

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — БОР ОТ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков
(Томск)

Зависимость скорости распространения волны химической реакции от состава исходной смеси $u(a)$ — важная характеристика процессов горения. Анализируя такие зависимости для систем металл IV группы (Ti, Zr, Hf) — бор, авторы [1] пришли к выводу о возможном образовании в волне горения метастабильного моноборида циркония, отсутствующего в конечных продуктах взаимодействия. Стабильный моноборид, наряду с характерной для всех металлов IV группы диборидной фазой, образуется только в системе Ti—В. Существование моноборидов Zr и Hf долгое время было спорным (см. [2] и цитируемую там литературу). Дискуссия о характере фазового равновесия в системах Zr—В, Hf—В закончилась признанием результатов авторов [3], показавших, что таких фаз не существует. Согласно [3], описанные ранее монобориды представляют сложные соединения $Zr(B, O, N, C)$, $Hf(B, O, N, C)$, возникающие в результате влияния указанных элементов на взаимодействие Zr и Hf с бором. Поскольку при горении возможно образование неравновесных фаз, представляет интерес сравнить результаты [1] и других работ по горению переходных металлов с бором с расчетными, полученными в рамках подхода [4, 5], основанного на использовании равновесных диаграмм состояния.

Оставляя в стороне описание постановок задач, следующих из [4—6] и частью там изложенных, отметим, что необходимые для расчета теплодиффузионные параметры и диаграммы состояния брались из справочников [2, 7]. Температуры горения рассматриваемых систем, а также теплоты образования фаз MeB и MeB_2 для металлов V группы выбраны по данным термодинамического анализа [8] и калориметрических измерений [9]. Расчеты структур волн горения в смесях ниобия и тантала с бором выполнены в предположении, что в зоне реакции, кроме жидких растворов, образуются, согласно [10, 11], только моно- и дибориды металлов. Значения параметров, характеризующих соотношение скоростей диффузии в твердой и жидкой фазах, взяты такими, как для систем Ti—В, Zr—В [5, 6].

Результаты расчетов скорости горения смесей металлов IV группы с бором в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными представлены на рис. 1. Максимум скорости отвечает составу, рассчитанному на образование диборида металла (атомарное содержание металла $a = 67\%$). Видно, что зависимости $u/u_{max}(a)$ для смесей Ti—В и Hf—В находятся в удовлетворительном соответствии. В системе Ti—В,

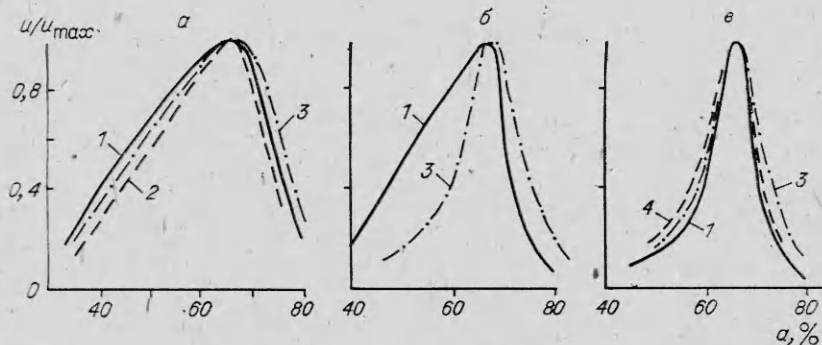


Рис. 1. Зависимость скорости горения систем Ti—В (а), Zr—В (б) и Hf—В (в) от соотношения компонентов.

1 — эксперимент [1]; 2 — [12]; 3 — расчет; 4 — эксперимент [13].

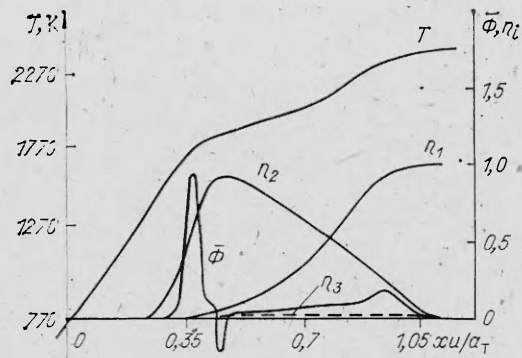


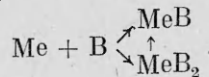
Рис. 2. Структура волны горения смеси Nb + В.

T — температура; Φ — относительная скорость тепловыделения; η_i — доля бора, связанная в фазах; NbV ($i=1$), NbB₂ ($i=2$) и жидком растворе ($i=3$).

где существует моноборид, все кривые в области $a < 67\%$ выпуклые. Подобные зависимости для системы Hf—В в этой же области оказываются вогнутыми ввиду отсутствия в ней моноборида. Заметное расхождение в поведении рассматриваемых кривых при $a < 67\%$ наблюдается для циркония. Расчетная кривая в этом случае такая, как при взаимодействии гафния с бором, а экспериментальная аналогична кривой для титана.

Причина расхождения обусловлена либо тем, что взаимодействие циркония с бором, в отличие от его соседей по подгруппе, имеет неравновесный характер, приводящий к образованию метастабильной фазы [1], либо образованием сложных соединений Zr(B, O, N, C) подобно тому, как это происходило в исследованиях по диаграмме состояния системы Zr—В. По мнению авторов, более вероятна вторая гипотеза. Строгое объяснение отсутствия влияния сложных фаз на закономерности горения гафния с бором в настоящее время дать невозможно, поскольку нет, например, данных анализа продуктов сгорания рассматриваемых систем на содержание O, N, C. В целом полученные результаты можно рассматривать как теоретическое обоснование предложения [1] об использовании координат u/u_{\max} — состав для выявления неравновесных, а также посторонних фаз в зоне горения.

Обратимся теперь к обсуждению причин стадийного вида температурного профиля при горении переходных металлов с бором, который обнаружен в [11—14] для определенных составов смесей. Результаты моделирования показали, что наиболее вероятной причиной стадийного характера волны горения в системах Ti—В [5], Zr—В [6], Hf—В являются фазовые превращения: контактное плавление эвтектик β -Ti—TiB, β -Zr—ZrB₂, α -Hf—HfB₂ и распад фаз TiB, ZrB₂. Возможность экспериментального обнаружения плавления эвтектики α -Hf—HfB₂ мала, так как максимальная разность между эвтектической и конечной температурами в режиме химического превращения [15] порядка 50 К. Это связано прежде всего с количеством затрачиваемого на плавление тепла, которое пропорционально массовой концентрации эвтектики. В системе Hf—В концентрация эвтектики минимальна среди систем металлов IV группы — бор. При горении металлов V группы (Nb, Ta) с бором причина стадийного профиля волны горения совсем иная и обусловлена химической стадийностью превращения исходных веществ в продукты реакции. Подтвердив результаты [11, 14], расчеты показали, что образование моноборидов ниобия и тантала в основном происходит через диборидную стадию по следующей схеме:



Пример расчетной структуры волны горения показан на рис. 2 для смеси Nb + В. Необходимым условием стадийного вида температурного профиля, означающего распространение промежуточной диборидной стадии в режиме отрыва, является неравенство $D_1 \Delta c_1 / D_2 \Delta c_2 < 0,01$, где D_i , Δc_i — коэффициенты диффузии и области гомогенности фаз MeB ($i=1$) и MeB₂ ($i=2$) при температуре горения.

Поступила в редакцию 9/VI 1983,
после доработки — 11/IV 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1974, 10, 2.
2. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. Бориды. М.: Атомиздат, 1975.
3. К. И. Портной, В. М. Ромашов. Порошковая металлургия, 1972, 5.
4. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдушин. Докл. АН СССР, 1980, 255, 3.
5. В. К. Смоляков, Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов. ФГВ, 1984, 20, 2.
6. В. К. Смоляков, Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов. Деп. ВИНТИ, № 1336-83.
7. Г. В. Самсонов, И. М. Виноцкий. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1977.
8. И. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
9. В. М. Маслов, А. С. Неганов, И. П. Боровинская и др. ФГВ, 1978, 14, 6.
10. И. П. Боровинская, И. П. Новиков, А. Г. Мержанов.— В кн.: Тугоплавкие бориды и силициды. Киев: Наукова думка, 1977.
11. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. ФГВ, 1981, 17, 1.
12. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1980, 16, 2.
13. В. А. Андреев, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.
14. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Хим. физика, 1981, 3.
15. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 236, 5.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКОЙ ГЕРМАНИЕВОЙ ПЛЕНКИ

В. А. Левин, А. С. Лейбензон

(Москва)

В настоящее время представляют большой теоретический и практический интерес различные процессы физико-химической природы, протекающие в твердых веществах с достаточно большим выделением тепла. К ним относятся экзотермические химические реакции в смесях твердых металлических и неметаллических веществ с образованием новых сплавов и соединений. При этом фронт распространения реакции аналогичен волне горения в горючих газовых смесях. Поэтому многие методы теории горения широко используются при изучении экзотермических процессов, протекающих в твердой фазе. Достаточно полная математическая модель описываемых явлений построена в работах [1, 2].

В [3—7] экспериментально обнаружено явление «взрывной» кристаллизации германиевой пленки. На плоской пластине, выполненной из различных материалов, напылением создавалась тонкая пленка аморфного германия с плотностью порядка 5 г/см^3 . После концентрированного выделения энергии в достаточно малой области на ее поверхности с помощью лазерного пучка или механического удара (укола) по пленке в ряде случаев распространялась волна кристаллизации, за которой германий из аморфного состояния переходил в кристаллическое. Скорость распространения такой волны была порядка 100 см/с . При этом максимальная температура за фронтом кристаллизации достигала $510\text{—}560^\circ\text{C}$. Явление наблюдалось при комнатной температуре в атмосфере аргона при давлениях в диапазоне $(3 \div 30) \cdot 10^{-3}$ торр. Однако волна на некотором расстоянии от точки инициирования затухала, т. е. фронт кристаллизации останавливался и процесс прекращался. Это, по-видимому, связано с тем, что для непрерывного поддержания процесса не хватает тепла, выделяющегося при кристаллизации, из-за сильного теплоотвода в пластинку, на которой находится германиевая пленка, либо из-за недостаточного количества энергии, подводимого в начальный момент времени.

Ниже предлагается возможная модель процесса, отражающая основные качественные эффекты, наблюдаемые в экспериментах.