

**БЕЗГАЗОВОЕ ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С БОРОМ**

*И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов, Н. П. Новиков, А. К. Филоненко
(Москва)*

Осуществление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза неорганических соединений [1—3] поставило задачи по исследованию закономерностей и механизма горения систем металл — неметалл. Особый интерес представляют системы с конденсированными исходными, конечными и возможными промежуточными продуктами реакций — представители так называемого «безгазового» горения, при котором упругости паров всех реагентов и продуктов горения P при температуре горения T_r намного меньше внешнего давления p_0 . Сведения о закономерностях горения таких систем очень немногочисленны и содержатся в основном в работах [4, 5].

Экспериментальным признаком безгазового горения является сохранение веса образца после горения, а также независимость скорости горения от давления инертного газа. Из литературы известны составы, удовлетворяющие этим двум основным требованиям: хромо-алюминиевый [4] и железо-алюминиевый термиты [5]. Для железо-алюминиевого термита независимость скорости горения от давления инертного газа может быть достигнута лишь после разбавления исходной смеси ($Fe_2O_3 + 2Al$) определенным количеством высокотемпературного продукта реакции (оксида алюминия) до адиабатической температуры горения смеси $T_{ад} = 2450^\circ K$ [5]. Без разбавления ($T_{ад} \approx 3000^\circ K$) скорость горения железо-алюминиевого термита зависит от давления инертного газа [4]. Зависимость скорости горения разбавленного состава от давления можно наблюдать при проведении экспериментов в вакууме [6].

Оценка давления паров компонентов при температуре горения для железо-алюминиевого термита, разбавленного окисью алюминия, и хромо-алюминиевого термита подтверждает, что оба состава при не очень низких давлениях можно отнести к типу систем безгазового горения (табл. 1).

Таблица 1

Номер реакции	Реакция	$T_{ад},$ $^\circ K$	Давление паров компонентов, мм рт. ст.			
			Me_2O_3	Al	Al_2O_3	Me
1	$(Fe_2O_3 + 2Al) + 0,88 \times Al_2O_3 \rightarrow 2Fe + 1,88 Al_2O_3$	2450	80*	310 ^[8]	5 ^[9]	31 ^[10]
2	$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$	2100	1**	29 ^[8]	1 ^[9]	5 ^[8]

* Расчет проведен по методике [7].

** Оценка путем сравнительного анализа известных из литературы значений давления паров ряда окислов, их температур плавления и кипения.

Таблица 2*

Номер реакции	Реакция	$T_{ад}, ^\circ\text{K}$	Давление паров компонентов, мм рт. ст.		
			Me	B	MeB ₂
1	Ti+2B → TiB ₂	3190	60	3	3·10 ⁻²
2	Zr+2B → ZrB ₂	3310	10 ^{-1**}	4	5·10 ⁻¹
3	Hf+2B → HfB ₂	3520	5·10 ^{-1**}	10	—
4	Nb+2B → NbB ₂	2330	3,5·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻²	—
5	Ta+2B → TaB ₂	2730	3·10 ⁻⁵	3,2·10 ⁻¹	10 ⁻¹
6	Mo+ B → MoB	1750	10 ⁻⁹	3,5·10 ⁻⁸	—

* Исходные термодинамические данные для расчета адиабатических температур горения взяты из [11]; давления паров реагентов и боридов из [8] и [12] соответственно; давления паров реагентов в реакциях 1—3 получены экстраполяцией данных [12].

** Экстраполяция экспериментальных данных [13] до температур горения дала значения 2,5 и 3,6 мм рт. ст. для циркония и гафния соответственно.

Осуществление синтеза ряда тугоплавких неорганических соединений (карбидов, боридов, силицидов и т. д.) при горении переходных металлов с твердыми неметаллами (углеродом, бором, кремнием) значительно увеличило количество систем, горящих по типу «безгазовых», и позволило наблюдать явление «безгазового» горения на более простых моделях, чем термиты, — при горении элементов.

Как показали расчеты, благодаря низким значениям упругости паров реагентов и продуктов при температуре горения, смеси порошков металлов IV—VI групп периодической системы с бором можно отнести к «безгазовым» (табл. 2).

В данной работе экспериментально исследованы некоторые закономерности горения смесей порошков переходных металлов (титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, молибдена) с бором в среде инертного газа, а также изучено влияние параметров процесса на формирование конечных, целевых продуктов реакции.

Методика эксперимента и объекты исследования

В работе использовались порошки металлов дисперсностью <50 мк с содержанием основного компонента не менее 99,5%, аморфный бор с размером частиц 0,1 мк (98%), а также бор кристаллический (УНИХИМ, г. Свердловск) дисперсностью <50 мк, чистотой 98%.

Эксперименты проводились на цилиндрических образцах, спрессованных из смесей порошков металла и бора до относительной плотности 0,2—0,7, которая определялась как частное от деления абсолютного значения плотности образца (ρ), на величину, соответствующую максимальной плотности смеси ρ_{\max} ,

$$\rho_{\max} = \frac{n_{\text{Me}} \cdot A_{\text{Me}} + n_{\text{B}} \cdot A_{\text{B}}}{\frac{n_{\text{Me}} \cdot A_{\text{Me}}}{\rho_{\text{Me}}} + \frac{n_{\text{B}} \cdot A_{\text{B}}}{\rho_{\text{B}}}},$$

где n_{Me} , n_{B} — число г-атомов соответственно металла и бора в смеси; A_{Me} , A_{B} , ρ_{Me} , ρ_{B} — атомные веса и плотности металла и бора соответственно. Образцы с относительной плотностью $\rho_{\text{отн}} = 0,2—0,3$ (насыпной) сжигались в кварцевых оболочках.

Эксперименты и измерение скорости горения проводились по методике [14] в бомбе постоянного давления при давлении инертного газа 1÷150 атм. В некоторых случаях сгоревшие образцы подвергались бы-

строй закалке в жидком аргоне по методике [3]. Конечные продукты горения исследовались с помощью химического и рентгенофазового анализа. В работе исследовались зависимости скорости горения и состава продуктов от параметров процесса: давления инертного газа, диаметра и плотности образцов, размера частиц металлов, разбавления смесей конечными продуктами. При этом определялся вес образцов до и после горения, а также проводились наблюдения за изменением формы и размеров образцов.

Эксперименты показали, что горение смесей порошков переходного металла и бора протекает в двух основных режимах: стационарном и автоколебательном. Последний впервые наблюдался на этих системах и частично описан в работе [15].

Стационарное горение

На рис. 1 представлены результаты измерений скорости горения смесей титана, ниобия и тантала с бором. Как видно из рисунка, для всех систем скорость горения остается постоянной во всем диапазоне давлений аргона.

Вес образцов определялся до и после горения. Оказалось, что разница в весе незначительна и не превышает 1% (табл. 3).

Из таблицы видно, что наиболее заметная потеря в весе образцов предблюдается при горении систем $Zr+2B$ и $Hf+2B$. Было высказано предположение, что потери в весе связаны с улетучиванием в процессе горения небольших количеств примесей, в основном борного ангидрида B_2O_3 , который всегда содержится в аморфном боре. Поскольку смеси

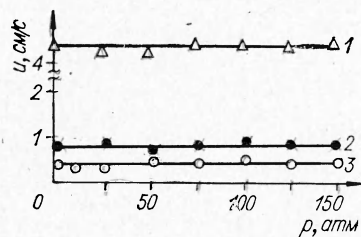


Рис. 1. Скорость горения смесей порошков металла и бора при различных давлениях аргона; $d=1$ см, $\rho_{\text{отн}}=0,5$.
1 — Ti+B; 2 — Ta+B; 3 — Nb+B.

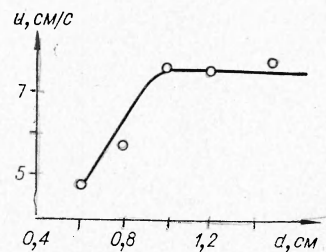


Рис. 3. Зависимость скорости горения состава Zr+B от диаметра образца.

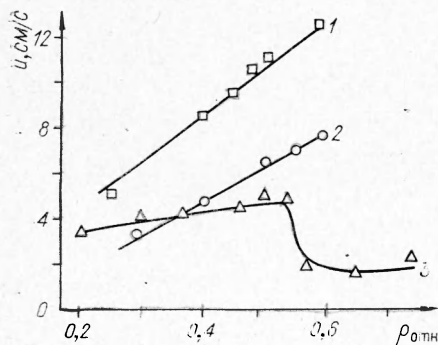


Рис. 2. Зависимость скорости горения составов от плотности образцов, $d=1$ см.
1 — Zr+2B; 2 — Zr+B; 3 — Nb+2B ($u \cdot 10$).

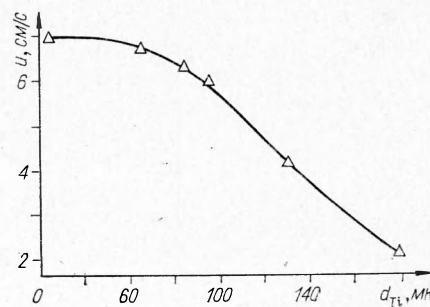


Рис. 4. Зависимость скорости горения состава Ti+B от среднего размера частиц титана.

Zr+2B и Hf+2B обладают наиболее высокими температурами горения (см. табл. 2), испарение примесей у них происходит полнее, чем у низкотемпературных систем, таких как Mo+V и Nb+2B. Действительно, замена аморфного бора на кристаллический, практически не содержащий борного ангидрида, позволила снизить потери в весе на образцах Zr+2B до 0,5%.

Форма образцов после горения для разных систем была различной. Так образцы, приготовленные из низкотемпературных, медленногорящих смесей Ta+2B, Nb+2B после горения сохраняли свою форму и размеры,

Таблица 3

Система	Вес образцов, г		Изменение веса, %
	до горения	после горения	
Mo+V	5,82	5,80	0,34
	6,24	6,21	0,49
	5,49	5,46	0,55
Nb+2B	5,02	5,01	0,2
	4,83	4,81	0,41
	5,61	5,59	0,36
Zr+2B	3,59	3,56	0,89
	3,45	3,42	0,87
	7,02	6,95	1,0
Hf+2B	14,17	14,05	0,85
	13,41	13,90	0,82

Таблица 4

Исходная смесь	$\rho_{отн}$	Содержание свободного бора, % вес.	Фазовый состав продуктов горения
Nb+2B	0,21	0,24	NbB ₂
	0,5	0,10	
Zr+2B	0,25	0,13	ZrB ₂
	0,5	0,09	
Zr+V	0,29	0,11	ZrB ₂ +Zr
	0,5	0,1	

тогда как образцы, состоящие из Ti+2B, Zr+2B, Hf+2B, удлинялись в процессе горения в 1,5—2 раза. Этот эффект мог быть устранен повышением давления аргона до 70 атм или понижением температуры горения путем разбавления исходной смеси инертной добавкой. Изменение размеров образцов, как и потеря в весе, связано, по-видимому, с удалением во время горения различных примесей, в частности В₂О₃. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что образец, приготовленный из циркония и кристаллического бора, не изменял своих размеров в процессе горения, а введение в эту смесь борного ангидрида в количестве 1—2% по весу приводило к заметному удлинению образца, хотя и меньшему, чем при использовании аморфного бора.

Таким образом, наблюдаемая в данной работе независимость скорости горения от давления инертного газа, малые значения упругостей паров всех компонентов при температуре горения, а также незначительные потери в весе, которые можно отнести за счет испарения посторонних примесей, позволяют считать, что горение рассмотренных систем протекает по механизму «безгазового».

Влияние плотности образцов на скорость горения и состав продуктов горения исследовалось в системах, существенно отличающихся по скоростям горения: быстрогорящей Zr+2B, горящей со средней скоростью Zr+V и медленногорящей Nb+2B. Результаты приведены на рис. 2. Скорость горения всех трех систем практически линейно возрастает с повышением плотности образцов в интервале $\rho_{отн} = 0,25 \div 0,5$. При этом фронт горения перемещается равномерно. В системе Nb+2B при увеличении плотности образцов до $\rho_{отн} = 0,55 \div 0,65$ возникают нестационарные явления, сопровождающиеся понижением средней скорости горения.

Как известно, плотность исходной смеси может существенно влиять на полноту протекания реакций конденсированных систем. Для проверки такого влияния проводился химический анализ сгоревших образцов на содержание непрореагировавшего бора, а также рентгенофазовые исследования продуктов горения (табл. 4). Приведенные данные показывают,

что содержание свободного бора уменьшается с повышением плотности образцов; даже при очень низких плотностях (насыпных) горение исследуемых систем сопровождается высокой степенью полноты превращения исходных реагентов в целевые продукты.

Зависимость скорости горения от диаметра образца изучалась на системе $Zr+B$. Как следует из рис. 3, при $\rho_{отн}=0,6$ скорость горения этой системы возрастает с увеличением диаметра образца, достигая области насыщения (адиабатический режим). Отношение предельной скорости горения к скорости горения, соответствующей адиабатическому режиму, равно 0,65.

Результаты химического анализа показали, что изменение диаметра образцов в пределах от 0,6 до 1,5 см практически не сказывается на содержании свободного бора в продуктах горения, которое при данной плотности не превышает 0,1% по весу.

Реальные металлические порошки, как известно, состоят из набора частиц разных размеров, поэтому большой интерес представляет исследование закономерностей горения систем с различной дисперсностью исходных реагентов. На рис. 4 представлена зависимость скорости горения смеси $Ti+2B$ от размеров частиц титана при относительной плотности образцов $\rho_{отн}=0,5$. При оси абсцисс отложены средние значения фракций, с которыми проводились эксперименты. При изменении размера частиц в интервале от 50 до 100 мк наблюдается незначительное падение скорости горения, в дальнейшем скорость горения резко уменьшается с ростом размера частиц металла.

Хорошую информацию о степени протекания реакции металлов с бором во фронте горения и после его прохождения может дать использование специально приготовленных смесей металлических порошков из разных фракций. Такие эксперименты были проведены на системе $Nb+2B$. Готовились смеси ниобия с бором, состоящие из 2/3 расчетного количества ниобия с размером частиц 20 ± 20 мк и 1/3 — с размерами частиц 55 ± 15 , 85 ± 15 или 115 ± 15 мк. Следует отметить, что смеси, в которых весь ниобий состоял из фракций с размером частиц более 20 ± 20 мк, не горели.

Зависимость скорости горения смесей ниобия (приготовленного из различных фракций) с бором представлена на рис. 5, 1. Добавление к мелкому порошку ниобия крупной фракции резко (~ 5 раз) понижает скорость горения смеси; дальнейшее изменение скорости горения с увеличением размера частиц незначительно. Рис. 5, 2, 3 показывает, что в образцах, закаленных сразу же после прохождения фронта горения, свободного бора содержится в 1,5—2 раза больше, чем в незакаленных образцах.

Исходя из представленных данных, можно предположить, что во фронте горения полностью вступает в реакцию только мелкая фракция ниобия (20 ± 20 мк), а крупная фракция не успевает прореагировать и служит в какой-то мере инертным разбавителем, понижающим скорость горения.

Для оценки количества бора, прореагировавшего с крупными фракциями ниобия, были вычислены степени недогорания $\epsilon = \frac{V_{св}}{V_{общ}}$ ($V_{общ}$ — количество бора, необходимое для полного борирования крупных фракций). Ниже приведены данные степени недогорания в зависимости от увеличения размеров частиц ниобия.

Фракции исходного ниобия, мк	Степень недогорания закаленных образцов, %
20+20	4
2/3(20+20)+1/3(55±15)	6
2/3(20+20)+1/3(85±15)	16
2/3(20+20)+1/3(115±15)	30

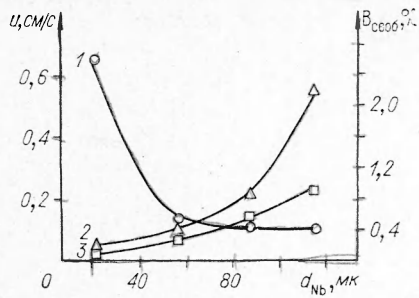


Рис. 5. Зависимость скорости горения бидисперсного состава Nb+2B (1) и содержания свободного бора в закаленных (2) и незакаленных (3) образцах от среднего размера частиц ниобия крупной фракции; $d=1$ см, $\rho_{отн}=0,7$

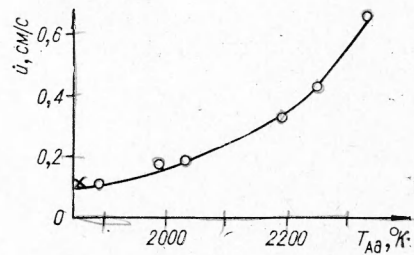


Рис. 6. Зависимость скорости горения состава Nb+2B от адиабатической температуры.

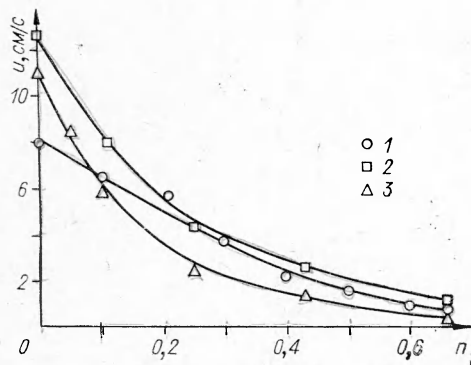


Рис. 7. Зависимость скорости горения составов от количества разбавителя в исходной смеси (в молях на моль получаемого бориды).
1 — Ti+2B; 2 — Zr+2B; 3 — Ni+2B.

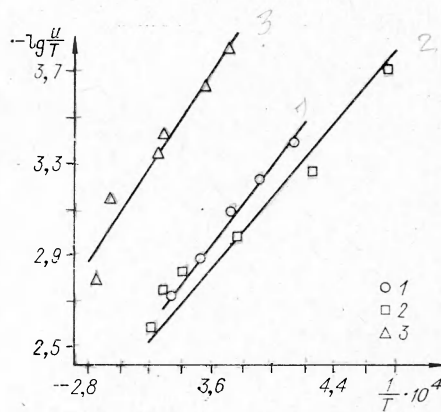


Рис. 8. Зависимость скорости горения составов от адиабатической температуры.
1 — Ti+2B; 2 — Zr+2B; 3 — Ni+2B.

При сравнении приведенных результатов с полученными для незакаленных образцов оказывается, что степень недогорания в незакаленных образцах в 1,5—2 раза ниже, чем в закаленных. Иными словами, при борировании ниобия существуют две стадии — горения и догорания [16]. О существовании стадии догорания свидетельствуют также результаты послыонного химического анализа образцов по длине. В верхней части образца¹, содержащего фракцию ниобия 100÷130 мк, степень недогорания существенно ниже ($\epsilon=19\%$), чем в средней и нижней частях ($\epsilon=33$ и 37% соответственно), т. е. образец продолжает реагировать после прохождения фронта горения.

Учитывая изложенное, можно внести уточнение в расчет адиабатической температуры горения реакции полидисперсного ниобия с бором.

В предположении, что часть ниобия (1/3) и количество бора, необходимое для его борирования, являются инертными разбавителями, получим формулу для расчета $T_{ад}$

$$(H_{T_{ад}} - H_{298})_{Nb_2B_3} + 0,5(H_{T_{ад}} - H_{298})_{Nb} + (H_{T_{ад}} - H_{298})_B = (-\Delta H_{298}^0)_{Nb_2B_3}$$

Температура горения, рассчитанная по этой формуле, равна 1850°K .

Были вычислены также температуры горения смесей Nb+2B, разбавленных конечным продуктом — диборидом ниобия, и построена кри-

¹ Горение распространялось по вертикально установленному образцу сверху вниз.

вая зависимости скорости горения от расчетной температуры (рис. 6). Легко видеть, что точка, соответствующая горению бидисперсной смеси ($T_{ад} = 1850^\circ \text{K}$; $u = 0,1 \text{ см/с}$), также лежит на этой кривой, что подтверждает сделанный вывод об инертном поведении крупных фракций ниобия в зоне распространения. (В соответствии с терминологией, введенной в [17], под зоной распространения понимается та часть общей зоны превращения исходных веществ в конечные, процессы в которой определяют скорость горения).

Изучалась также зависимость скорости горения и состава продуктов реакции от количества инертного разбавителя — конечного продукта — на системах $\text{Ti}+2\text{B}$; $\text{Zr}+2\text{B}$; $\text{Hf}+2\text{B}$.

Как следует из результатов, представленных на рис. 7, скорость горения смесей всех металлов с бором падает с увеличением содержания разбавителя в исходной смеси. Химический анализ продуктов горения показал, что снижение температуры горения вследствие разбавления не влияет существенно на содержание свободного бора в продукте, и его количество остается в пределах 0,1—0,2%.

В литературе отсутствуют данные по определению энергий активации реакций образования боридов при температурах, близких к температурам горения. Для их определения были использованы результаты экспериментов по измерению скорости горения смесей, разбавленных конечными продуктами. При этом считалось, что в смесях $\text{Me}+2\text{B}$ (где $\text{Me} = \text{Ti, Zr, Hf}$) перемещение фронта горения описывается законом распространения фронта горения в гомогенной конденсированной среде [18]. В указанном случае в предположении реакции первого порядка экспериментальные данные должны спрямляться в координатах $\lg \frac{u}{T_{ад}}$ — $\frac{1}{T_{ад}}$ [5], где u — скорость горения, $T_{ад}$ — адиабатическая температура горения. Обработка данных, отложенных в этих координатах (рис. 8), по методу наименьших квадратов дала следующие значения энергий активаций названных реакций горения

Реакция	E , ккал/ моль
$\text{Ti}+2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$	76
$\text{Zr}+2\text{B} \rightarrow \text{ZrB}_2$	74
$\text{Hf}+2\text{B} \rightarrow \text{HfB}_2$	95

Автоколебательное горение

Сообщение об экспериментальном наблюдении автоколебательного (пульсирующего) режима горения смесей металлов с бором было опубликовано в [15]. Ниже приводятся результаты исследования некоторых закономерностей автоколебательного горения.

Фоторегистрация автоколебательного горения показана на рис. 9. Средняя линейная скорость горения (u) рассчитывалась по тангенсу угла наклона всей фоторегистрограммы к горизонтали, а частота (ν) —

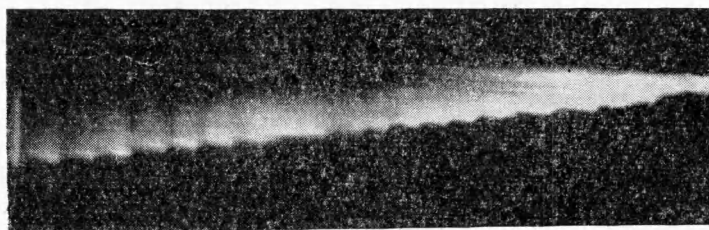


Рис. 9. Фоторегистрация горения смеси $\text{Nb}+2\text{B}$;
 $d=1,2 \text{ см}$; $\rho_{отн}=0,6$; $u=0,21 \text{ см/с}$; $\nu=2 \text{ 1/с}$.

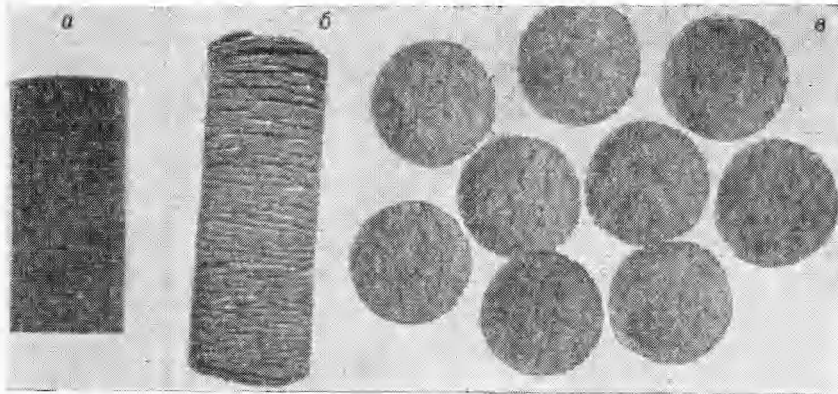


Рис. 10. Образец из смеси Nb+2B, $d=1$ см; $\rho_{отн}=0,68$.

по количеству пульсаций (зубчики на фоторегистрограмме) за единицу времени. Разброс результатов при определении ν достигал $\pm 30\%$. Сгоревший в автоколебательном режиме образец сохраняет свой вес и форму, но состоит из слоев, образовавшихся в результате пульсаций и состоящих из плоских лепешек равного с образцом диаметра. Для различных сжигаемых систем лепешки или спечены и разделяются с трудом, или легко отделяются друг от друга (расслаиваются), в связи с чем высота образца иногда значительно увеличивается. На рис. 10 показаны отдельные лепешки (в) и образец до (а) и после (б) сгорания. Толщина лепешки, определенная как $\Delta h_{\phi} = u/\nu$ и измеренная на сгоревшем образце (Δh_u), близка (рис. 11, 3, 4). Несколько большее значение Δh_u возникает, вероятно, из-за искажения формы отслаиваемой лепешки в процессе горения и остывания.

Опыты при плотностях $\rho_{отн}=0,6$ и выше показали отсутствие зависимости средней скорости горения и частоты пульсаций от внешнего давления: ни одна из характеристик автоколебательного горения не менялась при увеличении давления аргона в бомбе в 8 раз.

В табл. 5 приводятся данные, дающие представление о величинах скорости и частоты автоколебательного горения для некоторых смесей при разных плотностях; диаметр образцов 1 см. Минимальные плотности для каждой системы — насыпные.

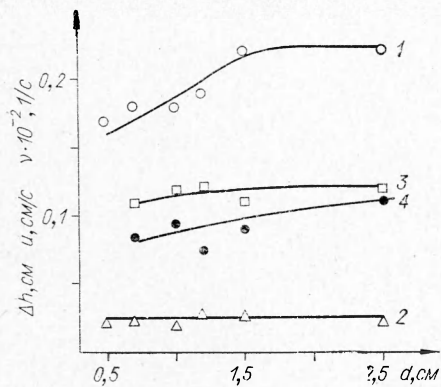


Рис. 11. Зависимость характеристик автоколебательного горения смеси Nb+2B от диаметра образца; $\rho_{отн}=0,6$.
1 — u ; 2 — ν ; 3 — Δh_u ; 4 — Δh_{ϕ} .

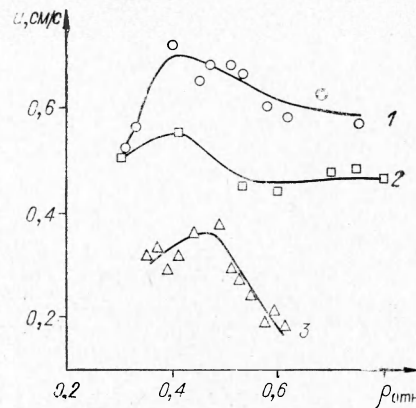


Рис. 12. Зависимость скорости автоколебательного горения от плотности; $d=1$ см;
1 — смесь 3Nb+2B; 2 — смесь Nb+B; 3 — смесь Nb+2B.

Таблица 5.

Параметры	Системы								
	Ta+V		Ta+2V		Mo+V		Hf+V		
$\rho_{отн}$	0,53	0,64	0,4	0,63	0,24	0,43	0,62	0,18	0,64
u , см/с	0,4	0,45	Не горит	0,3	0,47	0,57	0,47	1,4	2,2
ν , 1/с	2	5	—	2,6	3	3	8	19	~80

Более подробно зависимость скорости и частоты автоколебательного горения от плотности была исследована на различных смесях ниобия¹ с бором (рис. 12, 13). При увеличении плотности частота автоколебательного горения или существенно не меняется (составы $3Nb+2V$, $Nb+2V$), или растет (состав $Nb+V$), а скорости горения имеют более или менее выраженный максимум. Химический анализ образцов показал, что для всех исследованных смесей во всем диапазоне плотностей количество свободного бора не превышало 0,2%. Степень расслоения сгоревших образцов с уменьшением плотности уменьшается, и при насыпных или близких к ним плотностям слоев лепешки не образуются. Из рассмотренных смесей наиболее значительное расслоение (на лепешки, свободно отстававшие друг от друга) происходило при горении смеси $Nb+2V$.

В опытах по горению смеси $Nb+2V$ с $\rho_{отн}=0,6$ влияние диаметра образца на характеристики автоколебательного горения было незначительно (см. рис. 11, 1, 2). При диаметре 0,5 см образцы в большинстве случаев до конца не догорали. Из рис. 11 видно, что в автоколебательном режиме $u_{пр}/u_{ад} \approx 0,8$ ($u_{пр}$ при $d=0,5$ см, $u_{ад}$ при $d=1,5 \div 2,5$ см). Это значение больше, чем следует из теории пределов горения Я. Б. Зельдовича, согласно которой оно должно быть равно 0,61 [19]. Согласно [20] предел автоколебательного горения связан с потуханием на депрессиях и соответствует большим значениям $u_{пр}/u_{ад}$, чем по теории Я. Б. Зельдовича.

На смеси $Hf+2V$ было исследовано влияние понижения температуры горения путем разбавления смеси конечным продуктом (HfB_2) на возникновение и развитие автоколебательного процесса (рис. 14)². На

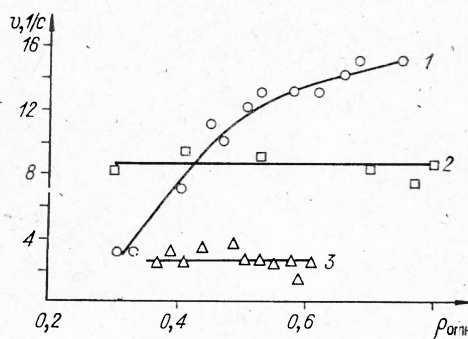


Рис. 13. Зависимость частоты автоколебательного горения от плотности; $d=1$ см;
1 — смесь $Nb+V$; 2 — смесь $3Nb+2V$; 3 — смесь $Nb+2V$.

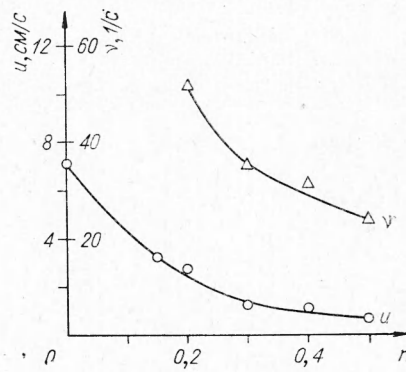


Рис. 14. Зависимость характеристик автоколебательного горения смеси $Hf+2V$ от разбавления конечным продуктом горения; $d=1$ см, $\rho_{отн}=0,65$.

¹ Порошок ниобия имел следующую дисперсность (по весу): 0,5% с размером частиц $160 \div 200$ мк; 4,5% — $100 \div 160$ мк; 20% — $50 \div 100$ мк, 75% — ≤ 50 мк.

² На рис. 14 по оси абсцисс n — количество молей разбавителя HfB_2 на моль образующегося бориды.

неразбавленной смеси пульсации не наблюдается. Вблизи $n=0,2$ стационарное горение переходит в автоколебательное, а структура образца из ноздревато-пористой при стационарном горении превращается в слоистую. С разбавлением ($n=0,2\div 0,5$) скорость и частота автоколебательного горения уменьшаются¹. Автоколебательное горение, наблюдаемое для некоторых смесей, может иметь тепловую и механическую природу.

Тепловой механизм автоколебательного горения был теоретически рассмотрен в работе [21], где численными расчетами на ЭВМ было показано, что при горении гомогенных безгазовых составов могут создаваться условия для возникновения устойчивого пульсирующего режима горения. Этот режим обусловлен избытком энтальпии во фронте горения, образующимся в результате малой роли диффузии вещества по сравнению с теплопереносом. Было найдено, что автоколебательный режим должен наблюдаться при $\alpha < 1$, а стационарный — при $\alpha > 1$.

$$\alpha = \frac{cRT_{ад}^2}{0,4QE} (3,64 - Q/cT_{ад}),$$

где R — газовая постоянная; Q , E — тепловой эффект и энергия активации химической реакции; c — теплоемкость.

Из формулы видно, что переход от стационарного горения в автоколебательное может происходить при понижении температуры горения и что автоколебательный режим предпочтительнее для смесей, горящих при более низких температурах, а следовательно, и с относительно меньшими скоростями. При исследовании динамики пульсаций было показано [21], что средняя скорость горения и частота пульсаций по мере удаления от предела устойчивости (уменьшения α) уменьшаются, а структура пульсаций усложняется. Было выяснено также стабилизирующее влияние на процесс горения теплового потока из продуктов горения в зону реакции.

Можно представить и другую природу возникновения пульсирующего горения — механическую. А именно, периодическое нарушение сплошности (разрывы) образца во фронте горения (в непрореагировавшем веществе или продуктах) из-за термических и механических напряжений или изменения структуры вещества (например, усадка при спекании). В этом случае пульсирующий режим является следствием расслоения, а не наоборот, как при тепловом механизме.

Сравним полученные результаты с выводами работы [21], рассматривающей тепловой механизм возникновения автоколебаний. Такое сравнение пока может иметь в основном только качественный характер. Это объясняется недостатком экспериментальных и справочных данных по кинетическим и теплофизическим характеристикам рассматриваемых систем, а также отсутствием в [21] аналитических зависимостей между параметрами автоколебательного режима. Согласно [21], во-первых, этот режим должен наблюдаться и наблюдается в безгазовых системах, во-вторых, он реализуется в системах, горящих с относительно малыми скоростями и температурами горения. Для рассмотренных смесей это скорости в большинстве случаев меньше 1 см/с при $T_{ад} < 3000^\circ \text{K}$ (см. табл. 2, 5, рис. 12). В-третьих, в работе [21] предполагалась возможность перехода от стационарного горения к автоколебательному при уменьшении температуры горения, что наблюдалось на системе $\text{Hf}+2\text{B}$ при добавлении в смесь достаточного количества инертного разбавителя ($0,2 \text{ HfB}_2$) (см. рис. 14). В-четвертых, частота колебаний и скорость горения по мере удаления от предела устойчивости уменьшаются. Например, для $\text{Hf}+2\text{B}$ при увеличении добавки с $0,2 \text{ HfB}_2$ до $0,5 \text{ HfB}_2$ частота колебаний уменьшается в два раза, а скорость горения — в четыре.

¹ Данные, представленные на рис. 14, ранее были использованы А. П. Алдушиным и др. (ФГВ, № 5, 1973 г.).

Сложный характер (с максимумом) зависимости скорости горения от плотности смесей ниобия с бором (см. рис. 12) можно пояснить следующим образом. Увеличение плотности образцов вызывает большое расслоение продуктов горения. Вероятно, поэтому тепловой поток из продуктов горения, существенно влияющий на процесс [21], уменьшается за счет понижения эффективного коэффициента теплопроводности, что препятствует росту скорости горения и при больших плотностях (сильном расслоении) может приводить даже к ее уменьшению. Наиболее значительное расслоение сгоревших образцов, наблюдаемое на смеси Nb+2B, вызывает и наибольшее уменьшение скорости горения (см. рис. 12).

Столь же сложно влияние расслоения вещества на частоту автоколебательного горения, которая может как увеличиваться с ростом плотности (рис. 13, 2), так и оставаться практически неизменной (рис. 13, 1, 3). Степень воздействия расслоения на процесс горения трудно учесть, так как в зависимости от состава и его плотности спекание слоев различно, а нарушение сплошности вещества в автоколебательном режиме теоретически не рассматривалось.

Вопрос о влиянии размера частиц металла на автоколебательное горение специально не исследовался. Выше, при обсуждении стационарного горения было показано, что замена части мелких частиц более крупными понижает скорость и температуру ведущей зоны горения. Автоколебательный режим наблюдался на смесях ниобия с крупными частицами и бора. Отсюда и меньшее значение скорости горения, и само существование автоколебательного режима. Возникновение автоколебательного горения при добавлении крупных частиц свидетельствует прежде всего (наряду с таким фактором, как недогорание) о том, что эффективная кинетика в этих системах соответствует сильному торможению скорости реакции с глубиной превращения [17].

Используя термодинамический расчет температуры горения [11] и значения энергий активации, оценим величину критерия α по приведенной выше формуле для некоторых смесей:

Смесь	α
Zr+2B	1,0
Ti+2B	0,8
Ni+2B	0,55
Ni+2B+0,2 NiB ₂	0,5
Ni+2B+0,5 NiB ₂	0,35

Учитывая приближенность кинетических и теплофизических характеристик, можно считать, что эти данные согласуются с экспериментальными результатами. Так, на смесях с $\alpha \approx 1$ (Zr+2B, Ti+2B) автоколебательный режим не наблюдался, а на разбавленных смесях гафния с бором, горящих в пульсирующем режиме, значение критерия α гораздо меньше ($\alpha \leq 0,5$).

Существование автоколебаний в смесях с Mo и Ta интересно тем, что, по термодинамическим расчетам, металл в них не плавится. О возможности механической природы автоколебаний в настоящее время нет достаточно веских фактов, а некоторые экспериментальные результаты ей, видимо, противоречат. Если бы расслоение вещества происходило за счет увеличения плотности продукта горения и спекания при усадке (плотность образующих боридов в 1,5—2 раза больше плотности образцов), то это было бы более сильно выражено для образцов малой плотности, что в опытах не наблюдается.

Возникновение пульсаций, предсказанное теорией [21], и расслоение сгоревших образцов, возникающее при разбавлении смеси, также свидетельствуют, скорее, о тепловой, чем о механической природе автоколебаний. При разбавлении понижается скорость и температура горения, а это приводит к уменьшению градиента температуры и термических напряжений во фронте горения. Становится также меньше разли-

чие между свойствами несгоревшей смеси и конечного продукта и, очевидно, эффекты, с этим связанные (усадка и прочее).

Подводя итог изложенному, можно сказать, что имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют, по-видимому, о тепловом механизме автоколебательного горения. Влияние же расслоения и возможного растрескивания образца при автоколебательном горении требует специального экспериментального и теоретического исследования.

Авторы благодарят Б. И. Хайкина и А. П. Алдушина за полезную дискуссию при обсуждении работы. Авторы признательны зав. лабораторией ИФТТ АН СССР В. Ш. Шехтману и сотруднице этого института В. И. Козловой за проведение рентгенофазового анализа, Э. А. Кнышеву (УНИХИМ, г. Свердловск) за предоставление кристаллического бора для экспериментов.

Поступила в редакцию
18/VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. № 255221, 1967.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений. Отчет, Черногоровка, 1970.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 366.
4. А. Ф. Беляев, Л. Д. Комкова. ЖФХ, 1950, 34, 1903.
5. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 2, 4, 25.
6. Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил. ФГВ, 1969, 5, 2, 277.
7. Т. Г. Сабирзянов. ЖФХ, 1967, 44, 1313.
8. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. М., 1961.
9. Физико-химические свойства окислов. М., 1969.
10. А. Г. Сважин, А. Ф. Вишкарев, В. И. Явойский. Изв. АН СССР, Металлы, 1968, 5, 67.
11. H. L. Schick. Thermodynamics of certain Refractory Compounds. N—Y—L, 1966.
12. Р. Б. Котельников и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения. М., 1969.
13. R. J. Askegmann, E. G. Rauh. J. Chem. Thermodynamics, 1972, 4, 521.
14. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., 1967.
15. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 892.
16. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Э. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 905.
17. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1972, 204.
18. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.
19. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1, 196.
20. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин. В сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972.
21. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1.

УДК 536.46+546.26

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗРЫВА СМЕСЕЙ CS_2+O_2

Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов, В. Д. Шатров, В. Л. Тальрозе

(Москва)

Реакция окисления сероуглерода в разные годы вызывала интерес многих исследователей, например [1—4]. В основном изучались разрезанные пламена CS_2 и в гораздо меньшей степени — наиболее характерное проявление цепной реакции — самовоспламенение. В ранних работах были установлены пределы воспламенения [5]. Майерсон и др. [6], ис-