

става продуктов распада в к-фазе, что создает условия для взаимного усиления влияния добавок, так и с облегчением, в виду наличия пластификатора, диффузионного взаимодействия в к-фазе продуктов превращения, образующихся на различных добавках.

Проведенные исследования убедительно показали, что НГЦ и продукты его разложения активно участвуют в каталитических процессах, протекающих в реакционном слое к-фазы при горении пороховых систем.

Кроме того, необходимо отметить, что при катализе горения пороха Н весьма существенную роль играет динитротолуол. Как уже отмечалось, на порох катализаторы действуют гораздо сильнее, чем на двухкомпонентную систему НЦ — НГЦ.

Повышение эффективности действия катализаторов в присутствии ДНТ может быть связано, по-видимому, с тем, что он частично разлагается в к-фазе, образуя промежуточные углеродсодержащие продукты, которые могут выполнять роль, аналогичную роли сажи, которая [15] усиливает влияние катализаторов¹.

В заключение авторы выражают благодарность профессору Б. С. Светлову за ценные критические замечания, высказанные при обсуждении статьи.

Поступила в редакцию
11/III 1794

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США № 3138499; пат. США № 3102834.
2. В. М. Мальцев, М. Саммерфильд. ФГВ, 1973, 9, 1.
3. Н. Н. Бахман, И. Н. Лобанов и др. Докл. АН СССР, 1972, 202, 5.
4. В. М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
5. В. Э. Анников. Канд. дисс. МХТИ, 1969.
6. П. Ф. Похил. Сб. «Физика взрыва», № 2. Изд. АН СССР, 1953.
7. А. Д. Марголин, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1963, 150, 6.
8. П. Ф. Похил. ФГВ, 1969, 5, 3.
9. Б. С. Светлов. Докт. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970.
10. Г. К. Боресков. Кинетика и катализ, 1973, 14, 1.
11. О. В. Крылов. Кинетика и катализ, 1962, 3, 4.
12. Б. Трепнел. Хемосорбция. М., ИЛ., 1958.
13. А. В. Фесенко, Г. П. Корнейчук, В. Г. Высоченко. Кинетика и катализ, 1972, 13, 1.
14. Л. М. Роев. Катализ и катализаторы, 1971, 8.
15. D. I. Hewkin, J. A. Hicks a. o. Combustion Science and Technology, 1971, 2.

УДК 662.53

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ТИТАНА В АЗОТЕ

С. Л. Харатян, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов

(Москва)

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования закономерностей воспламенения титановых нитей в азоте, представляющие интерес в связи с разработкой количественной теории воспламенения металлов [1], а также для объяснения механизма высокотемпературного синтеза нитридов [2—4].

¹ Более подробные исследования роли ДНТ проведены А. П. Денисюком, В. М. Кувиновым и В. Г. Хубаевым.

Методика эксперимента

Эксперимент проводился на электротермографической установке [5], в которой нить из исследуемого материала, обдуваемая потоком газа, нагревалась электрическим током. Условия нагрева соответствовали постоянству электрической мощности, выделяемой на нити (вне зависимости от ее сопротивления). В опытах определялся характер изменения температуры нити во времени $T(t)$ в условиях воспламенения, критические мощности P_* (минимальное значение электрической мощности, которое необходимо выделить на нити для ее воспламенения) и периоды индукции при различных условиях внешнего теплообмена.

В описанном ранее варианте электротермографического метода [5] температура нити определялась по величине ее электросопротивления. Однако, в ряде случаев такой способ нахождения температуры неприемлем как при больших временах реагирования металла с газом (когда на изменение электросопротивления нити оказывает влияние рост пленки продуктов реакций), так и при слабой зависимости электросопротивления от температуры. Последнее характерно для титана, у которого при $T > 885^\circ\text{C}$ (область существования β -Ti с кубической решеткой [6]) температурная зависимость электросопротивления практически отсутствует. В связи с этим в данной работе используется оптический способ нахождения температуры нити, который позволяет на основе специальной градуировки определять температуру по интенсивности светового излучения от нити без привлечения данных о величине излучательной способности материала.

Принципиальная схема используемой экспериментальной установки приведена на рис. 1. Титановая нить 1 помещается в центральной части сечения реактора 2, выполненного из оргстекла. Интенсивность излучения от нити измеряется при помощи панелей кремниевых солнечных батарей 3, расположенных по обе стороны реактора, в инфракрасной области спектра, для чего применяются светофильтры ИКС-1 4 с полосой пропускания по длинам волн $\lambda = 0,76 \div 3$ мкм. Панели солнечных батарей соединены между собой последовательно, что исключает влияние на величину яркостного сигнала возможного изменения расстояния между нитью и фотоэлементами. Электрический сигнал от батарей, поступающий на катодный повторитель 5, регистрируется на шлейфовом осциллографе Н-115 6, где одновременно производится запись величины силы тока и падения напряжения.

Связь между величиной¹ яркостного сигнала и истинной температурой нити может быть получена специальной градуировкой, основанной на использовании в опытах эталонной нити, для которой известна зависимость электросопротивления от температуры. Для этого в инертной среде (аргоне) для эталонной (платиновой) нити в установившемся режиме снимается зависимость температуры T от электрической мощности P при двух (сильно различающихся) скоростях потока газа v_1 и v_2 . Отсюда можно построить зависимость $T(\Delta P_{\text{эт}})$, где $\Delta P_{\text{эт}}$ — разность электрических мощностей, требуемых для нагрева нити до одинаковой температуры при v_1 и v_2 (различные коэффициенты конвективной теплоотдачи). Для нити из исследуемого материала, одинаковой длины и диаметра с эталонной, в идентичных условиях находятся зависимости $h(P)$ и $h(\Delta P)$. Здесь ΔP — разность электриче-

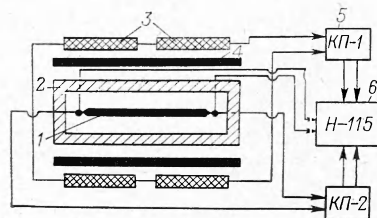


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

¹ Под величиной яркостного сигнала h подразумевается значение ЭДС, возникающей на фотоэлементах.

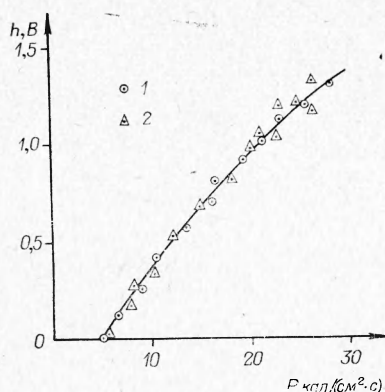


Рис. 2. Зависимость величины яркостного сигнала от электрической мощности в потоке аргона ($v = 5$ см/с).

1 — для исходных нитей; 2 — для нитей, покрытых с поверхности нитридной пленкой.

ских мощностей, требуемых для нагрева нити до одинакового яркостного сигнала (одинаковой температуры) при v_1 и v_2 . Далее, полагая $\Delta P = \Delta P_{\text{эт}}$, можно получить искомую зависимость $h(T)$ для исследуемой нити.

В стационарном режиме для нити имеет место уравнение теплового баланса

$$\alpha_k (T - T_0) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) = P. \quad (1)$$

Здесь α_k — коэффициент конвективной теплоотдачи, T_0 — температура потока газа, ε — степень черноты металла, σ — постоянная Стефана — Больцмана. Отсюда

$$\Delta P = (\alpha_k^{v_1} - \alpha_k^{v_2}) (T - T_0). \quad (2)$$

Таким образом, величина ΔP не зависит от излучательной способности материала, а ее значение при $T = \text{const}$ определяется условиями конвективного теплообмена. Соответственно этому, для фиксированных значений диаметров нитей и скоростей потока газа величины ΔP_i исследуемой и эталонной нитей оказываются одинаковыми, что обосновывает справедливость описанной выше процедуры нахождения градуировочной зависимости $h(T)$.

Отметим, что экстраполяция экспериментальной зависимости $T(\Delta P_{\text{эт}})$ в область более высоких температур, если она необходима, может быть произведена на основе соотношения (2) (порядок ее проведения подробно описан в [7]).

Были проведены опыты по определению зависимости $h(P)$ в потоке аргона для нитей из исходного металла и предварительно подвергнутых азотированию в атмосфере азота (их поверхности были покрыты нитридными пленками). Полученные результаты представлены на рис. 2, где видно, что при идентичных условиях теплообмена для обоих случаев кривые $h(P)$ совпадают.

Расчетное значение величины погрешности в определении температуры при $T \geq 1200^\circ \text{C}$ составляет $1 \div 2\%$, что находится в пределах разброса опытных данных. В экспериментах использовались: азот марки «ОЧ», титан марки ВТ-1-00 (Ti — 99,6%, C — 0,016%, Fe — 0,05%, Si — 0,04%, N₂ — 0,03%, H₂ — 0,005%, O₂ — 0,1%, Al — 0,2%), нити диаметрами 100 и 150 мкм.

Результаты экспериментов

На рис. 3 приведены характерные термограммы нагрева нитей в азоте при различных интенсивностях конвективного теплообмена.

В зависимости от величины электрической мощности P здесь имеют место два режима протекания явления. При малых значениях P температура нити возрастает со временем и, проходя через максимум, принимает стационарное значение. Это режим медленного азотирования. Величина максимального разогрева растет по мере увеличения мощности и для приводимого случая (см. табл. 1), достигает значения $\Delta T \approx 150^\circ$. При больших значениях мощностей ясно виден самоускоряющийся рост температуры, завершающийся воспламенением. Однако, в отличие от изученных ранее процессов воспламенения Al и Ta в кислороде [8—10] самораспространяющегося процесса горения не возни-

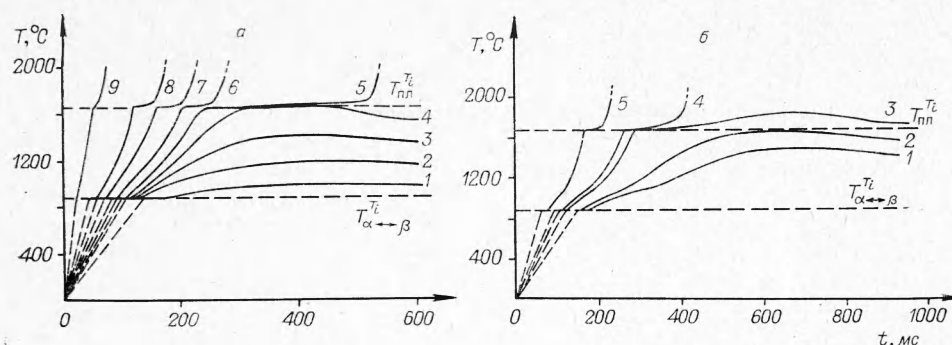


Рис. 3. Термограммы нагрева нитей в потоке азота.

а) $d=100$ мкм, $v=39$ см/с: 1— $P=14,9$ кал/(см²·с); 2—20,9, 3—23,7, 4—27,3, 5—28,4, 6—31,4, 7—34,2, 8—40,3, 9—71; б) $d=150$ мкм, $v=6,4$ см/с: 1— $P=15,4$ кал/(см²·с), 2—16,6, 3—20,1, 4—22,4, 5—31,4.

кает (при воспламенении нить разрушается в отдельной точке; при этом прекращается электрический нагрев, а тепла, выделяемого при азотировании, оказывается недостаточно для сгорания нити).

Режимы медленного азотирования и воспламенения разделены четко выраженными критическими условиями, которые можно характеризовать величиной критической мощности P_* . В табл. 2 приведены экспериментально найденные значения P_* для различных величин коэффициентов конвективной теплоотдачи α_k и диаметров нитей. При одинаковых α_k величина P_* оказывается большей для большего значения диаметра нити.

На приведенных термограммах проявляются в виде изотермических участков стадии полиморфного превращения и плавления Ti. При $T=885^\circ\text{C}$ [6] $\alpha\text{—Ti}$ с гексагональной решеткой переходит в $\beta\text{—Ti}$ с кубической решеткой. При $T=1668^\circ\text{C}$ [6] Ti плавится. Оба эти процесса являются превращениями первого рода и происходят с поглощением тепла. Длительность фазовых превращений определяется главным образом значением электрической мощности и интенсивностью теплоотвода, а их существование (особенно плавление Ti), как будет показано ниже, оказывает существенное влияние на закономерности воспламенения. Следует отметить, что срыв теплового равновесия на поверхности нити осуществляется при температурах выше плавления Ti во всем исследованном диапазоне скоростей потока газа и диаметров нитей.

Были проведены также опыты, в которых нагрев прекращался выключением электрического тока на различных стадиях процесса, и проводился металлографический анализ поперечного сечения остывших нитей¹. Рис. 4 иллюстрирует типичный характер изменения температуры

Таблица 1

P , кал/(см ² ·с)	ΔT , °C
20,4	10
20,9	20
22,0	40
23,5	65
24,4	75
26,5	145

Примечание. $v=39$ см/с,
 $d=100$ мкм, $P_*=27,5$ кал/(см²·с).

Таблица 2

d , мкм	v , см/с	$\alpha_k \cdot 10^3$, кал/(см ² ·с·град)	P_* , кал/(см ² ·с)
100	6,4	8,7	22,4
	18,2	10	23,7
	39	11,8	25,55
	50	12,5	28,3
	69	13,4	30,5
150	6,4	6,1	20,5
	18,2	7,2	25,5
	33	8,2	27,2
	50	9,2	27,7
	69	10	31,5

¹ Металлографический анализ проводился с использованием прибора ПМТ-3.

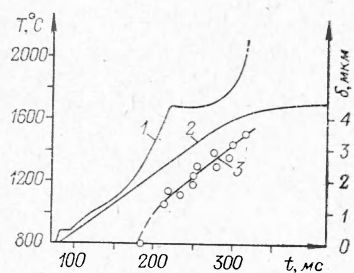


Рис. 4. Характер изменения температуры и толщины нитридной пленки во времени.

нити во времени (1), а также динамику роста нитридной пленки TiN_x в условиях воспламенения нити диаметром 150 мкм при $v=6,4$ см/с (3). Здесь показано изменение температуры во времени (2) при идентичных условиях электрического нагрева и конвективного теплоотвода для нити, которая предварительно азотировалась¹ при $T=1400^\circ\text{C}$ и была покрыта нитридной пленкой толщиной 5 мкм. Отсюда видно, что химическое тепловыделение, обусловленное высокотемпературным взаимодействием Ti с N_2 , оказывает большое влияние на характер и скорость изменения температуры нити. Нитридная пленка заметных размеров (~ 1 мкм) образуется лишь при температурах $\sim 1550^\circ\text{C}$, т. е. вблизи плавления Ti . При более низких температурах, а также, что наиболее интересно, в окрестности температуры перегиба $T_n \simeq 1100^\circ\text{C}$, видимой пленки замечено не было². Однако измерение микротвердости по сечению нити (рис. 5) показывает, что к моменту достижения температуры T_n азот проникает в глубь металла на заметную толщину (величина микротвердости возрастает при приближении к поверхности нити).

Таким образом, в условиях воспламенения на поверхности нити за индукционный период вырастает нитридная пленка заметной толщины ($\sim 3,5$ мкм), а ее рост происходит преимущественно при температуре плавления Ti .

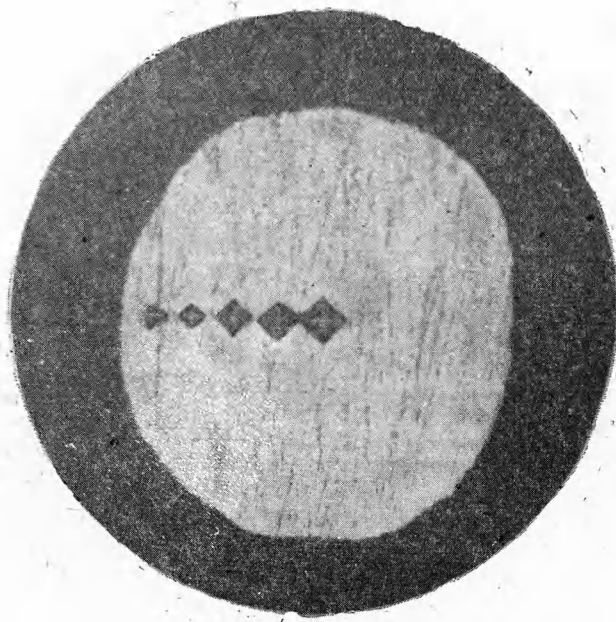


Рис. 5. Микрошлиф поперечного сечения нити ($\times 360$) при $P = 26,2$ кал/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) и $v = 6,4$ см/с (электрический нагрев прекращен после достижения $T = 1200^\circ\text{C}$). На фотографии видны отпечатки от алмазной пирамидки, диаметр которых уменьшается при приближении к поверхности нити.

¹ При предварительном азотировании происходит насыщение глубинных слоев нити азотом и связанное с этим смещение границ фазовых переходов, вследствие чего последние явно не проявляются при повторном нагревании нити.

² Следует отметить, что строгого доказательства отсутствия пленки к моменту достижения температуры T_n получить не удалось.

Механизм воспламенения и некоторые количественные расчеты

Как следует из приведенных выше результатов, воспламенение Ti происходит при температурах выше плавления металла, а в индукционный период имеют место фазовые и полиморфные превращения. Наряду с этим, обращает на себя внимание наличие точки перегиба на кривых $T(t)$ под пределом воспламенения. При обсуждении полученных закономерностей прежде всего остановимся на причинах, приведших к воспламенению нитей.

Согласно диаграмме фазового состояния [6], в системе образуются твердые внедрения с широкой областью гомогенности (до 27% ат) и нитридные фазы различного состава (ϵ и δ). Оба процесса сопровождаются значительным выделением тепла и могут оказывать большое влияние на изменение температуры нити (теплота образования нитрида титана $\Delta H = 7,9$ ккал/моль [11]; для твердого раствора внедрения ΔH линейно возрастает с ростом концентрации растворенного азота и на верхней границе области гомогенности достигает 30 ккал/моль [11]). Отсюда видно, что воспламенение Ti в N_2 в принципе могло бы быть обусловлено одним лишь растворением азота в металле. Однако в данных опытах, по-видимому, этого не происходит, поскольку за индукционный период образуются нитридные пленки заметной толщины, а скорость химического тепловыделения в этом случае лимитируется их диффузионным сопротивлением. Тем не менее, в начальные моменты времени образование твердых растворов, по всей вероятности, оказывает влияние на закономерности процесса, так как нитридная пленка очень тонкая (если она вообще существует), а количество выделенного тепла при этом определяется количеством азота, растворенного в металле. С этим связано, по-видимому, наличие точки перегиба на кривых $T(t)$ под пределом воспламенения.

Процессы полиморфного и фазового превращений также вносят свой вклад в специфику воспламенения Ti. В первую очередь это относится к плавлению Ti, длительность которого (особенно вблизи критических условий) составляет заметную часть от времени задержки воспламенения. Наличие изотермических участков на кривых $T(t)$ наряду с увеличением длительности периода индукции приводит к смещению предела воспламенения в сторону его увеличения. Последнее связано с тем, что при температуре плавления металла интенсивность взаимодействия Ti с N_2 велика, и за время фазового перехода на поверхности нити в изотермических условиях толщина пленки сильно увеличивается, что затрудняет воспламенение. Для иллюстрации этого обстоятельства были проведены опыты по изучению зависимости критической мощности P_* от начальной толщины нитридной пленки δ_0 , образованной на нити предварительным азотированием металла при различных температурах. Как следует из рис. 6, по мере роста толщины нитридной пленки происходит не только увеличение критической мощности воспламенения, но и возникает предел воспламенения по начальной толщине пленки ($\delta_0 \sim 5$ мкм). Аналогично этому сильное влияние оказы-

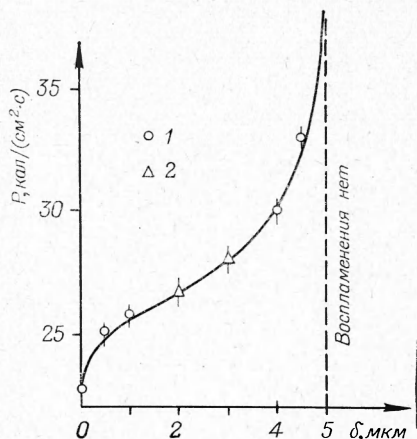


Рис. 6. Зависимость критической мощности воспламенения от начальной толщины нитридной пленки на нити, нанесенной предварительным азотированием при температурах 1500 (1) и 1050°C (2), $v = 6,4$ см/с, $d = 100$ мкм.

вает и пленка, выросшая за время плавления металла, и это следует учитывать при теоретическом описании явления.

В заключение приведем результаты количественной обработки некоторых опытных данных с целью получения информации о характере реакций, имеющих место в условиях воспламенения.

В работе [8] была описана схема нахождения вида кинетического уравнения из опытов по пределам воспламенения, в которой в качестве исходных данных используется зависимость $P_*(\alpha_n, d)$. При построении схемы [8], с помощью которой получен ряд интересных результатов [8, 10], закон взаимодействия металла с газом задавался степенной функцией

$$\frac{d\delta}{dt} = K(T) \delta^{-n}. \quad (3)$$

Здесь $K(T)$ — константа скорости реакции, n — кинетический параметр ($n=0$ — линейный, $n=1$ — параболический, $n=2$ — кубический законы взаимодействия). Проведенная обработка результатов, представленных в табл. 2, показала, что химическая реакция при взаимодействии Ti с N_2 в условиях воспламенения характеризуется сильным диффузионным торможением ($n>3$). Однако точное значение n при этом вычислить не удастся.

По-видимому, закон взаимодействия титана с азотом имеет иной (возможно более сложный) вид, чем (3), тем не менее представляет некоторый интерес определение эффективного (кажущегося) значения n , полученного в предположении справедливости степенного закона.

Эффективное значение n может быть оценено по длительности стадии плавления Ti. Учитывая, что время плавления нити $t_{пл}$ определяется количеством выделяемого (электрическим током и химической реакцией) и отводимого (конвекцией и излучением) тепла, для $t_{пл}$ нетрудно получить (при степенном законе взаимодействия) следующее выражение:

$$t_{пл} = \frac{L\rho d - 4Q\delta_1 \left\{ \left[1 + \frac{K(T_{пл}) \cdot t_{пл}}{\delta_1^{n+1}} \right]^{\frac{1}{n+1}} - 1 \right\}}{4[P - \alpha(T_{пл} - T_0)]} \quad (4)$$

где L — теплота плавления металла; ρ — плотность; Q — тепловой эффект реакции; α — суммарный коэффициент теплоотдачи; $T_{пл}$ — температура плавления металла; δ_1 — толщина пленки, выросшей на нити к моменту достижения $T_{пл}$. Отсюда, в предельном случае $\delta_1 \rightarrow 0$

$$\lg t_{пл} = \text{const} + (1+n) \lg \left\{ L\rho \frac{d}{4} - t_{пл} [P - \alpha(T_{пл} - T_0)] \right\}. \quad (5)$$

Обработка по (5) результатов рис. 3 дает значение $n \approx 9$.

При взаимодействии Ti с N_2 в условиях воспламенения (время реагирования металла с газом $t \leq 0,5$ с) скорость химической реакции характеризуется сильной зависимостью от толщины образовавшейся пленки.

Поступила в редакцию
1/IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
2. Г. В. Самсонов. Нитриды. Киев, «Наукова думка», 1969.
3. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.

4. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, **206**, 4, 905.
5. А. Г. Мержанов, Ю. А. Гальченко и др. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
6. С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский. Азотирование тугоплавких металлов. М., «Металлургия», 1972.
7. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев и др. ИФЖ, 1972, **22**, 6, 1117.
8. Ю. М. Григорьев, Ю. А. Гальченко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, **9**, 2, 191.
9. Ю. А. Гальченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, **9**, 1, 115.
10. Ю. А. Гальченко, Ю. М. Григорьев. ФГВ, 1974, **10**, 2.
11. С. М. Ария, М. П. Морозова, М. М. Хернбург. В сб. «Химия и физика нитридов». Киев, «Наукова думка», 1968.

УДК 536.46

ИССЛЕДОВАНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ К-ФАЗЫ ПРИ ГОРЕНИИ МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. Я. Кашпоров, Ю. В. Фролов, Г. А. Острецов, В. Н. Степанов
(Москва)

Горение смесевых конденсированных систем, содержащих в качестве одного из компонентов порошкообразные металлы, сопровождается выносом части конденсированной фазы (полупродуктов и продуктов пиролиза органического горючего, частиц металлов и их окислов) в газовый поток. Количество, состав и размер частиц конденсированных продуктов помимо воздействия на процесс горения оказывает решающее влияние и на эффективность их использования в камерах сгорания ракетных двигателей и т. п. В связи с этим изучение закономерностей образования и условий уноса труднолетучих продуктов с поверхности горения имеет немаловажное значение. Исследованиями особенностей горения широкого класса металлсодержащих конденсированных систем установлено, что практически всегда имеет место активное укрупнение частиц порошкообразного металла на поверхности горения или вблизи нее [1]. Укрупнение или агломерация частиц может быть результатом либо слипания и слияния [2, 3] частиц, если температура поверхности выше температуры плавления металла, либо цементации органическим горючим, входящим в состав топливной композиции.

В зависимости от протекания процессов агломерации и диспергирования металлсодержащие конденсированные системы можно подразделить на три категории.

1. Конденсированные системы, содержащие до 10—18% мелкодисперсного алюминия, магния или их сплавов. Агломерация в этих составах носит умеренный характер; размер вылетающих агломератов не превышает 200—300 мкм. В состав наиболее крупных агломератов помимо металлических частиц входит определенный процент (до 50—70%) продуктов неполного разложения горючего и окислителя. Однако газофазные продукты при горении этих составов доминируют.

2. Системы, содержащие от 20 до 60% металлического компонента (алюминия, магния, циркония и т. п.). Явление агломерации в них вы-