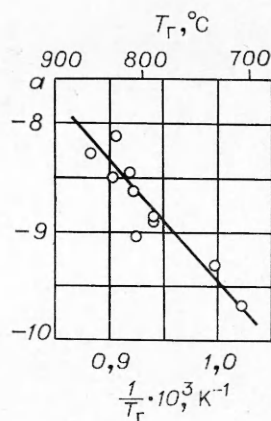


Рис. 6. Спрямление экспериментальных данных по формуле (5) (левая часть уравнения обозначена через  $a$  и отложена на оси ординат).

На рис. 6 представлены результаты обработки экспериментальных данных по горению Ti в H<sub>2</sub> по уравнению (5). Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. Значение энергии активации, рассчитанной по наклону этой прямой, оказалось равной 5 ккал/моль. Так как при горении Ti в H<sub>2</sub> в волне горения образуется β-твердый раствор, то найденное значение  $E$  относится к процессу растворения водорода в β-титане. Близкое этому значению энергии активации, равное 6,5 ккал/моль, найдено в [13] при исследовании кинетики гидрирования β-титана в изотермических условиях при  $T=650-1000^\circ\text{C}$ .



Поступила в редакцию  
27/VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3, 675.
2. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1977, 13, 6, 943.
3. С. И. Соловьев, Ю. Н. Лызлов. ПТЭ, 1976, 2, 205.
4. Гидриды металлов. Под ред. В. Мюллера и др. М. Атомиздат, 1973.
5. И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин, А. Г. Мержанов. Отчет по теме: «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений». Черногловка, 1971.
6. С. Л. Харатян. Канд. дис. Ереван, 1977.
7. M. Nagasaka, T. Yamashina. J. Less-Common metals, 1976, 45, 1, 53.
8. Соединения переменного состава. Под ред. Ормонта. Л., «Химия», 1969.
9. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. И. К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976.
10. М. М. Антонова. Свойства гидридов металлов. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1975.
11. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
12. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 3, 188.
13. R. I. Wasilewsky, G. L. Kekel. Metallurgia, 1954, 11, 225.

### О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ И МЕХАНИЗМЕ ПОСЛОЙНОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

А. Н. Питюлин, В. А. Щербаков, И. П. Боровинская,  
А. Г. Мержанов

(Черногловка)

Как показано в [1], сжигание порошка металлов в среде азота является эффективным способом получения тугоплавких нитридов, широко используемых в современной технике, поэтому изучение механизма горения систем металл — газ вызывает большой интерес. Впервые закономерности фильтрационного горения металлов изучены в работах [2, 3]. На основе полученных экспериментальных данных сформулированы некоторые представления о механизме горения. Предельный

режим послойного фильтрационного горения, при котором подвод газа к фронту горения осуществляется только через торцы образца, а боковая поверхность газонепроницаема, подробно исследован теоретически в [4—6].

В данной работе послойные фильтрационные режимы горения изучены экспериментально. Такое исследование не только позволяет сопоставить теоретические результаты с экспериментальными, но и получить более детальные сведения о механизме горения.

Наиболее удобным объектом для исследования в методическом отношении оказалась система тантал — азот. Тантал легко прессуется, образцы сохраняют газопроницаемость после прохождения волны горения и пр. Кроме того, эта система многофазна, и, как показано в [7], продуктами горения могут быть  $\gamma$ - $Ta_2N$ , гексагональный  $\epsilon$ - $TaN$ , кубический  $\delta$ - $TaN$ . Это представляет дополнительный научный и практический интерес.

### Методика экспериментов

Для исследований применялся порошкообразный тантал чистотой  $>99\%$  и дисперсностью  $<10$  мкм, а также ос. ч. азот с содержанием кислорода  $<0,001\%$ . Порошок тантала запрессовывался в кварцевые трубки или стаканчики длиной 4—20 см с толщиной стенок  $\leq 0,05$  см, диаметром  $\sim 1$  см. Относительная плотность запрессовок ( $\Delta$ ) поддерживалась постоянной и равной 0,2. Азот подводился только через исходный порошок тантала навстречу фронту горения либо только через продукты горения. Ряд экспериментов проводился на образцах, открытых с обеих сторон. В первом случае для устранения подвода азота через продукты горения использовались трубки с фланцем на верхнем конце, к которому плотно прижималась эбонитовая крышка с электродами для инициирования горения. Во втором случае использовались кварцевые стаканчики.

Давление азота изменялось в широком интервале от 20 до 3000 атм. При низких давлениях (до 100 атм) эксперименты проводились в бомбе постоянного давления [8], при высоких давлениях — на установке высокого давления, сконструированной в ОИХФ АН СССР. Исследуемые образцы крепились в бомбе вертикально, инициирование горения производилось в верхней части образцов.

Температура горения варьировалась введением в исходный порошок тантала определенного количества конечного продукта. Скорость горения регистрировалась фоторегистратором ФР-11, а также способом перегорающих проволочек [9]. Химический анализ продуктов горения на содержание азота проводился методом Кьельдали, рентгенофазовый анализ — на установке ДРОН-2,0.

### Результаты экспериментов

При подводе азота навстречу фронту горения распространение волны горения по образцам длиной 4 см наблюдалось только при  $p_{N_2} \geq 20$  атм, а по образцам длиной 20 см — при  $p_{N_2} \geq 60$  атм. При давлениях азота до 100 атм процесс горения можно было наблюдать через стекла бомбы, при этом картина горения была следующей: после инициирования реакции возникал слабосветящийся фронт горения, скорость и яркость которого по мере приближения к открытому торцу образца возрастали. В момент достижения фронтом нижнего торца образца происходила вспышка, затем возникал второй фронт горения, более

яркий, чем первый, который с замедлением двигался в обратную сторону. Пройдя 0,5—1 см, он затухал.

Типичная зависимость скорости горения от расстояния до открытого торца представлена на рис. 1. Следует отметить, что эта кривая получена на образцах длиной 20 см, на более коротких образцах, как это и следует из рисунка, нестационарность скорости распространения выражена слабее.

С увеличением давления горение становится более интенсивным. Средняя скорость горения<sup>1</sup> возрастает, достигая максимума ( $\sim 2$  см/с) при 500 атм, затем начинает уменьшаться. Зависимость средней скорости горения от давления изображена на рис. 2. При  $p_{N_2} \geq 500$  атм скорость горения можно считать стационарной, хотя на отдельных участках образцов она несколько изменялась.

Проводился химический и рентгенофазовый анализ проб, взятых на различном расстоянии до открытого торца сгоревших образцов. Типичная зависимость содержания азота от расстояния до открытого торца представлена на рис. 3. Видно, что с уменьшением этого расстояния содержание азота, как и скорость горения, возрастает. В слое, где остановился обратный фронт горения, происходит резкое увеличение глубины превращения до полной<sup>2</sup>.

Рентгенофазовый анализ показал, что в первом фронте горения образуется  $\gamma$ - $Ta_2N_{гекс}$  и твердый раствор азота в тантале. С уменьшением расстояния между фронтом и открытым торцом количество  $\gamma$ - $Ta_2N_{гекс}$  увеличивается, а твердого раствора азота в тантале уменьшается. В слое, где произошла остановка обратного фронта, продукт горения трехфазный, обнаружен также  $\epsilon$ - $TaN_{гекс}$ . Следующий слой фактически однофазный, в нем присутствует только  $\delta$ - $TaN_{куб}$ .

С увеличением давления вид зависимости содержания азота от расстояния до открытого торца образцов качественно не меняется, хотя среднее количество азота в продуктах горения, образовавшихся и в первом и во втором фронте, увеличивается. Лишь при  $p_{N_2} \geq 500$  атм глубина превращения, являясь полной, не изменяется по длине образцов, а продукт горения однофазный, обнаружен только  $\delta$ - $TaN_{куб}$  (см. рис. 3).

**Подвод азота через продукты горения.** Картина горения тантала, запрессованного в стаканчики, существенно отличается от той, которая наблюдалась при подводе азота навстречу фронту горения. В этом случае наблюдался только один яркий фронт горения, который двигался по образцам с замедлением. При длине образцов 4 см фронт не достигал нижнего торца образцов даже при  $p_{N_2} = 100$  атм. Средняя скорость горения на начальном участке длиной  $\sim 0,5$  см при этом не превышала 1—2 мм/с, но с увеличением давления она существенно возрастала. При  $p_{N_2} \geq 500$  атм образцы длиной 20 см горят до конца, причем скорость горения стационарна и совпадает со скоростью горения образцов, открытых с «холодного» торца (см. рис. 2).

Профиль концентрации азота в конечных продуктах по длине образцов изображен на рис. 4. Обращает внимание тот факт, что, хотя видимый фронт горения остановился, пройдя расстояние от открытого торца  $\sim 1$  см, взаимодействие тантала с азотом происходит на значительно большем ( $\sim 3$  см) расстоянии. Полная глубина превращения достигается лишь до точки остановки видимого фронта, далее с увеличением расстояния до открытого торца содержание азота плавно уменьшается до нуля.

<sup>1</sup>  $u_{ср} = l/t$ , где  $l$  — длина образца,  $t$  — время прохождения по образцу фронта горения.

<sup>2</sup> Для определенности здесь и в дальнейшем полной глубиной превращения будем считать такую, при которой продуктами горения являются  $\epsilon$ - $TaN_{гекс}$  и  $\delta$ - $TaN_{куб}$ .

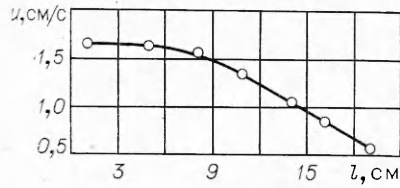


Рис. 1. Зависимость скорости горения от расстояния до открытого торца образца ( $l_{обр} = 20$  см,  $p_{N_2} = 60$  атм).

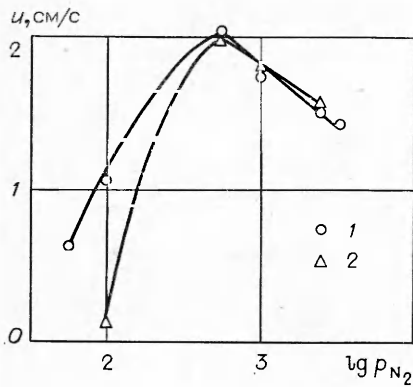


Рис. 2. Зависимость средней скорости горения от давления азота. 1 — встречный подвод газа; 2 — подвод газа через продукты горения.

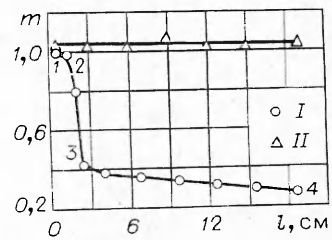


Рис. 3. Зависимость глубины превращения от расстояния до открытого торца образца ( $l_{обр} = 20$  см).

I —  $p_{N_2} = 60$  атм; II —  $p_{N_2} = 500$  атм. Фазовый состав продуктов: 1-2 —  $\delta$ -TaN<sub>куб</sub>; 2-3 —  $\epsilon$ -TaN<sub>гекс</sub>,  $\gamma$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>гекс</sub>, твердый раствор N<sub>2</sub> в Ta; 3-4 —  $\gamma$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>гекс</sub>, твердый раствор N<sub>2</sub> в Ta.

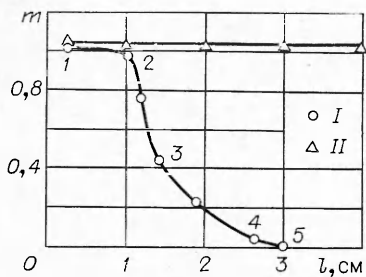


Рис. 4. Зависимость глубины превращения от расстояния до открытого торца образца.

I —  $l_{обр} = 4$  см,  $p_{N_2} = 100$  атм; II —  $l_{обр} = 20$  см,  $p_{N_2} = 500$  атм. Фазовый состав продуктов: 1-2 —  $\delta$ -TaN<sub>куб</sub>; 2-3 —  $\epsilon$ -TaN<sub>гекс</sub>;  $\gamma$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>гекс</sub>, твердый раствор N<sub>2</sub> в Ta; 3-4 —  $\gamma$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>гекс</sub>, твердый раствор N<sub>2</sub> в Ta; 4-5 — твердый раствор N<sub>2</sub> в Ta.

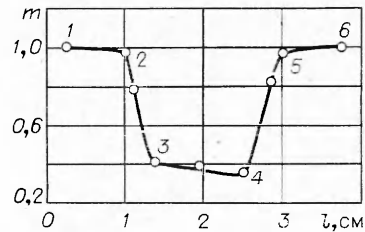


Рис. 5. Зависимость глубины превращения от расстояния до нижнего торца образца ( $l_{обр} = 4$  см,  $p_{N_2} = 60$  атм).

Фазовый состав продуктов: 1-2, 5-6 —  $\delta$ -TaN<sub>куб</sub>; 2-3, 5-4 —  $\epsilon$ -TaN<sub>гекс</sub>;  $\gamma$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>гекс</sub>, твердый раствор N<sub>2</sub> в Ta; 3-4 —  $\gamma$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>гекс</sub>, твердый раствор N<sub>2</sub> в Ta.

Фазовый состав проб, взятых на различном удалении от открытого торца, также различен. До точки остановки видимого фронта горения структура проб однофазная (присутствует  $\delta\text{-TaN}_{\text{куб}}$ ), далее следует трехфазная область, в ней обнаружены  $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$ ,  $\epsilon\text{-TaN}$  и твердый раствор азота в тантале, затем — довольно протяженная область, содержащая полунитрид  $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}$  и твердый раствор азота в тантале. Далее обнаружена область с твердым раствором азота в тантале переменного состава и чистый несгоревший тантал.

При давлении азота  $p_{\text{N}_2} \geq 500$  атм глубина превращения не зависит от расстояния до открытого торца, а продукт — однофазный (присутствует только  $\delta\text{-TaN}_{\text{куб}}$ ).

**Подвод азота через исходное вещество и через конечный продукт одновременно.** Эксперименты проводились на коротких (4 см) и на длинных (20 см) образцах. В случае коротких образцов после иницирования реакции возникал фронт горения, который с ускорением начал двигаться вниз, но сразу же возникал и второй фронт, который также передвигался сверху вниз, но с замедлением. Первый фронт достигал нижнего торца образца, затем появлялся обратный фронт горения. Второй фронт и обратный, пройдя расстояние  $\sim 1$  см, затухали. Профиль концентраций азота по длине сгоревших образцов изображен на рис. 5. Видно, что на концах образцов глубина превращения полная, в середине содержание азота мало, присутствуют только  $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$  и твердый раствор азота в тантале.

Сравнение рис. 3 и 5 позволяет сделать вывод о том, что горение образцов, открытых с обеих сторон, принципиально не отличается от горения образцов, открытых с «холодного» торца, так как второй фронт, возникающий на верхнем торце, выполняет роль «пробки», препятствующей доступу азота в слои с неполной глубиной превращения до тех пор, пока в ней не сформируется конечный продукт  $\delta\text{-TaN}_{\text{куб}}$ .

Увеличивая длину трубок до 20 см, можно наблюдать процесс горения, аналогичный горению тантала с подводом азота только через продукты горения, поскольку фильтрационные затруднения подводу азота навстречу фронту горения велики. В этом случае наблюдается только один фронт горения, который движется с замедлением и, пройдя расстояние  $\sim 1$  см, останавливается. Но в определенных условиях ( $p_{\text{N}_2} \geq 60$  атм) он не затухает, а наблюдается эффект его раздвоения. От яркосветящегося первичного фронта горения открывается тусклый фронт образования  $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$ , который с ускорением уходит вниз. Это происходит потому что встречного потока азота становится достаточно, для того чтобы обеспечить режим самораспространения. Процесс раздвоения фронта горения представлен на кинограмме (рис. 6).

**Влияние разбавления тантала конечным продуктом на закономерности горения.** При синтезе тугоплавких соединений для понижения температуры горения используется способ введения в исходную смесь конечного продукта горения. Интересно проследить за механизмом действия такой добавки в условиях настоящих экспериментов, которые проводились на образцах длиной 4 см с открытыми для доступа азота

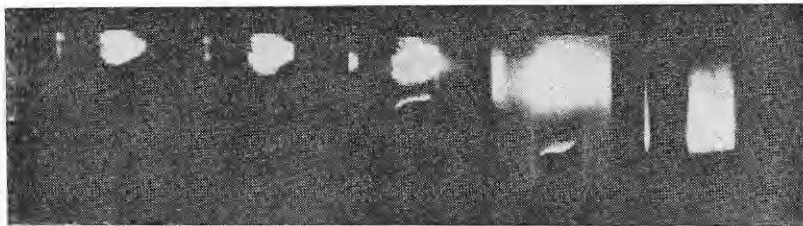


Рис. 6. Кинограмма процесса раздвоения фронта ( $l_{\text{обп}} = 20$  см,  $p_{\text{N}_2} = 60$  атм).

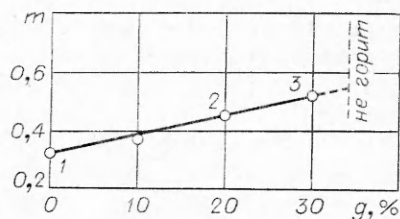


Рис. 7. Зависимость глубины превращения от разбавления смесью  $\gamma$ - $\text{Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$  и твердого раствора  $\text{N}_2$  в Ta ( $l_{\text{обр}} = 4$  см,  $p_{\text{N}_2} = 60$  атм).

Фазовый состав продуктов: 1—2 —  $\gamma$ - $\text{Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$ , твердый раствор  $\text{N}_2$  в Ta, 2—3 —  $\epsilon$ - $\text{TaN}_{\text{гекс}}$ ,  $\gamma$ - $\text{Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$ , твердый раствор  $\text{N}_2$  в Ta.

торцами. В исходный порошок тантала вводилась смесь  $\gamma$ - $\text{Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$  и твердого раствора азота в тантале, которая образуется при прохождении по образцу первого фронта горения, а также  $\delta$ - $\text{TaN}_{\text{куб}}$ . Масса добавки изменялась от 0 до 30%.

Зависимость содержания азота в пробах, взятых из середины сгоревших образцов, от количества вводимой смеси  $\gamma$ - $\text{Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$  и твердого раствора азота в тантале представлена на рис. 7 (количество азота, вводимое вместе с добавкой, из общего количества азота в пробах вычиталось). Видно, что с увеличением добавки глубина превращения возрастает. Изменяется при этом и фазовый состав продуктов. Если при небольших количествах добавки продукты были двухфазные (присутствовали лишь  $\gamma$ - $\text{Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$  и твердый раствор азота в тантале), то при 30% добавки обнаружен и  $\epsilon$ - $\text{TaN}_{\text{гекс}}$ . Следует отметить, что в этом случае второго фронта не наблюдается.

Добавка  $\delta$ - $\text{TaN}_{\text{куб}}$  также приводила к увеличению глубины превращения, при этом  $\delta$ - $\text{TaN}_{\text{куб}}$  во фронте горения переходил в  $\epsilon$ - $\text{TaN}_{\text{гекс}}$ . Средняя скорость горения с увеличением добавки существенно уменьшалась. Таким образом, добавка конечного продукта не только понижает температуру горения, но и приводит к существенному повышению глубины превращения во фронте, а также к изменению фазового состава продуктов.

**Закалка конечных продуктов в жидком аргоне** осуществлялась с целью изучения процессов, протекающих непосредственно в волне горения. Закаливались образцы, запрессованные в стаканчики (азот подводился только через продукты горения), и образцы, открытые с обеих сторон, при этом сброс в жидкий аргон производился в тот момент, когда фронт горения не успевал остановиться (в первом случае) или не достигал нижнего торца образца (во втором случае). При химическом и рентгенофазовом анализе закаленных продуктов горения в стаканчиках результаты почти полностью совпадают с данными, представленными на рис. 4.

Анализ закаленных продуктов горения тантала, запрессованного в трубки, показал, что вблизи остановившегося фронта горения в слое толщиной  $\sim 3$  мм присутствует только твердый раствор азота в тантале среднего состава  $\text{TaN}_{\sim 0,04}$ . Во фронте горения происходит резкое увеличение глубины превращения, и продукт становится двухфазный (обнаружены  $\gamma$ - $\text{Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$  и твердый раствор азота в тантале). Далее результаты полностью совпадают с представленными на рис. 5 (правая часть кривой).

Большой интерес представляло осуществить закалку образцов при высоких давлениях азота. Поскольку использовались трубки длиной 20 см, а размеры реакционного объема были ограничены, закалка в жидком аргоне была невозможной, поэтому для остановки фронта горения применялся резкий сброс давления. Эксперименты проводились при  $p_{\text{N}_2} \geq 500$  атм.

При резком сбросе давления ввиду возникающего перепада давлений в порах образца и объеме реактора, несгоревший порошок тантала выбрасывался из трубки. Анализы сгоревшей части (она спекалась) по-

казали, что продукт горения однофазный ( $\delta\text{-TaN}_{\text{губ}}$ ), а содержание азота в пробах, взятых на различном расстоянии от остановившегося фронта горения, одинаково, что совпадает с результатами анализа незакаленных образцов.

### Обсуждение результатов

Как следует из работ [2—6], закономерности горения существенно зависят от количества азота, находящегося в порах образцов. При низких давлениях азота газа в порах недостаточно для протекания горения в самораспространяющемся режиме, поэтому он должен подводиться к зоне горения гидродинамически, путем фильтрации по порам за счет перепада давлений, возникающего в результате поглощения азота во фронте.

С увеличением давления количество азота в порах возрастает и может стать достаточно для горения. На рис. 8 приведена расчетная кривая зависимости возможной глубины превращения только за счет азота, находящегося в порах образцов, от давления, которая построена для температуры 298 К и относительной плотности образцов  $\Delta=0,2$  по данным [10, 11]. Сравнивая рис. 3 и 8 можно сделать вывод, что при низких давлениях глубина превращения во фронте выше, чем возможная по расчету, значит, и в рассматриваемом случае азот подводится к зоне реакции путем фильтрации.

Из рис. 1, 3 видно, что при подводе азота только через несгоревшую часть образца скорость горения и глубина превращения существенно зависят от расстояния до открытого торца. Это объясняется тем, что с уменьшением расстояния фильтрационные затруднения подводу азота уменьшаются, скорость подачи азота к фронту возрастает, что приводит к повышению глубины превращения и соответственно к тепловыделению и увеличению скорости горения. Таким образом, скорость фильтрации азота через несгоревшую часть образца лимитирует процесс распространения волны горения.

Глубина превращения во фронте горения мала (см. рис. 3), однако введение в исходный порошок нитрида тантала приводит к значительному повышению содержания азота в продуктах (см. рис. 7), а при добавке 30% уже во фронте горения начинает образовываться  $\epsilon\text{-TaN}_{\text{губ}}$ , являющийся конечным продуктом горения. Поскольку введение добавки не должно оказывать влияние на фильтрационные характеристики образцов, то этот результат можно интерпретировать следующим образом. При введении инертной добавки часть тепла тратится на ее нагрев до температуры горения. Скорость горения падает, однако глубина превращения возрастает и дополнительное тепловыделение при этом компенсирует теплотери.

Такой результат хорошо согласуется с данными работ [4—6] и подтверждает обнаруженные режимы горения с неполной и полной глубиной превращения, а также отсутствие срывов горения при действии теплотери в режиме неполного превращения.

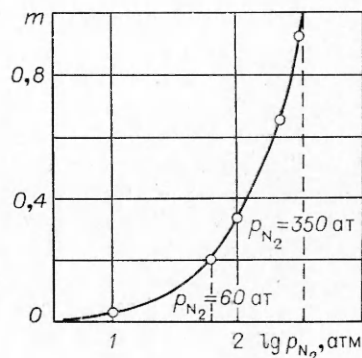


Рис. 8. Расчетная кривая зависимости возможной глубины превращения только за счет азота, находящегося в порах образцов, от давления.

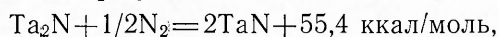
Как показано в [6], при подводе азота через продукты горения степень превращения металла в нитрид во фронте горения всегда должна быть полной. Физически это объясняется тем, что газ не будет подаваться во фронт горения до тех пор, пока за фронтом реакция не прекратится, что возможно лишь при полной глубине превращения, поскольку давление за фронтом горения  $p_k > 0$ . (Условие прекращения реакции  $p_k(1-m_k) = 0$ .) Из рис. 4 видно, что до точки остановки видимого фронта горения глубина превращения полная, но перед фронтом горения также наблюдается частичное превращение, которое происходит, по-видимому, за счет азота, находящегося в порах исходного металла.

Средняя скорость горения в этом случае существенно ниже, чем при встречном подводе азота. Это объясняется значительным уменьшением плотности газа, подводимого к зоне горения, поскольку он протекает по порам продукта, разогретого до температуры горения. При значительном уменьшении скорости подвода азота тепловыделение при реакции не может покрыть теплотопери, поэтому горение прекращается.

Как известно, горение пористых металлических образцов, не плавящихся при горении, сопровождается существенным увеличением степени азотирования после прохождения волны горения [2, 3, 7]. В настоящих экспериментах догорание имеет место лишь при низких давлениях и встречном подводе азота и проявляется в виде второго и обратного фронтов, которые возникают при неполном превращении в зоне горения.

С увеличением давления сильно возрастает содержание азота в порах, что приводит к увеличению глубины превращения во фронте и соответственно скорости горения (см. рис. 2). При  $p_{N_2} \geq 500$  атм реализуется кинетический режим горения. Скорость подвода азота перестает лимитировать скорость распространения волны горения, азота в порах становится достаточно для горения с полной глубиной превращения, поэтому условия подвода азота не оказывают влияния на закономерности горения. Скорость горения в этом случае стационарна, что согласуется с данными [6]. Уменьшение скорости горения при дальнейшем увеличении давления связано, по-видимому, с ростом теплотопери.

При низких давлениях отчетливо проявляется стадийность взаимодействия тантала с азотом. Как показала закалка, в зоне прогрева азот растворяется в тантале с образованием твердого раствора. Эта стадия экзотермична, но тепловыделение при ее протекании мало и не превышает 2 ккал/моль [12], поэтому она не может самостоятельно передвигаться по образцу в виде волны горения. Распространением этой стадии управляют тепловые потоки из зоны горения, в которой протекает сильно экзотермическая реакция образования  $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}_{\text{гекс}}$ , энтальпия образования которой  $\Delta H_{293}^0 = -65,2 \pm 0,9$  ккал/моль [13]. В волне догорания происходит третья, также экзотермическая стадия образования  $\epsilon\text{-TaN}_{\text{гекс}}$  по уравнению [13]



поэтому фронт догорания характеризуется интенсивным свечением. В зоне догорания наблюдается и четвертая стадия — эндотермический переход  $\epsilon\text{-TaN}_{\text{гекс}}$  в  $\delta\text{-TaN}_{\text{куб}}$ , при этом теплота перехода  $Q = 5,3$  ккал/моль [13]. Эта стадия протекает по той причине, что  $\delta\text{-TaN}_{\text{куб}}$  является термодинамически устойчивой фазой лишь при высокой температуре, развиваемой при горении и при повышенном давлении [14]. При медленном остывании образцов (отжиге)  $\delta\text{-TaN}_{\text{куб}}$  должен переходить в гексагональную фазу  $\epsilon\text{-TaN}$ , однако этого перехода в экспериментах не наблюдалось, по-видимому, из-за быстрого остывания, происходящего фактически в режиме закалки.

Таким образом, процесс взаимодействия тантала с азотом в фильтрационном режиме протекает в четыре последовательные стадии, при-



чем эта последовательность наблюдается как при подводе азота через несгоревшую часть образцов, так и через продукты горения (см. рис. 3, 4).

В заключение отметим, что экспериментальные данные по закономерностям фильтрационного горения хорошо согласуются с теоретическими результатами работ [4—6], а примененная в работе методика не только позволяет избежать трудностей, возникающих при изучении механизма горения образцов с открытой боковой поверхностью, но и выделять нитрид  $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}_{\text{генс}}$  при соответствующем подборе условий, что расширяет ассортимент соединений, получаемых методом СВС.

Поступила в редакцию  
25/IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. № 255221, 1967; Бюл. изобр., 1971, 10.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1973, 206, 4.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и синтез нитридов. Отчет ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1971.
4. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1974, 215, 3.
5. А. П. Алдушин, Т. П. Ивлева.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.
6. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Теория фильтрационного горения пористых металлических образцов. Препринт, Черногловка, 1977.
7. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.
8. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.
9. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
10. А. А. Вассерман, Я. З. Казавчинский, В. А. Рябинович. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
11. Д. С. Циклис, Е. В. Поляков. Докл. АН СССР, 1967, 176, 308.
12. G. Hög z. Vordrucke der 9. Plansee Seminar. Reutte, 1977.
13. Е. П. Кирпичев, Ю. И. Рубцов и др. ЖФХ. 1976, 6.
14. R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier. J. Gatterer. Mh. Chem., 1971, 102, 2.

### ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ (ВОЛЬФРАМ, МОЛИБДЕН, БОР)

*М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин*  
(Черногловка)

Исследуемые в работе металлы относятся к группе тугоплавких, которые при высокотемпературном окислении образуют жидкие окислы на поверхности. С точки зрения рассматриваемых процессов наиболее изучен бор. Ряд экспериментальных исследований его воспламенения и горения позволил создать некоторые представления о физической природе и характере протекания этих процессов [1—5].

В настоящей работе исследования проведены на молибдене и вольфраме и проанализированы литературные данные по бору. При этом ставилась задача выяснения общих закономерностей воспламенения и горения металлов данной группы. Значительное внимание уделялось