

ЛИТЕРАТУРА

1. Букатый В. И., Шайдук А. М., Жданов Е. П. ФГВ, 1982, 18, 3, 56.
2. Шайдук А. М.— В кн.: Распространение мощного оптического излучения в твердом аэрозоле.— Барнаул, АГУ, 1982.
3. Лоскутов В. С., Стрелков Г. М.— В кн.: II Всесоюз. совещ. по распространению лазерного излучения в дисперсной среде. Ч. 2.— Обнинск, 1982.
4. Букатый В. И., Суторихин И. А., Шайдук А. М. ФГВ, 1983, 19, 1, 73.
5. Краснопевцев В. Н., Суторихин И. А.— В кн.: II Всесоюз. совещ. по распространению лазерного излучения в дисперсной среде. Ч. 2.— Обнинск, 1982.
6. Краснопевцев В. Н.— В кн.: III Всесоюз. совещ. по распространению лазерного излучения в дисперсной среде. Ч. 4.— Обнинск, 1985.
7. Суторихин И. А. Там же.
8. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.
9. Алексеев И. М., Свиркунов П. Н.— В кн.: I Всесоюз. совещ. по атмосферной оптике. Ч. 2.— Томск, 1976.
10. Зуев В. Е., Копытин Ю. Д., Кузиковский А. В. Нелинейные оптические эффекты в аэрозолях.— Новосибирск: Наука, 1980.
11. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Наука, 1972.
12. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Т. 5, ч. 1.— М.: Наука, 1976.
13. Шайдук А. М. Канд. дис.— Томск, ТГУ, 1983.
14. Хитрин Л. Н. Физика горения и взрыва.— М.: Изд-во МГУ, 1957.
15. Ван-де-Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами.— М.: ИЛ, 1961.

Поступила в редакцию 17/VI 1986

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ ТИТАН — БОР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАКАЛКИ ФРОНТА РЕАКЦИИ

*Ю. М. Максимов, О. К. Лепанова, Л. Г. Расколенко
(Томск)*

Экспериментальному изучению процессов горения безгазовых систем посвящено значительное количество работ [1—6]. Большинство существующих методов исследования основано на измерении зависимости распределения температуры и скорости горения от параметров процесса [2—5], воздействии на горение физических полей [6]. Эти методы позволяют судить о механизме, но дают в итоге косвенную информацию о процессах, протекающих в волне горения. Известна попытка получения прямой информации путем визуализации процесса с помощью электронного микроскопа [7]. Сущность методики основана на электронно-микроскопическом наблюдении взаимодействия реагирующей пары частица — пленка. Однако такие характерные для данной методики явления, как кристаллизация пленки-подложки, рост зерен и скручивание продуктов реакции вследствие стремления системы уменьшить свою поверхностную энергию, образование под воздействием электронного пучка газообразных продуктов, окисление объектов остаточным кислородом и отсутствие специфической для процессов горения обратной связи между скоростями реакции и нагрева вещества, не моделируют условия взаимодействия во фронте.

Интересным представляется метод непосредственного анализа образующихся во фронте продуктов с помощью синхротронного излучения [8]. Однако при широком использовании этого метода следует учитывать влияние температуры на параметры решетки образующихся соединений и примерно в 100 раз понизить характерное время набора рентгенограмм.

Наиболее прост и доступен метод металлографического изучения образцов с фиксированным закалкой фронтом горения. Закалку обычно осуществляют сбрасыванием горящих образцов в воду [9] или жидкий аргон [10], сжиганием составов на медном поддоне [11] или в сужающейся медной обойме [12]. Металлографические исследования целесообразно

проводить в сочетании с послойным рентгенофазовым и локальным рентгеноспектральными анализами, сопоставляя полученные результаты с диаграммой состояния. В настоящей работе подобные исследования проведены на системе титан — бор.

Механизм горения смеси титан — бор изучался ранее в [2—5, 13]. Показано [4], что химическое реагирование порошков титана и бора происходит в диффузионном режиме. Исключение составляет горение смесей с крупными частицами титана, протекающее в капиллярном режиме [3]. В [2, 4] исследованы зависимости температуры и скорости горения порошков титана с бором от дисперсности, соотношения исходных компонентов, плотности образцов, степени разбавления конечным продуктом. Получены распределения температуры в волне горения [5]. Показано, что появление изотермических участков на температурных профилях волны горения связано с фазовыми превращениями: плавлением исходных компонентов или эвтектик либо распадом фаз. На основании полученных экспериментальных данных сформулированы некоторые представления о механизме горения. Вместе с тем исследований, позволяющих непосредственно судить о процессах фазообразования при горении этого состава, не проводилось. В связи с этим ниже приводятся результаты структурных исследований образцов с фиксированным закалкой фронтом горения.

Образцы $Ti : B = 1 : 2$ готовили из порошков титана марки ПТС дисперсностью $d \approx 400$ мкм и аморфного бора (МРТУ-602-292-64) чистотой не менее 97%. Синтез проводили по методике [2]. Горящие образцы закаливали сбрасыванием в воду. Для микроструктурных исследований (МИМ-8М) образцы заливали эпоксидной смолой и готовили продольные металлографические шлифы, которые шлифовали на алмазном круге, для предварительного полирования применяли алмазную пасту. Окончательно полировали образец окисью хрома. Структуру закаленных образцов выявляли химическим травлением в реактивах $HNO_3 + HCl = 1 : 1$; $Hf + HNO_3 + H_2O = 1 : 1 : 1$. Микротвердость фазовых составляющих определяли на приборе ПМТ-3. Послойный рентгенофазовый анализ закаленных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2,0. Исследуемые области $\approx 2 \cdot 10^3$ мкм выделяли, прикрывая соседние участки никелевой фольгой. При расшифровке дифрактограмм пользовались данными [14]. Состав некоторых областей определяли с помощью микроанализатора Camebax Microbeam.

Поскольку в литературе отсутствуют подробные сведения о структурных составляющих сплавов системы титан — бор, то для их идентификации при микроскопических исследованиях предварительно по методике [2] приготовили сплавы титана с бором следующих составов: $Ti : B = 1 : 1, 1 : 2, 3 : 4, 2 : 5$. Рентгеноструктурный анализ этих сплавов, согласно [14], показал, что они преимущественно состоят из фаз: TiB , TiB_2 , Ti_3B_4 , Ti_2B_5 соответственно. В результате исследований определены морфологические особенности, цвет и микротвердость этих фаз, а также механизм их образования [15]. Полученные данные использовали при анализе микроструктур закаленных образцов.

Смеси титана с бором относятся к быстрогорящим [4]. Остановить фронт горения в таких системах трудно, поэтому исследовали смеси с исходным средним размером частиц титана $d \approx 400$ мкм. Такая смесь горит с более широкой по сравнению с мелкодисперсным титаном зоной реакции [5]. Завершая методическую часть, обсудим возможность метода закалки.

При проведении подобных исследований необходимо учитывать, что наблюдаемая структура образуется как при твердофазном взаимодействии в волне горения, так и в процессе закалки при кристаллизации жидких растворов. Поскольку доля твердофазной составляющей в ходе закалки может увеличиваться, то возникает вопрос — не образуются ли твердофазные продукты (по крайней мере на начальных этапах реакции) также в ходе закалки, поскольку время остывания их в воде со ско-

ростью 10^3 — 10^4 К/с [16] может быть на два порядка больше времени пребывания вещества в волне горения? Ответ на этот вопрос следует из самих металлографических исследований закаленных образцов, показавших, что изменения в микроструктуре в направлении распространения волны горения происходят на расстоянии $d_* \approx 10$ мкм (расстояние между частицей, окруженной слоем продукта, и частицей, на которой оптически слой продукта не выявляется). Относительное изменение температуры на таком участке, как показывают оценки, составляет $<10\%$. Поэтому можно считать, что при закалке образца участки соседних частиц (с размером порядка d_*) будут остывать практически от одной температуры. Тогда тот факт, что на одной частице оптически фиксируется слой продукта, а на другой — нет, свидетельствует о том, что боридный слой на частице титана начал образовываться при горении, а не при охлаждении. Поскольку этот слой может продолжать расти некоторое время и при закалке, судить о количественном соотношении фаз в волне горения на основе рассматриваемого метода нельзя.

Рентгеновский и микроструктурный анализы закаленных образцов указывают на сложный характер процессов, протекающих при горении крупнодисперсного титана с аморфным бором. Дифрактограммы снимали с трех слоев. Первый охватывал исходные реагенты и частично зону реакции. Основные фазы этого слоя: α - и β -Ti, TiB₂. В небольшом количестве фиксировался моноборид титана. Кроме перечисленных фаз на дифрактограммах выявлялись слабые линии, соответствующие высокобористым фазам Ti₂B₃ и кристаллическому бору. Появление на дифрактограммах линий, соответствующих бору кристаллическому, можно объяснить тем, что аморфный бор при $T > 1470$ К [17] переходит в кристаллическое состояние.

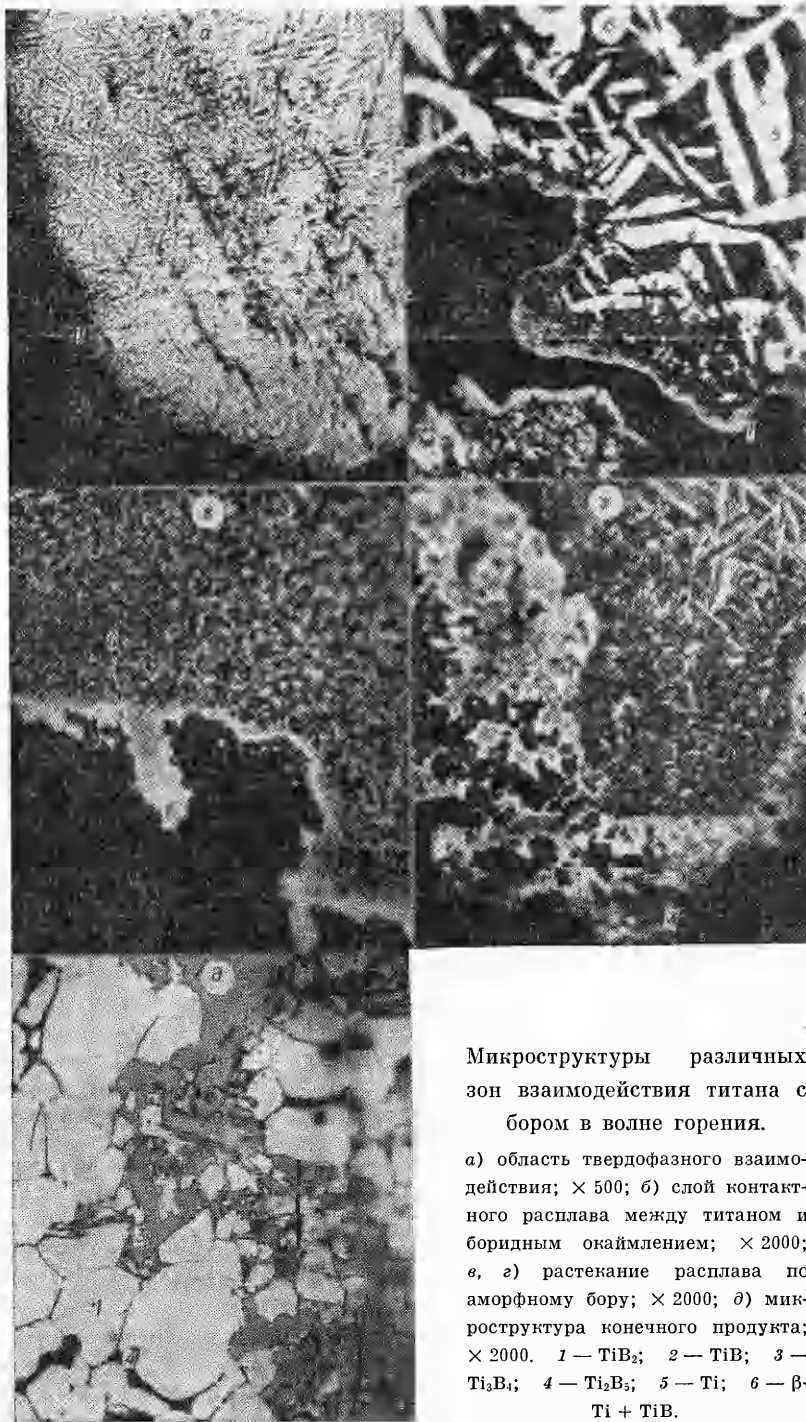
Второй слой охватывал зону реакции и конечный продукт закаленных образцов. Основными по интенсивности являются линии, принадлежащие дибориду титана. Имеются также более слабые линии TiB, Ti₃B₄, Ti₂B₃ и кристаллического бора. Фазы Ti₃B₄ и Ti₂B₃ в закаленных слоях фиксируются в небольших количествах. Можно предположить, что выделяются они при охлаждении как результат перитектического взаимодействия ранее образовавшегося твердофазным путем диборида титана с расплавом, насыщенным титаном в первом случае и бором во втором.

Снимали также дифрактограммы с участка, удаленного от обрыва горения на расстоянии $\sim 5 \cdot 10^3$ мкм, и сравнивали фазовые составы этой области и конечных продуктов полностью сгоревшей смеси. По фазовому составу конечные продукты закаленного образца и образца без закалки не отличались: основная фаза в них — диборид титана. Небольшие отличия проявились лишь в интенсивности линий фаз Ti₂B₃, Ti₃B₄ и B. Во всех закаленных слоях присутствовала двускись титана TiO₂.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ указывает из каких фаз состоит тот или иной слой и очень приблизительно порядок образования этих фаз.

Металлографические исследования, в отличие от рентгеновского фазового анализа, позволяют рассмотреть более узкие слои порядка половины размера исходных частиц титана. На рисунке представлена серия закалочных микроструктур, которые позволили выявить особенности реагирования титана и бора по мере повышения глубины превращения и температуры в волне горения.

На рис. а закалкой зафиксировано состояние частицы титана после твердофазного взаимодействия ее с аморфным бором. Взаимодействие протекает по типу реакционной диффузии, в результате чего вокруг частиц Ti образуется узкий боридный слой. Согласно [18], при борировании Ti обычно возникают два слоя: внешний, состоящий из TiB₂, и внутренний из TiB. На приведенной микрофотографии внутренний слой явно не выявляется, возможно, из-за его незначительной толщины. Боридные слои на частицах титана оптически выявляются, когда закалкой фиксируется корзиночная структура титана, образующаяся при фа-



Микроструктуры различных зон взаимодействия титана с бором в волне горения.

а) область твердофазного взаимодействия; $\times 500$; б) слой контактного расплава между титаном и боридным окаймлением; $\times 2000$; в, г) растекание расплава по аморфному бору; $\times 2000$; д) микроструктура конечного продукта; $\times 2000$. 1 — TiB_2 ; 2 — TiB ; 3 — Ti_3B_4 ; 4 — Ti_2B_3 ; 5 — Ti ; 6 — $\beta-Ti + TiB$.

зовом $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращении [19]. Из этого можно заключить, что интенсивно бориды титана возникают при достижении температуры во фронте ~ 1170 К, когда коэффициент диффузии бора в β -Ti резко возрастает и достигает значений $\approx 3,25 \cdot 10^{-10}$ см²/с [20].

На рис. б приведен участок микрошлифа, которому при горении соответствует более высокая температура. Закалкой зафиксирован слой расплава, расположенный между двухфазным боридным слоем и непроплавившейся центральной частью зерна титана. Концентрация титана и морфологические особенности микроструктуры указывают на то, что

затвердевший расплав представляет собой эвтектику β -Ti — TiB с небольшим количеством первичных иглообразных выделений моноборида титана. Этот расплав формируется в результате контактного взаимодействия TiB с Ti при достижении в волне горения температуры плавления эвтектики $T_e = 1950$ К. С появлением во фронте жидкой фазы процессы взаимодействия реагентов значительно ускоряются. По мере повышения температуры все новые и новые участки титана будут вовлекаться в формирование эвтектической жидкости. Грубоиглочатая микроструктура центральной части зерна обусловлена резкой закалкой твердого Ti, легированного бором и, возможно, кислородом, с высоких температур. Светлые иглы внутри частиц титана — α -фаза. Темные участки между иглами (легко затравливаемые вследствие мелкодисперсности) представляют собой смесь фаз α - и β -Ti, TiB.

Еще более высокой температуре в волне горения отвечает микроструктура, приведенная на рис. 6. Виден широкий слой эвтектического расплава, ограниченного боридным слоем, состоящим из двух отличающихся по цвету фаз: с внешней стороны на границе с аморфным бором — светлым диборидом титана, а с внутренней стороны на границе с эвтектикой — более темным моноборидом. Расплав возникает как в ходе контактного плавления эвтектики, так и в результате плавления β -Ti в центральных областях частицы. Для более мелкодисперсного титана ($d < 50$ мкм) расплав возникает только в процессе контактного взаимодействия [21], и Ti к моменту достижения температуры плавления успевает полностью израсходоваться в эвтектике¹. Расплав через микротрещины и другие дефекты боридного слоя в виде «ручейков» начинает вытекать в аморфный бор и бурно реагировать с ним.

На рис. 2 закалкой зафиксирован момент, когда «ручейки», растекаясь по аморфному бору и взаимодействуя с ним, образуют насыщенный бором расплав, при затвердевании которого выделяются TiB₂ и, судя по цвету и микротвердости, высокобористое соединение Ti₃B₄. Растекание расплава по аморфному бору приводит к уменьшению масштаба гетерогенности системы [3], в результате чего ускоряются процессы взаимодействия элементов, способствуя получению более однородной структуры конечного продукта. Однако, как показали металлографические исследования, микроструктура конечных продуктов неоднородна. При горении смеси Ti + 2B с крупным титаном не возникает однородный расплав, затвердевающий с образованием только кристаллов TiB₂ и, в волне горения существуют, по крайней мере, два расплава: один, пересыщенный бором по отношению к составу Ti : B = 1 : 2, другой, недонасыщенный. При кристаллизации этих расплавов наряду с преимущественным выделением TiB₂ в конечных продуктах будут присутствовать фазы Ti₂B₃ и Ti₃B₄, образующиеся по перитектическим реакциям: TiB₂ + L (пересыщенный бором) \rightleftharpoons Ti₂B₃ и TiB₂ + L (недонасыщенный бором) \rightleftharpoons Ti₃B₄ соответственно (рис. 8) [15]. При горении смесей с мелкодисперсным титаном (<50 мкм) в волне горения успевает возникнуть однородный расплав. Конечный продукт в этом случае почти полностью состоит из зерен TiB₂.

Таким образом, при горении смесей порошков крупнодисперсного титана (дисперсностью 400 мкм) с аморфным бором происходит как твердофазное взаимодействие с образованием TiB₂ и TiB, так и жидкофазное. Первая порция жидкости образуется при контактом плавлении. Эвтектический расплав интенсифицирует процессы взаимодействия компонентов вследствие уменьшения масштаба гетерогенности системы, а также за счет больших коэффициентов диффузии элементов в жидкой фазе по сравнению с их значениями в твердой. Присутствие в закаленных слоях и в конечных продуктах фаз Ti₂B₃ и Ti₃B₄ является результатом перитектического взаимодействия диборида титана с расплавами:

¹ Подробно контактное плавление эвтектик, моделировавшихся упорядоченными слоями исходных компонентов размером порядка 30 мкм, исследовано в [22].

в первом случае с повышенной концентрацией бора по отношению к составу $Ti : B = 1 : 2$, во втором — с пониженной.

Авторы выражают свою признательность Е. А. Некрасову за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. ФГВ, 1976, 12, 5, 703.
2. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. ФГВ, 1974, 10, 2, 201.
3. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г. ФГВ, 1981, 17, 6, 10.
4. Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора. Препринт ОИХФ.— Черноголовка, 1978.
5. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. ФГВ, 1981, 17, 1, 79.
6. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Кирдяшкин А. И.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1.— Черноголовка, 1981.
7. Корчагин М. А., Александров В. В. ФГВ, 1981, 17, 1, 72.
8. Болдырев В. В., Александров В. В., Корчагин М. А. и др. Докл. АН СССР, 1981, 259, 5, 1127.
9. Максимов Ю. М., Знатдинов М. Х., Расколенко Л. Г. и др. ФГВ, 1979, 15, 3, 161.
10. Шкиро В. М., Дорсин В. Н., Боровинская И. П. ФГВ, 1980, 16, 4, 13.
11. Максимов Ю. М., Пак А. Т., Расколенко Л. Г. и др. ФГВ, 1984, 20, 2, 74.
12. Боровинская И. П., Гальченко Ю. А., Питюлин А. Н. и др.— В кн.: Первый Всесоюз. симп. по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Т. 2, ч. 1.— Черноголовка, 1984.
13. Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М. ФГВ, 1982, 20, 6, 63.
14. Американская рентгеновская картотека ASTM.— Нью Йорк, Объединение комитета по стандартам, 1973.
15. ЛепакOVA О. К., Расколенко Л. Г., Максимов Ю. М. и др. Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1986, 22, 12, 1980.
16. Шмыков А. А. Справочник термиста.— М.: Машиностроение, 1956.
17. Угай Я. А., Соловьев Н. Е., Авербах Е. М. и др.— В кн.: Бор, получение, структура и свойства.— М.: Наука, 1974.
18. Евтушок Г. М., Жунковский Г. А., Стратинская Л. В. Физ. и хим. обработки материалов. 1982, 9, 37.
19. Корнилов И. И. Титан.— М.: Наука, 1975.
20. Самсонов Г. В., Вишницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справочник.— М.: Металлургия, 1976.
21. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Расколенко Л. Г. и др. Докл. АН СССР, 1986, 286, 4, 911.
22. Кучеренко Е. С., Салли И. В.— В кн.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем.— М.: Наука, 1974.

Поступила в редакцию 3/III 1986,
после доработки — 6/III 1987

ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*В. Т. Гонтковская, И. С. Гордополова, Н. И. Озерковская
(Черноголовка)*

Кинетика и механизм окисления водорода даже в изотермических условиях, как это следует из [1], зависят от давления и температуры смеси, и реакция из сплошь разветвленной на полуострове цепного воспламенения превращается в процесс с вырожденным разветвлением цепей при высоких давлениях (рис. 1). В настоящей работе изучается влияние этого изменения механизма реакции на развитие неизотермического процесса и на зависимость временных характеристик и критических условий теплового взрыва от условий эксперимента.

Исследование проводится в диапазоне начальных температур $T_0 < 1200$ К, для которых лучше всего известны константы скорости стадий и получены экспериментальные результаты по окислению в неизотермических условиях [2].

Условия проведения расчетов. В основу исследования положен механизм реакции (см. таблицу), близкий к указанному в [3]. Приведенная схема не описывает первый предел цепного воспламенения, так как в