

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногоровка, 1975.
2. И. П. Боровинская.— В сб. Горение и взрыв. М., Наука, 1977.
3. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
4. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин, К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1976, 12, 6, 819.
5. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 676.
6. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
7. Н. Н. Бахмап, А. Ф. Беляев. Докл. АН, 1960, 133, 4, 866.
8. А. Г. Мержанов. Archiwum Procesow Spalania, 1974, 5, 1, 17.
9. В. В. Александров. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1978, 7, 3, 59.
10. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсиян. Докл. АН СССР, 1980, 250, 4, 880.
11. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5, 79.
12. Т. З. Азатян, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1978, 14, 6, 88.
13. В. М. Шкиро, В. Н. Доронин, И. П. Боровинская. Вторая Всесоюзная конференция по технологическому горению. Тезисы докл. Черногоровка, 1978.
14. М. А. Корчагин, В. А. Подергин. Вторая Всесоюзная конференция по технологическому горению. Тезисы докл. Черногоровка, 1978.
15. М. А. Корчагин, В. А. Подергин. ФГВ, 1979, 15, 3, 48.
16. М. А. Корчагин, В. В. Александров, В. А. Неропов. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1979, 14, 6, 104.
17. В. Б. Федоров, М. Х. Шоршоров, Д. К. Хакимова. Углерод и его взаимодействие с металлами. М., Металлургия, 1978.
18. Г. В. Самсонов, И. М. Вилицкий. Тугоплавкие соединения. М., Металлургия, 1976.
19. Э. Стормс. Тугоплавкие карбиды. М., Атомиздат, 1970.
20. Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая, В. С. Нешпор. Физическое материальное введение карбидов. Киев, Наукова думка, 1974.
21. P. Costa, R. R. Conte. Compounds of Interest in Nucl. Reactor Technology. Ed. by J. Waber and P. Chiotti. The Metals Society AIME. Michigan, 1975, p. 10.
22. А. Г. Аюпян, С. К. Долуханян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 3, 70.
23. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Л. Майссела и Г. Глэнга. Т. 1, 2. М., Советское радио, 1977.
24. В. П. Елютин, В. П. Соседов и др.— В сб.: Конструкционные материалы на основе углерода (тематический отраслевой сборник трудов, № 9). М., Металлургия, 1974.
25. Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., Химия, 1976.
26. Ю. П. Конюшая. Открытия советских ученых. М., Московский рабочий, 1979.
27. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Вторая Всесоюзная конференция по технологическому горению. Тезисы докл. Черногоровка, 1978.
28. В. В. Барзыкин, В. П. Стовбун.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногоровка, 1975.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОВОЙ ВОЛНЫ В СВС-ПРОЦЕССАХ

(на примере синтеза боридов)

А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсиян

(Черногоровка)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой волну экзотермического взаимодействия со всеми характерными особенностями (зона прогрева, взаимодействующие зоны химических реакций и т. д.) [1—3]. Исследование структуры распространя-

ющейся в стационарном режиме волны синтеза позволяет получать сведения о механизме процесса. Много информации дает температурное распределение по зонам волны синтеза. В этой области уже получены определенные результаты [4—6], однако экспериментальные данные о полных распределениях температуры по зонам волны синтеза пока отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучение полных температурных распределений по зонам СВС на примере образования боридов некоторых металлов в условиях, приближающихся к адиабатическим. В работе предложена методика термопарных измерений и получены распределения температуры в волне горения смесей  $Me + \alpha B$  для Nb, Ta, Zr, Hf, Ti и Mo в основном при  $\alpha = 1$  и  $\alpha = 2$  ( $\alpha$  — молярный коэффициент избытка бора). Определены параметры зон, их относительные размеры, выявлены области реакционных зон, которые в основном определяют скорость распространения волны синтеза, построены распределения тепловых потоков, степени полноты реакций и скоростей тепловыделения по зонам, сделана оценка диффузионно-кинетических констант. Обсуждаются возможные пути образования моноборидов.

Интересная особенность изученных процессов заключается в том, что реакции протекают в твердой фазе, так как реагенты остаются твердыми в течение всего процесса (за исключением Ti и, возможно, Zr).

#### Методика исследования

Распределения температуры получены  $\Gamma$ -образными ленточными вольфрам-ренийскими термопарами толщиной 7—10 мкм. Термопары с горизонтальным участком  $\sim 4$  мм запрессовывались в образцы, которые сжимались устройством, исключавшем вертикальные перемещения.  $\Gamma$ -образные термопары изготавливались на сваренных углом и прокатанных в вальцах термопар.

Из опыта микротермопарных измерений в горящих порохах [7—9] следует, что ошибки измерений незначительны, если толщина термопары в 5 (и более) раз меньше толщины теплового слоя волны горения, а горизонтальный участок термопары в 100 (и более) раз больше ее толщины. Оба условия выполнялись в этих измерениях с большим запасом. В экспериментах термопары предварительно изолировались (кроме рабочего спая) от реакционной среды с помощью очень тонких пластинок BN. Контрольные измерения термопарами с защитной пленкой из нитрида бора толщиной 1 мкм показали, что отсутствует взаимодействие материала термопар со средой.

Аппаратура регистрации сигнала термопар и метод обработки осциллограмм аналогичны работам [7—10]. Характер горения изучался с помощью фоторегистратора Ф-11. Опыты проводились в бомбе постоянного давления в среде аргона при давлениях, близких к атмосферному на образцах сечением  $8 \times 12$  мм, высотой 10—15 мм. В контрольных опытах образцы имели диаметр  $d = 20$  мм, так как при  $d = 20$  мм уже наступает насыщение зависимостей  $T_r(d)$  [11] ( $T_r$  — конечная температура горения).

#### Экспериментальные результаты

Характеристики изученных систем приведены в табл. 1. Использовался аморфный (коричневый) бор чистоты 98% с частицами меньше 1 мкм. Размеры частиц металла указаны в табл. 1. В некоторые системы для уменьшения максимальной температуры добавлялся конечный продукт либо нитрид бора. Относительная плотность смесей  $\rho_0$  изменялась в пределах 0,44—0,65.

Таблица 1

## Характеристики смесей

Смесь	$\alpha$	$\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_0$	$\mu$ , мм
Nb+ $\alpha$ B	1,0	3,1—3,3 3,8—4,1	0,47—0,50 0,57—0,62	$\leq 2$ $\leq 45$
	2,0	2,5—3,0 3,0—3,5 2,6—2,8	0,44—0,53 0,53—0,62	$\leq 2$ $\leq 45$ $\leq 2$ *
Ta+ $\alpha$ B	0,7	6,7	0,5	$\leq 2$
	1,0	6,0	0,49	$\leq 2$
	1,5	5,5	0,45	$\leq 2$
	2,0	5,0	0,5	$\leq 2$
Ti+ $\alpha$ B	0,6	2,2	0,55	$\leq 45$
	0,65	2,1	0,53	$\leq 45$
	0,7	2,3	0,58	$\leq 45$
	0,75	2,1	0,53	$\leq 45$
	1,0	2,0	0,52	$\leq 45$
Zr+ $\alpha$ B	1,0	2,9	0,54	$\leq 2-15$
	2,0	3,0	0,64	$\leq 2-15$ **
Hf+ $\alpha$ B	2,0	4,8—5,2	0,55—0,60	$\leq 2-15$ **
Mo+ $\alpha$ B	1,0	3,9—4,1	0,54—0,57	$\leq 2$

\* Разбавление нитридом бора.

\*\* Разбавление конечным продуктом.

Изученные смеси горят в основном стабильно. Гладкий вид имеют регистрограммы, а также осциллограммы термопарных записей распределений температуры (рис. 1), типичные для стабильного горения. Исключение составляет смесь Mo+B, у которой пульсирует как температура, так и скорость горения. Вариация плотности смесей (см. табл. 1) не изменяет характера горения.

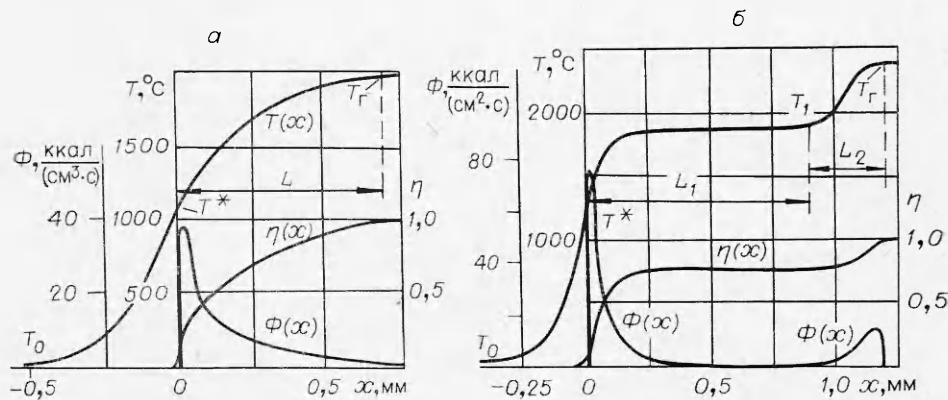


Рис. 1. Среднее распределение температуры по зонам горения смеси  $Nb_M + \alpha B$  скорости тепловыделения  $\Phi$  и степени полноты реакции  $\eta$ .

а) смесь  $Nb_M + 2 B$ ; б)  $Nb_M + B$ .

Таблица 2

## Параметры зон синтеза одностадийных структур

Смесь	$\rho_1, \text{г/см}^3$	$\alpha, \text{см/г}$	$L, \text{мм}$	$L, \text{мм}$	$T^*, \text{°C}$	$T, \text{°C}$		$a \cdot 10^3, \text{см}^2/\text{с}$		
						опыт	расчет	$a_1$	$a_2$	$a_3$
$\text{Nb}_M + 2\text{B}$	3,2	0,62	$170 \pm 30$	$1,0 \pm 0,2$	$1000 \pm 100$	$2000 \pm 50$	2300 [12]	$10,5 \pm 1,9$	17	34
$\text{Nb}_{ip} + 2\text{B}$	3,0	0,32	$350 \pm 50$	$1,4 \pm 0,4$	$1000 \pm 100$	$1800 \pm 50$	2300 [12]	$11,0 \pm 1,8$	17	34
$\text{Nb}_M + 2\text{B} + 9\% \text{BN}$	2,7	0,16	$200 \pm 50$	$1,4 \pm 0,2$	$1000 \pm 100$	$1550 \pm 50$	1650	$3,2 \pm 0,8$	17	—
$\text{Ta} + 2\text{B}$	5,0	0,63	$160 \pm 30$	$3,5 \pm 0,5$	$1000 \pm 100$	$2000 \pm 50$	2400 [12]	$10 \pm 2,0$	15	22,5
$\text{Ta} + 2\text{B} + 5\% \text{TaB}_2$	5,0	0,55	$220 \pm 40$	$4,0 \pm 0,5$	$1000 \pm 100$	$1930 \pm 50$	—	$12 \pm 2,0$	15	22,5
$\text{Ta} + 2\text{B} + 10\% \text{TaB}_2$	5,0	0,48	$280 \pm 40$	$4,5 \pm 0,6$	$1000 \pm 100$	$1870 \pm 50$	—	$13 \pm 2,0$	15	22,5
$\text{Ta} + 0,7\text{B}$	6,6	0,43	$250 \pm 40$	$4,5 \pm 0,5$	$1000 \pm 100$	$1670 \pm 50$	—	$10,0 \pm 2,0$	—	—
$\text{Ta} + 1,5\text{B}$	5,5	0,86	$140 \pm 30$	$3,0 \pm 0,5$	$1000 \pm 100$	$2100 \pm 50$	—	$13,0 \pm 3,0$	—	31,0
$\text{Zr} + 2\text{B} + 30\% \text{ZrB}_2$	2,9	1,8	$120 \pm 20$	$2,0 \pm 0,3$	$850 \pm 100$	$2270 \pm 50$	2260	$21,5 \pm 3,5$	30	64,7
$\text{Zr} + 2\text{B} + 50\% \text{ZrB}_2$	2,9	0,87	$180 \pm 20$	$1,6 \pm 0,2$	$850 \pm 100$	$1900 \pm 50$	1950	$16 \pm 0,2$	30	—
$\text{Zr} + \text{B}$	3,0	0,4	$80 \pm 10$	$0,6 \pm 0,1$	$1000 \pm 100$	$1700 \pm 50$	—	$3,2 \pm 0,7$	—	78,5
$\text{Hf} + 2\text{B}$	5,0	2,2	$50 \pm 10$	$1,0 \pm 0,3$	$1000 \pm 100$	$2650 \pm 100$	3250 [23]	$11 \pm 2,0$	16	16,0
$\text{Hf} + 2\text{B} + 20\% \text{HfB}_2$	5,0	1,5	$70 \pm 20$	$2,0 \pm 0,4$	$1000 \pm 100$	$2350 \pm 100$	—	$10 \pm 2,5$	16	16,0
$\text{Hf} + 2\text{B} + 30\% \text{HfB}_2$	5,0	1,1	$100 \pm 20$	$2,0 \pm 0,4$	$1000 \pm 100$	$2200 \pm 100$	—	$11,0 \pm 2,0$	16	16,0
$\text{Hf} + 2\text{B} + 40\% \text{HfB}_2$	5,0	0,87	$120 \pm 20$	$2,1 \pm 0,4$	$1000 \pm 100$	$2000 \pm 100$	—	$10,0 \pm 2,0$	16	16,0
$\text{Mo} + \text{B}$	3,7	0,25	200	1,2	1000	1500	1530	5	—	33,5
$\text{Ti} + \text{B}$	2,0	3,8	$50 \pm 10$	$2,0 \pm 0,3$	$1000 \pm 100$	$2290 \pm 50$	2280 [12]	$18 \pm 4,0$	—	37,0
$\text{Ti} + 0,6\text{B}$	2,1	0,36	$400 \pm 40$	$2,2 \pm 0,3$	$1000 \pm 100$	$1670 \pm 50$	—	$14 \pm 2,0$	—	—

Примечание.  $a_2$  — температуропроводность конечного продукта в момент окончания реакции,  $a_1$  — после остывания.

**Борирование Nb.** Осредненное распределение температуры по зонам горения смеси Nb+2В приведено на рис. 1 (на примере смеси Nb<sub>м</sub>+2В). Оно начинается тепловым слоем с экспоненциально растущей температурой. При начальной температуре реакции  $T^* = 1000^\circ\text{C}$  рост температуры быстро замедляется, что вызывается экзотермической реакцией. В зоне реакции  $T$  монотонно растет до конечной температуры  $T_r = 2000^\circ\text{C}$ . Протяженность  $l$  теплового слоя определяется расстоянием, на котором температура (начиная с  $T^*$ ) падает в  $e$  раз, а протяженность  $L$  зоны реакции — расстоянием от  $T^*$  до  $T_r$ . Температуропроводность исходной смеси  $a_1$  определяется по толщине теплового слоя:  $a_1 = lu$ , где  $u$  — скорость горения. Средние значения параметров зон приведены в табл. 2. Там же даны среднеквадратичные ошибки, возникающие из-за разброса экспериментальных данных. Укрупнение частиц Nb уменьшает скорость горения, увеличивает зону реакции, снижает из-за недогорания  $T_r$ . Введение инертной добавки (9% BN) сохраняет одностадийность реакционной зоны, уменьшает  $u$  и  $T_r$ , увеличивает  $L$  (см. табл. 2).

Осредненное распределение температуры смеси Nb+В по зонам приведено на рис. 1, б. Зона реакций состоит из двух температурных стадий. Первая стадия протяженностью  $L_1$  оканчивается температурой  $T_1$ , вторая стадия имеет протяженность  $L_2$ . Средние значения параметров зон приведены в табл. 3. Видно, что, как и в предыдущих смесях, заметная реакция начинается при  $T^* = 1000^\circ\text{C}$ . Размер первой стадии существенно больше второй. Максимальная температура  $T_r$  близка к расчетной  $T_{r\text{ расч}}$  [12]. Укрупнение Nb снижает  $u$  и  $T_r$ , увеличивает  $L_1$  и  $L_2$ . Недогорание в смесях Nb+В отмечалось ранее в [13]. Температуры  $T^*$  и  $T_1$  не зависят от крупности Nb.

**Борирование Hf.** Порошок HfV<sub>2</sub>, имеющий тот же фракционный состав, что и Hf, добавлялся в исходную смесь в количестве 0—40% по массе. Температура в зоне реакции растет монотонно, как на рис. 1. Увеличение количества добавки (смеси 12—14, табл. 2) снижает  $u$  и  $T_r$ , увеличивает  $L$

Таблица 3

Смесь	$\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	$u$ , см/с	$l$ , мм	$L_1$ , мм	$L_2$ , мм	$T^*$	$T_1$	$T_r$	$a_1 \cdot 10^3$ , см <sup>2</sup> /с	$T_{r\text{ расч}}$		
										$a_2$	$a_3$	$a_4$
Nb <sub>м</sub> +В	3,65	0,55	100±20	1,0±0,8	0,4±0,1	1000±100	1900±50	2380±50	5,5±1,1	16	535	—
Nb <sub>кр</sub> +В	3,6	0,46	180±40	1,1±0,2	0,65±0,1	1000±100	1900±50	2200±50	8,2±1,8	16	53	—
Ta+В	6,0	0,74	150±30	1,4±0,4	1,2±0,3	1000±100	1700	2300±100	12,0±1,0	10	35	—
Ti+0,75В	2,1	1,0	150±30	1,6±0,3	0,8±0,2	1000±100	1640	1880±50	15,0±3,0	—	—	—
Ti+0,7В	2,3	0,67	180±30	1,6±0,3	1,0±0,2	1000±100	1640	1800±50	12,0±2,0	—	—	—
Ti+0,65В	2,1	0,56	220±40	1,7±0,3	1,0±0,2	1000±100	1640	1690±50	12,0±2,0	—	—	—

Параметры зон синтеза двухстадийных структур

Примечание. Температура в виде в °C.

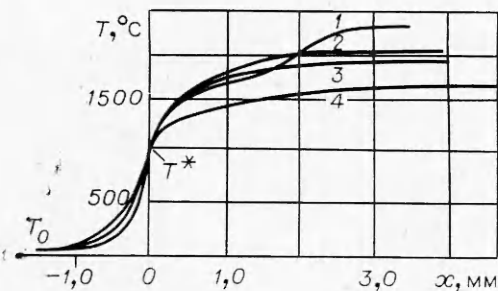


Рис. 2. Осредненные распределения температуры по зонам горения смесей Ta+αV. α равно: 1—1,0, 2—1,5, 3—2,0, 4—0,7.

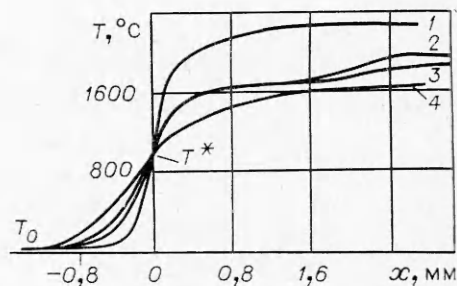


Рис. 3. Осредненные распределения температуры по зонам горения смесей Ti+αV. α равно: 1—1,0, 2—0,75, 3—0,7, 4—0,6.

и оставляет неизменной  $T^*$ . При дальнейшем разбавлении системы конечным продуктом горения переходит на автоколебательный режим.

**Борирование Zr.** Разбавитель (порошок  $ZrB_2$ ) имел примерно тот же фракционный состав, что и Zr, и добавлялся в исходную смесь в количестве 30 и 50% по массе. Средние значения параметров зон изученных смесей даны в табл. 2 (смеси 9, 10). Зона реакции в обоих случаях имеет монотонно растущую температуру. При увеличении количества разбавителя с 30 до 50% скорость горения уменьшается в 2 раза, падает температура горения в хорошем соответствии с расчетом (см. табл. 2). Смеси имеют высокую теплопроводность:  $a_1 = (16 \div 22) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Зона реакции смеси Zr + V начинается при  $T^* = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$  и имеет монотонное распределение температуры (смесь 11, табл. 2). Продукты реакции слегка оплавлены, температура горения близка к температуре плавления Zr.

**Борирование Ta.** Распределение температуры в смеси Ta + 2V имеет качественно такой же вид, как и для смесей Nb + 2V, т. е. температура в зоне реакции монотонно возрастает от  $T^*$  до  $T_r$  (рис. 2). Значения параметров зон даны в табл. 2. На рис. 2 приведены средние распределения температуры по зонам горения смесей Ta + αV при различных α. Средние значения параметров зон этих смесей приведены в табл. 2 (смеси 4—9). При вариации α  $T_r$  имеет максимум при α = 1, а скорость горения имеет максимум при α = 1,5. Приведенные выше результаты получены на Ta с размером частиц  $\leq 2 \text{ мкм}$ . Опыты с бидисперсным Ta (80% мелкого, 20% крупного с частицами  $\leq 45 \text{ мкм}$ ) показали, что крупный Ta не реагирует в волне. Этот же вывод следует из анализа конечного продукта. Смеси Ta + αV, содержащие только крупный тантал, поджечь не удается.

**Борирование Ti.** На рис. 3 приведены полные распределения температуры в волне синтеза системы титан — бор при α ≤ 1. В этой области конечными продуктами являются TiV и непрореагировавший титан. С изменением α на температурных профилях волны горения появляются изотермические участки протекания реакции. Так, при  $0,65 \leq \alpha \leq 0,75$  изотермический участок ( $T \approx 1900 \text{ K}$ ), по-видимому, соответствует плавлению титана. При α = 0,6 и 1,0 на температурных профилях изотермического участка протекания реакции нет. В первом случае максимальная температура ограничивается температурой плавления титана ( $T_r = 1900 \text{ K}$ ), во втором случае  $T_r = T_{\text{пл TiV}} = 2500 \text{ K}$  (смеси 17, 18, табл. 2).

**Борирование Mo.** Единственная, способная к горению смесь Mo + B горит в явно пульсирующем режиме — пульсирует как скорость горения, так и температура в зоне реакции. Однако среди проведенных экспериментов можно выбрать опыты, в которых пульсации не столь велики,

Таблица 4

## Некоторые теплофизические константы

Реакция	Исходная смесь при $T^*$		Конечный продукт при $T_r$	
	$\lambda_1 \cdot 10^2$ , кал/(см·с·град)	$c_1 \rho_1$ , кал/(см <sup>3</sup> ·град)	$\lambda_2 \cdot 10^2$ , кал/(см·с·град)	$c_2 \rho_2$ , кал/(см <sup>3</sup> ·град)
Nb+2B→NbB <sub>2</sub>	0,48	0,46	1,2	0,70
Nb+B→NbB	0,25	0,45	0,9	0,54
Ta+2B→TaB <sub>2</sub>	0,40	0,46	0,9	0,60
Ta+B→TaB	0,28	0,55	0,5	0,47
Zr+2B→ZrB <sub>2</sub>	0,97	0,46	2,0	0,67
Hf+2B→HfB <sub>2</sub>	0,40	0,48	0,8	0,50

что позволяет получить ориентировочные сведения о параметрах зон (см. табл. 2).

**Теплофизические константы вещества в волне горения.** Коэффициенты температуропроводности изучаемых веществ в волне горения приведены в табл. 2 и 3. Значения  $a_1$  и  $a_2$  получены по размерам теплового слоя  $l$  ( $a_1 = lu$ ) и протяженности теплового слоя  $l_2$  в начале второй стадии ( $a_2 = l_2 u$ ),  $a_3$  — методом температурных волн [14]. Для одностадийных реакционных структур величины  $a_2$  найдены как предел, к которому стремится  $a_3$  при разбавлении исходной смеси конечным продуктом. Существенное увеличение  $a_3$  по сравнению с  $a_2$  связано, вероятно, со спеканием конечного продукта. При расчете тепловых эффектов и кинетических констант выше использовались значения  $a_1$  и  $a_2$ , из которых легко найти теплопроводность исходных смесей ( $\lambda_1$ ) и конечных продуктов ( $\lambda_2$ ), поскольку соответствующие объемные теплоемкости ( $c_1 \rho_1$  и  $c_2 \rho_2$ ) легко рассчитываются (табл. 4).

Видно, что теплоемкости слабо изменяются в волне горения, а температуропроводность существенно возрастает. Так возникает задача нахождения закона изменения  $\lambda$  (или  $a$ ) в зоне реакций. Ниже предложена формула для закона изменения  $\lambda$ . Она получена тем же способом, как и формула для гетерогенных смесей в [15]. Предполагается, что на поверхности частиц Me, окруженных мелкими частицами В (форма частиц Me несущественна), постепенно нарастает слой борида. Естественно, что теплопроводность  $\lambda$  в реакционной зоне — функция степени полноты реакции  $\eta$  ( $\eta$  изменяется от 0 до 1). Формула имеет вид

$$\frac{\lambda}{\lambda_B} = \frac{(1 - \lambda_B/\lambda_2) a_0^3 - b_0^3}{1 - (1 - \lambda_B/\lambda_2) a_0} + \frac{b_0^2}{1 - a_0(1 - \lambda_B/\lambda_2) - b_0(\lambda_B/\lambda_2 - \lambda_B/\lambda_{Me})},$$

$$\text{где } a_0 = \left[ \frac{(\varepsilon \eta + 1)}{(\varepsilon + 1)} \right]^{1/3}; \quad b_0 = \left[ \frac{(1 - \eta)}{(\varepsilon + 1)} \right]^{1/3}; \quad \varepsilon = \frac{\alpha A_B \rho_{Me}}{\rho_B \rho_0 A_{Me}};$$

$\lambda_B$  и  $\lambda_{Me}$  — коэффициенты теплопроводности В и Me;  $A_B$  и  $A_{Me}$  — их атомные массы;  $\rho_B$  и  $\rho_{Me}$  — плотности;  $\alpha$  — коэффициент избытка В в смеси;  $\rho_0$  — относительная плотность смеси. Очевидно, что при  $\eta = 0$   $\lambda = \lambda_1$ , при  $\eta = 1$   $\lambda = \lambda_2$ . В явном виде  $\lambda$  не зависит от дисперсности Me. Расчеты по приведенной формуле показывают, что с точностью 5—10% зависимость  $\lambda = f(\eta)$  можно считать линейной

$$\lambda = \lambda_2 \eta - \lambda_1 (1 - \eta). \quad (1)$$

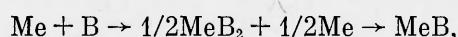
Формула (1) удобна для расчета тепловых эффектов по распределениям температуры.

## Обсуждение экспериментальных данных

**Относительные размеры зон реакции и ведущие стадии.** Для выделения областей, определяющих скорости распространения волны в изученных смесях, удобно найти относительные размеры зон реакций в каждой из смесей и установить их ширину. Узкой называется зона, размер которой существенно меньше кондуктивного (михельсоновского) размера, а шириной — зона, размер которой превышает кондуктивный [16]. Относительный размер зоны реакции в одностадийной структуре равен  $\Delta = L/L_M$ , где  $L_M = \bar{a}/u$  — кондуктивный размер этой зоны,  $\bar{a}$  — ее средняя температуропроводность. Для первой стадии двухстадийной структуры относительный размер зоны реакции  $\Delta_1 = L_1/L_M$ . Полученные значения  $\Delta$  и  $\Delta_1$  приведены в табл. 5. Видно, что  $\Delta$  и  $\Delta_1$  существенно больше единицы, т. е. зоны широкие. А это означает [16—18], что области, определяющие скорость распространения, находятся вблизи  $T^*$  и имеют размер порядка  $L_M$ . В табл. 5 не приведены данные для смесей Ti +  $\alpha$ B, так как в зонах реакций этих смесей существует также конвективный теплоперенос расплавленным титаном вследствие его растекания по порам смеси [19], а величина этого переноса пока неизвестна.

Как показывает расчет распределений скорости тепловыделения  $\Phi(x)$  по зонам горения (см. ниже), реакции протекают по всей протяженности  $L$  и  $L_1$ , поэтому при расчете значений  $\Delta$  и  $\Delta_1$  взяты полные размеры стадий. Во вторых стадиях двухстадийных структур, как показывает расчет кривых  $\Phi(x)$ , в большинстве случаев интенсивная реакция идет только в конце этих стадий. Размеры получаемых реакционных зон (для смесей с Nb и Ta) во многих случаях оказываются меньше кондуктивных, что означает узость зоны химической реакции, которой предшествует кондуктивный прогрев. Реакции, протекающие во второй стадии, не могут влиять на скорость распространения волны синтеза из-за наличия плато температуры, разделяющего стадии.

**О причинах образования двухстадийных структур.** В экспериментах обнаружена следующая закономерность: зона реакции смесей Me +  $\alpha$ B (Me V группы), стабильно горящих в режиме СВС, одностадийна при  $\alpha = 2$ , а при  $\alpha = 1$  двухстадийна. Возможной причиной температурной стадийности зон реакций смесей Me + B может быть химическая стадийность. Можно предполагать, что борирование протекает в две стадии по схеме



т. е. с промежуточным образованием смеси диборида и свободного металла [20]. Сопоставление значений  $T_{1 \text{экс}}$  с расчетом [12] показывает,

Таблица 5

Таблица относительных размеров зон  $\Delta$  и  $\Delta_1$

Реакция	$\Delta$	$\Delta_1$	Реакция	$\Delta$	$\Delta_1$
$\text{Nb}_M + 2\text{B} \rightarrow \text{NbB}_2$	3,5	—	$\text{Zr} + 2\text{B} + 30\% \text{ZrB}_2 \rightarrow \text{ZrB}_2$	13,6	—
$\text{Nb}_{\text{кр}} + 2\text{B} \rightarrow \text{NbB}_2$	4,0	—	$\text{Zr} + 2\text{B} + 50\% \text{ZrB}_2 \rightarrow \text{ZrB}_2$	6,2	—
$\text{Nb}_M + \text{B} \rightarrow \text{NbB}$	—	4,5	$\text{Hf} + 2\text{B} \rightarrow \text{HfB}_2$	18,0	—
$\text{Nb}_{\text{кр}} + \text{B} \rightarrow \text{NbB}$	—	4,2	$\text{Hf} + 2\text{B} + 20\% \text{HfB}_2 \rightarrow \text{HfB}_2$	14,0	—
$\text{Ta} + 2\text{B} \rightarrow \text{TaB}_2$	12,0	—	$\text{Hf} + 2\text{B} + 40\% \text{HfB}_2 \rightarrow \text{HfB}_2$	8,0	—
$\text{Ta} + \text{B} \rightarrow \text{TaB}$	—	7,5			



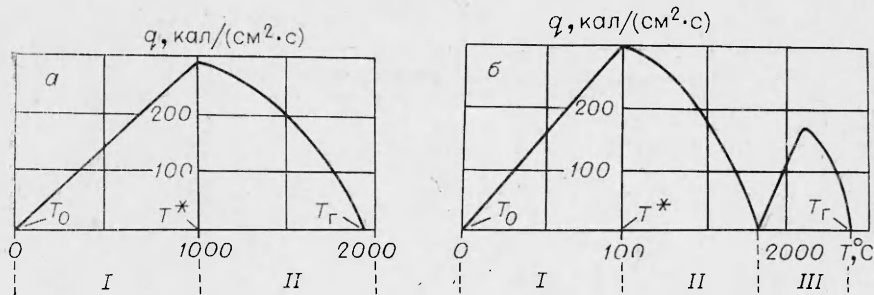


Рис. 4. Распределения тепловых потоков  $q=f(T)$  по зонам горения смесей.  
 а)  $Nb_M + 2B$ : I — зона прогрева (Михельсона), II — зона реакции (тепловыделение);  
 б)  $Nb_M + B$ : I — зона прогрева первой стадии, II — зона реакции первой стадии; III — вторая стадия.

что  $T_{1\text{экс}}$  и  $T_{1\text{расч}}$  не очень близки: для  $Ta + B$   $T_{1\text{экс}} = 1700^\circ\text{C}$ ,  $T_{1\text{расч}} = 1900^\circ\text{C}$ , для  $Nb + B$   $T_{1\text{экс}} = 1900^\circ\text{C}$ ,  $T_{1\text{расч}} = 1700^\circ\text{C}$ .

Оставаясь в рамках гипотезы диборидной стадии, можно предполагать, что наблюдаемое расхождение вызвано либо частичным образованием моноборида уже в первой стадии, либо неполным образованием диборида к моменту достижения температуры  $T_1$ .

**Распределение тепловых потоков по зонам.** Экспериментально полученные распределения температуры  $T(x)$  использовались для вычисления тепловых потоков  $q(T)$  по уравнению  $q = -\lambda \cdot dT/dx$ . В широкой реакционной зоне ошибки возрастают при этом лишь на 10–20% [9]. Типичные кривые приведены на рис. 4: slope прогрева смесей в интервале  $T_0 - T^*$  соответствуют прямые линии с тангенсом угла наклона, равным  $uc_1\rho_1$ . В начале реакционной зоны этот наклон  $dq/dT \ll mc$  ( $m$  — массовая скорость горения), т. е. в этой части зоны нагрев вещества осуществляется лишь за счет собственного тепловыделения. Отрицательная величина  $dq/dT$  остальной части зоны означает, что часть выделяемого тепла идет на собственный нагрев, а часть передается в низкотемпературную часть зоны [9, 17]. Вторая стадия также начинается прямой линией зоны прогрева с тангенсом угла наклона  $uc_2\rho_2$ , однако затем следует быстрое падение  $q$ , типичное для узких реакционных зон.

**Распределение степени полноты реакции  $\eta(x)$  и скорости тепловыделения  $\Phi(x)$  по зонам.** Система уравнений, описывающих стационарное распространение волны горения, имеет вид

$$\begin{aligned} d/dx \cdot (\lambda \cdot dT/dx) - mc \cdot dT/dx + \Phi &= 0, \\ -m \cdot d\eta/dx + \Phi/Q &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} \text{при } x = -\infty \quad T &= T_0, \quad dT/dx = 0, \quad \eta = 0; \\ \text{при } x = +\infty \quad T &= T_r, \quad dT/dx = 0, \quad \eta = 1. \end{aligned}$$

После интегрирования по  $x$  система (2) сводится к уравнению

$$\lambda(\eta) \cdot dT/dx - mc(T - T_0) + Qm\eta = 0. \quad (3)$$

Подставив  $\lambda(\eta)$  из (1), получим

$$\eta = \frac{mc(T - T_0) - \lambda_1 \cdot dT/dx}{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot dT/dx + Qm}. \quad (4)$$

Уравнение (4) дает рабочую формулу для построения распределений  $\eta(x)$  по экспериментальным профилям температуры  $T(x)$  и найденным из профилей распределениям  $dT/dx = f(x)$ . Ошибка определения  $\eta$  складывается в основном из ошибки получения  $dT/dx$ .

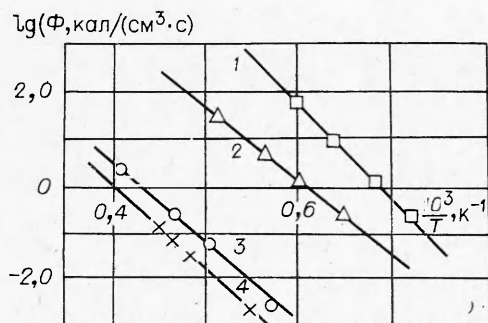


Рис. 5. Зависимость  $\ln \Phi$  от  $1/T$  для состава  $Ta+2B$ ;  $E=50\pm 10$  ккал/моль.  $\eta$  равно: 1 — 0,5, 2 — 0,7, 3 — 0,9, 4 — 0,95.

Распределения скорости тепловыделения получаются из уравнения

$$\Phi = mQ \cdot d\eta/dx,$$

в котором используется продифференцированная кривая  $\eta(x)$ , полученная по (4). Ошибка расчета

$\Phi$  в широких зонах реакций составляет 20—40% [9].

Типичные кривые  $\eta(x)$  и  $\Phi(x)$  приведены на рис. 1. Видно, что по характеру изменения  $\Phi(x)$  зона реакции одностадийной структуры и первая зона реакции двухстадийной структуры может быть поделена условно на область интенсивного, быстро изменяющегося тепловыделения. Первая область имеет примерные размеры  $l$  и, как указывалось выше, определяет скорость распространения волны синтеза. Вторая область практически не оказывает воздействия на скорость распространения и в соответствии с [18] может быть названа областью догорания. Интересно, что значительная часть конечного продукта обычно образуется, как видно из структуры зон, именно в области догорания. Подчеркнем, что в двухстадийной волне синтеза имеются две области догорания — конец первой и вся вторая стадия.

Итак, рассмотренные реакции борирования в волне СВС имеют в большинстве случаев протяженную область догорания, возникающую, по-видимому, вследствие постепенно усиливающегося торможения реакции продуктами синтеза.

**Определение эффективных кинетических параметров в области догорания.** Резкие изменения  $\Phi$  в области, определяющей скорости распространения, не позволяют надежно определять ее формально-кинетические константы по зависимостям  $\Phi(x)$ . Однако для области догорания с плавным изменением  $\Phi$  это может быть сделано. Ниже предложен один из способов определения таких констант.

Представим зависимость  $\Phi(\eta, T)$  в виде [18]

$$\Phi(\eta, T) = Qk_0\varphi(\eta)\exp(-E/RT), \quad (5)$$

где  $\varphi(\eta)$  — кинетический закон. Наиболее общая форма кинетического закона [18] определяется из выражения

$$\varphi(\eta) = \eta^{-n} \exp(-m_0\eta), \quad (6)$$

где  $n$  и  $m_0$  — константы.

Для надежного определения параметров  $Qk_0$ ,  $n$ ,  $m_0$  и  $E$ , входящих в законы (8) и (9), необходимо иметь несколько различных распределений  $T(x)$  для каждой смеси. Это достигается варьированием скорости горения: для  $Zr+2B$ ,  $Hf+2B$ ,  $Ta+2B$  — посредством разбавления конечным продуктом, для остальных смесей — проведением синтеза также и в неадиабатических условиях (при разных диаметрах образцов). Таким образом, для каждой из смесей получено по 3—5 зависимостей  $\Phi(\eta, T)$ . Сначала находились энергии активации  $E$  по наклонам прямых, построенных при фиксированных  $\eta$  в координатах  $\ln \Phi(1/T)$  (рис. 5).

Затем найдены параметры кинетического закона  $n$  и  $m_0$  и множитель  $Qk_0$ . Для этого экспериментальные данные для каждой смеси представлялись в координатах  $\ln[\Phi/\exp(-E/RT)] = f(\ln \eta)$  либо  $\ln[\Phi/\exp(-E/RT)] = f(\eta)$ . Оказалось, что данные лучше всего спрямляются в координатах  $\ln[\Phi/\exp(-E/RT)] = f(\eta)$ , т. е. имеет место логариф-

Таблица 6

## Эффективные кинетические параметры СВС-реакций (экспоненциальный закон)

Система	$Qk_0$ , кал/(см <sup>3</sup> ·с)	$m_0$	$E$ , ккал/моль	Интервал $\eta$	$E_D$ , ккал/моль
Nb+2B	$6,6 \cdot 10^7$	11,8±0,2	35±5	0,4—0,9	58
Nb+B	$2,4 \cdot 10^{12}$	23±1	50±10	0,4—0,8	—
Ta+2B	$8,8 \cdot 10^{11}$	18±1	50±10	0,4—0,9	60
Zr+2B	$1,2 \cdot 10^8$	10±0,2	34±4	0,3—0,9	35—42
Hf+2B	$9,7 \cdot 10^9$	15	40±5	0,5—0,9	48

мический закон ( $n = 0$ ) во всех случаях, кроме Ti. По наклону полученных прямых находились значения  $m_0$ , а по пересечению прямых с осью ординат —  $Qk_0$ . Константы формальной кинетики приведены в табл. 6. Там указан также интервал значений  $\eta$ , в котором получены константы, и значения энергии активации диффузии  $E_D$  бора в металле при образовании соответствующего конечного продукта. Значения  $E_D$  взяты из [21], интервал температур 1100—1500°C.

Из данных табл. 6 видно, что найденные константы действительно типичны для режимов с сильным торможением реакции. На это указывают большие значения параметров  $m_0$  [18]. Однако этот способ нецелесообразно применять к системам (типа Ti +  $\alpha$ B), когда плавление одного из реагентов происходит в зоне реакции, т. е. протекает одновременно с реакцией и может возникнуть зона плавления, в которой температура постоянна и равна температуре плавления Ti. Для таких систем удобно применять элементарные модели горения 2-го рода [22]. Скорость горения в этом случае имеет вид [22]

$$u^2 = \lambda / QRT_{II}^2 / E \frac{k \exp(-E/RT_{II})}{f(\eta_{II})}, \quad (7)$$

где

$$f(\eta_{II}) = \int_0^{\eta_{II}} \frac{\eta_{II} - \eta}{\varphi(\eta)} d\eta; \quad (8)$$

$T_{II}$  — температура плато (плавления). Вид кинетического закона легко находится из (8).

На основании экспериментальных данных для систем Ti +  $\alpha$ B, где  $\alpha < 1$ , получено  $f(\eta_{II}) = \eta_{II}^4$ , а кинетическая функция  $\varphi(\eta) \sim \eta^{-2}$ , что соответствует степенному закону взаимодействия компонентов. Обработка экспериментальных данных в координатах  $\ln(u/T_r) = f(1/T_r)$  позволила рассчитать энергии активации реакции Ti + B → TiB ( $E = 60$  ккал/моль).

Авторы благодарят Ф. Я. Гиммельшейна и В. А. Григорьева (Институт катализа СО АН СССР) за нанесение пленок нитрида бора на термопары и В. П. Юрчака (МГУ) за измерения температуропроводности некоторых конечных продуктов.

Поступила в редакцию  
30/1 1980

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. № 255221; Бюл. изобр., 1971, № 10; Патент Франции № 7014363; Патент США № 3726643.

2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 336.
3. А. Г. Мержанов. Вестн. АН СССР, 1976, 10.
4. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
5. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. ФГВ, 1976, 12, 2.
6. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1977, 13, 2.
7. А. А. Зенин. Канд. дис. ИХФ АН СССР, 1962.
8. А. А. Зенин. ПМТФ, 1963, 5.
9. А. А. Зенин. Докт. дис., ИХФ АН СССР, 1976.
10. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 2, 1; 1966, 2, 3.
11. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5.
12. С. С. Мамян, А. Г. Мержанов. Термодинамический анализ возможности получения диборидов нескольких металлов из элементов, окислов и галогенидов в режиме горения. Препринт ИХФ АН СССР, Черногловка, 1978.
13. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
14. Р. П. Юрчак, А. В. Хромов. Заводская лаборатория, 1978, 5.
15. А. Миснар. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М., Мир, 1968.
16. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1972, 204, 5.
17. Б. И. Хайкин. Докт. дис. ОИХФ АН СССР, 1979.
18. Б. И. Хайкин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова, Черногловка, 1975.
19. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6.
20. А. Г. Merzhanov. Fourth Symposium on chemical problems connected with the stability of explosives Mölle, Sweden, May, 31 June, 1976.
21. Г. В. Самсонов, И. М. Вилицкий. Тугоплавкие соединения. Справочник. М., Металлургия, 1976.
22. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6.
23. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.

## К РАСЧЕТУ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЗА ОТРАЖЕННОЙ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

А. А. Куликовский, И. М. Набоко  
(Москва)

Колебательная релаксация двухатомных газов — объект пристального внимания исследователей. Широкое использование экспериментов на ударных трубах позволило определить важнейшие макроскопические характеристики таких двухатомных газов, как  $N_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ , детально исследовать процессы  $V-V$ - и  $V-T$ -обмена, что в свою очередь привело к широкому использованию этих газов в создании рабочих смесей для ГДЛ, использованию их в качестве «индикаторов» в экспериментах и т. п.

До настоящего времени в экспериментах на ударных трубах важнейшими макроскопическими параметрами являются колебательная температура и время релаксации, точность определения которых в значительной степени определяет достоверность получаемых при обработке результатов. Эксперименты проводятся либо в чистых двухатомных газах, либо в режиме «тепловой ванны», причем концентрация релаксирующего газа в инертном достигает 50% ( $33\% N_2 + 67\% Ar$  в [1],  $50\% N_2 + 50\% Ar$  в [2]).

Ниже показано, что обработка таких экспериментов в предположении о постоянстве поступательно-вращательной температуры газа может приводить к искажению получаемых результатов, и представлена простая модель, позволяющая учитывать влияние неизотермичности на