

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ ТИТАН-БОР МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ПРИ НАЛОЖЕНИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ

Клубович В. В., Кулак М. М., Плягонов Л. Л.

*Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск,
ita@tut.by*

Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нашёл широкое применение при получении новых тугоплавких материалов. Свойства получаемых продуктов зависят от условий синтеза, в частности, от внешних воздействий на процесс СВС. В работе рассматривается влияние ультразвуковых колебаний (УЗК) на процесс горения системы титан – бор.

Исследованию влияния УЗК на процесс СВС посвящен ряд работ. В работе [1] на основании экспериментальных данных по исследованию горения системы титан–бор было высказано предположение, что в зоне прогрева происходит плавление титана и растекание его по поверхности частиц бора. В [2] было установлено, что при горении подобных систем возможны два качественно различных режима: диффузионный – для мелких частиц титана в смеси, и капиллярный – для крупных. Если в диффузионном режиме ведущей стадией горения является процесс диффузионного смешивания компонентов, то в капиллярном режиме скорость горения определяется скоростью фильтрации легкоплавкого реагента между мелкодисперсными частицами тугоплавкого. С целью непосредственного воздействия на процесс фильтрации легкоплавкого реагента смесей Ti–B в работах [3, 4] исследовали горение этих систем при наложении ультразвуковых колебаний. Использовали титан дисперсностью до 1160 мкм. Сжигание проводили в стальном стакане, имеющем щель для фоторегистрации скорости горения. Частота колебаний составляла 18 кГц. Весь процесс проводили в токе аргона при давлении 1 атм. Показано, что максимальное увеличение скорости горения смесей при ультразвуковом воздействии с крупным размером частиц титана составило 2,7 раза, что можно объяснить ускорением фильтрации жидкого титана за счет звукокапиллярного эффекта. На смесях с мелким размером частиц титана, когда капиллярное растекание не лимитирует процесс, увеличение скорости горения при воздействии на процесс ультразвуковых колебаний не наблюдается.

Рентгенофазовый анализ конечных продуктов синтеза при горении смесей Ti+2B и Ti+C с использованием УЗК показал, что основными продуктами синтеза являются фазы TiB₂ и TiC. В случае сжигания смесей с крупными частицами титана в конечных продуктах присутствует свободный титан. На основании данных [4] сделано заключение о возможности управления процессом СВС посредством ультразвуковых колебаний.

Влияние УЗК на образование конечного продукта исследовали в [5]. Изучали горение системы Ti–B–Fe, в ходе горения которой происходит плавление продуктов. Использовали мелкодисперсные порошки титана и железа. Образец диаметром 20 мм, высотой 30 мм, относительной плотности 0,55, помещенный в стальной стакан, поджигали к торцу волновода грузом $P = 100$ кг. Сжигание осуществляли в токе аргона при атмосферном давлении. В стакане имелась щель для фоторегистрации скорости горения. Как показали опыты, скорости горения озвученных и неозвученных образцов были

примерно равны, что указывает на диффузионный режим горения. При металлографических исследованиях шлифов образцов обнаружили, что под действием ультразвука размеры первичных зерен TiB уменьшаются в несколько раз, и распределение этой фазы по всему продукту становится более равномерным. Для составов с содержанием железа 70% действие ультразвука приводит к значительному уменьшению неравновесной фазы Fe₂B. При содержании железа в исходном составе ниже 50% отличий в структурах и фазовом составе "озвученных" и "неозвученных" образцов не наблюдается.

Работам [3–5] присущ один недостаток, который заключается в том, что в них нет сведений об интенсивности акустических полей, при которых проводился синтез, и не изучено влияние интенсивности (амплитуды) УЗК на процесс СВС.

Задачам исследования механизма горения гетерогенных конденсированных систем на базе системы титан–углерод (с добавками никеля и молибдена) с наложением ультразвуковых колебаний различной направленности посвящены работы [6–11]. Показано, что при УЗ-воздействии в рассматриваемых системах структура волны горения отличается от принятой в теории СВС-процессов: происходит расширение зоны прогрева в 2–4 раза, зоны химических реакций в 1,5–2 раза и расширение высокотемпературной части зоны дореагирования. Установлено, что, несмотря на изменение параметров волны горения, полнота реакции увеличивается. Происходит увеличение содержания углерода в карбиде титана. Сужается распределение нестехиометрических карбидов, причем с ростом амплитуды УЗ-колебаний максимум насыщения смещается в сторону стехиометрического карбида. Наложение УЗК приводит к уменьшению размера зерен карбида титана в 2–3 раза, к изменению распределения тепловых потоков по волне горения и глубины превращения. Происходит расширение функции скорости тепловыделения, как в зону прогрева, так и в зону дореагирования, полнота реагирования в начале зоны прогрева и в зоне дореагирования превышает уровень полноты реагирования без УЗ-воздействия. В зоне химических реакций глубина превращения без УЗК больше, чем при наложении УЗ-колебаний. Исследование конечных продуктов синтеза многокомпонентных систем показало, что происходит увеличение степени насыщенности карбидной составляющей углеродом и уменьшение размера ее зерен, возрастает степень растекания молибдена и никеля в материале, и образуется сплошная никель-молибденовая матрица вокруг зерен карбида.

Анализируя результаты работ по исследованию воздействия УЗК на процесс СВС, можно отметить, что наложение УЗ-колебаний влияет как на тепловую структуру волны горения монофазной системы Ti–C, так и на состав конечного продукта синтеза: увеличивается степень насыщенности карбида углеродом, уменьшается величина зерна. В многокомпонентных системах происходит гомогенизация и более равномерное распределение инертной связи по образцу.

Исследования по изучению влияния ультразвуковых колебаний на процесс горения системы титан–кремний показали, что наложение ультразвуковых колебаний на образцы в процессе их горения приводит к снижению скорости и максимальной температуры горения и увеличению теплоотдачи с поверхности образцов в окружающую газовую среду, причем с увеличением амплитуды колебаний коэффициент теплоотдачи с поверхности образца возрастает, и его величина не зависит от состава исходной шихты [12–18].

Сделан вывод о том, что наложение ультразвуковых колебаний на СВС-процесс является эффективным физическим методом целенаправленного регулирования состава и структуры конечных продуктов синтеза.

С целью установления закономерностей процесса синтеза тугоплавких неорганических соединений при воздействии ультразвуковых колебаний была создана установка, позволяющая изучать влияние УЗК на параметры волны горения: скорость, максимальную температуру горения и ее распределение по волне горения при изменении ин-

тенсивности подводимых УЗ-колебаний и варьировании соотношения компонентов в исходной смеси. Блок-схема установки описана в [12]. Синтез исследуемого образца проводили в среде аргона при давлении 1 МПа. Изменение давления газа в реакционном сосуде, возникающее вследствие газовыделения при горении образца, измеряли индукционным датчиком давления с последующей регистрацией на светолучевом осциллографе. Ультразвуковые колебания создавали при помощи магнитострикционного преобразователя, усиливали коническим концентратором. Во время проведения экспериментов проводили контроль амплитуды колебаний.

В работе использовали порошки полидисперсного титана марки ПТОМ с размером частиц $r_{\text{П}} < 50$ мкм и бор аморфный (уд. пов. $16,5 \text{ м}^2/\text{г}$).

Порошки сушили в вакуумном термостатированном шкафу, затем смешивали и прессовали образцы диаметром 10 и 20 мм. Образцы имели высоту 15–20 мм, выбор высоты образцов определялся требованиями обеспечения постоянства интенсивности ультразвуковых колебаний по высоте образца. В смесь порошков для увеличения механической прочности вводили связку. Содержание связки не превышало 2% от веса образца. Экспериментально установлено, что такое количество связки не приводит к изменению скорости и температуры горения. Относительная плотность образцов составляла 0,6–0,65 от максимальной.

Скорость горения определяли двумя методами: фотографическим и по газовой выделению. Погрешность измерения скорости горения – 5%.

Измерение температуры в волне горения проводили термопарным и оптическим методами. Относительная погрешность измерения температуры не выше – 5%.

Измерение температуры в волне горения проводили методом спектрального отношения в двух длинах волн 0,400 и 0,538 мкм.

Цветовую температуру $T_{\text{Ц}}$ определяли по формуле:

$$\frac{1}{T_{\text{Ц}}} = \left[\frac{1}{\lambda_2 T_{\text{Я}} \lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1 T_{\text{Я}} \lambda_1} \right] \cdot \left[\frac{1}{1/\lambda_1 - 1/\lambda_2} \right],$$

где λ_1, λ_2 – рабочие длины волн, $T_{\text{Я}} \lambda_1, T_{\text{Я}} \lambda_2$ – яркостные температуры в тех же длинах волн.

На основании экспериментальных данных, известных геометрических размеров и теплофизических характеристик образцов были рассчитаны коэффициенты теплоотдачи для исследуемых систем. Результаты расчетов приведены на рис. 1.

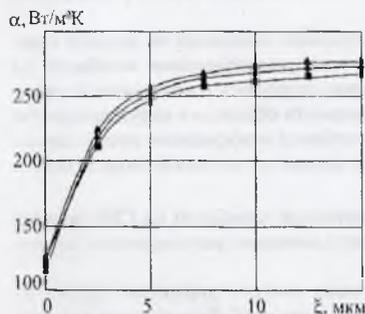


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплоотдачи α с поверхности образцов с различным соотношением компонентов (♦ – 0,75; ■ – 1; ▲ – 1,5) от амплитуды ультразвуковых колебаний ξ

Видно, что наложение УЗК приводит к увеличению коэффициента теплоотдачи α . Причем величина коэффициента теплоотдачи не зависит от состава исходной шихты. Это связано, по-видимому, с ростом интенсивности конвективных потоков под действием УЗК вблизи поверхности горящего образца, и изменение условий теплообмена из-за воздействия УЗК может привести к изменению условий образования конечного продукта.

Изучение влияния УЗК на уровень скоростей и максимальных температур горения смесей $Ti + \beta V$ (β – стехиометрический коэффициент) проводили при варьировании исходного состава шихты и амплитуды ультразвуковых колебаний.

Были исследованы составы с $\beta = 0,75; 1,0; 1,5$.

Экспериментально полученные зависимости температуры и скорости горения смеси титан-бор с различным соотношением компонентов от амплитуды подводимых ультразвуковых колебаний, приведены на рисунках 2 и 3.

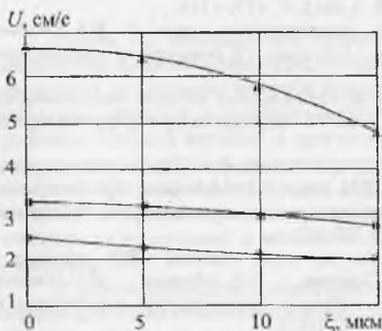


Рис. 2. Зависимости скорости горения системы титан-бор от амплитуды ультразвуковых колебаний для смесей с различным соотношением компонентов: \blacklozenge – 0,75; \blacksquare – 1; \blacktriangle – 1,5

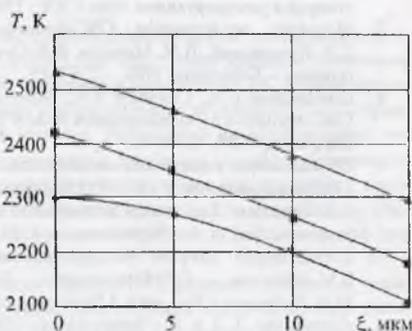


Рис. 3. Зависимости температуры горения системы титан-бор от амплитуды ультразвуковых колебаний для смесей с различным соотношением компонентов: \blacklozenge – 0,75; \blacksquare – 1; \blacktriangle – 1,5

Анализ рисунков 2 и 3 показывает, что наложение ультразвуковых колебаний приводит к уменьшению максимальной скорости и температуры горения системы титан-бор.

Заключение

Экспериментальные исследования процесса СВС системы с многофазным конечным продуктом титан-бор показали, что воздействие ультразвуковых колебаний приводит к изменению скорости, максимальной температуры горения, коэффициента теплоотдачи с поверхности образцов в окружающую среду. Такой характер воздействия УЗК на СВС-процесс связан с тем, что ультразвуковое воздействие приводит к изменению условий теплопереноса в волне горения, конвективных потоков в газовой среде возле образца, а также сказывается на условиях растекания плавящихся реагентов и промежуточных продуктов синтеза.

Список литературы

1. Мержанов, А.Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана с бором. Черноголовка, 1978. 12 с. (Репринт ОИХФ АН СССР).
2. Некрасов, Е.А., Максимов, Ю.М., Зиятдинов, М.Х., Штейнберг, А.С. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // ФГВ.- 1978.-Т. 14.- №5.-С. 26-32.
3. Максимов, Ю.М., Мержанов, А.Г., Кирдяшкин, А.И. Влияние ультразвуковых колебаний на горение системы титан-бор // Проблемы технологического горения. Т. 1. Кинетика, термодинамика, механизм и теория горения. Черноголовка, 1981.- С. 53-55.
4. Кирдяшкин, А.И., Максимов, Ю.М., Мержанов, А.Г. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем // ФГВ. 1981.-Т. 17.-№6.-С. 10-15.
5. Влияние ультразвуковых колебаний на горение конденсированных систем с твердофазными продуктами реакции / Ю.М. Максимов, А.И. Кирдяшкин, А.Г. Мержанов, Л.Г. Расколенко, // ФГВ.- 1984.-Т. 20.-№6.-С. 83-86.
6. Мальцев, В.М., Писковский, С.В., Селезнев В.А. Особенности горения системы титан-углерод в ультразвуковом поле // ХФ.- 1984.-Т. 3.-№12.-С. 1750-1754.
7. Методика исследования СВС-процесса в ультразвуковом поле // В.А. Селезнев, С.В. Писковский, В.М. Мальцев, В.Е. Сумкин / Тез. докл. VII семинара по электрофизике горения. – Караганда, 1984. – С. 87–89.
8. Писковский, С.В., Селезнев, В.А., Мальцев, В.М. Исследование условий теплообмена при СВС -процесса в ультразвуковом поле // Тез. докл. VII семинара по электрофизике горения. Караганда, 1984.- С. 90-92.
9. Об изменении химической неоднородности TiC при воздействии мощных ультразвуковых колебаний на процесс СВС // О.В. Абрамов, Д.М. Мазо, Н.Н. Манохина, С.В. Писковский, Е.А. Левашов / Тез. докл. I Всесоюзного симпозиума по макрокинетике и химической газодинамике. Т. 2, ч. 1. – Черноголовка, 1984. – С. 122–123.
10. Исследование влияния ультразвукового поля на волну горения СВС –процесса // В.М. Мальцев, С.В. Писковский, В.А. Селезнев, О.В. Абрамов, Н.Н. Хавский, М.Н. Дубровин / Тез. докл. I-Всесоюзного симпозиума по макрокинетике и химической газодинамике. Т. 2, ч. 1. – Черноголовка, 1984. – С. 124–125.
11. Писковский, С.В., Селезнев, В.А., Мальцев, В.М. Горение гетерогенных систем в ультразвуковом поле // ХФ.-1990.-Т.9.-№6.-С.830-834.
12. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Хина, Б.Б. Ультразвук в процессах самораспространяющегося синтеза: монография / Мн.: БНТУ, 2006.-279 с.
13. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Чеботько, И.С. Рентгеноструктурные исследования силицидов титана, синтезированных при воздействии ультразвуковых колебаний // Весці АН Беларусі, сер. фіз.–тэхн. навук. – 1991. № 1. – С. 67–70.
14. Влияние ультразвука на процесс горения / В.В. Клубович, С.А. Кириллов, И.М. Котин, М.М. Кулак // ДАН Беларусі. – 1992. – Т. 36, № 9–10. – С. 799–801.
15. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Мальцев, В.М. Влияние ультразвуковых колебаний на процесс синтеза и тонкую структуру продуктов горения системы титан–кремний // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 65, № 4. – С.471–475.
16. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Чеботько, И.С. Изучение фазового состава силицидов титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с наложением ультразвука // Весці АН Беларусі, сер. фіз.–тэхн. навук. – 1995. № 2. С. 3–7.
17. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Чеботько, И.С. Влияние низкотемпературного отжига на фазовый состав силицидов титана, полученных методом СВС при ультразвуковом воздействии // Весці НАН Беларусі, сер. фіз.–тэхн. навук. – 2002. № 2. – С. 16–19.
18. Клубович, В.В., Степаненко, А.В., Кулак, М.М. Получение новых материалов методом СВС с наложением ультразвуковых колебаний // Весці НАН Беларусі, сер. фіз.–тэхн. навук. – 2003. № 4. С. 121–126.
19. Гэриссон, Т.Р. Радиационная пирометрия. М.: Мир, 1964.-248 с.