

А. Г. МЕРЖАНОВ, И. П. БОРОВИНСКАЯ, Ю. Е. ВОЛОДИН

## О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В АЗОТЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 IV 1972)

В работе <sup>(1)</sup> описаны результаты использования процессов горения для синтеза тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов и др.). Один из способов синтеза нитридов заключался в иницировании горения прессованных образцов из порошкообразного металла в газообразном азоте. В данной работе на основе полученных экспериментальных данных обобщается механизм горения таких систем.

Опыты проводились в бомбе постоянного давления, заполненной азотом. Давление азота  $P_{N_2}$  варьировалось в пределах  $5 \div 150$  атм. Исследовались цилиндрические образцы диаметром  $d = 0,5 \div 1,5$  см и высотой  $h = 1-3$  см, спрессованные из порошка металла (Zr, Ti, Nb, Ta) с размерами частиц  $r = 0,1-300$  м до относительной плотности  $\Delta = 0,4 \div 0,8$ . Образец устанавливался вертикально; иницирование осуществлялось с верхнего торца при помощи вольфрамовой спирали и воспламенительного состава.

Процесс горения сопровождался ярким свечением и фиксировался на движущуюся пленку фоторегистром ФР-11. По фоторегистрации определялась скорость горения. Продукты горения, которые были полностью конденсированы и в ряде случаев сохранили форму и размеры исходного образца, анализировались на содержание азота по методу Кьельдаля <sup>(2)</sup>. Глубина азотирования  $m$  рассчитывалась по формуле:

$$m = 2 \frac{\mu_{Me}}{\mu_{N_2}} \frac{\Delta M}{M},$$

где  $M$  — масса азотируемого металла,  $\Delta M$  — масса поглощенного азота,  $\mu_{Me}$  — атомный вес металла,  $\mu_{N_2}$  — молекулярный вес азота. В экспериментах изучалось влияние  $P$ ,  $d$ ,  $r$ ,  $\Delta$  на  $u$  и  $m$ . Для выяснения механизма горения проведены также опыты с разбавлением азота инертным газом (аргоном), использованием образцов с частично или полностью газонепроницаемой (бронированной) поверхностью, закалкой горящих или сторевших образцов в жидком аргоне, разбавлением исходного порошка металла конечным продуктом (нитридом). Часть опытов проведена на быстродействующих весах (постоянная времени  $\sim 0,03$  сек.) <sup>(3)</sup>.

Характерной особенностью рассматриваемых систем при низких давлениях (до 150 атм.) является малое, недостаточное для горения количество газа в порах образца. Так, например, у образца Zr при  $\Delta = 0,5$  и  $P = 10$  атм. количество  $N_2$  в порах соответствует  $m = 0,01$  и адиабатическому повышению температуры при реакции всего на  $50^\circ$ , что не может обеспечить процесс горения. Таким образом, при низких давлениях  $N_2$  реагенты разделены в пространстве и продукты азотирования с большим количеством поглощенного азота могут быть получены только при подводе газа к фронту реакции из окружающей образец среды. Поэтому один из основных вопросов механизма горения — как подводится газообразный реагент к фронту реакции. Для случая горения в чистом азоте при нали-

чий только конденсированных продуктов реакции в газовой фазе всегда имеется лишь один сорт газа. Поэтому процесс диффузии в газовой фазе отсутствует и газ подводится к фронту реакции гидродинамически, путем фильтрации по пористому образцу. Фильтрация происходит за счет возникшей разности давлений в результате поглощения азота во фронте горения. Таким образом, фронт горения действует как насос, засасывающий газ в поры из бомбы. Интересно, что перевод механизма подвода

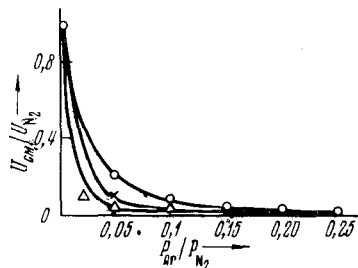


Рис. 1

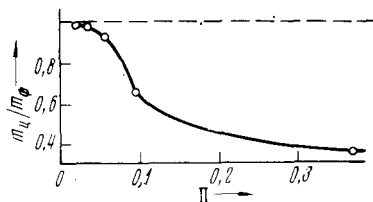


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости горения циркония от разбавления азота аргонem;  $P_{Ar}$ ,  $P_{N_2}$  — парциальные давления соответственно аргона и азота;  $u_{N_2}$  — скорость горения в чистом азоте

Рис. 2. Критериальное представление данных, характеризующих режим горения системы

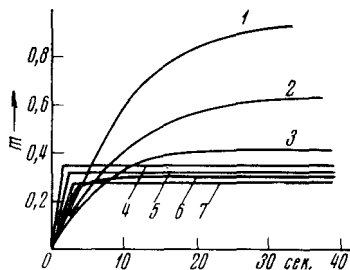


Рис. 3

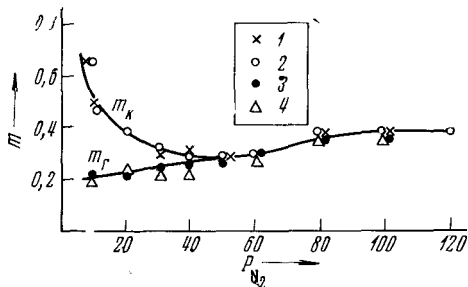


Рис. 4

Рис. 3. Гравиметрические кривые азотирования при горении циркония в азоте: 1 — Nb, 30 атм.; 2 — Zr, 5, 10, 100, 70, 30 и 50 атм. соответственно

Рис. 4. Зависимость глубины азотирования циркония во фронте горения ( $m_f$ ) и после прохождения фронта горения ( $m_n$ ) от давления азота: 1 — полный привес (весы), 2 — полный привес (хим. анализ), 3 — привес на стадии горения (весы), 4 — привес на стадии горения (хим. анализ закаленных образцов)

газа из фильтрационного в диффузионный (разбавлением азота аргонem) приводит к резкому торможению процесса, а при достаточном разбавлении — к полному прекращению горения (рис. 1).

Важным фактором, влияющим на процесс горения, является скорость фильтрации газа в образце. В зависимости от ее величины возможны два предельных режима — поверхностного и послойного горения. Поверхностное горение наблюдается в тех случаях, когда скорость фильтрации мала и газ не проникает во внутрь образца, при послойном горении скорость фильтрации велика, пористое тело не оказывает фактически сопротивления фильтрации и перепад давлений в веществе мал. Как показал анализ, режим горения пористых образцов в газе можно характеризовать величиной критерия

$$\Pi = \frac{4\nu RT_0}{\pi^2 \mu} \frac{u_m d}{k P_0^2},$$

где  $u_m$  — скорость поглощения азота в образце ( $\text{г} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ );  $P_0$  — давление азота в окружающей среде (атм.);  $d$  — диаметр образца (см);  $T_0$  — температура «холодного» торца ( $^{\circ}\text{K}$ );  $k$  — коэффициент проницаемости ( $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ );  $\mu$  — молекулярный вес ( $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ );  $v$  — показатель степени в законе  $u_m \sim P^v$ ,  $R$  — универсальная газовая постоянная ( $\text{атм} \cdot \text{сек}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ ). Критерий  $\Pi$  по существу выражает отношение масштабных времен фильтрации и химической реакции. При  $\Pi \ll 1$  имеет место послойный режим, при  $\Pi \gg 1$  — поверхностный.

Некоторую информацию о режиме горения могут дать результаты химического анализа образцов, закаленных после прохождения фронта горения. Закалка образцов производилась сбрасыванием их в жидкий аргон, затем определялось содержание азота в центре образца  $m_{\text{ц}}$  и во всем образце  $m_{\text{ср}}$ . Величина  $m_{\text{ц}} / m_{\text{ср}}$  может служить характеристикой режима горения. Для послойного горения  $m_{\text{ц}} / m_{\text{ср}} \approx 1$ . На рис. 2 представлена зависимость  $m_{\text{ц}} / m_{\text{ср}}$  от  $\Pi$  для Zr. Как видно, уже при  $\Pi < 0,03$  горение с удовлетворительной точностью можно считать послойным. Хорошей иллюстрацией возможности послойного горения может служить горение образцов с газонепроницаемой боковой поверхностью. В этом случае подвод газа может осуществляться только через торцы образца.

Один из важных вопросов механизма горения — вопрос о возможности протекания реакции взаимодействия после прохождения фронта горения, т. е. о возможности объемного догорания образца, разогретого волной горения. Догорание может иметь место при одновременном выполнении следующих условий: а) горение не сопровождается полным превращением вещества, б) после прохождения фронта горения образец остается пористым, в) скорость охлаждения сгоревшего образца достаточно мала, так что естественная закалка отсутствует.

На рис. 3 изображены кривые азотирования Zr, полученные непрерывным взвешиванием образцов. Как видно, прирост веса образцов происходит в две стадии. Первая стадия (быстрая) соответствует перемещению фронта горения по образцу. Точка А (излом на кривой азотирования) отражает момент, когда фронт горения дошел до нижнего торца образца. Это — стадия распространения фронта горения с глубиной азотирования  $m_r$ . Вторая стадия (медленная) характеризует протекание объемных процессов доазотирования. Это — стадия догорания. Возможность догорания может быть связана как с кинетическими особенностями взаимодействия реагентов (<sup>4</sup>), так и с режимом горения. В последнем случае догорание будет реализоваться для непослойных режимов. Общая глубина азотирования —  $m_k$ . Для сравнения с результатами, полученными гравиметрическим методом, проведено аналитическое исследование образцов, остывающих в атмосфере азота и закаленных в жидком аргоне сразу же после прохождения фронта горения. Данные, полученные по результатам весовых и аналитических измерений находятся в хорошем соответствии (рис. 4). На этом рисунке приведена зависимость  $m_r$  и  $m_k$  от  $P$  для Zr. При  $P < 40$  атм. ясно различимы процессы горения и догорания; при более высоких  $P$  догорание отсутствует. Исследование продуктов сгорания, в частности измерение проницаемости образцов до и после горения, позволяет сделать вывод, что отсутствие догорания при  $P > 40$  атм. связано с потерей проницаемости из-за спекания (или сплавления) образцов Zr во фронте горения.

Агрегатное состояние металла во фронте горения оказывает большое влияние на характер протекания процесса. С этой точки зрения исследованные металлы можно разделить на две группы. К первой относятся металлы, у которых максимальная термодинамическая температура горения примерно равна температуре плавления (Nb, Ta). При горении в азоте эти металлы не расплавляются и азотирование их протекает по твердофазному механизму с сохранением проницаемости образца в течение всего процесса. Стадия догорания играет существенную роль при азотировании и глубина азотирования велика во всем диапазоне давлений. Ко второй группе

относятся металлы, у которых максимальная термодинамическая температура горения намного (в  $\sim 2,5$  раза) выше температуры плавления (Zr, Ti), у этих металлов в зависимости от  $P_{N_2}$  и других параметров имеют место два режима азотирования — твердофазный и жидкофазный. Твердофазное азотирование наблюдается при низких  $P_{N_2}$ , как следствие малых и соответственно низких реальных температур горения (меньших температуры плавления металла). В этом режиме закономерности горения Zr и Ti такие же, как и у Nb и Ta. Жидкофазное азотирование имеет место при больших  $m_r$  и характеризуется отсутствием стадии догорания. Введением в исходный металл различных добавок можно переводить режим азотирования из одного в другой.

В заключение отметим, что исследование горения систем пористое тело — газ, начатое в работах по синтезу нитридов, в настоящее время находится на уровне формулировки основных положений механизма процесса. Однако описанные представления уже сейчас позволяют эффективно управлять синтезом и получать различные продукты (твердые растворы азота в металле, высокоазотированные нитриды, нестехиометрические однофазные нитриды с различным содержанием азота в пределах области гомогенности). Поставленные в работе вопросы о переходе от поверхностного горения к послойному, от фильтрационного подвода газообразного реагента к диффузионному, о связи между процессами догорания и распределения фронта горения, о влиянии физико-химических свойств металла на закономерности горения представляют большой интерес для дальнейших исследований.

Филиал Института химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Моск. обл.

Поступило  
25 IV 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, ДАН, 204, № 2 (1972).  
<sup>2</sup> Г. В. Самсонов и др., Анализ тугоплавких соединений, М., 1952. <sup>3</sup> Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, Н. А. Зеленев, Измерительная техника, № 12 (1971).  
<sup>4</sup> А. П. Алдущин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин, ДАН, 204, № 5 (1972).