

шение, связывающее относительное увеличение скорости горения с основными параметрами, характеризующими данный состав и условия проведения эксперимента, и хорошо описывающее основные закономерности горения металлизированных составов при перегрузках. Показано, что скорость горения безметалльного состава из очищенных компонентов не зависит от перегрузок (до 1000g).

Поступила в редакцию 13/ХII 1976,  
после доработки — 15/II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Штурм, Райхенбах. РТК, 1969, 7, 11, 50.
2. С. К. Орджоникидзе, А. Д. Марголин и др. ФГВ, 1971, 7, 4, 536.
3. P. G. Willoughby, K. L. Baker, R. W. Hersman. 13-th (International) Symposium on Combustion, 1971.
4. D. Cowles, D. Netur. Combustion Science and Technology, 1971, 3, 215.
5. Нортан. РТК, 1973, 11, 6, 99.
6. S. Ishii, T. Nüoka, T. Mitani. Combustion Science and Technology, 1973, 8, 177.
7. Ю. М. Максимов, Э. И. Максимов, В. Н. Виллюнов. ФГВ, 1974, 10, 2, 169.
8. G. B. Northan, M. H. Lусу. J. Spacecraft and Rocket, 1969, 6, 4, 456.
9. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. ФГВ, 1975, 11, 5, 702.
10. А. Ф. Чудновский. ЖТФ, 1946, 2, 249.
11. В. Е. Гуль и др. Электропроводность полимерных материалов. М., «Химия», 1968.
12. Горение зарядов РДТТ в поле ускорений (Обзор). ВРТ, 1974, 4, 45.
13. Штурм, Райхенбах. РТК, 1970, 8, 6, 92.
14. В. В. Кафаров. Основы массопередачи. М., «Высшая школа», 1962.
15. А. А. Носков, В. Н. Соколов. Сб. трудов ЛТИ им. Ленсовета. Вып. XXXIX. Л., Госхимиздат, 1957, с. 110.
16. Андерсон, Райхенбах. РТК, 1968, 6, 2, 95.

---

### НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КРЕМНИЕМ И СИНТЕЗ СИЛИЦИДОВ

А. Р. Саркисян, С. К. Долуханян, И. П. Боровинская,  
А. Г. Мержанов

(Черноголовка)

В [1—8] изучены закономерности и механизм горения смесей переходных металлов с углеродом, бором, азотом, а также исследованы возможности синтеза тугоплавких карбидов, боридов, нитридов и других соединений в самораспространяющемся режиме.

В данной работе приведены результаты исследования некоторых закономерностей горения в системах молибден—кремний, титан—кремний, цирконий—кремний и рассмотрены условия образования в этих системах различных силицидов.

Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления в среде инертного газа — аргона. Скорость горения измерялась с помощью фоторегистратора ФР-14, максимальная температура горения — вольфрам-рениевой термопарой. Состав полученных при горении продуктов изучался с помощью химического и рентгенофазового анализов. Рентгеновский анализ проводился на дифрактометре ДРОН-0,5. Использовались порошки металлов дисперсностью < 50 мкм с массовым содержанием основного компонента не менее 99,5% и полупроводнико-

Таблица 1

Соединение	Кристаллическая структура	Q, ккал/моль	T <sub>пл</sub> или разложения, °С	T <sub>г</sub> системы mMe+nSi→ →MemSi <sub>n</sub> , К
Mo <sub>3</sub> Si	Кубическая	23,3	2030	1200
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Тетрагональная	65,2	2190	1600
MoSi <sub>2</sub>	Тетрагональная	31,4	2050	1900
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Гексагональная	138,7	2120	2500
TiSi	Ромбическая	31,7	1760 (разлаг.)	2000
TiSi <sub>2</sub>	Ромбическая	32,6	1540	1800
Zr <sub>2</sub> Si	Тетрагональная	50,0	2110 (разлаг.)	2600
Zr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Гексагональная	146,6	2210 (разлаг.)	2800
ZrSi	Ромбическая	34,3	2095 (разлаг.)	2700
ZrSi <sub>2</sub>	Ромбическая	35,10	1600	2100

вый кремний чистотой 99,8%, имеющий размер частиц <30 мкм.

В работе изучалось влияние параметров процесса: давление аргона ( $p=3-150$  атм), диаметр образцов ( $d=10-30$  мм), размер частиц металла ( $r=15-200$  мкм), соотношение компонентов в исходной шихте на скорость горения, а также на химический и фазовый состав продуктов горения.

Системы металл — кремний, как и ранее изученные металл — углерод [4] и металл — бор [2], относятся к типу систем «безгазового горения», для которых характерны следующие особенности: исходные вещества и конечные продукты не образуют газовой фазы; скорость горения не зависит от давления инертного газа.

В табл. 1 приведены результаты расчетов адиабатических температур горения смесей металлов с кремнием и некоторые характеристики наиболее достоверно установленных и подробно изученных силицидов [10]. Адиабатические температуры горения рассчитывались по методике [9]. Если сравнивать значения адиабатических температур горения смесей металл — кремний с ранее изученными, то можно видеть, что горение металлов с кремнием происходит при более низких температурах (<3000 К), в то время как почти все системы металл — углерод, металл — азот и часть смесей металлов с бором горят при очень высоких температурах (от 3000 до 4500 К). Из всех рассмотренных ранее систем силициды имеют наиболее сложные фазовые диаграммы. Соединения, образующиеся в системах металл — кремний, в отличие от карбидов, нитридов и боридов нельзя отнести к так называемым «фазам внедрения» из-за большого радиуса кремния ( $r=1,17 \text{ \AA}$ ) и несоблюдения в большинстве случаев правила Хэгга для фаз внедрения ( $\frac{r_{\text{неметалла}}}{r_{\text{металла}}} \leq 59$ ). Эти особенности отражаются также и на кристаллических структурах силицидов, отличающихся большим разнообразием (см. табл. 1).

Рассмотрим влияние на закономерности горения и состав продуктов горения одного из основных параметров процесса — соотношение компонентов в исходной шихте.

На рис. 1 представлена зависимость скорости горения трех систем от соотношения между металлом и кремнием в исходной шихте.

Как видно из рисунка, все кривые имеют хорошо выраженный максимум. Для систем Mo—Si и Ti—Si он отвечает составу исходной шихты Mo+2Si и Ti+0,6Si и по данным рентгенофазового анализа соответствует образованию однофазных продуктов MoSi<sub>2</sub> и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. В системе Zr—Si максимум скорости горения приходится, как и у Ti—Si, на исходный состав Zr+0,6Si, однако продукты горения здесь многофазны. Неоднородность продуктов горения этой смеси может быть следствием низкой стойкости основной фазы — Zr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> по сравнению с Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (см. табл. 1) и сложного многостадийного механизма формирования конечных продуктов горения. Из сравнения скоростей горения с адиабатическими температурами горения смесей (см. табл. 1) видно, что максимальные скорости горения развиваются у составов, имеющих наибольшие расчетные  $T_{ад}$ .

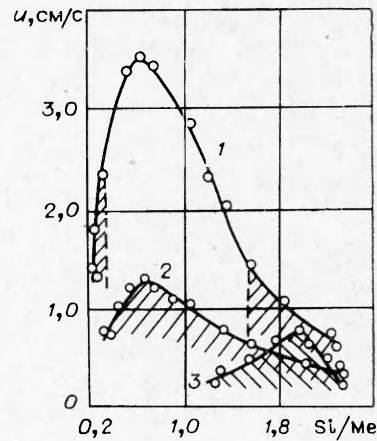


Рис. 1. Зависимость скорости горения от соотношения компонентов.  
1 — Ti—Si; 2 — Zr—Si; 3 — Mo—Si.

Экспериментально определена максимальная температура горения в системе Mo—Si с различным соотношением исходных компонентов на образцах с разными диаметрами (рис. 2). Как видно из рисунка, адиабатическая температура горения в этой системе достигается при  $d=20$  мм и ее экспериментальное значение соответствует расчетному.

Некоторые выводы можно сделать, анализируя данные по зависимости пределов горения от соотношения исходных компонентов (табл. 2). Во-первых, верхние пределы горения (по содержанию неметалла) в системах Me—Si значительно превышают пределы горения в системах Me—C и сравнимы с пределами горения систем Me—В [2]. Это объясняется наличием в системах Me—Si и Me—В большого количества различных соединений, в том числе фаз, богатых неметаллом, в то время как в системах Me—C максимальное количество неметалла, как правило, содержат монокарбиды (MeC). Нижний предел горения систем Ti—Si и Zr—Si находится примерно на том же уровне, что и у систем Ti—C, Zr—C и Me—В, но с некоторой разницей.

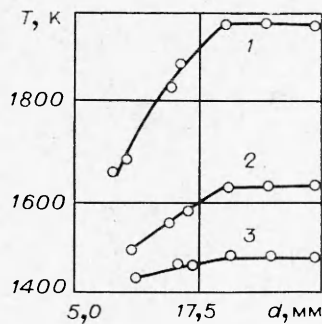


Рис. 2. Зависимость температуры горения системы Mo—Si от диаметра образца.  
1 — Mo+2 Si; 2 — Mo+1,4 Si; 3 — Mo+2,4 Si.

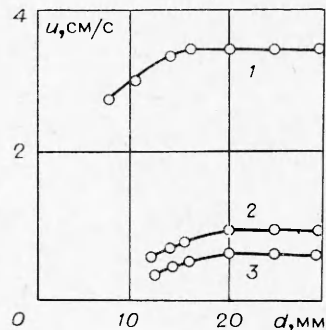


Рис. 3. Зависимость скорости горения от диаметра образца.  
1 — Ti+0,6 Si; 2 — Zr+2 Si; 3 — Mo+2 Si.

Таблица 2

Система	Пределы горения	Si/Me	Массовое содержание Si, %
Mo — Si	Нижний	1,0	22,65
	Верхний	2,4	41,70
Ti — Si	Нижний	0,3	14,90
	Верхний	2,4	57,00
Zr — Si	Нижний	0,4	12,10
	Верхний	2,4	43,20

В системах Me—C продуктами горения оказываются нестехиометрические карбиды, а в системах Me—Si и Me—B, имеющих соединения с узкими областями гомогенности, — низкотемпературные фазы. Наиболее «экзотермически слабая» система Mo—Si имеет нижний предел горения на составе с большим содержанием кремния, чем смеси Ti—Si и Zr—Si.

Большинство систем металл—кремний, изучаемых в работе, горит в автоколебательном (пульсирующем) режиме, описанном теоретически [6] и экспериментально изученном для систем металл—бор [2] и металл—углерод [4] (заштрихованные области на рис. 1). Только в системе Ti—Si при массовом содержании кремния от 15,3 до 42,5% наблюдается стационарный режим горения. Возникновение автоколебательного распространения фронта горения в системах металл—кремний, которые можно охарактеризовать как низкотемпературные и имеющие сравнительно невысокие скорости горения, соответствует представлениям о тепловой природе этого явления [6].

В связи с тем, что однофазные продукты горения в смесях металлов с кремнием образовывались только на составах Mo+2Si (MoSi<sub>2</sub>), Ti+0,6Si (Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) и Zr+2Si (ZrSi<sub>2</sub>), в дальнейшем все закономерности горения изучались для этих составов.

На рис. 3 показана зависимость скорости горения систем Me—Si от диаметра образца (при относительных плотностях  $\Delta=0,6-0,65$ ); фазовый и химический состав продуктов горения представлен в табл. 3.

Как видно из рис. 3, скорость горения для всех исследуемых систем возрастает с увеличением диаметра образца и достигает области насыщения (адиабатический режим) при  $d=15$  мм (для Ti+0,6Si) и  $d=20$  мм (для Mo+2Si и Zr+2Si). Изменение диаметра образца сказывается на качестве продукта горения (оно ухудшается с уменьшением диаметра, см. табл. 3). Особенно это проявляется для системы Mo+2Si, в которой, кроме снижения полноты реагирования с уменьшением диаметра, наблюдается неоднородность продуктов горения. Это еще одна из особенностей горения многофазных систем по сравнению с однофазными (Ti—C, Zr—C), в которых увеличение теплотер в окружающую среду приводит только к снижению полноты реагирования [4]. Аналогичные результаты получены при изменении плотности исходной шихты. Эксперименты в этом случае проводились при постоянном диаметре образцов, равном 20 мм.

Таблица 3

$d$ , мм	Фазовый состав	Si своб., %	Фазовый состав	Si своб., %	Фазовый состав	Si своб., %
10	MoSi <sub>2</sub> +Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Mo+Si	0,46		0,45		0,62
12	То же	0,4		0,31		0,41
15	MoSi <sub>2</sub>	0,11	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0,23	ZrSi <sub>2</sub>	0,41
20	»	0,045		0,15		0,3

Как показано ранее [4], существенное влияние на скорость горения и полноту протекания реакции в системах с твердыми реагентами (тв.+тв.) оказывает размер частиц металла. Увеличение их размера снижает скорость горения. При этом фазовый состав в системах  $Me-C$  и  $Me-V$  не изменяется, но увеличивается степень недогорания (количество непрореагировавших компонентов). Такой же эффект наблюдается при использовании порошков широкого фракционного состава. Системы  $Me-Si$  не составляют исключения: скорость горения сильно падает с ростом  $r$ . Однако системы с кремнием более чувствительны к изменению размеров частиц исходного металла: при  $r > 100$  мкм продукт становится неоднородным по фазовому составу. Визуальные наблюдения сгоревших образцов с крупным исходным порошком титана ( $> 80$  мкм) показали, что они сильно оплавлены. Это, по-видимому, следствие неполноты реагирования и большой разницы между  $T_r$  системы (2500 К) и  $T_{пл}$  титана (1668 К).

Один из наиболее распространенных приемов регулирования температуры горения при синтезе тугоплавких соединений — разбавление исходной шихты конечным продуктом [2]. Такие эксперименты проведены в работе на смеси  $Ti+0,6Si$ . Исходная смесь разбавлялась 45%  $Ti_5Si_3$ . Как видно из рис. 4, скорость горения сильно падает с увеличением степени разбавления, а при содержании разбавителя  $> 30\%$  происходит смена режимов горения: из стационарного горения переходит в ярко выраженное автоколебательное, характерное, как было сказано выше, для низкотемпературных систем. Фазовый состав продуктов горения остается постоянным при всех степенях разбавления и соответствует силициду состава  $Ti_5Si_3$ .

Для повышения температуры горения обычно применяют нагрев исходной шихты до  $200-600^\circ C$ . Этот прием применяется в том случае, когда тепловых возможностей системы недостаточно для осуществления самораспространяющегося режима процесса. Применяя предварительный нагрев шихты до  $300-400^\circ C$ , удалось осуществить горение в системе  $Ti+2Si$  ( $T_r=1800$  К) и получить однофазный дисилицид  $TiSi_2$ . Наиболее «слабая» в экзотермическом смысле система  $2Mo+Si$  ( $T_r=1200$  К) помещалась в высокотемпературную смесь  $Ti+0,6Si$  («химическая печь»). Таким путем был синтезирован низкотемпературный силицид состава  $Mo_3Si$ .

Основываясь на проведенных в работе исследованиях некоторых закономерностей горения и зависимости химического и фазового состава продуктов от параметров процесса, можно высказать ряд рекомендаций для синтеза силицидов молибдена, титана и циркония в самораспространяющемся режиме. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез некоторых силицидов изучался в работе [11].

**Силициды молибдена.** Наиболее широкое применение в технике, особенно в производстве высокотемпературных нагревателей, имеет дисилицид молибдена  $MoSi_2$ . Он может быть синтезирован при горении с количественным выходом и высокого качества в пределах адiabатического насыщения с плотностями выше насыпных. Более низкотемпературные фазы системы  $Mo-Si$  не могут быть получены в режиме горения. Для их синтеза необходимо использование «химической печи».

**Силициды титана.** В работе удалось получить два силицида  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi_2$ .  $Ti_5Si_3$  получается в широких пределах параметра горения и не требует применения специальных приемов и ограничений,

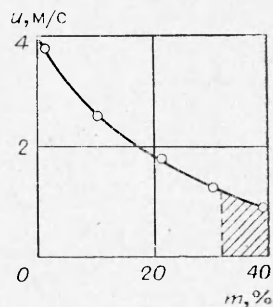


Рис. 4. Зависимость скорости горения от количества инертного разбавителя в исходной смеси.

Т а б л и ц а 4

Соединение	Тип решетки	Параметры решетки, Å		Массовый состав, % (химический анализ)		
		теория	эксперимент	Me	Si	Si (свободный)
MoSi <sub>2</sub>	Тетрагональная	a=3,196 c=7,871	a=3,199 c=7,869	63,01	36,81	0,04
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Гексагональная	a=7,448 c=5,114	a=7,461 c=5,108	73,78	25,85	0,18
Mo <sub>3</sub> Si	Кубическая	a=4,890	a=4,901	—	—	—
ZrSi <sub>2</sub>	Ромбическая	a=3,72 b=14,76 c=3,67	—	61,13	37,72	0,3
TiSi <sub>2</sub>	Ромбическая	a=8,253 b=4,783 c=8,540	—	—	—	—

кроме выбора оптимального размера частиц металла. Для синтеза дисилицида в связи с низкой температурой горения смеси Ti+2Si необходим предварительный нагрев шихты до 300—400°C. Эти силициды наиболее интересны с точки зрения практического применения (в основном в качестве компонентов высокотемпературных нагревателей).

**Силициды циркония.** Для системы Zr—Si в связи с невысокой стойкостью соединений параметры процесса и в особенности температура горения имеют существенное значение. Удалось синтезировать только одно, наиболее устойчивое соединение в этой системе — дисилицид циркония. По-видимому, основной путь получения других силицидов циркония — понижение температур горения, например разбавлением шихты конечным продуктом.

Некоторые характеристики силицидов, полученные в данной работе, приведены в табл. 4.

Отметим факт, наблюдаемый при изучении горения системы Ti+0,6Si и важный с точки зрения синтеза чистых веществ. С помощью спектрального анализа исходной шихты и конечных продуктов горения, проведенного Н. А. Мартиросян в ИГН АН АрмССР, показано явление самоочистки, происходящей за счет удаления примесей легколетучих элементов в процессе горения (табл. 5). Это явление — одна из характерных особенностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и наблюдается на системах с большим экзотермическим эффектом.

Поступила в редакцию 30/XI 1976,  
после доработки — 28/I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
2. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 4.

4. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
5. А. Г. Мержанов. Теория безгазового горения. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка. 1973.
6. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1.
7. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1972, 204, 5.
8. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
9. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Препринт ОИХФ, Черноголовка, 1975.
10. Х. Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения. Т. 2. М., «Мир», 1971.
11. В. И. Итин и др. Известия вузов. «Физика», 1975, 3, 133.

**ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ  
ДЛЯ УЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНОГО СМЕШЕНИЯ  
ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ ГОРЕНИИ НЕПЕРЕМЕШАННЫХ ГАЗОВ**

*В. Л. Зимонт, Е. А. Мещеряков, В. А. Сабельников*

(Москва)

Согласно [1], при турбулентном смешении перемешанных потоков горючего и окислителя перемешивание в среднем не означает перемешивания до молекулярной однородности, определяющей протекание химических реакций. Неоднородность смешения в каждой точке турбулентного потока при статистическом описании наиболее полно определяется плотностью распределения вероятности (ПРВ) мгновенных значений концентрации пассивной примеси. Поэтому ее определение — одна из основных задач при построении методов расчета турбулентных реагирующих потоков, учитывающих неоднородность смешения, и связанные с этим эффекты. В [2] установлено, что к задаче о диффузии пассивной примеси сводится задача о горении перемешанных газов при равенстве коэффициентов переноса концентраций и температуры, при скорости химического реагирования, намного превышающей скорость молекулярного смешения.

В литературе известны попытки построения ПРВ (или  $p(c)$ ), где  $c$  — мгновенное значение концентрации пассивной примеси), описывающих процесс молекулярного смешения нереагирующих и реагирующих струй как в рамках интегральных методов расчета [3]—[5] (в этих работах использовались кинематические представления о случайных перемещениях по пространству мгновенного слоя молекулярного смешения), так и при численном интегрировании осредненных дифференциальных уравнений переноса в турбулентных потоках [6], [7] (в этих работах функция  $p(c)$  восстанавливалась на основании известных значений средней концентрации и дисперсии). При этом либо пренебрегается явлением перемежаемости [1], [6], либо в случае ее учета предложенные для  $p(c)$  аппроксимации приводят к необходимости выполнения громоздких вычислительных операций на каждой расчетной ячейке [7].

В настоящей статье предлагается модель для определения ПРВ в каждой точке потока, конструируемая на основании известных значений средней концентрации  $\langle c \rangle$  и дисперсии  $\sigma^2$  пассивной примеси, определяемых из соответствующих полуэмпирических уравнений. Модель проста в вычислительном отношении и учитывает основные теоретические и экспериментальные результаты относительно молекуляр-