (при приближенном постоянстве давления в газовой фазе над реагирующим слоем) можно объяснить изменением состава газовой смеси под стеклом над поверхностью реагирующего слоя, насыщением ее инертными газами. Горение слоя порошка титана под стеклом протекало со значительным недогоранием, несмотря на малое отличие давления в газовой фазе над продуктом от давления перед фронтом. Собранный после опыта и размолотый продукт был способен зажечься и сгореть на открытом воздухе.

С падением температуры за фронтом горения, что определяется по ослаблению (и прекращению) видимого свечения продуктов реакции, снижается давление газа за фронтом. К снижению давления может приводить и поглощение водорода не полностью прореагировавшим титаном в нижних слоях засыпки. Из-

за охлаждающего действия металлической подложки и образования непрореагировавшего титана возникает возможность растворения водорода в этом прогретом слое.

Априори можно предположить изменение соотношения компонентов воздушной смеси в зоне реакции в режиме горения на поверхности и в толще пористого слоя порошка титана в зависимости от организации процесса в ограниченном пространстве канала. Конкретные условия тепло- и массопереноса в условиях нашего эксперимента влияют на процесс горения: на структуру зоны реакции, скорость и устойчивость горения, состав продуктов, полностью превращения.

На основе полученного значения скорости втекающего воздушного потока при распространении сплошного фронта горения была рассчитана температура инертного газа (аргона) за фронтом реакции, при которой давление газа равно атмосферному. Рассматривался объем, равный сумме объема пор и свободного объема канала за фронтом реакции. Расчетная температура при высоте воздушного зазора 4 мм и толщине засыпки титана 3 мм равна ≈ 500 °С. Вольфрам-рениевыми термодатчиками было измерено изменение температуры над слоем порошка в газовой фазе за фронтом реакции. Оказалось, что во время сгорания слоя в области продуктов температура газа изменялась в диапазоне $\approx 500 \div 450$ °С. Вывод: при распространении сплошного и неоднородного фронта в области продуктов в основном аккумулируются смесь инертных газов (главным образом, аргон), кислород и азот. Уменьшение воздушного зазора может привести к более быстрому заполнению газовой фазы инертным газом с соответствующим снижением массопереноса реагирующего газа извне в зону реакции. В результате горение прекращается, что, например, наблюдалось при уменьшении воздушного зазора до 2 мм.

Реализация того или иного режима горения слоя порошка титана толщиной $2 \div 3$ мм при высоте щели $3 \div 4$ мм зависит от применяемой подложки и условий газообмена. Использование подложки из диоксида титана при сохранении зазора $3 \div 4$ мм приводит к уменьшению теплоотвода из нижних слоев, в результате чего происходит окисление титана по всей толщине. Инертные газы, которые содержались в начальной воздушной смеси (в основном аргон), быстро накапливаются в зоне продуктов

и затрудняют фильтрацию свежего газа в зону реакции. Но так как водород не полностью растворяется в нижних слоях, он создает дополнительные затруднения в фильтрации газа. Массоперенос свежей смеси извне в зону реакции падает, уменьшаются скорость реакции и температура в зоне горения. Плоский фронт теряет устойчивость, формируется режим ячеистого фильтрационного горения. В этом режиме образуются области непрореагировавшего металла, где выделившийся водород начинает частично растворяться. Светящиеся ячейки перемещаются по слою конденсированной среды с периодическим изменением размера и температуры — колебательный режим. Ячеистая структура позволяет обеспечить оптимальный транспорт газового реагента в сосредоточенную зону реакции ячейки в условиях фильтрационных затруднений. Установлено, что при горении слоя порошка титана на подложке из диоксида титана как при одном, так и при двух открытых торцах кюветы формируется ячеистый режим горения. Размер ячеек составлял ≈ 8 мм.

Особенность распространения данного режима в том, что перепад давления незначительный, но он управляет газовым потоком и влияет на направление движения ячейки. Таким образом происходит саморегуляция процессов экзотермического превращения, теплопереноса и массоподвода в реакционные зоны.

На стальной подложке в режиме встречной фильтрации при закрытом торце кюветы за зоной горения реализовывался режим сплошного неоднородного фронта. Если процесс горения изначально инициировался в условиях двусторонней фильтрации, т. е. когда кварце-

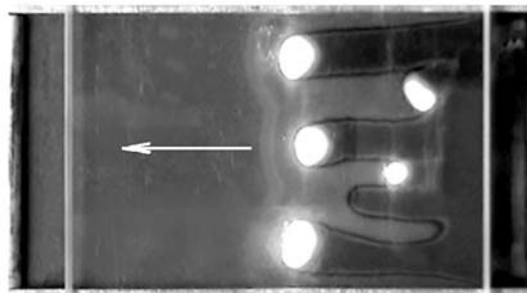


Рис. 4. Ячеистый режим горения слоя порошка титана на стальной подложке:

относительная влажность воздуха 68 %, температура 25.5 °С, стрелкой указано направление распространения горения

вое стекло прикрывало только среднюю часть поверхности, а начальная и конечная части слоя были открыты, то формировалась ячеистая структура горения и ячейки проходили вдоль слоя порошка титана от одного открытого конца к другому (рис. 4). Средняя скорость движения ячеек была на порядок меньше (≈ 0.6 мм/с), чем при распространении неоднородного фронта горения при встречной фильтрации ($5 \div 6$ мм/с). Проведены опыты с односторонней встречной фильтрацией и нарушением герметизации на стыке кварцевого стекла и бортика формы во время прохождения сплошного неоднородного фронта. При продольном сдвиге кварцевого стекла с открыванием части слоя за фронтом на ≈ 1 мм и более фронт менее чем за 1 с тормозился и «рассыпался» на множество ячеек. Ячейки перемещались по слою конденсированной среды в колебательном режиме, оставляя за собой полосы конденсированных продуктов с периодической структурой, запоминающей особенности автоколебательного характера их распространения.

При горении слоя в форме с обоими открытыми торцами, несмотря на улучшение доступа к источнику свежей воздушной смеси, происходит перестройка неоднородного режима на ячеистый, когда уменьшаются как скорость, так и площадь горения титана на поверхности слоя. Поскольку изменилась лишь схема сообщения с внешним источником воздуха, то этот эффект, по-видимому, связан с уменьшением количества активного газа, поступающего в зону реакции при разгерметизации зафронтальной зоны.

Зона реакции синтеза, где расходуются газообразные реагенты, является стоком для окружающей ее смеси, в том числе и для инертного газа. При распространении пульсирующего ячеистого горения каждая очередная вспышка прогретого слоя, примыкающего к раскаленному продукту, происходила со стороны источника свежего газа. Движение ячеек в сквозном канале к противоположному открытому торцу, а не обратно — по несгоревшей прогретой части слоя — указывает на разбавление газовой фазы позади ячеек накопившимся инертным газом.

Весовым методом замерено изменение массы образца при ячеистом режиме горения слоя в сквозном канале (когда оба торца кюветы открыты). Оказалось, что скорость изменения массы на порядок меньше, чем при рас-

пространении сплошного фронта, и составила ≈ 0.01 г/с. Зафиксирована конденсация влаги на внутренней стороне кварцевого стекла полукругом впереди ячейки, а также яркие вспышки с громким хлопком рядом с ячейкой над поверхностью слоя. Эти эффекты (отсутствовавшие при неоднородном режиме горения при встречной фильтрации газа) также свидетельствуют о снижении скорости газообмена ячейки горения с внешней средой, что приводит к скоплению вблизи нее конденсата воды и водорода, образующего с воздухом гремучую смесь. Наиболее отчетливо эти эффекты наблюдались при относительной влажности воздуха более 80 %. Подробное исследование особенностей механизма газообмена при ячеистом горении, когда в активном газе имеются примеси, представляет отдельный интерес, но не в рамках данной работы.

Рассмотрим горение горизонтального слоя порошка титана на открытой поверхности, когда сопротивление конвективному оттоку газообразных примесей от фронта, как было в опытах со стеклом, отсутствует. В этом случае наблюдалось распространение сплошного фронта как на стальной, так и на оксидной подложке. На рис. 5 приведена фотография распространения горения открытой поверхности горизонтального плоского слоя порошка титана толщиной 2 мм на подложке из диоксида титана толщиной 2 мм при начальной температуре 27°C . Зона реагирования приобрела «бифронтальную» структуру в виде распространения двух следующих друг за другом фронтов горения.

Восходящий над высокотемпературной зоной конвективный газовый поток стимулирует

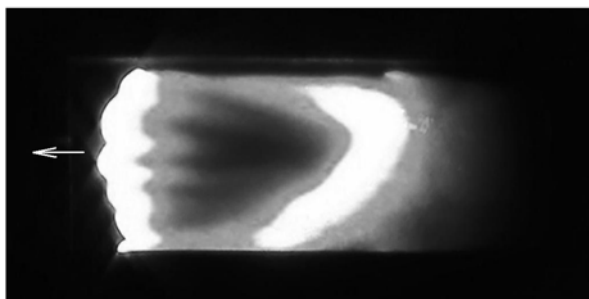


Рис. 5. Образование бифронтальной структуры при горении на воздухе открытой поверхности горизонтального слоя порошка титана: стрелкой указано направление распространения горения

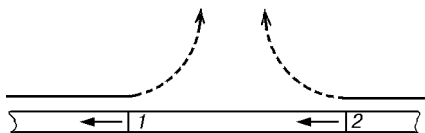


Рис. 6. Схематичное изображение бифронтальной структуры:

1 и 2 — первый и второй фронты горения с указанием направления движения газа, сплошная часть комбинированной стрелки указывает течение воздушной смеси к фронту, штриховая — направление восходящего потока

ет приповерхностное течение воздуха. Наличие восходящего конвективного парогазового потока за первым фронтом горения создает уникальную ситуацию одновременного существования двух фронтов: встречного воздушному потоку и спутного воздушному потоку (рис. 6). Фронты горения разделены зоной, над которой фиксируется прозрачное, слабо окрашенное пламя, свидетельствующее о наличии газофазной реакции. Предполагается, что это результат взаимодействия выделяющегося водорода (образующегося при взаимодействии паров воды воздуха с металлом) с кислородом окружающего воздуха. Слой под восходящим «обедненным» парогазовым потоком остывал, что указывает на недостаточное тепловыделение для поддержания горения и на наличие теплопотерь. Все это и приводит к визуально наблюдаемому разделению зоны горения (см. рис. 5). Спутный распространению горения воздушный поток, не разбавленный продуктами и полупродуктами реакции, стимулировал догорание к-фазы во втором фронте горения.

Первый фронт имел высокую скорость горения и постепенно удалялся от второго фронта, в котором происходило догорание к-фазы. При этом второй фронт горения реализовывался, если не было критических теплопотерь. В противном случае наблюдался один фронт, а второй погасал, как это было при горении слоя порошка титана на стальной подложке.

При горении порошка титана на подложке из диоксида титана толщиной 4 мм видимого разрыва высокотемпературной зоны реакции не обнаружено. Снижение теплопотерь при горении на толстом слое диоксида титана увеличивало глубину окисления титана на поверхности слоя до образования диоксида титана.

Таким образом, при уменьшении толщины

подложки из диоксида титана с 4 до 2 мм однородный фронт горения сменялся бифронтальным режимом горения с неоднородной структурой первого фронта и уменьшением глубины превращения к-фазы, догорающей в последующей волне горения. При горении слоя порошка титана без подложки в контакте с металлическим дном формы второй фронт бифронтальной структуры погасал, едва образовавшись, и продукт горения к-фазы имел существенно меньшую глубину превращения и неоднородную структуру поверхности слоя.

На горение слоя порошка титана в стальной форме влияли краевые эффекты, вызванные теплообменом с боковыми стенками формы. На рис. 5 видны характерные изгибы фронтов горения: первый — выпуклый с запаздыванием горения по его краям, второй — вогнутый с ускоренным горением по краям фронта у стенок формы. У первого фронта горение запаздывало около холодного бортика формы, а у второго фронта горение около разогретого, высокого теплопроводного стального бортика шло с опережением.

Характерной особенностью «бифронтального» горения является то, что первая линия фронта неоднородна, имеет характерную зубчатую структуру, вторая линия фронта сплошная и однородная. В случае горения открытого слоя порошка титана на воздухе подвод газообразных реагентов (кислорода и азота) к зоне реакции определяется скоростью конвективного потока и сравнительно низкой плотностью воздуха при атмосферном давлении. Таким образом реализуется одно из условий образования неоднородной структуры фронта — ограниченный подвод газообразных реагентов. Второе условие возникновения неоднородной структуры — тепловая неустойчивость фронта горения — выполнялось ввиду значительных теплопотерь или непосредственно в стальное дно формы, или через тонкую подложку из диоксида титана, а также ввиду существенного недогорания порошка титана.

Сплошной одинарный однородный фронт с образованием раскаленных, длительно остывающих продуктов зафиксирован при горении слоя порошка титана толщиной 2 мм на толстой подложке (≈ 4 мм) из диоксида титана, ограничивающей теплопотери в стальное дно формы. Этот факт можно объяснить увеличением тепловой устойчивости фронта с ростом температуры горения, что устраняет «прово-

цирующую» роль температурной неоднородности, вызывающей локальные изменения скорости потребления активного газа с образованием неоднородной структуры фронта.

В [30] исследовалось распространение фронта горения порошков титана на открытой поверхности. В работе или были использованы специальные порошки титана, в которых массовое содержание водорода на порядок превышает обычные значения, или допущена ошибка. Здесь наблюдали интересный эффект появления очагов горения перед фронтом, что не зафиксировано в наших опытах при горении слоя порошка, как прикрытого кварцевым стеклом, так и на открытой поверхности. Гипотеза, выдвинутая авторами [30] о передаче тепла через газовую фазу вперед по ходу фронта на расстояние $30 \div 40$ мм от зоны реакции, физически не обоснована. В таких системах существенны восходящие конвективные потоки нагретого газа (см. рис. 6), что затрудняет перенос прогретого газа вдоль слоя. Процессы горения сильно зависят от массопереноса свежего газового реагента в реакционную область. В ведущей зоне 1 (см. рис. 1) происходит превращение порошка титана при встречном потоке газа, что в условиях дефицита может привести к потере устойчивости фронта. В зоне 2 идет экзотермическое превращение титана при спутном потоке газа, что оказывает стабилизирующее влияние на устойчивость однородного фронта. В [30] представлена зависимость температуры от времени на поверхности порошка при прохождении фронта горения. Два температурных экстремума (локальных максимума) как раз связаны с экзотермическим превращением титана в бифронтальном волновом режиме.

ВЫВОДЫ

1. Неоднородный сплошной фронт представляет собой систему очагов интенсивного горения, связанных между собой участками фронта с вялотекущей реакцией (с пониженными яркостной температурой горения и глубиной превращения).

2. Неоднородный фронт в воздушном канале реализуется в условиях потери устойчивости однородного фронта и ограниченного подвода газообразных реагентов. Условием существования неоднородного фронта являются: — высокая степень недогорания порошка титана в нижней части слоя, способного погло-

щать как примесный водород, вытесняемый из верхней части слоя при взаимодействии титана с азотом и кислородом, так и водород, образующийся при взаимодействии титана с парами воды;

— отсутствие спутного потока газа, способного внести в зону реакции газообразные продукты и инертный газ.

3. Смена режимов горения достигается изменением толщины реагирующего слоя, свободного объема канала, условий теплообмена с подложкой и подвода газового реагента. Ячеистый режим горения распространяется в автоколебательном режиме и характеризуется на порядок меньшей скоростью реакции синтеза и на порядок меньшей скоростью распространения, чем режим с неоднородным и сплошным фронтом.

4. Бифронтальный волновой режим горения слоя порошка титана на открытой поверхности отличается неоднородной структурой ведущей стадии. Такая структура связана с потерей устойчивости фронта в условиях ограниченного транспорта газообразных реагентов в зону реакции, внешних теплопотерь и недогорания титана в зонах экзотермического превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Николис Г., Пригожин И.** Самоорганизация в неравновесных системах: пер. с англ. — М.: Мир, 1979.
2. **Зельдович Я. Б.** Теория горения и детонации газов. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
3. **Баренблатт Г. В., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г.** О диффузионно-тепловой неустойчивости ламинарного пламени // ПМТФ. — 1962. — № 4. — С. 21–26.
4. **Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская И. П.** Новые явления при горении конденсированных систем // Докл. АН СССР. — 1973. — Т. 208, № 4. — С. 892–894.
5. **Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г.** Математическая модель спинового горения // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 239, № 5. — С. 156–159.
6. **Zik O., Olami Z., Mozes E.** Fingering instability in combustion // Phys. Rev. Lett. — 1998. — V. 81, N 18. — P. 3868–3871.
7. **Kagan L., Sivashinsky G.** Pattern formation flames spread over thin solid fuels // Combust. Theory and Modelling. — 2008. — V. 12, N 2. — P. 269–281.
8. **Aldushin A. P., Matkovsky B.** Instabilities, fingering, and Saffman — Taylor problem in fil-

- tration combustion // Combust. Sci. Technol. — 1998. — N 2. — P. 269–281.
9. **Алдушин А. П., Браверман Б. Ш.** Проблема Саффмана — Тайлора в фильтрационном горении // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 10. — С. 47–51.
 10. **Озерковская Н. И., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г.** Возникновение пространственных структур в процессе фильтрационного горения // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 28–36.
 11. **Фирсов А. Н., Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г.** Нестационарные режимы фильтрационного горения // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 3–12.
 12. **Шкадинский К. Г., Озерковская Н. И., Фирсов А. Н.** Критические явления в ячеечном режиме фильтрационного горения при наличии теплопотерь // Хим. физика. — 2012. — Т. 31, № 1. — С. 48–53.
 13. **Krishenik P. M., Ozerkovskaya N. I., Firsov A. N., Shkadinsky K. G.** Infiltration-mediated combustion in quasi-2D geometry: stability of front propagation // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. — 2010. — V. 19, N 2. — P. 79–64.
 14. **Костин С. В., Шкадинский К. Г.** Ячеистые режимы фильтрационного горения // Докл. АН. — 2010. — Т. 435, № 2. — С. 182–185.
 15. **Костин С. В., Кришеник П. М., Озерковская Н. И., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г.** Ячеистые режимы фильтрационного горения пористого слоя // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 3–13.
 16. **Kostin S. V., Krishenik P. M., Shkadinsky K. G.** Cellular modes of filtration combustion: phenomenological features // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. — 2011. — V. 20, N 4. — P. 43–48.
 17. **Алдушин А. П.** Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. — Новосибирск: Наука, 1988. — С. 9–52.
 18. **Мукасян А. С., Шугаев В. А., Кирьяков Н. В.** Влияние газообразных флюидов фаз на горение металлов в азоте // Физика горения и взрыва. — 1993. — Т. 29, № 1. — С. 9–13.
 19. **Костин С. В., Барзыкин В. В.** Предел фильтрационно-диффузионного горения порошка титана в азоте при наличии дегазации // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 3. — С. 58–63.
 20. **Банов М. Д., Казаков Ю. В., Козулин М. Г.** Сварка и резка материалов. — М.: Академия, 2000.
 21. **Васильев В. А.** Физико-химические основы литейного производства. — М.: МГТУ, 1994.
 22. **Петрунин И. Е.** Физико-химические процессы при пайке. — М.: Высш. шк., 1972.
 23. **Технология** электрической сварки металлов и сплавов плавлением / под ред. Б. Е. Патона. — М.: Машиностроение, 1974.
 24. **Бровко А. П., Бекман И. Н.** Исследование твердофазных превращений в поверхностных слоях титана // Изв. АН СССР. — Сер. Металлы. — 1982. — № 1. — С. 1–5.
 25. **Лойцянский Л. Г.** Механика жидкости и газа. — М.: Наука, 1973.
 26. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.
 27. **Краткий справочник** физико-химических величин / под ред. А. А. Равеля, А. М. Пономаревой. — 10-е изд., испр. и доп. — СПб.: Иван Федоров, 2003. — С. 117.
 28. **Царев М. В., Мокрушин В. В., Стеньгач А. В., Тарасова А. И., Бережко П. Г., Кремзуков И. К., Забавин Е. В.** Исследование процесса окисления порошка гидрида титана методом измерения его электрического сопротивления // Журн. физ. химии. — 2010. — Т. 84, № 4. — С. 767–772.
 29. **Харатян С. Л., Агабабян Э. В., Мержанов А. Г.** Исследование закономерностей горения переходных металлов в водороде // Archiv. Combust. — 1985. — V. 5, № 1. — С. 3–33.
 30. **Черненко Е. В., Пивцов А. Л.** Распространение горения по поверхности порошков титана // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 6. — С. 68–74.

*Поступила в редакцию 3/ХІІ 2011 г.,
в окончательном варианте — 20/ІІІ 2013 г.*