

4. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Отчет Филиала ИХФ АН СССР, Черногловка, 1971.
5. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, **206**, 4.
6. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1974, **215**, 3.
7. C. Campbell, D. W. Woodhead. J. Chem. Soc., 1926, **A129**, 3010.
8. C. Campbell, D. W. Woodhead. J. Chem. Soc., 1927, **A130**, 1512.
9. К. И. Щелкин, Я. К. Трошин. Газодинамика горения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
10. Физический энциклопедический словарь, т. I. М., 1960.
11. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.

УДК 536.46

## АЗОТНОЕ ГОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

*Г. Г. Петров*

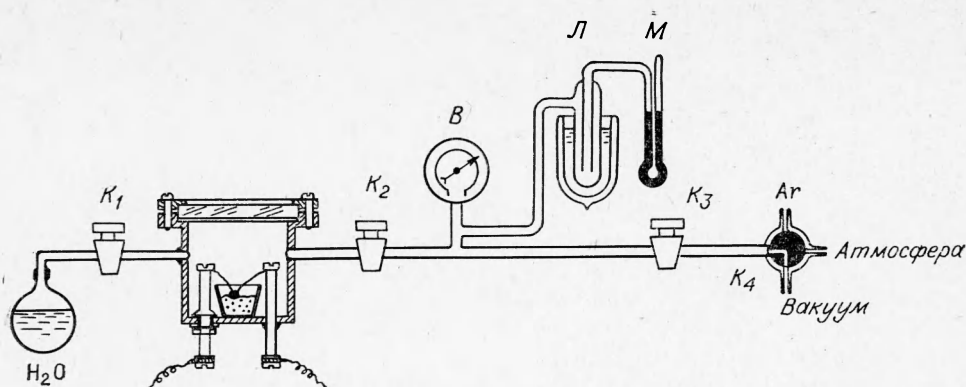
(Ленинград)

Существование сильно- и слабосвязанных соединений металлов с азотом (нитридов и азидов) позволяет предполагать возможность экзотермических азотообменных реакций. Одним из примеров такого рода может служить термическое разложение азида бария [1]. В данном случае предполагается виртуальный азотный обмен с участием одного и того же металла и образованием в качестве конечного продукта сильносвязанного нитрида бария, чем и объясняется взрывчатость чистого  $BaN_6$ , несмотря на то, что энтальпия образования его из элементов слабоотрицательна ( $-5,3$  ккал/моль [2]). Нитрид бария — прочное соединение ( $\Delta H = -89,9$  ккал/моль [3]), а порог образования его достаточно низок (синтез  $Ba_3N_2$  из элементов начинается при  $260^\circ C$  [4]). В противоположность ему нитрид натрия непосредственно из элементов в реакции металла с молекулярным азотом не образуется [5], поэтому термическое разложение азида натрия сопровождается количественным освобождением азота и элементарного натрия.

Очевидно, для получения положительного теплового эффекта в реакции азотного горения в качестве восстановителей должны участвовать металлы, дающие прочные нитриды, такие как цирконий, алюминий, бериллий, торий, магний, титан.

Опыты проводились с использованием в качестве окислителя, в основном, азиды бария. Схема установки приведена на рисунке. Реакционная толстостенная металлическая камера с прочной стеклянной крышкой герметически закрывается и имеет электрические вводы для иницирования реакции. В системе предусмотрена возможность вакуумирования и напуска газов. Вакууметр  $V$  и ртутный манометр  $M$ , отделенные от камеры краном  $K_2$ , позволяют измерять давление в системе от 0 до 760 тор, а путем последовательного деления с промежуточной откачкой из объема между  $K_2$  и  $K_3$  можно измерять давление выше 1 ата. Ловушка  $L$  предназначена для разделения газов путем вымораживания. Кран  $K_1$  отделяет от камеры вакуумированный сосуд с водой. Объем камеры и отдельных частей системы известен, поэтому давление газов характеризует их абсолютное количество.

Однородная смесь порошков азиды и металла помещается в камеру в алундовом тигле. В смесь порошков у поверхности погружается небольшая нихромовая спираль для иницирования. Если смесь спрессована в



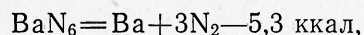
таблетку, инициирующая спираль прижимается к торцу таблетки. Камера откачивается, а затем промывается и наполняется аргоном.

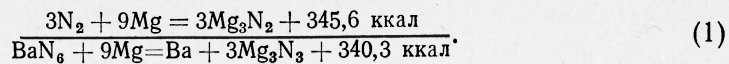
После сгорания единственным газом, ответственным за прирост давления над исходным, является азот, причем количество выделившегося азота однозначно характеризует неполноту реакции азотного обмена. Кроме того, среди продуктов реакции могут быть твердые вещества: барий, освобожденный из азида, нитрид бария, нитрид металла-восстановителя и остатки непрореагировавшего металла-восстановителя. Поскольку температура реакции, как правило, превышает  $1000^{\circ}\text{C}$ , неразложившегося азида в продуктах практически быть не может.

Во всех случаях представляет интерес выход элементарного бария. Его определение производится следующим образом. После конца реакции и замера выделившегося азота система откачивается, кран  $K_3$  закрывается и открытием крана  $K_1$  производится напуск в камеру водяных паров. Нетрудно видеть, что если металл-восстановитель недостаточно активен для выделения водорода из воды, то из всех перечисленных продуктов реакции только элементарный барий дает в реакции с водой водород:  $\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ . После окончания взаимодействия продуктов горения с водой, что определяется по прекращению роста давления в системе, производится замораживание ловушки  $L$  жидким азотом ( $t_{\text{кип}} = -195,8^{\circ}\text{C}$ ). При этом из газообразных продуктов кроме водорода в системе могут быть пары воды и аммиак ( $t_{\text{пл}} = -77,7^{\circ}\text{C}$ ), образующийся при реакции с водой нитрида бария и некоторых других нитридов, в частности магния:  $\text{M}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{M}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$ . Таким образом, при вымораживании жидким азотом в системе остается в газообразном состоянии только водород ( $t_{\text{пл}} = -259,2^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} = -252,8^{\circ}\text{C}$ ), по количеству которого однозначно определяется содержание элементарного бария в продуктах горения. К сожалению, высокая растворимость аммиака в воде (0,22 г на 1 г раствора при  $25^{\circ}\text{C}$  и 0,5 ата [6]) не позволяет путем подбора соответствующих условий вымораживания проводить аналогичное (прямое) волюметрическое определение нитридов бария и магния, и их анализ приходится проводить косвенными методами.

### Магний

Энергия связи нитрида магния 115,2 ккал/моль [3], причем непосредственное соединение магния с азотом начинается при  $560^{\circ}\text{C}$  [4]. Учитывая, что нитрид бария связан заметно слабее и при температуре выше  $1000^{\circ}\text{C}$  разлагается на элементы [5], следует ожидать, что конкуренция в образовании нитридов между барием и магнием будет в пользу магния, и процесс должен протекать по следующей схеме:





Стехиометрия этого процесса требует весового соотношения магния и азидов бария 0,99 : 1. В опытах использовалась смесь мелкодисперсного безводного азидов бария, получаемого без применения водных растворов, и магниевый порошок МПФ-4 (ГОСТ 6001-51) в весовом соотношении 1 : 1. Предварительные качественные опыты проводились в железном сосуде с продувкой аргона для исключения реакций с участием кислорода. Иницирование осуществлялось внешним нагревом через стенку сосуда. Смесь как порошкообразная, так и в виде таблеток хорошо загорается в атмосфере аргона. Среди продуктов наблюдается серо-зеленый хрупкий порошок, внешне напоминающий нитрид магния. Характерного серо-бурого порошка нитрида бария не замечено. При обработке продуктов горения водой возникают вспышки, бурное газовыделение. Последние два обстоятельства говорят о присутствии металлического бария. Как правило, часть магния (10—20%) остается непрореагировавшей.

Характерные количественные эксперименты в камере по определению внутреннего использования азота при азотном горении магния и выхода элементарного бария отражены в табл. 1. В первых двух опытах мы имеем 100%-ное освобождение элементарного бария и примерно 90%-ное связывание освобожденного азота. Следует предположить, что быстрое разложение азидов бария в присутствии металлического порошка происходит прямо с освобождением элементов, а не по схеме, рассмотренной в [1, 7], включающей промежуточное гидразиноподобное соединение  $\text{Ba}_2\text{N}_2$ . Количественное освобождение бария из азидов заметно в наших опытах при пиролизе азидов бария в смеси и с другими металлами, несмотря на то, что иногда не образовывалось нитридов этих металлов.

Нитрид металла-восстановителя может образовываться в различных количествах в зависимости от динамики тепловых процессов при азотном горении. Дело в том, что уже при 216°С азид бария полностью разлагается на элементы, а для начала синтеза, например, нитрида магния, требуется температура 560°С. Таким образом, если теплопроводность образца достаточно велика, как, например, в опыте № 3 (см. табл. 1, образец — таблетка с большим содержанием металла), по образцу может пройти лишь «холодный» фронт разложения, когда температура достаточна для разложения азидов бария, но еще низка для образования нитридов. В этом процессе как бы не происходит азотного воспламенения и соответственно не выделяется теплота связи нитридов. При повышении температуры иницирования и уменьшении теплоотдачи образца могут быть созданы условия для азотного воспламенения и поддержания коэффициента обратной связи по теплоте для синтеза нитридов больше единицы, когда по образцу проходит «горячий» фронт, соответствующий самоподдерживающейся реакции азотного горения металла. Ситуация аналогична возникновению цепных реакций и генерации. Искусственное возбуждение «горячего» фронта осуществлялось в образцах с титаном.

Таблица 1

№ опыта	Навеска смеси, г	Выход свободного $\text{N}_2$ , тор	Теорет. выход $\text{N}_2$ из $\text{BaN}_6$ , тор	Выход $\text{N}_2$ в реакции $\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , тор	Теоретический выход $\text{N}_2$ при полном освобождении $\text{Ba}$ , тор	Примечание
1	3	82	735	237	246	Порошок
2	3	91	735	256	246	»
3	2	489	490	—	—	Таблетка

Дополнительный анализ показывает, что, например, в опыте № 2 в продуктах содержится также 0,175 г металлического магния — 11,7% от исходного количества (определяется волюметрически по водороду, выделяемому при обработке продуктов 10%-ным раствором сер-

ной кислоты) и 3,245 г  $Mg(OH)_2$ , получающегося при обработке  $Mg_3N_2$  водой, что соответствует 90% выхода нитрида магния. Количество  $Mg(OH)_2$  определяется как вес отмытых от  $Ba(OH)_2$  продуктов за вычетом количества металлического Mg. Таким образом, можно считать, что реакция азотного горения магния в опытах № 1 и 2 проходит на 90%.

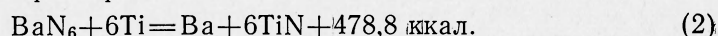
Из схемы (1) следует, что при азотном горении магния с участием 1 моля  $BaN_6$  должно выделяться 340 ккал тепла, или 1555 кал/г сгоревшего магния. Проверка правильности этой оценки проводилась в герметическом калориметрическом цилиндре объемом 76 мл, заполняемом аргоном. Результаты приводятся в табл. 2.

В первых трех опытах смесь находилась в контакте с металлическим дном калориметра, что, по-видимому, останавливало «горячий» фронт в придонном слое. Начиная с опыта № 4 смесь изолировалась от дна асбестовой прослойкой, и реакция (за исключением опыта № 5) проходила практически полностью, давая ожидаемое тепловыделение.

### Титан

С титаном проделаны предварительные полуколичественные опыты, но они позволяют выяснить основные особенности азотного горения титана.

Использовалась смесь 1:1,3 по весу безводного порошкообразного азида бария и титанового порошка ПТОМ (МРТУ 14-2-56-66), удовлетворяющая стехиометрии процесса взаимодействия



В опытах измерялась полнота сгорания титана, определяемая по количеству освобожденного азота, и оценивалось количество нитрида титана в продуктах горения.

Как правило, в небольших навесках (1—2 г), если они спрессованы в таблетки, трудно возбудить «горячий» фронт с помощью простой электроспиралью, что закономерно, так как температура начала синтеза нитрида титана (1200°С [8]) гораздо выше, чем для магния. Наблюдается прохождение по образцу «холодного» фронта с разложением азида бария, причем при обработке продуктов разложения водой совершенно не выделяется аммиак (нет даже запаха), но происходит бурное выделение водорода. Это говорит о том, что в смеси с титановым порошком, как и в случае магния, азид бария при разложении не переходит в нитрид.

Возбуждение «горячего» фронта с получением нитрида титана удастся, если уменьшить внешние тепловые потери образца (теплоизоляция или уменьшение удельной поверхности путем увеличения навески), а также приложить к образцу высокотемпературный быстрый локальный тепловой импульс. Для этой цели использовался осветительный состав, небольшое количество которого (около 5% от веса образца) подпрессовывалось к таблетке или подсыпалось с края порошкообразной навески. При навесках от 2,3 до 6,7 г наблюдалась полнота азотного обмена от 35

Таблица 2

№ опыта	Навеска, г	Тепловыделение, кал	Ожидаемое тепловыделение, кал	Примечание
1	2	1150	1155	
2	3	1590	2330	30% Mg в остатке
3	2	840	1555	35% Mg в остатке
4	3	2390	2330	Mg в остатке нет
5	3	1150	2330	50% Mg в остатке
6	3	2210	2330	Mg в остатке нет
7	3	2260	2330	»

до 65%, причем тем выше, чем крупнее навеска. С более крупными образцами испытания еще не проводились. В продуктах реакции нитрида бария не обнаруживается. Нитрид титана получается в виде твердой губки бронзового цвета.

Есть основания надеяться, что при достаточной теплоизоляции в герметичном объеме для навесок порядка сотен граммов удастся добиться эффективного азотного горения титана. Тепловые измерения для горения смеси азида бария с титаном показали, что тепловыделение реакции соответствует теоретическому ( $80 \text{ ккал}/(\text{г} \cdot \text{ат}) \text{ Ti}$ ) с точностью до 20%.

Интересно отметить, что, несмотря на большой тепловой эффект азотного обмена магния и титана с азидом бария (превышающий в несколько раз тепловыделение пиролиза чистого  $\text{BaN}_6$ ), горение всегда происходит спокойно; ни в одном случае не наблюдалось взрывного процесса, тогда как разложение чистого азида бария даже в инертной атмосфере происходит очень бурно. Объяснение этому следует, по-видимому, искать в том, что зерна металла разделяют зерна азидов и тем предотвращается возможность образования крупных очагов цепной реакции автоазотного горения бария.

Тот факт, что прессование смеси в компактную массу не меняет заметно полноты азотного обмена, а ограничение объема реакционного сосуда существенно повышает содержание нитрида металла-восстановителя в продуктах, позволяет сделать вывод о газовом характере обмена; можно говорить о двух фазах обмена: 1) разложение азидов с выделением азота, 2) поглощение выделенного азота металлом.

*Поступила в редакцию  
29/VII 1974*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Л. Гюнтер, К. К. Андреев и А. Р. Рингбом. В сб. статей по теории ВВ. Оборонгиз, 1940.
2. P. Gray and T. C. Waddington. Proc. Roy. Soc., London, 1956, A235, 106.
3. Термические константы неорганических веществ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
4. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
5. Г. В. Самсонов. Неметаллические нитриды. М., «Металлургия», 1969.
6. Справочник по растворимости. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1961.
7. K. Torgler, H. T. Spath, K. Maue. Monatsch. Chem., 1967, 98, 2378.
8. Л. Тот. Карбиды и нитриды переходных металлов. М., «Мир», 1974.

УДК 01.04.17

#### МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ МЕЛКИХ КАПЕЛЬ МЕТАЛЛА

*В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский*

*(Москва)*

При исследовании процесса горения капель металла необходимо определить время сгорания капли, а также число и размер образующихся частиц конденсированной окиси. В литературе рассматриваются две основные модели горения капель металла. В первой [1] предполагается, что капля металла находится внутри пузыря из жидкой окиси, через стенки которого диффундируют пары металла. Пары металла здесь окисляются на поверхности пленки окиси и процессом, лимитирующим скорость горения, является диффузия через жидкую пленку. Вторая мо-