

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-реактанта.

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-реактанта.

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.

Исследование горения частиц металлов спектральными методами позволяет получить информацию, недоступную для другого метода. Спектроскопия дает возможность судить о пространственной структуре зоны горения вокруг одиночной частицы [1—3], о протекании процесса горения такой частицы во времени. Линии магний — газ $\lambda = 518$ нм, MgO — газ $\lambda = 500$ нм в спектре горячей частицы Mg напрямую свидетельствуют о наличии в зоне горения паровых магния и его оксида [4]. По спектрам горения можно определить по наличию линий излучения магния или его оксида такую важнейшую характеристику, как время горения частицы τ .

Обычно в экспериментах воспламенение мелких частиц фиксируют по появлению вспышек, регистрируя свечение тем или иным методом, а по длительности вспышек судят о времени горения частиц [5—8]. Полное время интегрального свечения частицы не совпадает со временем ее горения, поскольку после сгорания частицы высвечиваются раскаленные продукты. Поэтому измерять величину τ с помощью спектральных методов по наличию линий излучения металла или его оксида более корректно.

В последнее время появляются исследования, в которых в качестве окислителя магниевых частиц используется двуокись углерода [9—11]. Это, в частности, связано с рядом космических программ по изучению поверхности Марса, так как известно [12], что преобладающей составной частью атмосферы этой планеты является CO_2 . Очень интересной выглядит идея создания летательного аппарата, работающего в автономном режиме, который мог бы взлетать и садиться на поверхность планеты и при этом использовать Mg в качестве горючего для своего двигателя, а в качестве окислителя — «забортную» двуокись углерода.

В данной работе исследуется горение частиц магния в воздухе и углекислом газе с помощью разработанной в ИХФЧ РАН спектроскопической автоматизированной системы «Спектр», позволяющей получить временную развертку протекания процесса в целом.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемая частица Mg помещалась на петельку из вольфрамовой проволоки диаметром 50 мкм над печью, намотанной из нихромовой проволоки диаметром 0,65 мм виток к витку в виде спирали. Изображение частицы с помощью оптической системы проектировалось на входную щель спектрографа. Рядом с исследуемым образцом помещался фотодатчик для регистрации полного свечения, а на расстоянии 1,5—2 мм от частицы располагался спай платино-платинородиевой термодпары. Исследуемый образец, оба датчика и печь находились внутри специальной камеры, позволявшей проводить опыты в различных окислительных средах при давлении 10^5 Па.

Диспергирующим прибором системы является спектрограф, разработанный совместно с Институтом спектроскопии РАН и изготовленный в ИХФЧ РАН. Он состоит из предмонохроматора, который выполнен в виде двойного монохроматора с вычитанием дисперсии. Предмонохроматор служит для выделения исследуемого участка спектра в пределах $200\text{--}1500$ см^{-1} и позволяет также на несколько порядков ослабить засвечивающее действие фонового излучения. Диспергирующими элементами здесь служат две одинаковые плоские решетки — 600 л/мм; для формирования геометрии луча и фокусировки введены три линзы с многослойным просветляющим покрытием. На входе и выходе предмонохроматора установлены регулируемые оптические щели. Третья промежуточная щель введена для возможности выбора интересующего спектрального диапазона от 200 до 1500 см^{-1} .

Выделенный и вновь свернутый участок спектра, пройдя выходную щель, попадает в монохроматор Эберта—Фасти, состоящий из дифракционной решетки и двух параболических зеркал. Полученный в монохроматоре спектр усиливается трехкамерным электронно-оптическим преобразователем (ЭОП) с коэффициентом усиления $6 \cdot 10^5$. Полученный на выходном экране ЭОПа

спектр изучаемого процесса необходимо преобразовать в аналоговый электрический сигнал для дальнейшей обработки. С этой целью изображение спектра системой объективов проецируется на экран видикона, с которого считывается информация с помощью сканирования электронного луча по горизонтали с частотой 80 Гц. Аналоговый сигнал с видикона через усилитель подается на вход аналого-цифрового преобразователя (АЦП) в вычислительном комплексе ИВК-2. На другой вход АЦП подается импульс, разрешающий преобразование, от специального таймера, который запускается одновременно с разверткой видикона. После запуска таймер выдает 200 импульсов с интервалом 50 мкс. В момент прихода импульса от таймера в АЦП происходит прием исследуемого сигнала, затем его преобразование в цифровой код и загрузка в оперативную память ЭВМ. Таким образом, за 10 мс луч видикона успевает пройти практически весь путь развертки по экрану, и в памяти машины зафиксированы 200 точек в виде цифрового кода спектра процесса.

По окончании считывания информация заносится на магнитный диск для хранения. Полученные результаты обрабатываются по специальной программе и выдаются на соответствующие устройства в виде таблиц, графиков и т.д. по желанию экспериментатора.

Поскольку изображение спектра снимается с помощью электроно-оптического преобразователя и видикона, то сигнал включает в себя приборную характеристику искажения. Эта характеристика получена с помощью специальных экспериментов и имеет вид

$$I = I_0 e^{-6,55t},$$

где I_0 — интенсивность сигнала в начальный момент времени; t — время в секундах. Из формулы следует, что ослабление интенсивности сигнала, скажем, вдвое происходит за время ~ 100 мс, т.е. сигнал достаточно инерционен по отношению к времени снятия спектра. Однако программа обработки результатов эксперимента составлена таким образом, что позволяет учесть приборную характеристику искажения и исключить влияние инерционности сигнала.

Программирование блоков КАМАК, которые принимают экспериментальную информацию и связывают ее с процессором, проводилось на макроассемблере с включением соответствующих программ в язык DIASP как встроенных функций. Математическое обеспечение и управление процессом осуществлялось на языке DIASP в операционной системе RAFOS.

Перед экспериментом запускалась программа обслуживания, в которую уже введены необходимые параметры: количество спектров, интенсивность свечения для запуска регистрации процесса, интервал времени между соседними спектрами и т.д. В наших экспериментах запуск регистрации процесса производился от сигнала фотодатчика. Печка нагревала газовую среду до определенной температуры, достаточной для воспламенения частицы T_p . Для экспериментов в воздухе $T_p = 900 \div 930$ К. В момент включения печки (момент запуска программы обслуживания) начинается опрос фотодатчика с частотой 10 кГц. Получаемый сигнал сравнивается с заданной пусковой величиной, соответствующей интенсивности свечения на начальной стадии парофазного горения. Как только сигнал достигнет этой величины, начинают сниматься спектры процесса. По окончании приема каждого спектра фотодатчик вновь опрашивается через 200 мкс от последней точки спектра и результат запоминается. Таким образом, например, после сгорания частицы размером 600 мкм получаем 25 спектров излучения паров магния (линия 518 нм) и его окисла (линия 500 нм) и столько же значений величин интегральной светимости, полученных с помощью фотодатчика.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 представлена характерная картина изменения во времени сигнала спектрографа в исследуемом диапазоне длин волн при сжигании

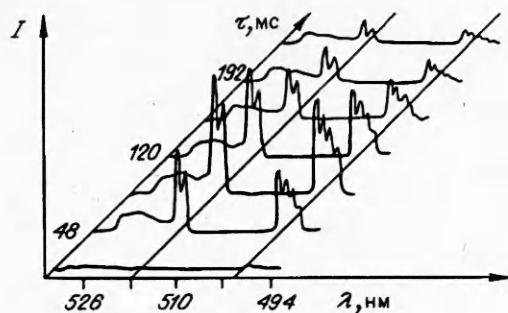


Рис. 1. Качественная картина изменения во времени сигнала спектрографа при горении одиночной частицы магния в воздухе; $p = 10^5$ Па.

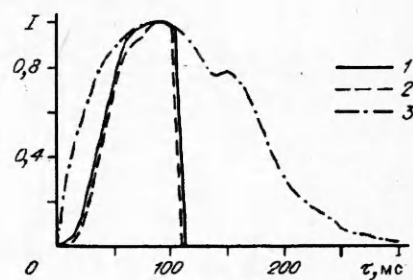


Рис. 2. Экспериментальные зависимости относительных интенсивностей линий свечения Mg (1) и MgO (2) и относительной интегральной светимости (3) от времени при горении в воздухе ($d = 400$ мкм).

частицы магния размером $d = 400$ мкм в воздухе. Исключение из этого сигнала приборной характеристики искажения позволяет получить зависимости относительных интенсивностей линий излучения Mg и MgO во времени (рис. 2).

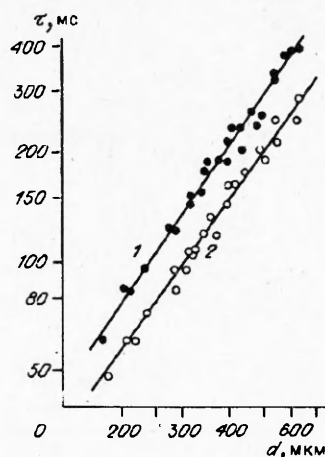
Из рис. 1, 2 видно, что по мере горения частицы в течение первых 100 мс интенсивности линий Mg (518 нм) и его оксида (500 нм) возрастают, а затем происходит их падение до нуля за время ~ 10 мс. Такой характер зависимостей указывает на то, что в процессе высокотемпературного окисления сначала прогреваются частицы и формируется зона парофазного горения, характеризующаяся увеличением интенсивности линий излучения металла и оксида, а также интегральной светимости.

Достаточно резкое исчезновение линий излучения Mg и MgO, по-видимому, связано с рассмотренным в работе [5] явлением «раздувания». А именно: во время горения частица — это пузырь расплавленного металла с полостью внутри, в которой накапливается водород. Поскольку давление в полости превышает наружное, частица раздувается. Внешняя поверхность частицы — это твердая окисная оболочка, которая изнутри смачивается расплавленным металлом и под действием раздувания растрескивается. С поверхности образовавшихся трещин магний испаряется и окисляется парофазно, давая спектральные линии излучения металла и оксида. Так продолжается до тех пор, пока испаряться больше нечему, т.е. весь металл прореагировал. Горение прекращается достаточно резко, поскольку непосредственно перед потуханием, несмотря на то что металла осталось совсем мало, он представляет собой тонкую расплавленную оболочку, которая позволяет снабжать испаряющимся магнием все образовавшиеся трещины. Конечный продукт горения частицы магния в воздухе — это полая оболочка MgO серовато-белого цвета с неровной внешней поверхностью и с размерами, в $\sim 1,5$ раза превышающими размеры исходной частицы металла.

По времени свечения линий определено время горения частицы как время существования паров Mg и MgO. С другой стороны, по результатам опроса фотодатчика получаем полное время интегрального свечения частицы. Сравнение этих величин показывает, что для всех проведенных экспериментов время горения паров магния всегда меньше времени полного свечения частицы и чем больше частица, тем эта разница существеннее, т.е. после окончания парофазного горения частица продолжает светиться некоторое время как нагретое тело.

Поскольку время между двумя соседними спектрами или двумя соседними значениями величины интегральной светимости составляет около 12 мс (информация с экрана видикона с помощью сканирования электронного луча считывается с частотой 80 Гц), то именно такова погрешность в определении времени горения частицы.

Рис. 3. Зависимости времени горения магния в воздухе от исходных размеров частиц по излучению паров Mg (или MgO) (1), и по полному времени свечения частиц (2).



На рис. 3 представлены $\tau(d)$. В логарифмических координатах эти зависимости линейные и соответствуют степенному закону:

а) для времени горения частиц по спектрам излучения паров магния или его окисла

$$\tau = 4,2 \cdot 10^{-2} \cdot d^{1,36};$$

б) для полного времени интегрального свечения

$$\tau = 4,0 \cdot 10^{-2} \cdot d^{1,43},$$

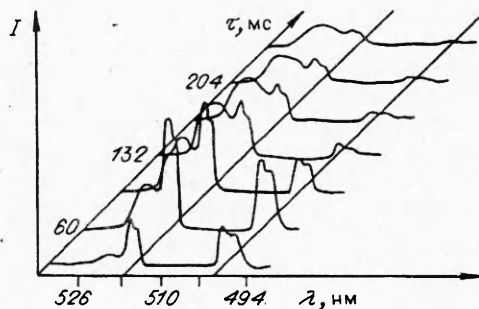
где τ — время в миллисекундах; d — исходный размер частицы в микронах.

Видно, что время полного свечения частицы пропорционально $d^{1,43}$, а время излучения паров (которое фактически является временем горения) $\sim d^{1,36}$ и для частиц с $d \approx 600$ мкм почти вдвое меньше времени полного свечения. Этот результат имеет принципиальное значение, поскольку на временах полного интегрального свечения основывались построения моделей парофазного горения металлов.

С помощью описанного выше спектроскопического метода изучено горение одиночных частиц магния и в углекислом газе. В качестве источника газообразного окислителя использовалась стандартная жидкая двуокись углерода (ГОСТ № 8050—76). Газовая среда, в которую помещалась частица, быстро нагревалась до $T \approx 1100$ К. При этом частица воспламенялась, и во время горения снимались спектральные характеристики процесса и интегральная светимость.

Особенности протекания процесса в углекислом газе хорошо видны из рис. 4 и 5, где показано, как меняются во времени сигнал спектрографа и относительные интенсивности пиков линий излучения паров магния и его окисла. На рис. 5 дана зависимость от времени относительной интегральной светимости частицы. Вид кривых интенсивностей излучения указывает на то, что газофазная реакция прекращается достаточно резко и, кроме того, высвечивание линий окисла заканчивается раньше, чем самого металла.

Рис. 4. Изменение во времени сигнала спектрографа при горении одиночной частицы Mg; $d = 470$ мкм, $p = 10^5$ Па.



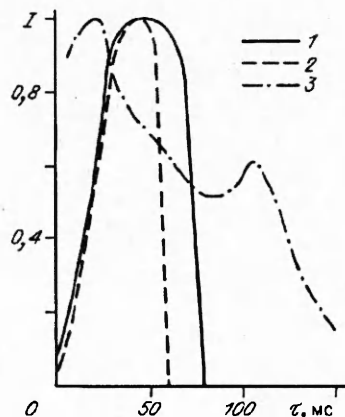


Рис. 5. Экспериментальные зависимости относительных интенсивностей линий свечения Mg (1) и MgO (2) и относительной интегральной светимости (3) от времени при горении в углекислом газе; $d = 470$ мкм.

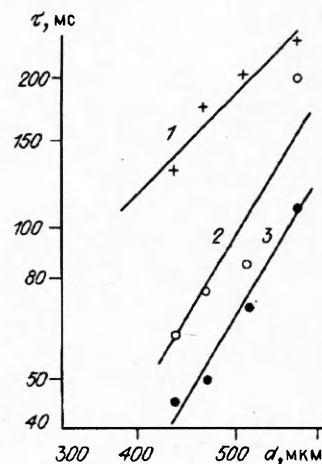


Рис. 6. Зависимости времени горения магния в углекислом газе от исходных размеров частиц по интегральной светимости частиц (1), по излучению паров магния (2) и по излучению паров окиси магния (3).

Рис. 5 также показывает, что пик на кривой интегральной светимости появляется несколько раньше, чем максимальное излучение линий металла и окисла. Однако в ряде опытов эти максимумы либо совпадали по времени, либо максимальное интегральное свечение происходило позже, чем максимальное излучение спектральных линий металла и окисла. Подобный разброс экспериментальных данных, по-видимому, объясняется тем, что в процессе горения частицы образующаяся окисная оболочка подвергается случайным локальным деформациям и разрушениям, которые, в свою очередь, сопровождаются изменением интенсивности интегрального свечения. После сгорания частицы от нее остается образование несферической формы черного цвета с очень неровной поверхностью (с кавернами, размеры которых соизмеримы с размерами самой частицы). Некоторые участки поверхности покрыты белым налетом субмикронной окиси.

Результаты расчетов времен горения частиц приведены на рис. 6. Видно, что независимо от способа получения все эмпирические зависимости $\tau(d)$ подчиняются степенным законам:

а) по спектрам излучения паров окиси магния

$$\tau = 0,8 \cdot 10^{-7} \cdot d^{3,3};$$

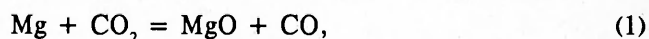
б) по спектрам излучения паров магния

$$\tau = 1,2 \cdot 10^{-7} \cdot d^{3,3};$$

в) по времени интегрального свечения

$$\tau = 7 \cdot 10^{-4} \cdot d^2.$$

Интересным экспериментальным фактом, вытекающим из проведенных спектроскопических исследований горения магния в двуокиси углерода, является более раннее исчезновение паров MgO по сравнению с парами самого металла. Насколько известно авторам, подобный экспериментальный факт обнаружен впервые. В последнее время в литературе появились работы, в которых достаточно подробно рассмотрен процесс горения одиночной магниевой частицы в углекислом газе [9, 10]. Разработанная авторами модель основана на том, что во время горения капли магния идут две параллельные реакции:



Если температура превышает 2100 К [14], то равновесие в газофазной реакции (2) смещено в сторону обратной реакции. Основываясь на данных [1], полагаем, что во фронте газофазной реакции (1) достигается $T = 2800 \div 3200$ К. Учитывая, что при горении Mg резко возрастает температура вблизи поверхности горячей капли металла [15], приходим к выводу, что реакция (2), по-видимому, протекает гетерогенно на поверхности частицы.

Исходя из сказанного, процесс горения частицы магния качественно представим следующим образом. Диффундирующий к сферической капле Mg углекислый газ реагирует с парами магния, диффундирующими от капли, согласно уравнению (1). В то время, когда происходит эта газофазная реакция, в спектрах наблюдаются линии излучения паров Mg и MgO. По мере протекания реакции (2) в ее фронте накапливается моноокись углерода, а концентрация углекислого газа при этом падает. Это приводит к уменьшению скорости газофазной реакции (1) и, следовательно, к исчезновению линий излучения MgO в спектрах.

Моноокись углерода, образующаяся в газофазной реакции (1), диффундирует как к поверхности капли, так и в бесконечность. Часть ее, двигающаяся к капле, вступает с магнием в гетерогенную реакцию (2). Окись магния образуется в этой реакции в конденсированном виде, поэтому не дает соответствующей линии излучения в спектрах. Углерод также остается на поверхности капли, о чем свидетельствует черный цвет конденсированных продуктов горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В. и др. Спектральные исследования горения частиц магния // ФГВ. — 1982. — 18, № 1. — С. 17—22.
2. Флорко А.В., Козицкий С.В., Золотко А.Н. и др. О механизме переноса конденсированных продуктов сгорания на поверхность горячей частицы магния // Там же. — 1983. — 19, № 6. — С. 24—29.
3. Флорко А.В., Козицкий С.В., Писаренко А.Н. и др. Исследование горения одиночных частиц магния при пониженных давлениях // Там же. — 1986. — 22, № 2. — С. 35—40.
4. Бржустовский Т., Глассмен И. Спектроскопическое исследование горения металлов // Гетерогенное горение / Под ред. В.А. Ильинского, И.Н. Садовского. — М.: Мир, 1967. — С. 59—90.
5. Шевцов В.И., Фурсов В.П., Стесик Л.Н. К вопросу о механизме горения одиночных частиц магния // ФГВ. — 1976. — 12, № 6. — С. 859—865.
6. Бойко В.М., Папырин А.Н. О воспламенении частиц магния за отраженными ударными волнами // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем / Под ред. Б.В. Новожилова: Материалы VIII Всесоюз. симп. по горению и взрыву. — Черноголовка, 1986. — С. 65—68.
7. Cassel H.M., Liebman I. The cooperative mechanism in the ignition of dust dispersions // Combust. Flame. — 1959. — 3, N 4. — P. 467—472.
8. Cassel H.M., Liebman I. Combustion of magnesium particles. II. Ignition temperatures and thermal conductivities of ambient atmospheres // Ibid. — 1963. — 7, N 1. — P. 79—81.
9. Шафирович Е.Я. Влияние давления на воспламенение и горение частицы магния // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем / Под ред. Б.В. Новожилова: Материалы VIII Всесоюз. симп. по горению и взрыву. — Черноголовка, 1986. — С. 62—64.
10. Шафирович Е.Я., Гольдшлегер У.И. Воспламенение и горение частиц магния в углекислом газе // ФГВ. — 1990. — 26, № 1. — С. 3—10.
11. Шафирович Е.Я. Методика исследования воспламенения и горения одиночной металлической частицы в газообразном окислителе // Физика аэродисперсных систем. — Киев; Одесса: Вища школа, 1987. — Вып. 31. — С. 63—67.
12. Крошкин М.Г. Физико-технические основы космических исследований. — М.: Машиностроение, 1969. — 288 с.
13. Маркштейн Г. Анализ разбавленного диффузионного пламени, поддерживаемого гетерогенной реакцией // Гетерогенное горение / Под ред. В.А. Ильинского, И.Н. Садовского. — М.: Мир, 1967. — С. 182—206.
14. Беляев А.И. Металлургия легких металлов. — М.: Металлургия, 1970. — 319 с.
15. Гуревич М.А., Лукин А.Я., Сиркунен Г.И. и др. Нестационарная теория парофазного воспламенения и горения металлической частицы / ПМТФ. — 1977. — № 5. — С. 108—116.

142432, Черноголовка,
ИХФЧ

Поступила в редакцию
14/IX 1993