

углеродом, добавки не влияют в дымогазовой зоне. Не исключено, что на катализаторе происходит разложение NO.

Кроме того, увеличение скорости реакций в зонах над поверхностью пороха в присутствии исследованных окисей принципиально можно объяснить тем, что они, не влияя или влияя слабо на скорость горения, могут частично изменять направление разложения в к-фазе и тем самым изменять состав продуктов, поступающих в лежащие выше зоны, например, увеличивать содержание веществ, обладающих повышенной реакционной способностью, что приведет к увеличению скорости тепловыделения.

Поступила в редакцию
8/Х 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Dauerman, Y. A. Tajima. AIAA J., 1968, 4; R. F. Preckel. AIAA J., 1961, 9, 128.
2. R. F. Preckel. AIAA J., 1965, 2, 238.
3. Пат. США № 3138499; Пат. США № 3102834.
4. А. П. Денисюк, А. Е. Фогельзанг. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. Т. XIV, вып. 6, 1971.
5. D. J. Hewkin, I. A. Hicks, J. Powling. Combustion Science and Technology, 1971, 2, 307.
6. С. U. Puttman. AIAA J. 1969, 2.
7. А. А. Зенин, О. И. Лейпунский, В. М. Пучков. Докл. АН СССР, 1971, 198, 2.
8. А. А. Зенин. Канд. дисс. М., 1962.
9. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромьданова, М. М. Белов. Сб. «Физика взрыва», № 3, 1955.
10. В. В. Александров, Э. В. Конев и др. ФГВ, 1966, 2, 1.
11. Уокер, Русинко, Остин. Реакции углерода с газами. М., ИЛ, 1963.

УДК 536.46+621.762.242

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПРОДУКТОВ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ—БОР ОТ СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ

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

Исследование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких неорганических соединений [1—3] привело к развитию работ по получению нитридов [4], карбидов [5], боридов, а также к изучению закономерностей горения порошков переходных металлов в азоте [4, 6], смесей порошков переходных металлов с углеродом [5] и бором [7].

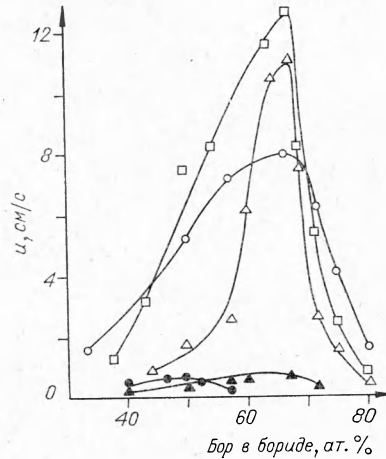
Ранее было показано, что при горении смесей элементов возможно получение продуктов с различным соотношением компонентов — в зависимости от того, в каком соотношении взяты порошки реагентов. Так, в системах Ti—B, Nb—B, Ta—B могут быть получены бориды состава MeB и MeB₂, а в системе V—B — бориды V₃B₂, VB и VB₂.

Данная работа посвящена изучению зависимости скорости горения смесей порошков переходных металлов с бором от соотношения компонентов. На основании полученных результатов высказано предположение об образовании в зоне горения фазы ZrB, существование которой в настоящее время является спорным.

Таблица 1

Система	Весовые проценты		Атомные доли	
	нижний	верхний	нижний	верхний
Ti — B	8,3	56	0,4	5,65
Zr — B	6,5	37	0,6	5
Hf — B	4,6	23,2	0,8	5
Nb — B	7,2	23,2	0,67	2,6
Mn — B	11,6	20,7	0,67	1,33

Рис. 1. Зависимость скорости горения от соотношения компонентов; $d=1$ см, $\rho_{отн}=0,5$.



Методика эксперимента, применяемая в работе, аналогична описанной в работе [7]. Эксперименты приводились на цилиндрических образцах диаметром $d=1$ см; относительная плотность образцов $\rho_{отн}=0,5$. Зависимость скорости горения от соотношения компонентов исследовалась на системах Me — B, где Me = Ti, Zr, Hf, Nb, Mn.

Было найдено, что такие металлы, как титан, цирконий, гафний, взаимодействуют с бором в режиме горения при широком изменении соотношения компонентов; в случае смесей необий — бор эта область несколько уже, еще в меньшей мере можно варьировать соотношение компонентов в системе Mn — B. Концентрационные пределы горения смесей (по бору) приведены в табл. 1.

Зависимости скоростей горения от соотношения компонентов приведены на рис. 1. На рисунке видно, что по мере увеличения содержания бора в исходной смеси скорость горения возрастает, проходит через максимум и падает. Для всех систем, кроме Mn — B, максимум скорости горения отвечает составу, который при горении дает диборид MeB_2 , а для Mn — B максимальная скорость горения соответствует составу Mn + B.

Проводился химический и рентгенофазовый анализ продуктов горения. В табл. 2 приведен фазовый состав продуктов горения, получен-

Таблица 2

Система	Содержание бора в исходной смеси, ат. %	Фазовый состав	Химический состав однофазных продуктов, %	
			Me	B
Ti — B, Nb — B	<50	Me + MeB		
	50	MeB	81,2 (Ti) 90,1 (Nb)	18,38 9,87
	50—66,7	MeB + MeB ₂		
	66,7	MeB ₂	68,7 (Ti)	31,0
Zr — B	>66,7	MeB ₂ *	81,8 (Nb)	18,45
	<66,7	Zr + ZrB ₂		
	66,7	ZrB ₂	80,5	19,01
Hf — B	>66,7	ZrB ₂ + ZrB ₁₂		
	<66,7	Hf + HfB ₂		
	66,7	HfB ₂	88,89	10,2
Mn — B	>66,7	HfB ₂ *		
	<50	Mn + MnB		
	50	MnB		
	>50	MnB*		

* Присутствует также рентгеноаморфный бор.

ных при горении смесей с различным соотношением компонентов. Приведены также данные химического анализа однофазных моно- и диборидов. В системах Zr—B, Hf—B монобориды получены не были.

Постом и Глезером [8] впервые был обнаружен борид состава ZrB, которому была приписана кубическая структура типа NaCl. Затем в некоторых работах подтверждалось существование ZrB с кубической структурой [9, 10]. В других работах его существование отрицалось, но доказывалось, что ZrB имеет орторомбическую структуру типа FeB [11]. В работе [12] приведены экспериментальные данные по исследованию борида ZrB путем рентгенофазового анализа. В ряде работ соединения состава ZrB вообще не было обнаружено как при низких [13], так и при высоких [14] температурах.

Существование моноборида гафния также является спорным. Так, в [11] установлено, что существует HfB с орторомбической структурой, а в работе [13] был выделен HfB с параметрами решетки, хорошо согласующимися с данными работы [11]. В работе [14] описано существование HfB с кубической структурой.

В работе [15] установлено влияние азота и кислорода на равновесие в системе Hf—B. Автором отмечается, что использование достаточно чистых компонентов высокого вакуума, а также геттера при плавлении дает возможность полностью избежать появления в сплавах фазы Hf(BNO) типа NaCl, которую, по-видимому, принимали за HfB кубической структуры. Борид HfB в [15] не был обнаружен.

Результаты, полученные при горении смесей металлов с бором в широком интервале соотношения реагентов, позволяют сделать некоторые выводы относительно существования моноборидов MeB (Me=Zr, Hf). Рассчитывались температуры горения смесей Me—B (Me=Ti, Zr, Hf) при различных соотношениях реагентов. При проведении расчетов предполагалось, что в указанных системах образуется только один борид, MeB₂, т. е. считалось, что избыток бора или металла при горении смеси, отличной по составу от Me+2B, является инертным разбавителем, который в реакции не участвует, а лишь понижает температуру горения. Исходные термодинамические данные взяты из [16], результаты расчета приведены в табл. 3.

Если в системах Zr—B, Hf—B указанное предположение внешне оправдано потому, что в конечных продуктах бориды, отличные по со-

Таблица 3

Состав исходной смеси aMe+B		T _{ад} , °К	Состав исходной смеси Me+σB		T _{ад} , °К
Me	a		Me	σ	
Hf	1,25	2690	Hf	2,2	3520
	1,00	2870		2,5	3410
	0,75	3180		3,0	3100
	0,67	3520		4,0	2450
Zr	2,00	2125	Zr	2,2	3300
	1,67	2250		2,5	3100
	1,33	2410		3,0	2720
	1,00	2670		4,0	2450
	0,83	2790		4,5	2330
	0,55	3315		5,0	2200
Ti	2,00	2090	Ti	2,5	2960
	1,00	2590		3,0	2640
	0,75	2810		4,0	2390

Таблица 4

Состав исходной смеси Me+2B+xP			T _{ад} , °K	Состав исходной смеси Me+2B+xP			T _{ад} , °K
Me	P	x		Me	P	x	
Zr	ZrB ₂	0,05	3315	Zr	BN	0,15	3315
		0,11	3120			0,2	3200
		0,25	2940			0,5	2980
		0,428	2660			1	2350
		0,667	2350			2	2110
Ti	TiB ₂	0,2	3000	Hf	HfB ₂	0,11	3520
		0,3	2840			0,25	3410
		0,4	2690			0,428	3050
		0,5	2560			0,667	2750
		0,6	2430			0,8	2550

ставу от MeB₂ (Me=Zr, Hf), не были получены, то в случае системы Ti—B это предположение было заведомо неверно, поскольку бесспорно, что существует моноборид титана TiB, который также был получен. Но, как будет показано в дальнейшем, такое предположение полезно для сравнения всех трех систем.

Были проведены также расчеты адиабатических температур горения смесей Me+2B (Me=Ti, Zr, Hf), разбавленных инертными разбавителями—дигборидами соответствующих металлов, рассчитана и температура горения смеси Zr+2B, разбавленной нитридом бора (табл. 4).

В работе [7] приведены результаты измерений скорости горения смесей Me+2B (Me=Ti, Zr, Hf), разбавленных конечными продуктами. В настоящей работе сделано сравнение скоростей горения смесей, разбавленных конечными продуктами, и смесей, содержащих различные количества реагентов. Оно проводилось в координатах скорость горения—адиабатическая температура горения (рис. 2).

В случае системы Hf—B (рис. 2, а) точки, относящиеся к разбавлению смеси Hf+2B бором и гафнием, лежат на кривой, полученной при разбавлении этой смеси инертным разбавителем—дигборидом гафния. Следовательно, гафний и бор также инертны и дополнительных источников тепловыделения во фронте горения нет. Некоторый разброс

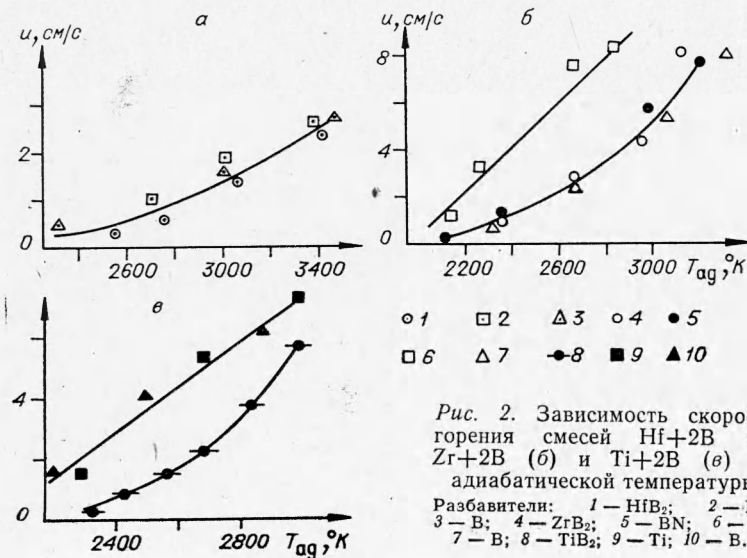


Рис. 2. Зависимость скорости горения смесей Hf+2B (а) Zr+2B (б) и Ti+2B (в) от адиабатической температуры. Разбавители: 1—HfB₂; 2—Hf; 3—B; 4—ZrB₂; 5—BN; 6—Zr; 7—B; 8—TiB₂; 9—Ti; 10—B.

экспериментальных данных, очевидно, обусловлен разницей в теплофизических свойствах разбавителей.

Влияние разбавителей на горение смеси $Zr+2B$ показано на рис. 2, б. Бор, диборид циркония и нитрид бора влияют на скорость горения одинаково. Все точки ложатся вокруг некоторой кривой, а точки, относящиеся к разбавлению этой смеси цирконием, лежат гораздо выше ее. Повышение скорости горения относительно скоростей горения смесей, разбавленных до тех же температур действительно инертными разбавителями, очевидно, вызвано тем, что реальные температуры горения в этом случае гораздо выше расчетных, т. е. имеется дополнительная экзотермическая реакция, тепловыделение которой не учтено в расчетах. Такой реакцией в области, богатой цирконием, может быть реакция образования моноборида циркония во фронте горения, которая будет выделять дополнительное тепло, в результате чего и повысится скорость горения. Отсутствие ZrB в продуктах горения показывает, что он в дальнейшем, по-видимому, диспропорционирует на Zr и ZrB_2 . Подобный эффект при горении смеси гафния с бором не наблюдается, и это свидетельствует о том, что моноборид гафния в этой смеси не образуется.

Сравним полученные результаты с результатами по разбавлению смеси $Ti+2B$ различными разбавителями (рис. 2, в), в том числе титаном. Точки, относящиеся к разбавлению титаном, как и в предыдущем случае, лежат гораздо выше кривой, полученной при разбавлении смеси $Ti+2B$ конечным продуктом. Этот факт подтверждает предположение об образовании моноборида циркония при горении смеси циркония и бора.

Скорости горения смеси $Ti+2B$, содержащей избыточный бор, также лежат выше кривой разбавления конечным продуктом. Аналогично можно предположить, что в области, богатой бором, происходит еще одна экзотермическая реакция, тепловой эффект которой не учтен. Такой реакцией может быть образование боридов титана Ti_2B_5 , существование которого также является спорным (нами этот борид не был получен). Совпадение кривых $U(T_{ад})$ при избытке титана и бора, по-видимому, случайно.

На основании полученных результатов могут быть предложены универсальные координаты, обработка экспериментальных данных в которых позволит связать скорость горения с возможным наличием тех или иных фаз. Такими координатами могут являться U/U_{max} — состав смесей. Причем сравниваются системы, максимум скорости горения в которых U_{max} отвечает образованию сходных фаз (моноборидов, диборидов и т. д.). Результаты обработки экспериментальных данных в указанных координатах приведены на рис. 3. Как следует из графика, ход кривых слева от максимума в случае $Ti-B$, $Zr-B$, $Nb-B$ примерно одинаков; кривая для $Hf-B$ проходит гораздо ниже.

По-видимому, результаты могут быть распространены и на другие системы. Таким образом, описанная процедура может рассматриваться как метод обнаружения метастабильных фаз, образующихся в зоне горения.

Поступила в редакцию
27/VIII 1973

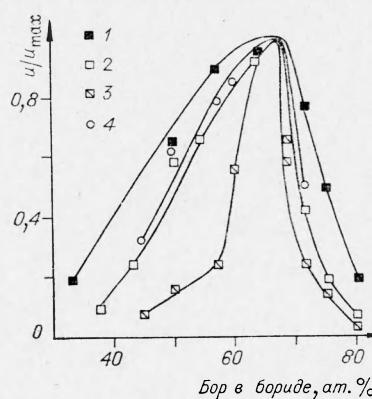


Рис. 3. Сравнение зависимостей скоростей горения от соотношения компонентов для различных систем:
1 — $Ti-B$; 2 — $Zr-B$; 3 — $Hf-B$; 4 — $Nb-B$.

ЛИТЕРАТУРА

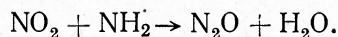
1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. СССР № 255221, 1967.
2. A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, V. M. Schkiro. Fr. pat. № 7014363, 1970.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 366.
4. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Горение пористых металлических образцов в газообразном азоте. Отчет ФИХФ, Черноголовка, 1971.
5. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Отчет ФИХФ, Черноголовка, 1970.
6. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 905.
7. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
8. V. Post, F. Glaser. J. Chem. Phys., 1952, 20, 1050.
9. Ю. Б. Кузьма, В. И. Лах и др. Изв. АН СССР. Металлы, 1965, 6, 127.
10. Ю. В. Ворошилов, Ю. Б. Кузьма. Порошковая металлургия, 1967, 6, 49.
11. Н. Новотны. Monatshefte für Chemie, 1961, 92, 393.
12. Н. В. Черкашина и др. В сб. «Высокотемпературные неорганические соединения». Киев, 1965, стр. 421.
13. Ю. В. Ворошилов, Ю. Б. Кузьма. Порошковая металлургия, 1969, 11, 95.
14. F. W. Glaser a. o. J. Metals, 1953, 50, 258.
15. В. М. Ромашов. Автореф. канд. дисс., ВИАМ, 1968.
16. H. L. Schick. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds, N. Y.—London, 1966, 1, 2.

УДК 662.215.1

ОБ ИНГИБИРУЮЩЕМ ВЛИЯНИИ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ НА ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

А. П. Глазкова
(Москва)

Первичной реакцией при горении перхлората аммония (ПХА) является его диссоциация на аммиак и хлорную кислоту [1], последующие реакции между которыми могут привести к образованию окислов азота в качестве промежуточных продуктов горения. В работе [2] было показано, что количество образующихся окислов азота (NO_2 , N_2O) падает при увеличении давления от атмосферного до 140 ат более чем в два раза. Источником образования N_2O , например, может послужить реакция восстановления NO_2 за счет радикала NH_2 [3,4]



Возможность протекания подобных реакций отмечена и в работе [2].

Один из путей замедления процесса горения перхлората аммония заключается в добавлении к нему восстановителей [1, 5]. Некоторые из стабилизаторов термической стойкости порохов, способные связывать окислы азота даже при комнатной температуре, например дифениламин, оказались эффективными и при ингибировании горения перхлората аммония [1, 6].

Целью настоящей работы было более детальное изучение влияния восстановителей на закономерности горения перхлората аммония в широком диапазоне давлений по методике, отработанной ранее [7].

Прежде всего следует отметить специфичность действия добавок органической природы в данном случае. Поскольку перхлорат аммония