

Н.Н. Антонова, С.Г. Вадченко, Е.А. Левашов,
А.А. Миловидов

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЛИЯНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В АЗОТЕ

Исследовано влияние акустических полей на процесс фильтрационного горения титана и ниобия в азоте. Показаны основные эффекты воздействия на характер и скорость распространения волны горения, глубину азотирования прессовок тугоплавкого металла.

Характерной особенностью систем типа металл — газ, реагирующих по механизму фильтрационного горения, является необходимость создания высоких (> 15 МПа) давлений газообразного реагента [1]. При меньших давлениях из-за больших фильтрационных затруднений продукты горения с высоким содержанием азота могут быть получены, например, при вынужденной фильтрации газа к фронту горения. В зависимости от скорости фильтрации возможны два режима — поверхностное и послойное горение [2]. При этом происходит поверхностное либо сквозное азотирование прессовок порошка металла соответственно.

На глубину превращения существенное влияние оказывают диффузионные процессы доазотирования, протекающие в зоне догорания. При низких давлениях азота в реакторе сохраняется открытая пористость брикета и высокая фильтрационная способность продуктов реакции [3].

В работах [4, 5] показано, что упругие колебания звукового и ультразвукового диапазонов существенно влияют на протекание химических реакций в системах твердое — жидкое (например, титан — углерод, титан — бор). Опираясь на известные работы [6] по использованию акустических полей в задачах интенсификации процессов горения, можно считать, что акустические колебания различных диапазонов частот заметно влияют на повышение полноты сгорания при окислении металла-реагента.

В настоящей работе представлены некоторые исследования закономерностей влияния акустических полей различного диапазона частот на процесс горения титана и ниобия в азоте.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Акустические колебания подводились к реагирующей системе через газовый реагент. В качестве излучателя использовалась динамическая головка громкоговорителя 5, питаемая от генератора акустических колебаний через широкополосный усилитель мощности 6. Динамическая головка герметично присоединена к резонаторной камере 4 и далее к реакционной камере 2 с использованием уплотнений 3.

Образец 1 в форме цилиндра диаметром 12 и высотой 24 мм, полученный из порошка титана или смеси порошков (Ti + TiN) по методике холодного прессования, порошка Nb по методике мокрого прессования (связка — 0,1%-й раствор поливинилбутираля в этиловом спирте), помещался в специальном держателе, обеспечивающем фильтрацию газа-реагента. Брикет устанавливался в зону максимального звукового давления. Горение инициировалось в образце вольфрамовой спиралью.

Через прозрачное окно камеры с помощью скоростной киносъемки регистрировали процесс горения, а при последующей обработке кинограмм определяли линейную скорость горения v и изменение параметра i , равного отношению кривизны фронтов в начале и в конце процесса соответственно ($i = \Delta X_1 / \Delta X_2$; рис. 2). Видимая нелинейность фронта фильтрационного горения ($\Delta X \neq 0$) и изменение кривизны фронта ($i \neq 0$) могут быть обусловлены характерным давлением газа-реагента в реакторе, неравномерностью распределения плотности (пористости) по объему брикета и условиями теплоотвода с поверхности горящего образца.

© Н.Н. Антонова, С.Г. Вадченко, Е.А. Левашов, А.А. Миловидов, 1994.

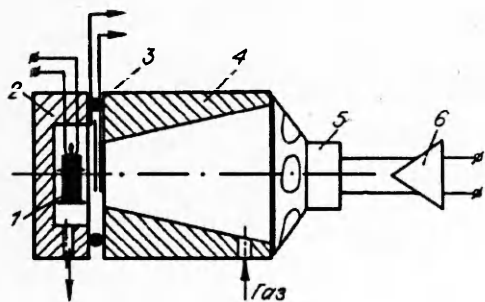


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

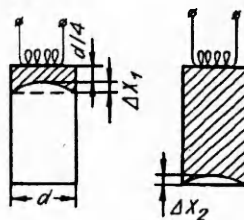


Рис. 2. Схема расчета относительной кривизны фронта горения.

Возможны два случая влияния акустических колебаний на процесс горения: 1) акустические колебания, не меняя скорости фильтрации азота, увеличивают конвективную теплоотдачу с поверхности реагирующей системы (глубина азотирования падает, толщина реагирующего слоя в этом случае уменьшается, а скорость распространения поверхностной волны горения может даже увеличиться, $l < 1$); 2) акустические колебания частично снимают фильтрационные затруднения в поверхностном слое и в объеме горящего образца одновременно с ростом конвективной теплоотдачи (глубина азотирования увеличивается, $l \geq 1$).

На рис. 3 представлены зависимости уровня звукового давления и увеличения расхода газообразного окислителя от частоты акустического воздействия. Рассматриваемые характеристики индивидуальны для данной конструкции. Максимумы на полученных зависимостях, видимо, связаны с резонансными и реверберационными явлениями в системе. Как видно из рис. 3, дальнейшее увеличение частоты акустических колебаний не приводит к росту уровня звукового давления.

Продукты горения изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-35 (JEOL). Рентгеновский полуколичественный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 в излучении FeK_{α} (19,3728 нм). Интегральная интенсивность определялась по точкам с шагом $0,05^{\circ}$ в диапазоне углов $2\theta = 49 + 52$ и $53 - 56^{\circ}$, что соответствует основным неперекрывающимся линиям твердого раствора азота в α -Ti и TiN. Интегральная интенсивность пропорциональна соответственно количеству фазы в продуктах реакции. Для системы Nb—N данный полуколичественный анализ не проводился, так как основные линии NbN и Nb₂N трудноразделимы. Массовая доля азота в продуктах горения определялась на газовом анализаторе ТС-136 (LECO) с погрешностью не более 0,05 %.

Система титан — азот. Данные химического и фазового анализов показывают меньшее массовое содержание растворенного азота (N) и нитридной фазы в продуктах синтеза при горении более плотных титановых брикетов в азоте (рис. 4, а), что может быть обусловлено меньшей открытой пористостью, а также ростом тепловых потерь за счет теплоотдачи с поверхности. В этом случае вклад акустических колебаний исследуемого диапазона частот в увеличение степени фильтрации газа-реагента, определяемой поверхностью частиц титана в открытом пористом пространстве, оказывается меньшим по сравнению с вкладом поля на коэффициент теплоотдачи в окружающую среду. В результате преимущественно реализуется поверхностный режим горения.

Для образцов с меньшей относительной плотностью наблюдаются максимумы на зависимостях концентрации азота и параметра I_{TiN}/I_{Ti} при $f = 100$ и 1000 Гц (рис. 4, б, в). Вблизи этих частот отмечаются резонансные и реверберационные явления, приводящие к повышению скорости подвода азота к поверхности реакции (см. рис. 3, б), а следовательно, к увеличению глубины поверхностного азотирования в реакции горения. При относитель-

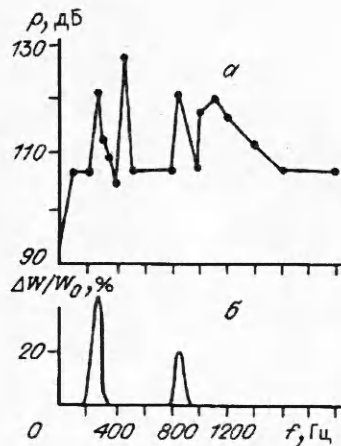


Рис. 3. Зависимости уровня звукового давления (а) и изменения расхода газообразного реагента (б) от частоты воздействия.

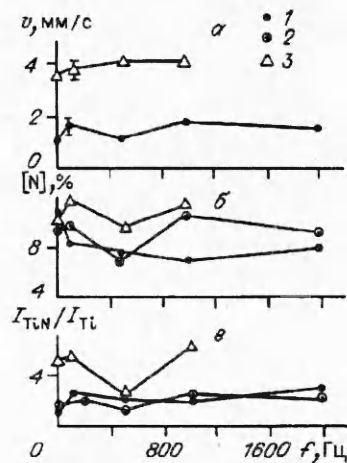


Рис. 4. Влияние частоты акустического воздействия на линейную скорость распространения фронта горения (а), массовую долю азота в продуктах горения (б) и соотношение количества фаз нитрида и твердого раствора азота в титане (в).

Относительная плотность брикетов: 1 — 0,36, 2 — 0,3, 3 — 0,2.

ных плотностях брикетов $\bar{\rho} = 0,2$ и $0,3$ вклад акустики в повышение теплоотдачи от поверхности горящего образца, по-видимому, меньше, чем вклад поля в рост скорости фильтрации. Относительное количество нитридной фазы в случаях брикетов с $\bar{\rho} = 0,3$ и $0,36$ существенно не меняется. В случае $\bar{\rho} = 0,2$ влияние колебаний выражено особенно четко.

Однако ни в одном из рассмотренных случаев не удалось избавиться от плавления Ti в центральных областях образца, при этом время активного воздействия акустического поля, нормированное к единице массы реагирующего Ti , резко уменьшается в связи с фактическим отсутствием процесса дореагирования. Единственный способ доставки азота к центральным слоям брикета в этом случае — молекулярная диффузия, приводящая к образованию твердых растворов азота в титане.

Система титан — нитрид титана — азот. Для снижения температуры горения и повышения роли процессов дореагирования в исходный Ti добавляли порошок нитрида титана. Из рис. 5 видно, что разбавление исходной шихты нитридом титана при акустическом воздействии позволяет повысить линейную скорость распространения фронта горения и массовое содержание азота по сравнению с неразбавленными образцами. Минимум вблизи $f = 1000$ Гц на концентрационных кривых при степени разбавления 10 и 20 %, по-видимому, свидетельствует об интенсификации конвективного теплообмена сгоревшего образца с холодным газом.

Характерная особенность влияния акустических полей на горение разбавленных нитридом титана брикетов — наличие минимума на

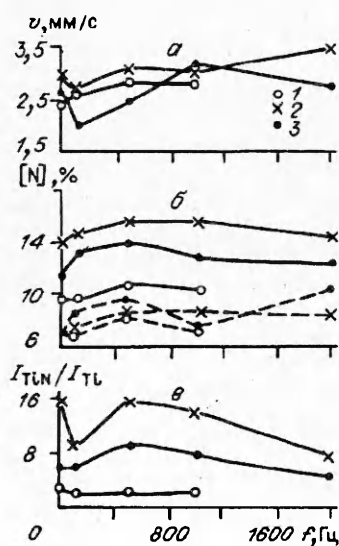


Рис. 5. Зависимости линейной скорости распространения фронта горения (а), содержания азота в продуктах синтеза (б) и относительной интенсивности основных линий нитрида титана и твердого раствора азота в титане (в) при степени разбавления исходной шихты нитридом титана 10 (1), 20 (2) и 30 % (3).

--- массовая доля азота за вычетом внесенного при разбавлении нитридом титана.

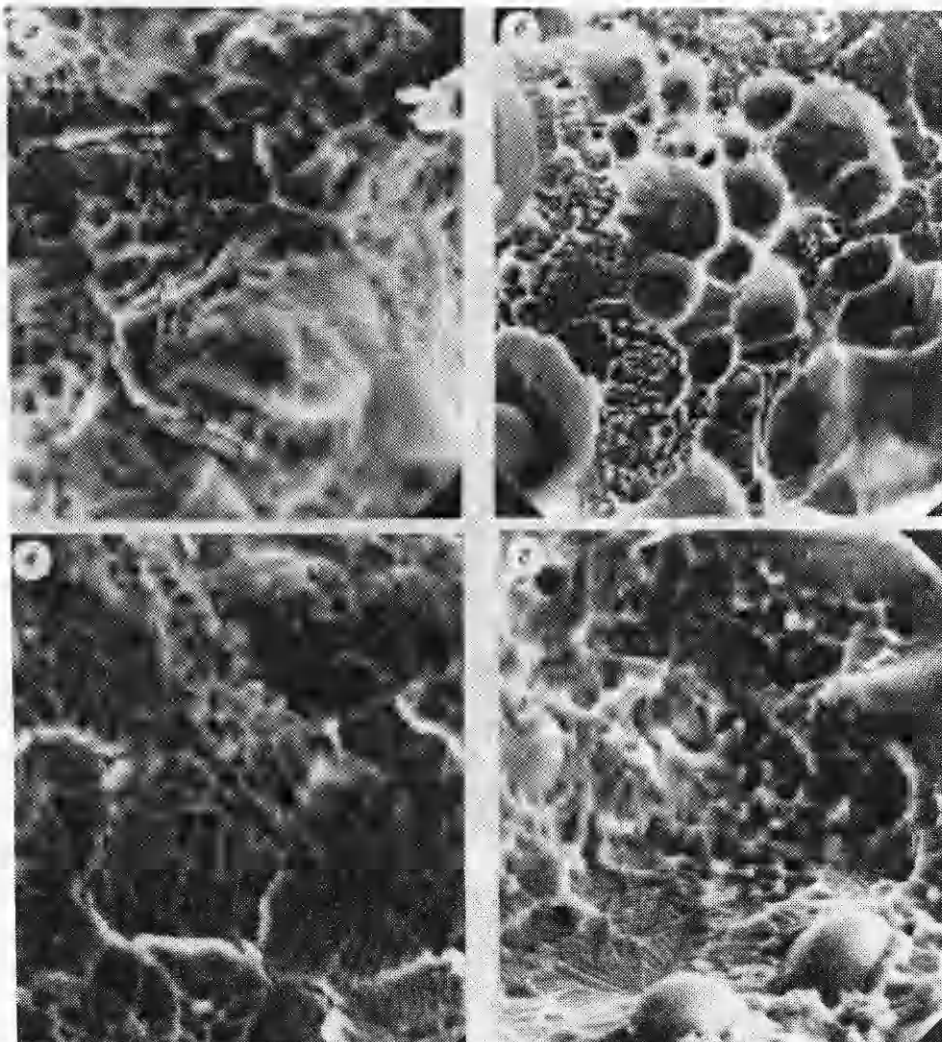


Рис. 6. Характерная микроструктура излома центральной части образцов — продуктов горения систем Ti—N — 10 % TiN (а, б) и Ti—N — 30 % TiN (в, г) в акустическом поле, $\times 2000$.

f , Гц: а, в — 0, б, г — 1000.

кривых скорости горения и $I_{\text{TiN}}/I_{\text{T}}$ при $f = 100$ и 2000 Гц при монотонном росте общей концентрации азота в продуктах горения. Вероятно, при этих частотах происходит более глубокое азотирование центральных слоев пористого проницаемого брикета и повышение интегральной интенсивности твердого раствора азота в титане.

На рис. 6 приведены характерные микроструктуры изломов центральной части образцов горения систем Ti—N — 10 % TiN и Ti—N — 30 % TiN. Видно, что азотирование происходит по границам зерен и на поверхности частиц исходного титана. Твердый раствор азота в α -титане образуется в форме дендритов, внутри ячеек которых находится нитридная фаза. Под воздействием акустического поля возрастает количество фазы твердого раствора, происходит ее измельчение, увеличиваются количество и размер нитридных частиц. Однако в данных условиях не удастся провести процесс без участия жидкой фазы, что ведет к снижению открытой пористости и, следовательно, к потере фильтрационной способности брикета. Поэтому необходим анализ влияния акустических колебаний на процесс фильтра-

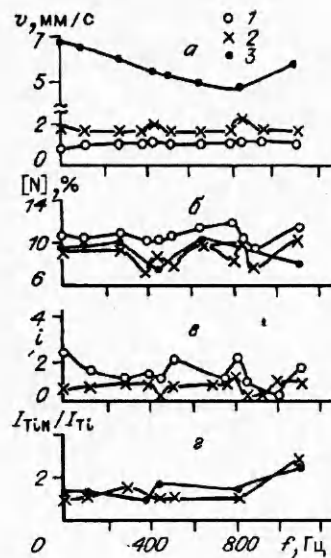


Рис. 7. Зависимости линейной скорости распространения фронта горения (а), массовой доли азота в продуктах синтеза (б), параметра относительной кривизны фронта горения (в) и соотношения интегральных интенсивностей нитрида титана и твердого раствора азота в титане (г).

Системы: 1 — Nb—N (сплошные цилиндры), 2 — Ti—N (сплошные цилиндры), 3 — Ti—N (полые цилиндры).

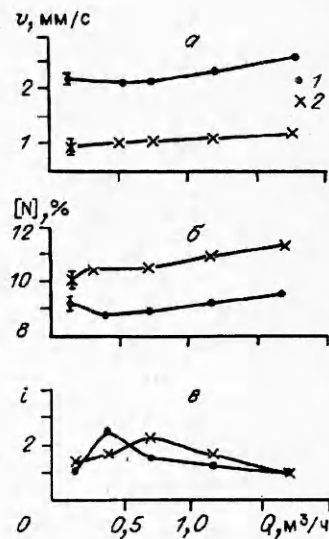


Рис. 8. Зависимости линейной скорости распространения фронта горения (а), массовой доли азота в продуктах синтеза (б) и параметра относительной кривизны фронта горения от расхода газообразного реагента для систем Ti—N (1) и Tb—N (2).

ционного горения в системе с неплавящимися реагентами, например ниобий—азот.

Система ниобий — азот. Для более корректного исследования влияния акустических колебаний на процесс азотирования тугоплавких металлов использована система с неплавящимися компонентами (Nb—N₂). Из рис. 7 видно, что для данной системы характерен рост содержания азота в продуктах синтеза на 8—9 % по сравнению с контрольным опытом при $f = 270$ и 840 Гц. Это соответствует характерным частотам системы, где выражены резонансные и реверберационные явления. При этом $i = 1$, т.е. фильтрационные затруднения существенно снижаются на протяжении всего процесса синтеза.

На рис. 7 приведены также зависимости основных исследуемых величин от частоты акустического воздействия для системы Ti—N₂, где исходные образцы прессовались в виде сплошных и полых цилиндров. В первом случае возникает ряд дополнительных пиков на зависимости концентрации азота в продуктах синтеза, что, возможно, связано с плавлением титана. Здесь $i > 1$ лишь при воздействии с $f = 840$ Гц. Ровный фронт, свидетельствующий о снижении фильтрационных затруднений, не наблюдался.

Увеличение количества нитридной фазы при $f = 1100$ Гц, видимо, связано с реализацией поверхностного режима горения в достаточно широком слое. При этом формы кривых содержания азота в продуктах синтеза подобны для систем Nb—N (рис. 7, 1) и Ti—N (рис. 7, 3). Это может быть связано со значительным ростом реакционной поверхности титанового образца, снижением фильтрационных затруднений и более высокой степенью реагирования. Уменьшение абсолютных значений линейной скорости распространения фронта горения полых титановых цилиндров в поле акустических колебаний с $f = 840$ Гц при одновременном росте глубины реагирования свидетельствует о стремлении к смене поверхностного режима горения на послойный.

Изучено также влияние расхода азота на основные параметры процесса фильтрационного горения для систем $Ti-N_2$ и $Nb-N_2$ (рис. 8). Показано, что эффект увеличения содержания азота в продуктах синтеза при акустическом воздействии с частотами, соответствующими основным резонансным пикам системы (см. рис. 3), сопоставим, а в ряде случаев и выше прироста глубины азотирования за счет простого увеличения в 2—3 раза расхода газа-реагента.

Итак, установлены закономерности влияния акустических полей различного диапазона частот воздействия на процесс фильтрационного горения тугоплавких металлов в азоте. Показано, что акустические колебания частотой до 2 кГц позволяют интенсифицировать процесс азотирования прессывок тугоплавких металлов, в частности повысить содержание азота в продуктах синтеза до 15 % по сравнению с контрольным опытом, увеличить относительное количество нитридной фазы в 2,5—5 раз. Акустические колебания также влияют на линейную скорость распространения волны горения. Исследованы основные эффекты воздействия акустических полей на характер и скорость распространения волны горения, глубину азотирования Ti и Nb при использовании образцов с различными относительной плотностью, формой и степенью разбавления металла (Ti) порошком продукта синтеза (TiN). Результаты, достигаемые при использовании акустических колебаний, сопоставимы с простым увеличением в 2—3 раза расхода азота. Таким образом, применение акустических полей для интенсификации процессов фильтрационного горения позволяет снизить рабочее давление в реакторе и расход газа-реагента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. — 1972. — 204, № 2. — С. 251—256.
2. Питюлин А.Н., Щербаков В.А., Боровинская И.П. и др. О закономерностях и механизме послонного фильтрационного горения металлов // ФГВ. — 1979. — 15, № 4. — С. 9—17.
3. Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений и материалов: Дис. ... д-ра хим. наук. — Черноголовка, 1988. — 63 с.
4. Максимов Ю.М., Мержанов А.Г., Кирдяшкин А.И. Влияние ультразвуковых колебаний на горение системы титан — бор // Проблемы технологического горения. — Черноголовка, 1981. — Т. 1. — С. 56—59.
5. Андреев В.А., Левашов Е.А., Мальцев В.М. и др. Горение многокомпонентных систем в ультразвуковом поле // ФГВ. — 1987. — 23, № 6. — С. 65—69.
6. Грегуш П. Воздействие звука на процессы горения // Акустический журнал. — 1962. — VIII, вып. 4. — С. 420—425.

117936, г. Москва,
МИСиС

Поступила в редакцию
29/VII 1993

УДК 546.46:536.46:535.33

А.Е. Валов, Ю.А. Кустов, В.И. Шевцов

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ Mg В ВОЗДУХЕ И УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ

Исследовались спектры горения одиночных частиц Mg в воздухе и углекислом газе при атмосферном давлении. Получены экспериментальные зависимости времени горения от исходных размеров частиц. Показано, что время высвечивания паров металла и окисла всегда меньше полного времени интегрального свечения частицы. Впервые обнаружено, что при горении в углекислом газе пары окиси магния исчезают раньше, чем пары самого металла. Это объясняется тем, что на стадии горения уменьшается скорость газофазной реакции магния с углекислым газом по мере увеличения количества образующейся монооксида углерода.

© А.Е. Валов, Ю.А. Кустов, В.И. Шевцов, 1994.