

ВОЛНОВЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ГАФНИЯ В АЗОТЕ

С. Г. Вадченко, И. А. Филимонов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

Экспериментально исследованы волновые режимы горения гафния в азоте. Определены области существования и скорости распространения волны горения в зависимости от начальной температуры и давления азота. Выполнен рентгенофазовый анализ исходного и конечного состояний образцов, сгоревших в различных режимах, проведено сравнение полученных результатов с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

Начало исследованиям процесса горения металлов IV–V групп периодической системы элементов в газообразном азоте положено в работах [1–3], там же выработаны основные представления о механизме этого процесса. В развитие этих исследований авторы [4] подробно изучили горение гафния в азоте при давлении выше атмосферного. В недавнее время интерес к подобным системам снова возродился, но уже в области давления газа ниже атмосферного [5–8]. Последнее обстоятельство связано, по-видимому, с открытием новых, ранее не обнаруживавшихся режимов горения таких систем и с развитием новых экспериментальных методов исследования, позволяющих проследить динамику образования фаз в волне горения [9].

Цель предлагаемой работы — экспериментальное исследование волновых режимов горения гафния в азоте при пониженном давлении азота.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследуемый образец (рис. 1) представляет собой трубку с наружным диаметром $D = 3$ мм, толщиной стенки $\delta = 0,75$ мм и длиной $L = 20 \div 28$ мм, прессованную из порошка гафния (размер частиц $d \approx 10$ мкм) до плотности $\rho = (6,2 \pm 0,05) \cdot 10^3$ кг/м³. Образец изготавливали методом аксиального прессования на алундовом капилляре диаметром 1,5 мм и длиной 45 мм. Для обеспечения необходимой прочности и равномерной плотности образца по длине прессование проводили порционно, слоями толщиной ~ 3 мм из пастообразной смеси порошка гафния с 0,1 %-м спиртовым раствором поливинилбутираля. Содержание последнего в образце не превышало 0,01 %. После изготовления образец сушили в печи при температуре 423 К

до установления постоянной массы. Внутри капилляра помещался нагреватель из вольфрамовой проволоки диаметром 0,4 мм.

Образец закрепляли в реакторе вертикально, к его поверхности в средней части прижималась плоская вольфрамрениевая термопара с толщиной спаев 20 мкм. После установления необходимой начальной температуры поверхности образца T_0 , которая регулировалась изменением электрической мощности нагревателя, и давления азота в реакторе p_{N_2} на верхнем торце образца с помощью полукольцевой электрической спирали инициировалось горение. Изменение давления в реакторе в процессе горения не превышало 2 %.

Применение достаточно протяженных образцов ($L/D = 7 \div 9$) позволило избежать искажений картины процесса, вносимых инициирующей спиралью и концевыми эффектами, и

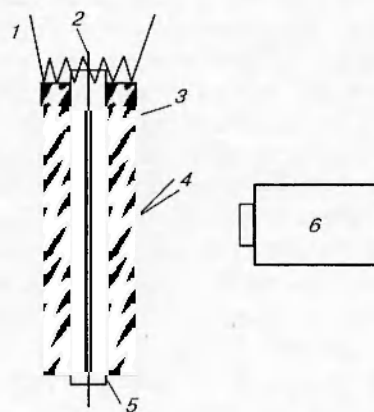


Рис. 1. Схема эксперимента:

1 — инициирующая спираль, 2 — проволочный нагреватель, 3 — слой порошка Hf, 4 — термопара ВР 5/20, 5 — капилляр-изолятор, 6 — видеокамера

проводить основные измерения в средней части образцов длиной до 10 мм, для которой удавалось получать изотермический участок с первоначальным распределением температуры по образцу. Для исследования волновых режимов горения системы Hf-N вели видеозапись процесса с последующей покадровой разверткой (частота кадров 25 с^{-1}). Измеряли среднюю скорость распространения волны (очага) горения вдоль образца u_z и (в спиновом режиме) окружную скорость движения очага спина u_r (погрешность измерений $\pm 5\%$). На остывших образцах по характерным следам от движения спинов определяли среднюю ширину шага спина $h = H/n$, где $H = 5 \div 7 \text{ мм}$ — базовая длина, на которой измеряли количество витков, пройденных спином $n = 10 \div 15$.

Фазовый состав образцов исследовали двумя способами — при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (Cu K_α -излучение) и непосредственно в процессе горения с использованием лабораторного метода динамической рентгенографии (ЛМДР) [9]. В первом случае проводили, как правило, интегральный анализ образца (весь образец перетирался в порошок в агатовой ступке), но был проведен и послойный анализ некоторых образцов, для чего с их поверхности снимались слои толщиной до 50 мкм. Во втором случае анализировали рентгеновское излучение с поверхности образца (глубина проникновения рентгеновского излучения не превышала 50 мкм) при поперечной и продольной локализации пучка излучения (щели дифрактометра) по отношению к оси образца.

Дифрактограммы фазового состава образцов до и после горения, полученные с использованием ЛМДР, соответствуют аналогичным дифрактограммам образцов, полученным при помощи рентгенофазового анализа. Однако здесь мы только упомянем о некоторых результатах такого исследования, не обсуждая подробно динамику превращения фаз в различных режимах волны горения.

Рентгенофазовый анализ исходного порошка гафния показал наличие небольшого количества гидридов $\text{HfN}_{1,53}$ и $\text{HfN}_{1,98}$. Но есть достаточно веские основания полагать, что вследствие относительно невысокой температуры их разложения выделение водорода осуществляется уже в зоне прогрева и не оказывает заметного влияния на собственно процесс горения.

В системе Hf-N существуют некоторые

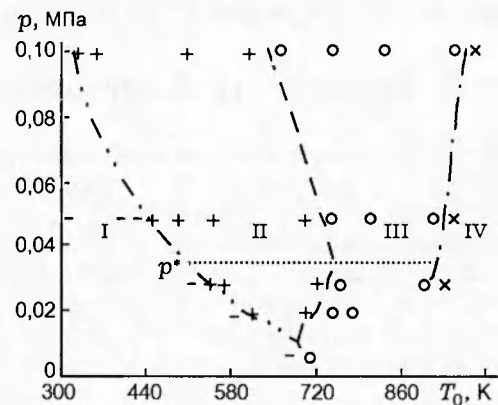


Рис. 2. Области существования различных режимов горения Hf в азоте:

I — горения нет (-), II — спиновый режим (+), III — послойное распространение фронта (o), IV — самовоспламенение (x), где точки — эксперимент

нитриды (Hf_3N_2 , Hf_4N_3 и HfN) и твердый раствор азота в гафнии. Твердый раствор идентифицировали по имеющемуся в базе данных рентгеновскому спектру соединения, соответствующего составу $\text{HfN}_{0,4}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В зависимости от начальной температуры поверхности образца и давления азота в реакторе наблюдалось четыре основных режима распространения волны горения (рис. 2): два спиновых (область II) и два послойных (область III). При температуре поверхности выше 900 К происходило самовоспламенение образца (область IV).

Спиновые режимы. Область спиновых режимов сужается при понижении давления, и при $p < 0,015 \cdot 10^6 \text{ Па}$ может наблюдаться только послойный волновой режим горения. Одноочаговый спин реализуется только вблизи границы, разделяющей области спиновых режимов и отсутствия горения (см. рис. 2). Как правило, он неустойчив: обычно наблюдается не более 3–4 непрерывных витков, а затем происходит переход к двухочаговому спину либо погасание. Более характерным является двухочаговый спин, реализующийся практически во всей области II. Тем не менее вблизи границы с областью III число очагов в спиновом режиме горения резко увеличивается до трех и более.

Продольная скорость распространения спина с повышением начальной температуры (при $p_{\text{N}_2} = \text{const}$) возрастает в среднем в 2–3

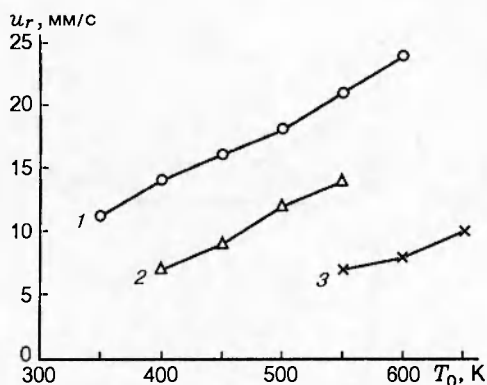


Рис. 3. Окружная скорость спина как функция начальной температуры:

p_{N_2} , Па: 1 — $0,1 \cdot 10^6$, 2 — $0,05 \cdot 10^6$, 3 — $0,03 \cdot 10^6$

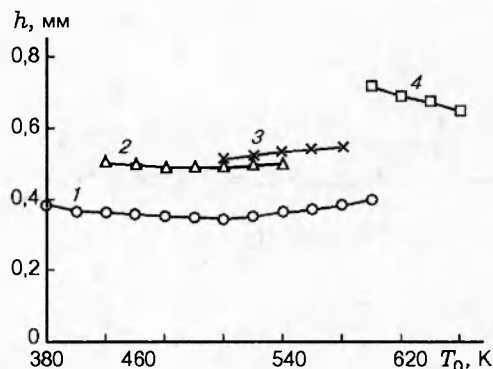


Рис. 5. Шаг спина как функция начальной температуры:

p_{N_2} , Па: 1 — $0,1 \cdot 10^6$, 2 — $0,05 \cdot 10^6$, 3 — $0,03 \cdot 10^6$, 4 — $0,02 \cdot 10^6$

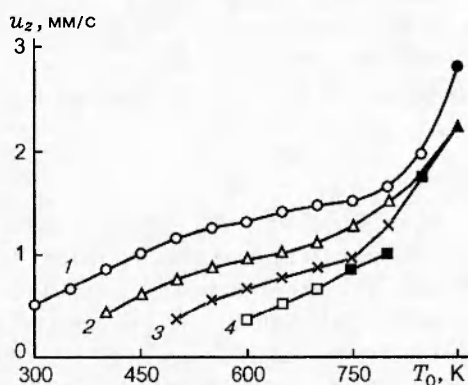


Рис. 4. Продольная скорость спина как функция начальной температуры:

p_{N_2} , Па: 1 — $0,1 \cdot 10^6$, 2 — $0,05 \cdot 10^6$, 3 — $0,03 \cdot 10^6$, 4 — $0,02 \cdot 10^6$; темные точки — горение в послыном режиме

раза, а окружная — в 1,5–2 раза (рис. 3, 4). Ширина шага витков спиновом режиме практически не зависит от начальной температуры и увеличивается с понижением давления азота (рис. 5).

Результаты интегрального рентгенофазового анализа образцов, сгоревших в спиновом режиме при атмосферном давлении азота (спин высокого давления, $p_{N_2} > p^* = 0,035 \cdot 10^6$ Па, см. рис. 2), показали, что в этом случае основным продуктом горения является нитрид HfN (рис. 6). Относительная интенсивность пиков, принадлежащих твердому раствору и нитридной фазе Hf_3N_2 , не превышает 6%. Наличие этих фаз может быть обусловлено как затрудненной фильтрацией азота внутрь образца, так

и большими градиентами температуры в этом режиме (особенно по радиусу), что приводит к существованию областей химического и фазового превращения со значительно более низкой по сравнению с головой спина температурой.

Рентгенофазовый анализ образцов, сгоревших в спиновом режиме при давлении азота существенно ниже атмосферного ($p_{N_2} < p^*$, спин низкого давления, см. рис. 2), показал обратную картину (рис. 7). Здесь основным продуктом является твердый раствор $HfN_{0,4}$, а относительная интенсивность пиков нитрида HfN исключительно невысока ($\approx 2\%$). По оценкам это соответствует массовому содержанию HfN, равному $\approx 5 \div 10\%$.

Послойные режимы горения. При прочих равных условиях увеличение начальной температуры образца переводит спиновые режимы горения в послойные. В эксперименте в качестве критериев перехода от спиновом к послойному режиму горения принимались следующие:

а) исчезновение макроскопически наблюдаемых очагов, движущихся перпендикулярно оси образца;

б) возникновение в образце достаточно протяженной светящейся области с плоским или слабо искривленным фронтом, распространяющейся, главным образом, вдоль оси образца;

в) отсутствие на сгоревших образцах характерных спиральных следов от прохождения спиновом очага;

г) увеличение (в некоторой области давления значительное) скорости горения вдоль

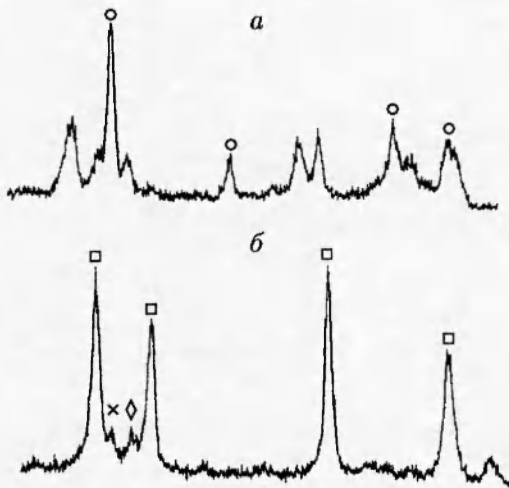


Рис. 6. Рентгенограммы исходного (а) и конечного (б) состояний образцов после сгорания в спиновом режиме высокого давления:

$T_0 = 356 \text{ K}$, $p_{N_2} = 0,1 \cdot 10^6 \text{ Па}$; о — пики исходной фазы Hf, □ — пики нитридной фазы HfN, ◊ — пики нитридной фазы Hf_3N_2 , x — пики фазы твердого раствора $HfN_{0,4}$

образца.

Область III послынного распространения волны горения условно можно разделить на подобласти высокого и низкого давления, существенно различающиеся как по скорости горения, так и по составу основных продуктов. На графике зависимости режимов горения от начальной температуры поверхности образца и от давления азота в реакторе граница между этими подобластями проходит по изобаре, разделяющей спиновые режимы высокого и низкого давления при распространении волны реакции (см. рис. 2, $p_{N_2} = p^*$). В итоге, как следует из рис. 4, переход из области спиновых режимов в различные подобласти послынного распространения реакции характеризуется различным изменением продольной (а значит, и суммарной) скорости (и соответственно, температуры) фронта (при $p_{N_2} = \text{const}$): ее достаточно резким ростом при переходе в подобласть высокого давления и более слабым увеличением при переходе в подобласть низкого давления.

Результаты интегрального рентгенофазового анализа образцов, сгоревших в различных режимах послынного распространения реакции, также существенно различаются. В режиме высокого давления (при атмосферном давлении

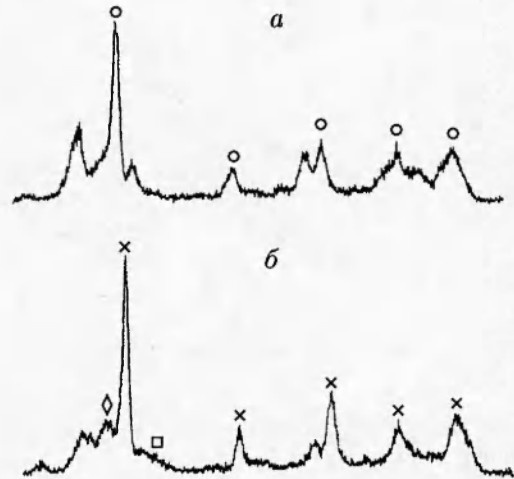


Рис. 7. Рентгенограммы исходного (а) и конечного (б) состояний образцов после сгорания в спиновом режиме низкого давления:

$T_0 = 720 \text{ K}$, $p_{N_2} = 0,03 \cdot 10^6 \text{ Па}$, обозначения те же, что и на рис. 6

азота в реакторе), как и в спине высокого давления, основным продуктом горения является HfN (см. рис. 6). Относительная интенсивность пиков, принадлежащих твердому раствору и нитридной фазе Hf_3N_2 , однако, меньше, чем в случае соответствующего спина, и не превышает 4%. В режиме горения с низким давлением азота (рис. 8) наряду с HfN обнаружено значительное количество твердого раствора и менее насыщенной азотом нитридной фазы Hf_3N_2 . Для поверхностных слоев образца толщиной $\approx 50 \text{ мкм}$ относительная интенсивность пиков $HfN_{0,4}$ достигает 18%, а пиков Hf_3N_2 — 8%. Интегральный рентгенофазовый анализ внутренней части образца показал, что в зависимости от начальной температуры интенсивность пиков изменяется соответственно от 28 и 16 до 47 и 20% (вблизи границы между послынным и спиновым режимами).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Новизна проведенного исследования состоит не только в выборе системы и условий, при которых изучается процесс, но и в рассмотрении тех факторов, определяющих ход горения, которые допускают достаточно простое сравнение полученных результатов с имеющимися данными других экспериментов и (может быть, самое важное) теории.

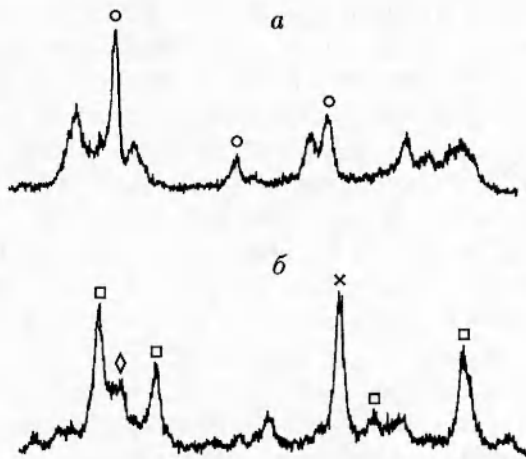


Рис. 8. Рентгенограммы исходного (а) и конечного (б) состояний образцов после сгорания в послойном режиме с низким давлением азота:

$T_0 = 776 \text{ K}$, $p_{N_2} = 0,02 \cdot 10^6 \text{ Па}$, обозначения те же, что и на рис. 6

Во-первых, общая тенденция стабилизации стационарных послойных режимов горения с повышением начальной температуры (см. данные на рис. 2 при $p = \text{const}$) — результат классический и известен практически каждому, кто занимается горением. При этом различные режимы горения системы Hf-N сменяются следующим образом: от отсутствия горения к спину, а при дальнейшем росте начальной температуры — к послойному режиму горения. Такая последовательность согласуется с тем, что косвенно обнаружено для термитных составов [10, 11] и напрямую наблюдалось в твердофазных системах [12]. Соответствующие результаты дает и тепловая теория [13–15], из которой следует, что по мере нагрева исходного образца резко сужается область существования спинового режима (он становится в большей мере неустойчивым) и при определенном, достаточно малом уровне теплоотвода в центр образца увеличение начальной температуры приводит к стабилизации плоского стационарного фронта. Кстати, сужение области существования спина с увеличением температуры можно заметить непосредственно из полученных нами результатов, если рассмотреть правую границу области II на рис. 2. Поведение левой границы, на наш взгляд, можно объяснить в рамках тепловой теории спина при формальном учете зависимости скорости реакции от давления: с ро-

стом давления азота интенсивность тепловыделения в ходе реакции возрастает и соответственно уменьшается начальная температура, при которой еще не наступает срыва горения.

Во-вторых, наблюдавшаяся последовательность смены различных типов спинового горения при движении от левой границы области II (малые начальные температуры) к правой (относительно большие начальные температуры), когда с ростом температуры происходит переход от одноочагового спиновому, а в дальнейшем — к трех- и более, имеет разумное объяснение с позиций тепловой теории. Действительно, как следует из эксперимента (см. рис. 3, 4) и теоретических результатов [13–17], с увеличением начальной температуры (а значит, и температуры в очаге, см. [13–17]) скорость спина нелинейно возрастает. Соответственно уменьшается характерное время, за которое очаг спина делает виток на поверхности образца. При n -кратном уменьшении характерного времени витка одноочагового спина на образце данного диаметра возможно образование соответствующего n -очагового спина [16].

Согласно теории [13–17], использующей предположение о том, что ширина очага спина (равная здесь шагу спина) по порядку величины равна толщине прогретого слоя вдоль оси образца, шаг спина должен быть обратно пропорционален $\sqrt{u_r}$, и в данных экспериментах должно было бы наблюдаться уменьшение шага приблизительно в $\sqrt{2}$ раз. Однако полученные результаты (см. рис. 5) противоречат такому выводу. Более того, не приводя здесь соответствующих расчетов, укажем, что к аналогичному выводу можно прийти, сравнивая экспериментальные зависимости скорости и размера очага спина от давления азота с подобными теоретическими зависимостями, полученными при формальном учете влияния давления (через скорость реакции). Предположение тепловой теории о том, что ширина очага спина по порядку величины равна толщине прогретого слоя вдоль оси образца, является слишком грубым и нуждается в пересмотре. Наоборот, допуская, что размер очага спина по порядку величины много меньше толщины прогретого слоя вдоль оси образца, мы получим соответствие экспериментальных и теоретических зависимостей скорости и размера очага спина от давления.

Согласно данным по горению титана в азоте при относительно низких давлениях [5]

создается впечатление, что спиновые режимы всегда являются переходными между низкоскоростным послыйным и высокоскоростным поверхностно-послойным режимами по мере изменения давления азота. Полученные здесь результаты опровергают это (см. рис. 2). Для системы Hf-N подобная последовательность смены режимов наблюдается в очень узком интервале начальных температур: $T_0 = 700 \div 750$ К. В остальных же, значительно более широких диапазонах изменения начальной температуры ситуация совсем другая. Так, при $750 < T_0 \leq 900$ К изменение давления азота вызывает переходы только между послыйными режимами без промежуточного спинового горения. Еще более интересная ситуация наблюдается в диапазоне $T_0 = 300 \div 700$ К: при всех давлениях азота вплоть до атмосферного осуществляются только спиновые режимы горения. Обнаруженные факты свидетельствуют о том, что спиновые режимы не являются переходными между двумя различными стационарными послыйными режимами горения, а являются вполне самостоятельными, отличными от других волновыми режимами распространения реакции в гибридной системе, реализуемыми на тепловом пределе ее горения. Тем самым мы получили дополнительное подтверждение в пользу представлений теории о спине как о проявлении двумерной тепловой неустойчивости плоского фронта.

Результаты проведенного рентгенофазового анализа согласуются с аналогичными данными по динамике фазообразования в различных режимах горения системы Ti-N [5]. Это понятно, поскольку обе системы относятся к бинарным гибридным системам с относительно широкими областями гомогенности твердых растворов и нитридов [18–20]. Поэтому при горении и титана, и гафния в азоте обнаружено несколько основных режимов распространения волны горения по образцу, существование которых обусловлено различными схемами фазообразования во фронте горения: послыйный (низкого и высокого давления) и спиновые. Послойный режим низкого давления распространяется с невысокой скоростью (≈ 1 мм/с), с реакцией по всему сечению образца и обусловлен, главным образом, образованием твердых растворов азота в гафнии. В отличие от аналогичного режима горения титана в азоте он может наблюдаться только при начальном подогреве образца, а конечный продукт горения наряду с твердыми растворами содержит до-

статочно большое количество нитридных фаз, доля которых возрастает по мере приближения к поверхности. Наличие нитридных фаз можно объяснить более узкой (в массовых долях) областью гомогенности твердых растворов гафния по сравнению с областью гомогенности твердых растворов азота в титане (см. [19, 20]) и начальным подогревом системы. Послойный режим горения в условиях высокого давления азота распространяется с заметно более высокой скоростью (≈ 10 мм/с) и обусловлен образованием высшего нитрида гафния — HfN. Сравнение с данными по закалке сгоревших образцов гафния в жидком аргоне [4] позволяет сделать вывод о том, что, как и при горении титана, этот режим является поверхностно-послойным [5].

Наибольшие отличия между горением гафния и титана в азоте, на взгляд авторов, проявляются в спиновых режимах. Как мы выяснили выше, это вполне самостоятельные режимы горения. На это указывают результаты рентгенофазового анализа образцов гафния, сгоревших в режиме спина. Спин может наблюдаться как в режиме образования твердых растворов в качестве конечного продукта горения (спин низкого давления), так и в режиме фазообразования нитридов на конечной стадии (спин высокого давления). Однако, говоря о фазообразовании в ходе спина высокого давления, необходимо соблюдать осторожность, поскольку в условиях, достаточно близких к нему по давлению, существует мощная волна догорания, в которой происходит химическое превращение основной доли исходного гафния до нитрида HfN [4]. Волна догорания может исказить результаты рентгенофазового анализа продуктов спина высокого давления. Следует также отметить, что данные рентгенофазового анализа продуктов спинового режима в системе Ti-N [5] показали наличие одновременно и твердого раствора, и нитрида титана. Это можно объяснить диапазоном повышенных давлений, в котором проводили измерения (понижение давления переводило режим горения в низкоскоростной послыйный режим). Соответственно, могли быть активизированы оба пути фазообразования в конечном продукте: с превращением как в твердые растворы, так и в нитрид.

ВЫВОДЫ

Проведенное экспериментальное исследование волновых режимов горения гафния в азоте, сравнение полученных результатов с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными показали, что в исследованном диапазоне давлений в системе Hf-N наблюдаются все режимы, хорошо известные по горению титана в азоте. Тем не менее новыми и важными результатами работы стали следующие: выяснена самостоятельная значимость спиновых режимов, не связанных с переходами между двумя стационарными послойными режимами горения, и выявлена несостоятельность предположения тепловой теории о том, что ширина очага спина по порядку величины равна толщине прогретого слоя вдоль оси образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32525а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366-369.
2. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206, № 4. С. 905-908.
3. Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская И. П. Новые явления при горении конденсированных систем // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208, № 4. С. 892-894.
4. Боровинская И. П., Питюлин А. Н. Горение гафния в азоте // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 24, № 1. С. 137-140.
5. Mukasyan A. S., Vadchenko S. G., Khomenko I. O. Combustion modes in the titanium — nitrogen system at low nitrogen pressures // Combust. Flame. 1997. V. 111. P. 65-72.
6. Филоненко А. К. Спиновое горение титана при пониженном давлении // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 6. С. 41-44.
7. Филоненко А. К. Влияние теплотерь на режим и параметры горения титана в азоте // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 42-46.
8. Филоненко А. К. Влияние плотности на пределы и закономерности спинового горения титана в азоте // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 1. С. 53-57.
9. Боровинская И. П., Пономарев В. И., Хоменко И. О. и др. Динамическая рентгенография фазообразования в процессах СВС // Докл. РАН. 1993. Т. 328, № 1. С. 72-74.
10. Струнина А. Г., Дворянкин А. В. Влияние тепловых факторов на закономерности неустойчивого горения безгазовых систем // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260, № 5. С. 1185-1188.
11. Дворянкин А. В., Струнина А. Г., Мержанов А. Г. Некоторые закономерности спинового режима горения термитов // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 28, № 5. С. 10-16.
12. Zhang S., Munir Z. A. Spin combustion in the nickel-silicon system // J. Material Sci. 1992. V. 27. P. 5789-5794.
13. Filimonov I. A., Kidin N. I. The influence of an electromagnetic field on the SHS process in the spin mode // Intern. J. SHS. 1994. V. 3, N 2. P. 143-154.
14. Filimonov I. A., Kidin N. I. The effect of heat removal on the spin mode of SHS in an external electromagnetic field // Intern. J. SHS. 1994. V. 3, N 3. P. 197-206.
15. Filimonov I. A., Kidin N. I. Stability of surface combustion in the spinning mode: an electromagnetic energy absorption effect // Proc. 1st Meeting of the Greek Section of the Combustion Institute. Athens, 1997. P. 179-185.
16. Новожилов Б. В. К теории поверхностного спинового горения // Докл. АН СССР. 1992. Т. 326, № 3. С. 485-488.
17. Новожилов Б. В. Двумерное приближение в теории поверхностного спинового горения // Докл. РАН. 1995. Т. 341, № 1. С. 69-71.
18. Боровинская И. П. Образование тугоплавких соединений при горении гетерогенных конденсированных систем // Горение и взрыв: Материалы IV Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1977. С. 138-148.
19. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В. Азотирование тугоплавких металлов. М.: Metallургия, 1972. С. 6-9.
20. Ганина Н. И., Захаров А. М. и др. Диаграммы состояния металлических систем. М.: ВИНТИ, 1991. Вып. XXXV, ч. 1. С. 217-218.

Поступила в редакцию 13/II 1998 г.,
в окончательном варианте — 21/X 1998 г.