

28. M. M. P. Janssen, G. D. Rieck. Trans. TMS — AJME, 1967, 239.
29. M. M. P. Janssen. Met. Trans. 1973, 4, 6.
30. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин и др. Изв. вузов, Физика, 1973, 11.
31. V. I. Itin, J. S. Nayborodenko, V. P. Ushakov. Physics of sintering, 1973, 5.
32. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.

УДК 536.46

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СПИНОВОГО ГОРЕНИЯ ТИТАНА В АЗОТЕ

А. К. Филоненко, В. И. Вершинников

(Москва)

Исследование горения металлов в азоте привело к обнаружению ряда новых интересных явлений, описанных в [1]. Здесь рассматривается одно из этих явлений — спиновое горение на примере горения титана. Спиновые эффекты наблюдались также при горении гафния и циркония, но подробно не изучались. Данная работа была направлена на выяснение условий возникновения и нахождения основных факторов, управляющих процессом.

Методика эксперимента

Горение осуществлялось в бомбе постоянного давления [2] в среде азота или смеси азота с инертным газом (аргоном или гелием). В тех случаях, когда горение происходило в смеси азота и инертного газа, бомба наполнялась газами по разным каналам. Наполнение контролировалось манометром, что позволяло знать соотношение компонент смеси. Для очистки от воздуха бомба предварительно продувалась газом, которым должна была заполняться. Минимально возможное содержание инертного газа в смеси составляло 1 ата (продувка бомбы). Цилиндрические образцы диаметром 1 см прессовались из порошка титана на ручном гидравлическом прессе. Размер частиц металла не превышал 250 мкм, причем более 90% частиц были меньше 160 мкм (титан марки ПТС, содержание основного компонента не менее 99,5%). В опытах использовались азот особо чистый, гелий высокой чистоты и аргон чистый.

Вертикально установленный внутри бомбы образец зажигался с верхнего торца раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью через воспламенительную таблетку из смеси титана с сажей. Наблюдение за процессом горения и измерение его скорости осуществлялось через прозрачные окна в бомбе путем непрерывной фоторегистрации прибором ФР-11 [2] распространения фронта горения на движущуюся горизонтально с постоянной скоростью киноплёнку и путем покадровой съёмки с частотой 20 к/с камерой «Конвас».

Экспериментальные результаты

Обычно при сжигании прессованных образцов металла в азоте наблюдается плоский фронт горения, в котором идет химическая реакция азотирования, движущийся по образцу с постоянной скоростью *и*. Такой режим горения в дальнейшем будем называть стационарным.

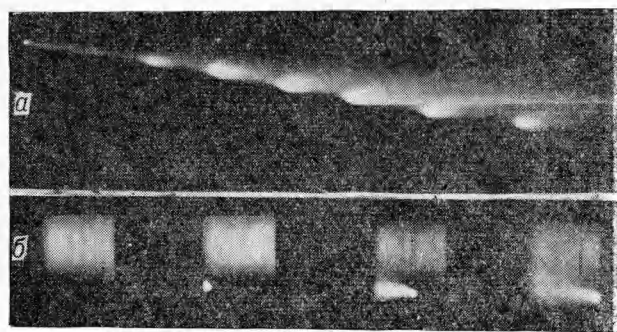


Рис. 1. Фоторегистрация (а) и кинокадры (б) спинного горения.

В результате экспериментального исследования горения такой системы было обнаружено, что при некоторых условиях реализуется другая форма распространения фронта горения, названная спиновым горением [1, 3]. Картина спинного горения состоит в том, что при зажигании образца на боковой поверхности его возникает светящееся пятно небольшого диаметра, которое движется по боковой поверхности несгоревшей части образца от места возникновения до конца горения по спирали, оставляя за собой яркий след догорания, постепенно сливающийся с таким же следом от предыдущего витка. Направление вращения пятна (вправо, влево) произвольно. Иногда наблюдается несколько пятен, движущихся в одном направлении или навстречу, которые исчезают и возникают вновь.

На рис. 1, а приводится фоторегистрация нескольких витков спинного горения, изображающихся в виде постепенно темнеющих горизонтальных полос. Начало полосы (наиболее светлая ее часть) — момент прохождения пятна мимо щели фоторегистра. Скорость спинного горения (вдоль оси образца), как и скорость стационарного, определялась по углу наклона всей фоторегистрации к горизонтали. Частота спинного горения ν (количество витков, пройденное светящимся пятном по боковой поверхности образца за секунду) также находилась из фоторегистрации.

На рис. 2, б показаны кадры из кинограммы спинного горения. За ярким пятном тянется след догорания, ширина которого иногда значительно больше диаметра пятна, что свидетельствует о распространении фронта горения не только по направлению вращения пятна (поперек образца), но и вдоль его. Сгоревший в спиновом режиме образец сохраняет свою первоначальную форму. На его боковой поверхности виден слабый спиральный след от прохождения очага химической реакции. Спинное горение не проникает глубоко в середину образца, а охватывает только его поверхностную часть. Это видно как из структуры продольного разреза сгоревшего образца, так и из химического анализа продукта горения, который показал, что на поверхности образца связанного азота в 2—3 раза больше, чем в центре.

В экспериментах по изучению спинного горения исследовалось влияние на его пределы и характеристики (скорости и частоты) следующих факторов: изменения температуры горения путем разбавления реагентов инертными добавками; диффузии азота в газовой среде путем замены одного разбавителя (аргона) другим (гелием); фильтрации газа по образцу путем изменения его газопроницаемости; теплотеря путем изменения диаметра образца. Определялись области спинного горения, т. е. диапазон параметров, в котором этот режим наблюдался, для двух инертных газовых разбавителей (аргона и гелия) при разбавлении реагентов инертными добавками и изменении плотности прессованных образцов.

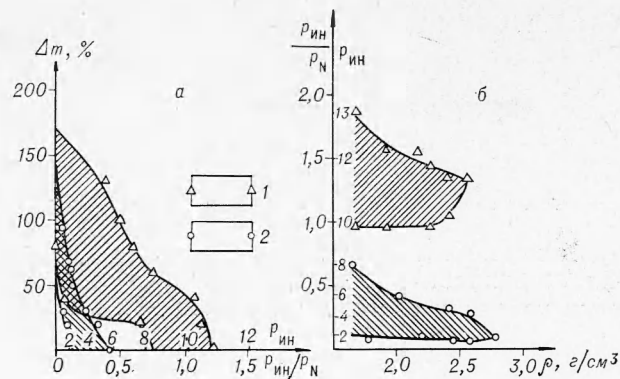


Рис. 2. Области спинового горения при разбавлении реагентов (а), при разбавлении азота инертными газами и изменении плотности образцов титана (б).

При переходе от стационарного горения к спиновому вначале наблюдается искривление фронта горения, затем возникновение и неупорядоченное движение (вправо, влево, навстречу) мелких светящихся точек. За нижний предел спинового горения принимался момент появления этих очагов реакции, за верхний — переход от спинового горения к погасанию. В условиях проводившегося эксперимента граница областей по давлению определялась с точностью до 0,5 ат.

На рис. 2, а штриховкой показаны две области существования спинового разбавителя (аргона или гелия) в координатах: разбавление титана продуктом горения¹ — разбавление азота инертным газом при постоянном давлении смеси в бомбе $p = 21$ ата ($p_N + p_{ин}$); p_N и $p_{ин}$ — соответственно количества азота и инертного газа в смеси. Для каждого разбавителя (He или Ar) существуют свои области спинового горения, которые частично перекрываются. Выше каждой области, т. е. при увеличении доли газового или твердого разбавителя, горение не распространяется — при поджигании образец в большинстве опытов гаснет. Ниже горение идет в стационарном режиме. Таким образом, переход стационарного горения в спиновое происходит при увеличении параметров $p_{ин}/p$ и Δm . Из рис. 2, а видно², что спиновое горение может осуществляться в чистом азоте при значительном разбавлении титана ($\Delta m = 80—170\%$, $p_{ин} = 0$) и в чистом титане ($\Delta m = 0$) при разбавлении азота инертным газом. Область спинового и стационарного горения для газовой среды азота с гелием гораздо больше и включает в себя часть области, где горение в среде азота с аргоном вообще невозможно.

Особенность протекания процесса горения пористых металлических образцов в среде окислителя состоит в том, что в условиях эксперимента при относительно низких давлениях газа в порах гораздо меньше, чем требуется для горения. Как показано в работах [4—6], при горении таких систем существенной является фильтрация газа по образцу, происходящая в результате возникающей разности давлений за счет поглощения азота во фронте горения. Условия фильтрации сказываются на глубине превращения вещества и на характере горения (послойное или поверхностное). Один из основных параметров, влияющих на скорость фильтрации, есть газопроницаемость образца, уменьшающаяся при уве-

¹ В качестве разбавителя титана использовался нитрид титана состава $TiN_{0,75}$ с размером частиц меньше 45 мкм. Процент добавки нитрида титана к титану определяли как $\Delta m = 100\% \cdot M_{TiN} / M_{Ti}$, где M_{TiN} , M_{Ti} — соответственно вес используемого нитрида титана и вес титана в смеси.

² Относительная плотность образца $\rho_{отн} = \rho(m_{Ti} / \rho_{TiN} + m_{TiN} / \rho_{TiN})$, где ρ , ρ_{Ti} , ρ_{TiN} — плотность образца, титана и нитрида титана; m_{Ti} , m_{TiN} — весовая доля титана и нитрида титана в смеси.

личении плотности. Из рис. 2, б видно, что увеличение плотности образца сужает области спинового горения по разбавлению азота инертным газом¹. В отличие от областей, образующихся при разбавлении обоих реагентов (см. рис. 2, а), области спинового горения неразбавленного титана для смеси азота с аргоном и азота с гелием не перекрываются. Вся область спинового горения титана в смеси азота с гелием лежит в таком диапазоне разбавлений инертным газом, при котором горение в смеси азот — аргон невозможно; отмечается сравнительная узость области спинового горения в смеси азот — аргон.

Интересная особенность влияния плотности на процесс горения в рассматриваемых условиях состоит в том, что при высоких плотностях в области, где сходятся верхний и нижний пределы спинового горения, и правее ее, наблюдается стационарное распространение фронта горения в поверхностном режиме. Внешний вид поперечного среза образца, сгоревшего в этом режиме и спиновом, одинаковый: у оси образец не азотируется, в отличие от стационарного послойного горения, когда азотирование равномерно по сечению. Поверхностный режим специально не исследовался. Однако замечено, что верхняя граница его является примерно продолжением верхней границы спинового горения в сторону увеличения плотности и продолжена до большей плотности при горении в смеси азот — гелий. Для этой же смеси более выражено поднятие нижнего предела спинового горения в области, где возникает поверхностный режим.

На рис. 3 представлена зависимость скорости горения титана от разбавления азота инертным газом в диапазоне параметров, позволяющем наблюдать стационарное и спиновое горение вплоть до погасания (конец кривых)². Прежде всего обращает на себя внимание резкое уменьшение скорости горения при небольшой добавке инертного газа в азот, особенно значительное в случае добавки аргона. Видно также, что при одинаковых разбавлении и давлении в смеси скорость горения при разбавлении азота гелием в несколько раз больше, а возникновение спинового горения и погасание (нижний и верхний пределы) происходят в этом случае при гораздо больших разбавлениях.

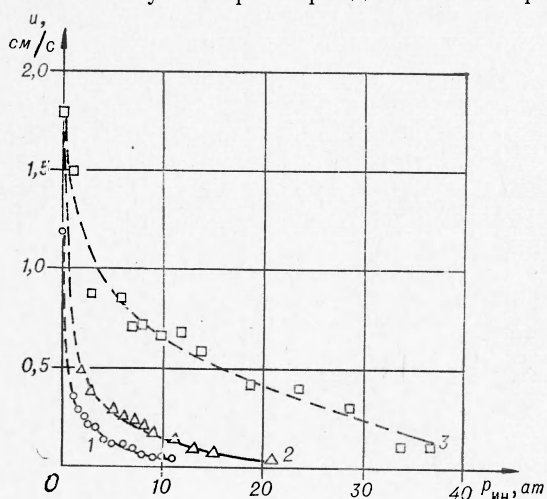


Рис. 3. Зависимость скорости горения титана от разбавления азота инертным газом, $\rho_{отн} = 0,41$. p_N ата: (среда азот — аргон) 1 — 21, 2 — 41; (азот — гелий) 3 — 41.

¹ Левая граница каждой области фактически не определена и ограничена плотностью $1,65 г/см^3$, так как при меньшей плотности образцы легко разрушаются и с ними трудно работать.

² Здесь и на следующих рисунках стационарный режим горения изображается штриховой линией.

При разбавлении азота инертным газом также уменьшается и частота спинового горения.

Результаты по зависимости скорости и частоты спинового горения от разбавления азота инертным газом хорошо описываются эмпирическими формулами вида

$$u/(u_0 - u) = a(p_{ин}/p_N)^{-\gamma},$$

$$v = b(p_{ин}/p_N)^{-k},$$

где u_0 — скорость горения в чистом азоте при p_N ; a, γ, b, k — константы. Константы эмпирических формул, вычисленные по данным рис. 4, сведены в таблицу.

Как видно из рис. 4 и данных таблицы, при переходе из стационарного горения в спиновое происходит резкое изменение степени γ . При этом значения показателей степени γ и k близки.

Характер зависимостей скорости и частоты спинового горения от разбавления азота инертным газом, полученных на образцах из смеси титана и нитрида титана (рис. 5, 6), аналогичен зависимостям, наблюдаемым при горении титана без добавки нитрида. В экспериментах по измерению зависимости скорости спинового горения образцов титана разной плотности от разбавления азота инертным газом (рис. 7) в соответствии с сужением области спинового горения (см. рис. 2, б) отмечается также и сужение диапазона изменения скорости горения при увеличении плотности образцов.

Была проведена серия опытов, из которых получена зависимость скорости и частоты горения от разбавления титана конечным продуктом горения для двух составов газовой смеси. Из рис. 8 видно, что при разбавлении титана нитридом частота и особенно скорость спинового горения уменьшаются слабее, чем при разбавлении азота инертным газом.

Влияние плотности образцов на скорость горения в спиновом режиме показано на рис. 9. Эксперименты проводились при одинаковом разбавлении азота аргоном $p_{\text{ин}}/p_{\text{N}}=0,095$, но при разных давлениях газа в бомбе. При увеличении плотности образцов скорость спинового горения уменьшается. Уменьшение скорости при постоянной плотности наблюдается также при снижении давления газа в бомбе от 94,4 до 19,4 ата. Как видно из рис. 9, при повышенных давлениях зависимость u от ρ усложняется, разделяясь на два участка.

Измерение зависимостей характеристик спинового горения от диаметра титанового образца постоянной плотности было проведено при фиксиро-

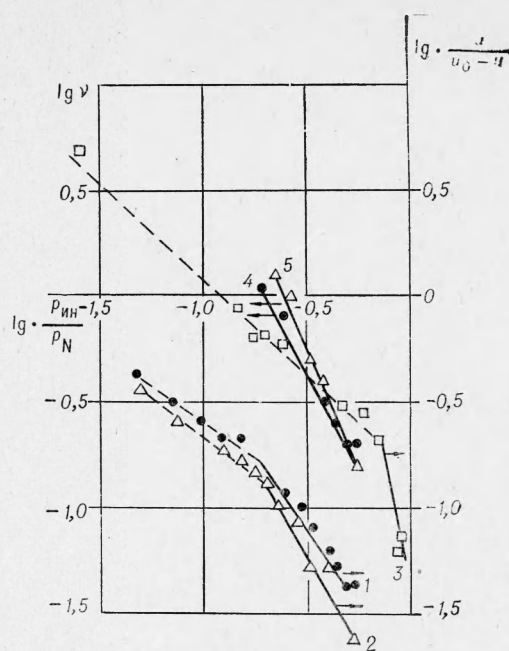


Рис. 4. Зависимость скорости и частоты спинового горения титана от разбавления азота инертным газом, $\rho_{\text{тит}}=0,41$.

p_{N} , ата: (азот — аргон) 1 — 21, 2 — 41, 4 — 21, 5 — 41; (азот — гелий) 3 — 41.

Горение	p_{N} , ата	$p_{\text{ин}}$, ата	γ	k	$a \cdot 10^2$	$b \cdot 10^2$
Стационарное	21	1—4, аргон	0,67	—	5,6	—
	41	1—9, аргон	0,74	—	4,1	—
	41	1—34, гелий	0,90	—	16,1	—
Спиновое	21	4—11, аргон	1,48	1,85	1,49	5,4
	41	9—21, аргон	1,75	2,25	0,76	4,2
	41	34—37, гелий *	5,0	—	3,33	—

* Вследствие недостаточного количества экспериментальных результатов в узком интервале $p_{\text{ин}}$ значения γ , a весьма приближены, а значения k , b не вычислялись.

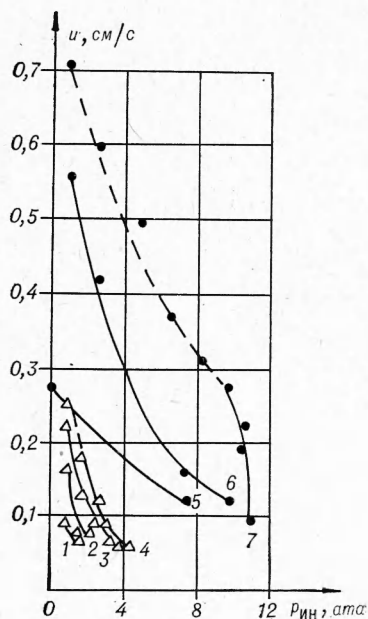


Рис. 5. Зависимость скорости спинового горения смесей титана с нитридом титана от разбавления азота инертным газом; $p=21$ ата, $\rho_{отн}=0,51$.
 Δm , %: (азот — аргон) 1 — 70, 2 — 50, 3 — 30, 4 — 20; (азот — гелий) 5 — 80, 6 — 40, 7 — 0.

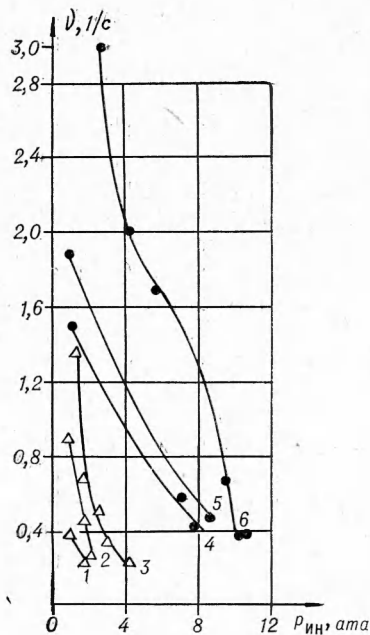


Рис. 6. Зависимость частоты спинового горения смесей титана с нитридом титана от разбавления азота инертным газом; $p=21$ ата, $\rho_{отн}=0,51$.
 Δm , %: (азот — аргон) 1 — 70, 2 — 50, 3 — 20; (азот — гелий) 4 — 80, 5 — 60, 6 — 40.

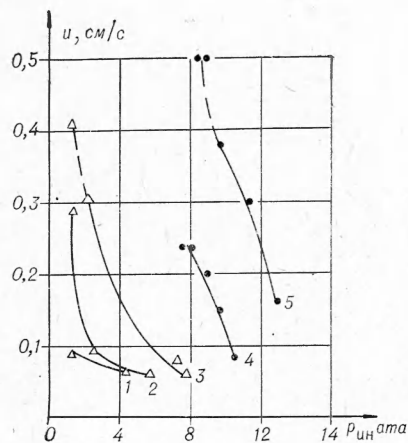


Рис. 7. Зависимость скорости горения Ti от разбавления N инертным газом при разных плотностях образцов, $p=21$ ата.
 ρ , г/см³: (азот — аргон) 1 — 2,40, 2 — 2,15, 3 — 1,65; (азот — гелий) 4 — 2,65, 5 — 1,7.

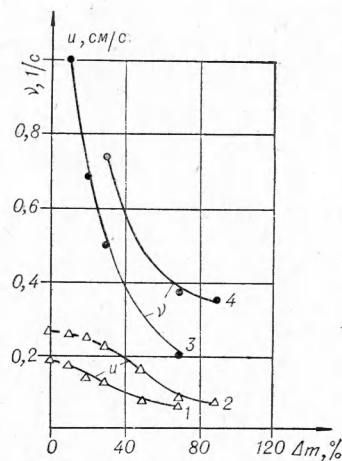


Рис. 8. Зависимость скорости и частоты спинового горения от разбавления титана продуктом горения. Среда азот — аргон, $p=21$ ата, $\rho_{отн}=0,51$.
 $p_{ин}$, ата: 1, 3 — 1,8, 2, 4 — 1,3.

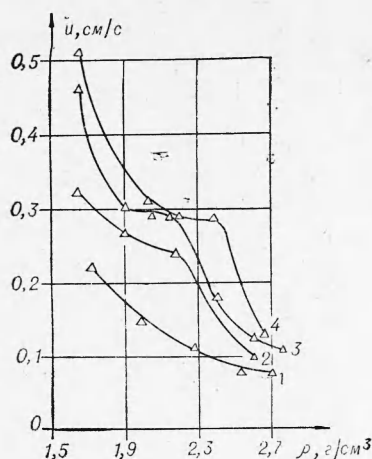


Рис. 9. Зависимость скорости спинового горения от плотности.

p , ата: 1 — 19,4, 2 — 37,8, 3 — 74,8, 4 — 97,4.

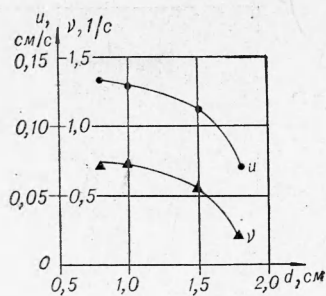


Рис. 10. Зависимость скорости и частоты спинового горения титана от диаметра образца, $\rho = 1,85$ г/см³, $p = 25$ ата, $p_{\text{ин}}/p_N = 0,24$.

рованных параметрах газовой смеси азот — аргон (рис. 10). Как следует из этих данных, в рассмотренном диапазоне $d = 0,8—1,8$ см скорость и частота спинового горения с увеличением диаметра уменьшаются.

Обсуждение результатов

Как новое, ранее неизвестное, явление — спиновое горение — интересно для развития общих представлений о механизме горения. Теоретического рассмотрения спинового горения пока никем не проводилось. В литературе описано явление спиральной детонации в газе [7—9]. Помимо внешнего признака (спирального фронта) их объединяет и то, что оба эти явления существуют вблизи предела распространения. На них оказывают влияние концентрация реагентов, диаметр, давление смеси. При спиновом горении как и при спиральной детонации очаг реакции сосредоточен в малой по сравнению с диаметром зоне, которая движется по спирали вблизи поверхности горящей системы с постоянной скоростью $u_{\text{с.п}} \approx \pi d\nu$, превышающей среднюю скорость распространения процесса вдоль оси (u). В то же время эти процессы и существенно отличаются, так как спиральная детонация наблюдается в газовых смесях при гомогенной реакции во фронте ударной волны.

Полученные экспериментальные результаты дают возможность сделать некоторые выводы о механизме и природе спинового горения. Данные опытов свидетельствуют о том, что спиновое горение — это переходный процесс от стационарного к погасанию. Погасание происходит в результате превалирования теплоотвода над тепловыделением во фронте горения. Уменьшение тепловыделения и переход от стационарного горения к спиновому создавались в наших условиях двумя путями. Первый из них — разбавление азота инертным газом. При увеличении доли инертного газа в смеси диффузия азота к фронту химической реакции затрудняется.

Первый способ понижения тепловыделения, а с ним и скорости горения является особенно эффективным. Так, добавка всего 5% аргона в азот (см. рис. 3, 1) уменьшает скорость горения в 3,5 раза. Столь резкое снижение скорости горения, очевидно, свидетельствует о лимитирующей роли диффузии при доставке азота к фронту химической реакции в отличие от горения в чистом азоте, когда на процесс может влиять только фильтрация.

По-видимому, можно считать, что определяющим моментом при переходе от стационарного горения к спиновому является увеличение относи-

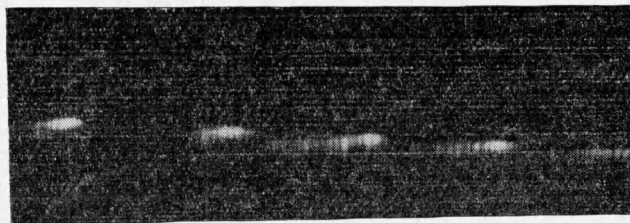


Рис. 11. Фоторегистрация спинового горения циркония в жидком азоте; $p=1$ ата, $\rho=3,9$ г/см³, $d=1$ см, размер частиц циркония меньше 50 мкм, $u=0,090$ см/с, $v=0,61$ /с.

тельной роли теплотерь по сравнению с тепловыделением вне зависимости от того, каким путем это достигается. Нами наблюдалось, например, спиновое горение образцов циркония в жидком азоте, налитом в стеклянный сосуд Дьюара (рис. 11). В этом случае большие теплотери создаются за счет глубокого охлаждения образца и тепла, идущего на испарение жидкого азота.

При значительных теплотерях устойчивое распространение сплошного фронта горения в реагирующей системе, цилиндрическое пористое тепло — газ становится невозможным. В связи с фильтрационными затруднениями химическая реакция прекращается прежде всего у оси образца. При дальнейшем уменьшении тепловыделения сплошное кольцо реакции на поверхности разрывается и создаются более благоприятные условия для протекания реакции в очаге, питающимся сходящимся потоком реагента из газовой фазы. Очаг может устойчиво двигаться только вдоль прогретого слоя, образованного предыдущим витком, так как отрыв его от этого слоя из-за резкого увеличения теплотерь приведет к затуханию.

Из рис. 4 видно, что характер зависимости скорости горения от разбавления азота инертным газом при переходе из стационарного режима в спиновый меняется. При этом показатели степени зависимости скорости (γ) и частоты (k) спинового горения от разбавления аргоном близки (см. таблицу). Это, вероятно, является следствием того, что средняя скорость спинового горения u по оси образца есть в основном результат движения очага химической реакции по спирали с частотой v , хотя, вообще говоря, на величину u влияет как частота вращения очага, так и скорость фронта догорания за очагом. По существу, фронт горения движется по несгоревшему веществу не со скоростью u , а со скоростью вращения светящегося пятна ¹ $u_{с.п} \approx \pi d v$. Именно эта скорость определяется химическими процессами, идущими во фронте горения. Поэтому при торможении этих процессов разбавлением реагентов или ухудшением условий фильтрации $u_{с.п}$, а с ней v и u уменьшаются (см. рис. 3—8).

В связи с тем, что спиновое горение охватывает только поверхностную часть образца, внутренняя область его является стоком тепла. Поэтому с увеличением диаметра образца теплотери из фронта горения увеличиваются, что приводит к уменьшению частоты и скорости спинового горения (см. рис. 10).

Согласно кинетической теории газов, коэффициент взаимной диффузии газов 1 и 2 равен [10]:

$$D_{1,2} = 3 \sqrt{RT/2} \sqrt{2\pi} N (d_1 + d_2)^2 \sqrt{(M_1 + M_2) M_1 M_2} \cdot 1 / (c_1 + c_2),$$

где R — газовая постоянная; T — температура; N — число Авогадро; d_1 , d_2 ; M_1 , M_2 ; c_1 , c_2 — соответственно диаметры молекул, молекулярные веса,

¹ $u_{с.п}$ примерно на порядок больше u .

концентрации газов 1 и 2. Оценка по этой формуле показывает, что при одинаковом соотношении компонент, равном давлении и температуре, но разных газовых разбавителях отношение коэффициентов взаимной диффузии азота в гелии и азота в аргоне $D_{N, He}/D_{N, Ar} \approx 3$. Это качественно объясняет увеличение скорости горения в несколько раз при замене одного разбавителя (аргона) на другой (гелий) (см., например, рис. 3, 2, 3), значительное повышение нижнего предела спинового горения и расширение всей области в среде азота с гелием (см. рис. 2).

Как следует из рис. 2, б, изменение газопроницаемости образцов не является определяющим при переходе от стационарного горения к спиновому: нижний предел спинового горения при увеличении плотности не меняется. Повышение нижнего предела, наиболее выраженное для смеси азот — гелий при $\rho > 2,3 \text{ г/см}^3$, связано с появлением другого поверхностного режима горения. Увеличение плотности сказывается только на переход от спинового горения к погасанию, понижая верхний предел горения. Тем не менее плотность влияет на характеристики спинового горения. Согласно развитым представлениям по фильтрационному горению пористого металла [4—6], уменьшение газопроницаемости и общего давления газа должно приводить и приводит (см. рис. 7, 9) к уменьшению скорости горения.

Для выяснения двух участков на зависимости скорости спинового горения от плотности при повышенных давлениях (см. рис. 9) было проведено измерение коэффициента газопроницаемости k сгоревших и несгоревших образцов по методике [11]. Оказалось, что на границе двух участков ($\rho \approx 2,3 \text{ г/см}^3$) газопроницаемость образца, сгоревшего при высоком давлении, начинает отличаться от газопроницаемости образца до горения более сильной зависимостью от плотности (рис. 12). В результате этого, если газопроницаемость сравниваемых образцов при большой плотности близка, то при малой плотности газопроницаемость сгоревшего образца значительно превышает газопроницаемость несгоревшего. Вероятно, появление двух участков на зависимости скорости спинового горения от плотности объясняется различием в условиях фильтрации газа по образцу, связанным с изменением газопроницаемости в процессе горения.

Итак, полученные данные свидетельствуют в совокупности о диффузионно-фильтрационном механизме спинового горения и о тепловой природе явления, возникающего вблизи предела существования фронта горения.

Авторы благодарят А. Г. Мержанова за полезные дискуссии при обсуждении результатов работы.

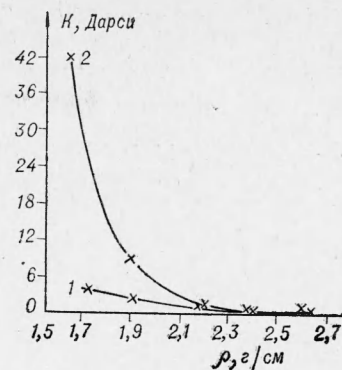


Рис. 12. Зависимость коэффициента газопроницаемости образцов титана от плотности.

1 — газопроницаемость до горения; 2 — газопроницаемость после горения в среде азот — аргон при $p = 97,4 \text{ ата}$, $p_{\text{ин}}/p_N = 0,095$.

Поступила в редакцию
27/VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
3. А. К. Филоненко. III-rd. International Symposium on Combustion. Processes. Abstract Polish Academy of sciences, 1973.

4. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Отчет Филиала ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1971.
5. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, **206**, 4.
6. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1974, **215**, 3.
7. C. Campbell, D. W. Woodhead. J. Chem. Soc., 1926, **A129**, 3010.
8. C. Campbell, D. W. Woodhead. J. Chem. Soc., 1927, **A130**, 1512.
9. К. И. Щелкин, Я. К. Трошин. Газодинамика горения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
10. Физический энциклопедический словарь, т. I. М., 1960.
11. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.

УДК 536.46

АЗОТНОЕ ГОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Г. Г. Петров

(Ленинград)

Существование сильно- и слабосвязанных соединений металлов с азотом (нитридов и азидов) позволяет предполагать возможность экзотермических азотообменных реакций. Одним из примеров такого рода может служить термическое разложение азиды бария [1]. В данном случае предполагается виртуальный азотный обмен с участием одного и того же металла и образованием в качестве конечного продукта сильносвязанного нитрида бария, чем и объясняется взрывчатость чистого BaN_6 , несмотря на то, что энтальпия образования его из элементов слабоотрицательна ($-5,3$ ккал/моль [2]). Нитрид бария — прочное соединение ($\Delta H = -89,9$ ккал/моль [3]), а порог образования его достаточно низок (синтез Ba_3N_2 из элементов начинается при 260°C [4]). В противоположность ему нитрид натрия непосредственно из элементов в реакции металла с молекулярным азотом не образуется [5], поэтому термическое разложение азиды натрия сопровождается количественным освобождением азота и элементарного натрия.

Очевидно, для получения положительного теплового эффекта в реакции азотного горения в качестве восстановителей должны участвовать металлы, дающие прочные нитриды, такие как цирконий, алюминий, бериллий, торий, магний, титан.

Опыты проводились с использованием в качестве окислителя, в основном, азиды бария. Схема установки приведена на рисунке. Реакционная толстостенная металлическая камера с прочной стеклянной крышкой герметически закрывается и имеет электрические вводы для инициирования реакции. В системе предусмотрена возможность вакуумирования и напуска газов. Вакууметр V и ртутный манометр M , отделенные от камеры краном K_2 , позволяют измерять давление в системе от 0 до 760 тор, а путем последовательного деления с промежуточной откачкой из объема между K_2 и K_3 можно измерять давление выше 1 ата. Ловушка L предназначена для разделения газов путем вымораживания. Кран K_1 отделяет от камеры вакуумированный сосуд с водой. Объем камеры и отдельных частей системы известен, поэтому давление газов характеризует их абсолютное количество.

Однородная смесь порошков азиды и металла помещается в камеру в алундовом тигле. В смесь порошков у поверхности погружается небольшая нихромовая спираль для инициирования. Если смесь спрессована в