

УДК 536.46

ГОРЕНИЕ ХРОМА В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА

М. Х. Зиятдинов

Томский государственный университет, 634010 Томск, ziatdinovm@mail.ru

Исследован процесс горения порошка хрома в спутном потоке азотсодержащего газа в диапазоне удельного расхода до $20 \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$. Применение принудительной фильтрации интенсифицирует распространение волны горения в системе Cr—N₂. При этом возрастание скорости горения происходит на фоне снижения степени азотирования. Обнаружены режимы сверхадиабатического разогрева при продуве чистым азотом и азотоаргоновой смесью. Показано, что использование газовой смеси способствует формированию инверсной волны горения. Режим закалки, реализуемый при вынужденной фильтрации, позволяет фиксировать высокотемпературный однофазный нестехиометрический нитрид Cr₂N.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фильтрационное горение, спутная фильтрация, сверхадиабатический разогрев, инверсная волна, нитриды хрома.

DOI 10.15372/FGV20160405

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно фильтрационное горение металлов в азоте и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) нитридов экспериментально исследуются в условиях естественной фильтрации. Вследствие того, что окислитель и горючее перед реакцией пространственно разделены, реакционный газ поступает в зону горения за счет постоянно поддерживаемого перепада давления в образце и окружающем его объеме. Разрежение возникает в зоне горения в результате непрерывного поглощения газообразного окислителя твердым реагентом и служит причиной фильтрации газа внутрь горящего образца. Таким образом, горение в условиях естественной фильтрации — это саморегулируемый процесс с сильной обратной связью [1–4].

В обычно используемых при исследовании фильтрационного горения цилиндрических образцах реакционный газ поступает в зону взаимодействия либо через открытую боковую поверхность, либо только через торцы. Закономерности горения при этом существенно отличаются. При азотировании образцов с откры-

той боковой поверхностью могут реализоваться режимы послыйного и поверхностного горения, а также может происходить объемное дореагирование. Для образцов с бронированной боковой поверхностью характерно только послыйное горение и послыйное доазотирование, а также ускоренное (замедленное) распространение фронта, наличие двойных волн горения и волн отражения [2–4].

Другой тип фильтрационного горения металлов, когда газообразный реагент принудительно нагнетается в зону реакции, экспериментально изучен мало. В [5–7] исследовалось горение углеродсодержащего топлива в потоке кислородсодержащего газа. Работы [8–10] посвящены изучению горения смеси порошков титана и углерода в спутном потоке азота и/или аргона. В работах [11, 12] исследовался процесс азотирования порошка титана при его горении в спутном потоке газообразного азота с целью получения нитрида титана. В [13] изучались условия возникновения режима спиновое горения титанового порошка в потоке азота при малом удельном расходе газа. В патенте [14] предложен способ получения композиционных борсодержащих сплавов для легирования стали, особенностью которого является использование ферросплавов в исходных слабоэкзотермических смесях. При этом СВС осуществляется в спутном потоке инертного газа с удельным расходом $0.083 \div 2.5 \text{ л}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$.

В то же время фильтрационное горение различных систем, в том числе пористых

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение № 14.578.21.0034, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57814X0034).

металлических образцов при принудительном продуве их реакционным газом, теоретически исследовано достаточно подробно [15–19]. Принципиальное отличие режимов естественной и вынужденной фильтрации заключается в следующем. Режим естественной фильтрации является саморегулируемым, т. е. процессы в зоне горения определяют взаимодействие горящего образца с окружающим пространством. При принудительной фильтрации такое взаимодействие изначально задано и определяется характеристиками вдуваемого потока. Осуществление горения металлических порошков в спутном потоке азотсодержащего газа может привести в процесс качественные изменения. В частности, в [16] было показано, что вследствие накачки зоны горения дополнительной энергией, доставляемой туда из сгоревшей части фильтрующимся газом, температура горения может значительно превысить термодинамическую (адиабатическую) температуру. Ранее явление сверхадиабатического разогрева при горении в условиях спутной фильтрации было зафиксировано в [20] при исследовании процесса агломерации руд. Экспериментальных данных о наблюдении сверхадиабатического нагрева продукта при азотировании металлических порошков хрома в потоке азотсодержащего газа нет. Вместе с тем в случае естественной фильтрации превышение наблюдаемой температуры горения над расчетной термодинамической обнаружено при азотировании порошка хрома в режиме поверхностного горения [21]. Причиной перегрева является перераспределение энергии между различными частями образца, вызванное формированием неоднородного фронта горения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе для азотирования в режиме спутной фильтрации использовался порошок хрома гидридно-кальциевого марки ПХ1С с различным размером частиц. Выбор хрома для исследования обусловлен тем, что он имеет высокую температуру плавления ($1900\text{ }^{\circ}\text{C}$) при сравнительно низкой экзотермичности (для Cr_2N и CrN $T_{ad} = 1287$ и $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно). Такое соотношение необходимо для исключения влияния плавления исходного материала и продуктов синтеза на фильтрацию. При азотировании титана обнаружено, что такое влияние приносит большие коррективы как в закономерности горения,

так и в состав и структуру продуктов синтеза [12]. Кроме того, закономерности и механизм горения хрома в азоте в обычных условиях изучены достаточно полно [4, 21–23].

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Навеска порошка засыпается в кварцевую трубку, которая вертикально помещается между двумя зажимами, обеспечивающими герметичность. Через засыпку продувается азотсодержащий газ. Такая конструкция лабораторной установки позволяет организовать течение газа как сверху вниз, так и в обратном направлении. Следовательно, возможно реализовать процесс горения в режиме как спутной фильтрации, так и встречной. Установка позволяет записывать профиль температуры в волне горения с определением максимальной температуры горения и ширины различных зон горения. Видеофиксация процесса обеспечивает определение скорости и режима горения. В конструкцию установки заложена возможность разбавления реагирующего газа (азота) инертным (аргоном, гелием). Кроме того, предусмотрено варьирование в широких пределах размеров сжигаемых образцов.

Азотсодержащий газ из баллона через редуктор 1 подается в кварцевую трубку 6.

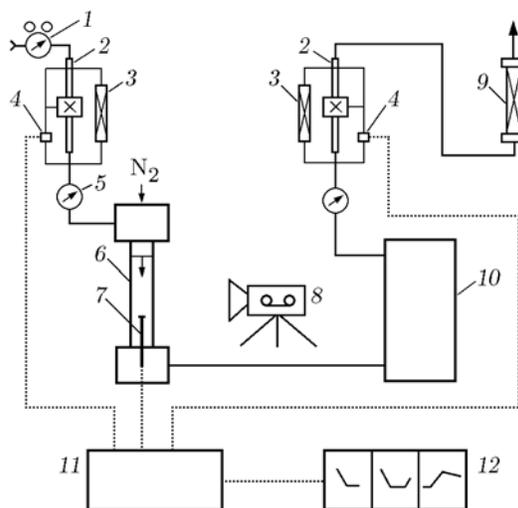


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — редуктор, 2 — сужающие устройства с расходомерными шайбами, 3 — ротаметры РМ-063Г, 4 — датчики расхода газа, 5 — манометры, 6 — кварцевая трубка, 7 — термопара, 8 — видеокamera, 9 — ротаметр РМ-4Г, 10 — холодильник, 11 — усилитель, 12 — записывающее устройство

Давление на входе измеряется манометром 5. Между манометром и редуктором расположены сужающее устройство 2 с расходомерными шайбами, ротаметр РГ-063Г 3 и датчик расхода газа 4 с терморезисторами. Такая же измерительная система расположена на выходе. После фильтрации через горящий порошок газ, прежде чем попасть в измерительную систему, проходит через холодильник 10, представляющий собой цилиндрическую емкость с большим количеством крупнозернистого металлического порошка. Температура горения измеряется вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20, сигнал от которой подается через усилитель 11 на записывающее устройство. Аналогичным образом фиксируется сигнал с датчиков расхода газа.

Горение в спутном режиме осуществлялось двумя способами: в потоке чистого азота и в смеси азота с аргоном. Кроме того, для сравнения были выполнены эксперименты по традиционной методике в режиме естественной фильтрации [1–4].

Высота засыпки порошка хрома при горении в режиме как принудительной, так и естественной фильтрации была постоянной и равнялась 150 ± 10 мм.

Горение в режиме вынужденной фильтрации осуществлялось в кварцевых трубках внутреннего диаметра 18,5 мм, в режиме естественной фильтрации — в трубках из стальной сетки такого же диаметра. Зажигание в обоих случаях проводилось с помощью навески титана от раскаленной спирали.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Предварительные эксперименты показали, что организовать стабильное горение хрома в спутном потоке азота при его удельном расходе $q > 8 \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ удается только при использовании порошка со средним размером частиц $\delta = 63 \div 80$ мкм. При переходе на более мелкий порошок ($\delta = 40 \div 63$ мкм) горение становится невозможным из-за быстрого снижения проницаемости засыпки. С другой стороны, гидридно-кальциевый хром в состоянии поставки представляет собой сравнительно мелкий порошок, и выделить из него в заметном количестве более крупные фракции ($\delta > 80$ мкм) невозможно.

На рис. 2 приведены зависимости избыточного давления азота перед зажиганием порошка, во время горения и после его окончания от

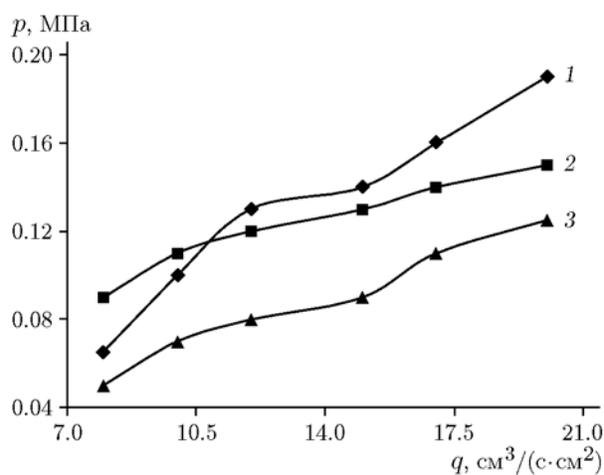


Рис. 2. Влияние удельного расхода азота на давление на входе в образец:

1 — перед горением, 2 — во время горения, 3 — по завершении горения

расхода газа q . Давление фиксировалось манометром на входе в систему. Видно, что максимальное избыточное давление, которое создается при горении хрома в условиях принудительной фильтрации, не превышает 0,2 МПа.

На рис. 3 представлены зависимости скорости горения порошка хрома от давления p в условиях естественной фильтрации. Порошок хрома гидридно-кальциевый марки ПХ1С с размером частиц $\delta = 63 \div 80$ мкм в условиях естественной фильтрации горит только при $p > 5$ МПа. Для того чтобы реализовать го-

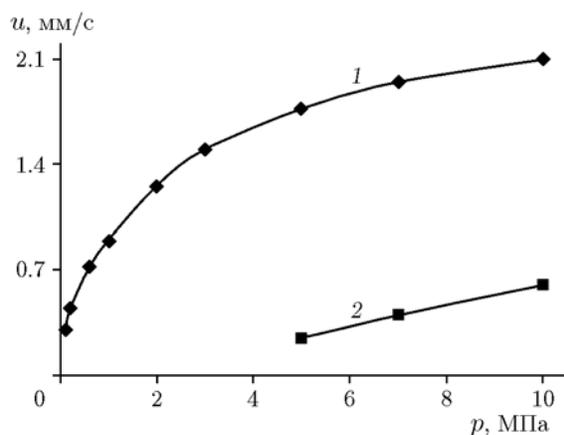


Рис. 3. Влияние давления на скорость горения порошка хрома с различным средним размером частиц (1 — 5 мкм, 2 — 63 ÷ 80 мкм) в условиях естественной фильтрации

Таблица 1

Условия горения порошка хрома при естественной и вынужденной фильтрации

| Фильтрация | | δ , мкм | ε , % | Состав газа | p , МПа | q , $\frac{\text{см}^3}{\text{с} \cdot \text{см}^2}$ | u , мм/с | [N], % | η | T_{ad} , °C | T_{max} , °C | Фазовый состав продуктов |
|----------------|------------------|----------------|-------------------|------------------------|------------|--|------------------|--------------|--------------|---------------|----------------|--|
| Естественная | | 5 | 60 | N ₂ | 0.2 | — | 0.4 | 12.21 | 0.58 | 1320 | 1250 | Cr ₂ N, CrN |
| | | 63 ÷ 80 | 80 | N ₂ | 6.0 0.2 | — — | 0.34 He горит | 16.73 — | 0.79 — | 1630 — | 1380 — | CrN, Cr ₂ N — |
| Принудительная | нормальная волна | 63 ÷ 80 | 80 | N ₂ | <0.2 | 8 12 | 1.7 2.4 | 9.80 7.50 | 0.46 0.36 | 1030 700 | 1540 1640 | Cr ₂ N Cr ₂ N |
| | инверсная | 63 ÷ 80 | 80 | N ₂ + 7% Ar | <0.2 | 12 | 1.3 | 7.36 | 0.35 | 690 | 1440 | Cr ₂ N |

Примечания. δ — средний размер частиц порошка, ε — пористость, η — степень превращения, u — скорость горения, q — удельный расход азота, [N] — концентрация азота.

рение при $p = 0.2$ МПа, использовался более мелкий порошок хрома со средним размером частиц $\delta \approx 5$ мкм. В этих условиях скорость горения u находится на уровне $0.4 \div 0.5$ мм/с. Поэтому не представляется возможным сопоставить результаты горения хрома в азоте при различных режимах фильтрации (естественной и принудительной) в полностью одинаковых условиях (давление азота, дисперсность порошка, пористость).

В табл. 1 сведены результаты горения порошка хрома при различных условиях естественной и вынужденной фильтрации. Видно, что минимальные значения температуры и скорости горения наблюдаются при азотировании в условиях естественной фильтрации. При этом степень азотирования хрома, напротив, достигает наибольших значений. Продукты горения хрома в спутном потоке чистого азота и азотоаргоновой смеси были однофазными. В обоих случаях рентгенографически выявлена только фаза Cr₂N — полунитрид хрома. В то же время в образцах, горевших в режиме естественной фильтрации, в различных количествах фиксируется вторая фаза — моонитрид хрома CrN. С ростом степени азотирования его количество растет.

Достичь стабильного распространения волны горения с использованием гидридно-кальциевого порошка при продуве чистым азотом удается лишь при $q \leq 20$ см³/(с · см²). Причиной этого является быстрое нарастание температуры горения с достижением температуры плавления эвтектики Cr—Cr₂N (1640 °C). Появление жидкой фазы резко изменяет условия фильтрации и приводит

либо к нестационарному горению, либо к потуханию. Анализ образцов показал, что следы плавления обнаруживаются уже при $q \gtrsim 20$ см³/(с · см²). С повышением удельного расхода газа доля оплавления возрастает. Наличие значительного количества жидкой фазы в продуктах горения затрудняет получение достоверных значений температуры в волне горения. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили при $q \leq 20$ см³/(с · см²).

Вместе с тем, как видно из рис. 4, на котором представлены зависимости скорости горения и степени азотирования хрома от удельного расхода чистого азота, скорость горения быстро нарастает при повышении расхода азота и одновременном снижении степени азотирования. Аналогичная картина ранее наблюдалась при азотировании титана [12]. Следовательно, перевод горения в режим спутной фильтрации реагирующего газа может привести к росту скорости горения на порядок. На рис. 4 для сравнения приведен результат при азотировании хрома в азотоаргоновой смеси. При практически одинаковых в обоих вариантах степенях азотирования скорость горения в разбавленном азоте оказалась почти вдвое меньше.

На рис. 5 приведены профили температуры различных режимов горения, зафиксированные с помощью термопары, введенной в нижний торец образца на глубину ≈ 10 мм. Диаметр порошковой засыпки из хрома 18.8 мм, высота ≈ 150 мм. В первом случае мелкий порошок хрома ($\delta \approx 5$ мкм) азотировался в режиме естественной фильтрации. Здесь измеренная температура горения (1250 °C) незначительно

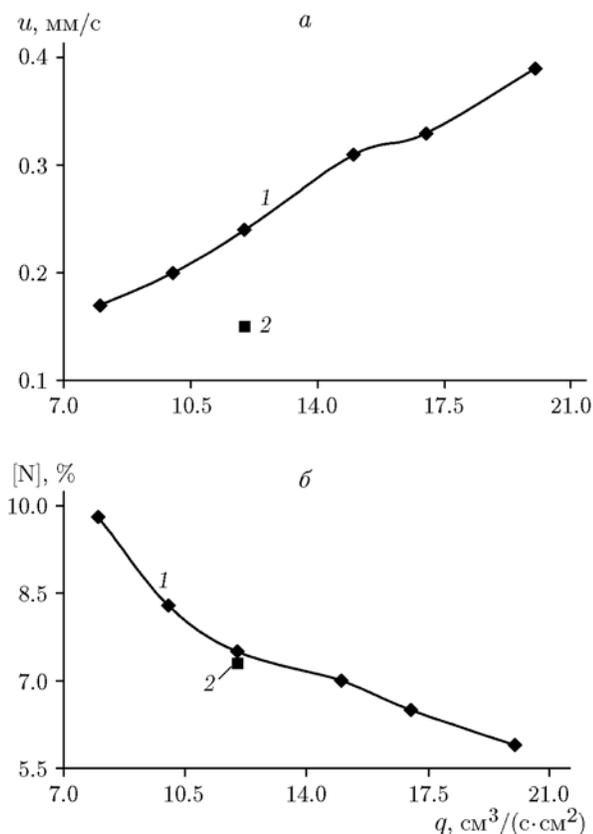


Рис. 4. Влияние удельного расхода азота на скорость горения (а) и степень азотирования хрома (б):
1 — горение в чистом азоте, 2 — горение в смеси азота и аргона

меньше расчетной адиабатической (≈ 1320 °С). Фазовый состав примерно соответствует равновесному фазовому составу при степени азотирования 12.21 % N.

В режимах со спутной фильтрацией азота картина принципиально иная. Как при продуве чистым азотом, так и при продуве азотокислородной смесью зафиксированная термопарой температура горения оказалась заметно выше расчетной адиабатической: 1540/1030 и 1440/690 °С соответственно. Причем с ростом расхода чистого азота это различие увеличивается. Кроме того, фазовый состав продуктов горения хрома не соответствует равновесному фазовому составу, отображенному на диаграмме состояния Cr—N [24–26].

На рис. 6 приведена микроструктура образца хрома марки ПХ1С, сгоревшего в спутном потоке азотоаргоновой смеси, в сравнении с микроструктурой порошка хрома, азотиро-

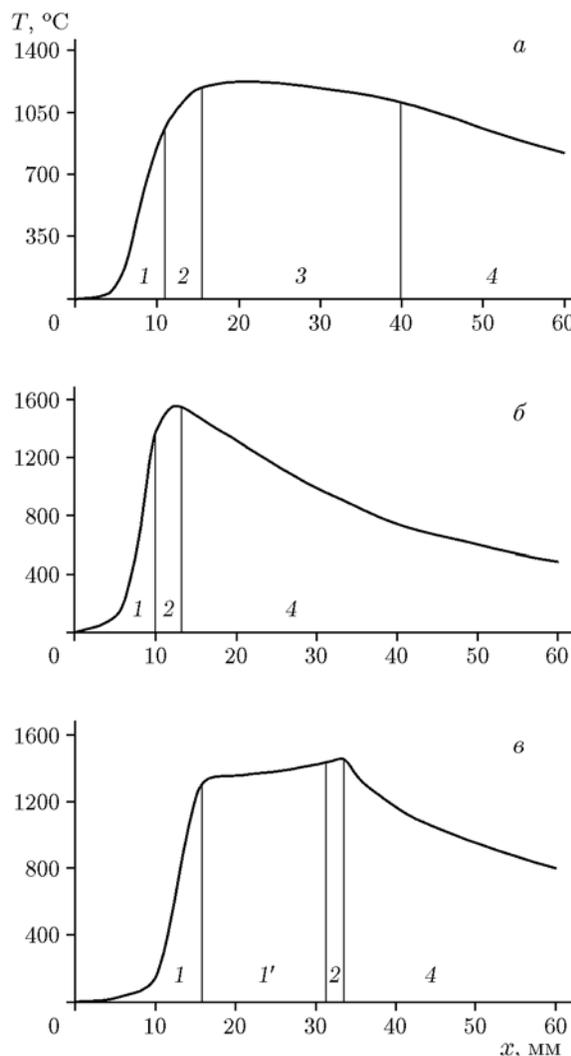


Рис. 5. Профили температуры при горении хрома в различных условиях фильтрации (см. табл. 1):

а — естественная фильтрация, б, в — вынужденная фильтрация, нормальная волна (б), инверсная волна (в)

ванного в условиях естественной фильтрации при $p = 0.2$ МПа. Обращает на себя внимание тот факт, что первый образец сохранил высокую пористость ($\epsilon \approx 80$ %), а частицы — исходную огранку. Связано это с тем, что здесь максимальная температура в зоне горения (1440 °С) заметно меньше минимальной температуры плавления в системе Cr—N (1640 °С). Из фотографий видно, что микроструктура частиц, обработанных в режиме вынужденного фильтрационного горения, однофазна, в то время как частицы после горения

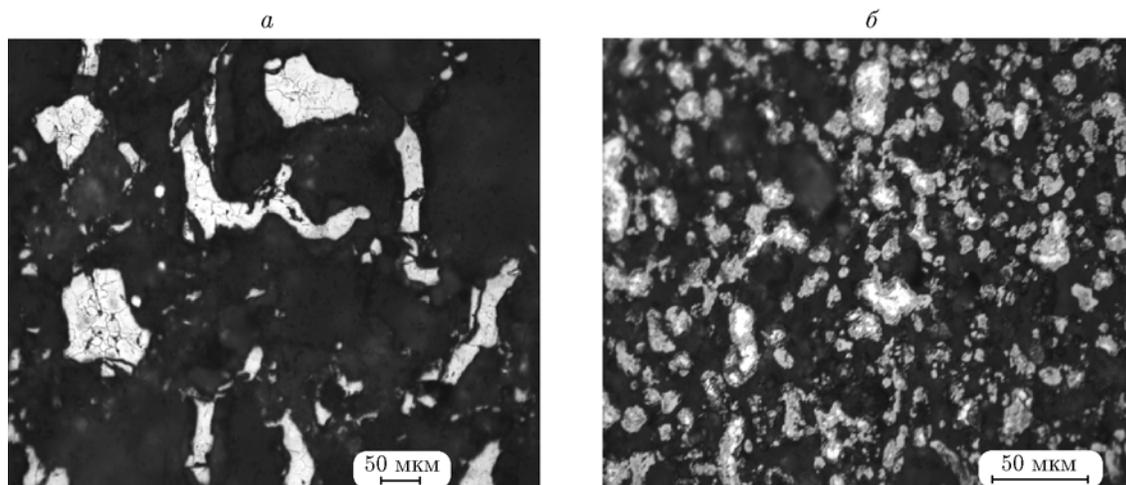


Рис. 6. Микроструктура образца хрома, сгоревшего в режиме принудительной (а) и естественной (б) фильтрации

в режиме естественной фильтрации явно двухфазны. Более светлые участки в середине частиц являются фазой Cr_2N , более темные — CrN .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В упомянутых выше теоретических исследованиях было показано, что при реализации фильтрационного горения в режиме спутной фильтрации газообразного реагента быстро достигается температура, превышающая адиабатическую температуру горения. До настоящего времени экспериментально существование сверхадиабатического разогрева было доказано при горении металлического порошка хрома только в условиях естественной спутной фильтрации [21]. В нашей работе вполне ожидаемое значительное превышение фактической температуры горения над расчетной зафиксировано при азотировании порошка хрома в режиме вынужденной фильтрации газа. Согласно теоретическим предсказаниям нарастание температуры может быть практически неограниченным за счет рекуперации тепла из сгоревшей части образца [17]. На практике этот рост ограничен теплопотерями в окружающую среду, плавлением сырья и/или продуктов горения, которые снижают глубину превращения и изменяют проницаемость шихты.

На рис. 7 приведена расчетная зависимость адиабатической температуры горения хрома при условии его неполного превращения. Расчет проводился в предположе-

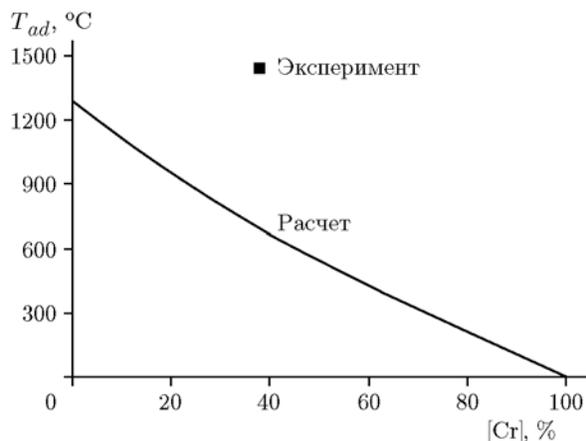


Рис. 7. Влияние содержания хрома на температуру горения

нии образования двухфазного продукта Cr_2N — Cr . При образовании однофазного продукта Cr_2N (11.86 % N) температура горения равна 1287 °C. Близкая к ней температура горения достигается при азотировании порошка хрома в условиях естественной фильтрации (см. табл. 1). При спутной фильтрации содержанию азота 7.36 % соответствует расчетный состав Cr_2N —38 % Cr. Адиабатическая температура горения в этом случае равна 690 °C. Следовательно, реальная температура горения будет более чем вдвое превышать расчетную. Таким образом, здесь впервые удалось экспериментально зафиксировать сверхадиабатический разогрев при принудительном фильтра-

ционном горении порошка хрома в азоте.

При горении металлов в условиях естественной фильтрации наличие или отсутствие стадии дореагирования обусловлено степенью плавления продуктов горения и последующей потерей их проницаемости непосредственно за фронтом реакции [1–4]. При вынужденной фильтрации с использованием азотоаргоновой смеси отсутствие стадии доазотирования вызвано принципиально иными причинами. В условиях практически постоянной пористости исходной шихты и продуктов горения при полном отсутствии следов плавления продолжение реакции невозможно в силу быстрого охлаждения продуктов синтеза натекающим потоком исходного холодного газа. Такая закалка горевших материалов фиксирует состав продуктов, образовавшихся в высокотемпературной области. Сильное различие скоростей охлаждения продуктов синтеза хорошо видно при сравнении профилей температуры, зафиксированных термопарами при спутной и естественной фильтрации (см. рис. 5).

Информация по области существования фазы Cr_2N весьма противоречива. В [24] область гомогенности определена в пределах $11.24 \div 11.87$ % N (по массе), в то время как в [25] — в диапазоне $9.2 \div 11.9$ % N. По данным [26] при низкой температуре область гомогенности фазы Cr_2N достаточно широка и простирается от $\text{CrN}_{0.42}$ до $\text{CrN}_{0.49}$ или $10.16 \div 11.65$ % N. Наиболее достоверными, видимо, являются значения $10.05 \div 11.65$ % N, полученные в [24] при температуре 950 °C, так как эти результаты установлены наиболее точным методом — термобариметрическим.

Образец, прореагировавший в спутном потоке азотоаргоновой смеси, по данным химического анализа содержит 7.36 % азота. Вместе с тем по результатам рентгенофазового анализа продукт горения является однофазным и состоит только из нитрида Cr_2N . Ни свободный хром, ни моонитрид хрома рентгенографически не обнаружены. Не проявляются другие фазы и при металлографическом исследовании. Следовательно, возникает некое противоречие с вышеупомянутыми литературными данными. Это противоречие может быть объяснено с учетом результатов [24], полученных при исследовании высокотемпературной области диаграммы состояния Cr—N. По данным этой работы при повышении температуры концентрационная область существования полу-

нитрида хрома смещается в область меньших концентраций азота. Зафиксировано, что в интервале температур $T = 950 \div 1350$ °C нижняя концентрационная граница устойчивости Cr_2N уменьшается с 10.05 до 7.99 % N (по массе), а верхняя в интервале $T = 950 \div 1100$ °C остается практически неизменной: $11.65 \div 11.50$ % N (рис. 8). Экстраполяция полученных данных на температуру 1440 °C дает значение концентрационной границы существования полунитрида ≈ 7.34 % N, а на 1540 и 1640 °C — соответственно 6.12 и 4.84 % N. Таким образом, массовое содержание азота, зафиксированное в образце, сгоревшем в режиме принудительной фильтрации (7.36 % N), находится внутри области существования Cr_2N в высокотемпературной области или, во всяком случае, очень близко к границе раздела однофазной (Cr_2N) и двухфазной (Cr_2N —Cr) частей диаграммы состояния. Сохранение высокотемпературной «однофазности» при остывании объясняется, по-видимому, высокой скоростью охлаждения. Анализ съемки профиля остывания от максимальной температуры (1440 °C) до ≈ 600 °C дает скорость остывания $100 \div 50$ °C, в то время как в образцах, сгоревших в условиях естественной фильтрации, скорость снижения температуры на порядок меньше (см. рис. 5).

Таким образом, при принудительном продуве горящего образца хрома азотсодержащим газом происходит закалка продуктов горения. Тем самым в остывших образцах фиксируется

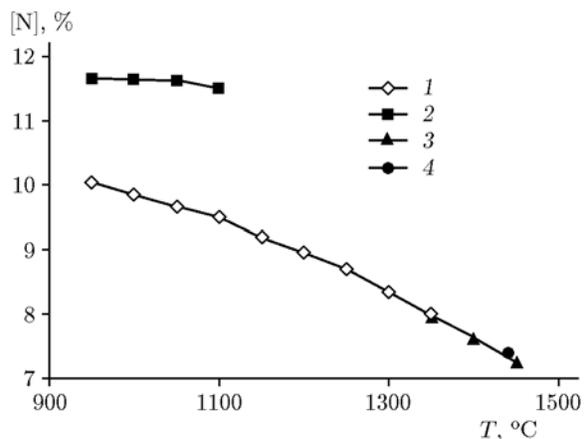


Рис. 8. Температурные границы фазы Cr_2N : 1 — нижняя граница, 2 — верхняя, 3 — экстраполяция нижней границы в область высоких температур, 4 — экспериментальная температура горения

Таблица 2

Результаты послойного рентгенофазового анализа

| Естественная фильтрация | | Принудительная фильтрация | | | |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | | нормальная волна | | инверсная волна | |
| Зона горения | Реакция, фазовый состав | Зона горения | Реакция, фазовый состав | Зона горения | Реакция, фазовый состав |
| 1 — зона прогрева | Cr | 1 — зона прогрева | Cr | 1 — зона прогрева | Cr |
| 2 — зона реакции | $Cr + N_2 \rightarrow Cr_2N$ | 2 — зона реакции | $Cr + N_2 \rightarrow Cr_2N$ | 1' — изотермическая зона | Cr, следы Cr_2N |
| 3 — зона догорания | $Cr_2N + N_2 \rightarrow CrN$ | 4 — зона охлаждения | Cr_2N | 2 — зона реакции | $Cr + N_2 \rightarrow Cr_2N$ |
| 4 — зона охлаждения | Cr_2N, CrN | — | — | 4 — зона охлаждения | Cr_2N |

фазовый состав, сформировавшийся при максимальной температуре горения. Стадия доазотирования отсутствует.

При СВС превращение исходного материала в конечный проходит несколько стадий. В общем случае волна горения подразделяется на три зоны. В первой — зоне прогрева — идет повышение температуры за счет кондуктивной и/или конвективной теплопередачи из зоны реакции. В следующей — зоне реакции — протекает химическое взаимодействие, причем оно может быть одностадийным либо, что чаще встречается на практике, многостадийным. В зоне реакции формируется химический и фазовый состав продуктов синтеза, а также происходит первичное структурирование материала. На последней стадии — в зоне остывания — продукт с окончательно сформировавшейся макро- и микроструктурой охлаждается до технологически приемлемого уровня.

На рис. 5 представлены структуры зон горения образцов, азотированных в режимах принудительной и естественной фильтрации. Разделение по зонам горения сделано исходя из вида профиля температуры и результатов послойного рентгенофазового анализа закаленных образцов. Остановка горения осуществлялась путем внезапного прекращения подачи газа в зону реакции. В табл. 2 приведен фазовый состав зон горения, полученный путем такого послойного рентгенофазового анализа образцов с остановленным фронтом горения.

Структура зоны горения хрома в условиях естественной фильтрации типична для фильтрационного горения (см. рис. 5,а). Здесь зона

прогрева 1 шириной ≈ 10 мм переходит в более узкую зону реакции 2 шириной $\approx 2 \div 3$ мм, в конце которой температура горения приближается к максимальному значению. Далее выделяется широкая зона догорания 3 протяженностью $\approx 20 \div 25$ мм, после которой простирается самая продолжительная зона — зона охлаждения 4.

При вынужденной фильтрации ширина зоны прогрева составляет также $\approx 10 \div 15$ мм. В случае нормальной волны (см. рис. 5,б) непосредственно после зоны прогрева 1 идет более узкая зона реакции 2 ($\approx 2 \div 3$ мм). Здесь протекает превращение хрома в полунитрид. Далее простирается обширная зона охлаждения 4, в которой не обнаруживаются какие-либо химические превращения. В случае инверсной волны зона прогрева 1 увеличивается (см. рис. 5,в), чему, видимо, способствует конвективный теплоперенос. В данном варианте после зоны прогрева присутствует специфическая зона 1' шириной ≈ 15 мм, где температура постепенно повышается до максимального значения, при этом химический состав исходной шихты не меняется. Далее в области максимального разогрева имеется узкая зона 2 (≈ 2 мм), в которой происходит химическое превращение ($Cr + N_2 \rightarrow Cr_2N$). За ней расположена обширная зона охлаждения 4. Ранее внешне идентичная картина инверсной волны была зафиксирована при исследовании горения сильно разбавленного инертном угля в потоке обедненного кислородом воздуха [27].

Во всех случаях на рис. 5 в зоне прогрева 1 химическое взаимодействие практиче-

ски отсутствует. При естественной фильтрации в зоне 2 весь хром превращается в полунитрид Cr_2N . То же самое происходит и при вынужденной фильтрации в случае формирования нормальной структуры волны горения. При принудительной фильтрации с инверсией структуры волны горения химическое превращение отсутствует и в зоне 1'. В этом случае зоны 1 и 1' можно объединить в одну общую зону прогрева, состоящую из двух подзон: первой — динамической с быстрым нарастанием температуры и второй — статической, в которой температура изменяется слабо. Химическая реакция начинается в зоне 2. Здесь же она и завершается: зона догорания в обоих вариантах принудительной фильтрации не обнаружена.

ВЫВОДЫ

1. Использование принудительной фильтрации позволяет распространить реализацию СВС в системе $\text{Cr}-\text{N}_2$ в область более низких давлений и больших размеров частиц металла.

2. Вынужденная фильтрация способствует возникновению режима горения в условиях сверхадиабатического разогрева.

3. Использование режимов принудительной фильтрации позволяет синтезировать в режиме горения полунитрид хрома Cr_2N различных составов.

4. Перевод азотирования хрома в режим вынужденной фильтрации с использованием азотокислородной смеси способствует формированию инверсной волны горения.

5. Обнаружен одностадийный механизм формирования продуктов горения, обусловленный их закалкой газовым потоком.

Автор выражает благодарность А. Г. Губарю за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. В механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 206, № 4. — С. 905–908.
2. Питюлин А. Н., Щербаков В. А., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. О закономерностях и механизме послойного фильтрационного горения металлов // Физика горения и взрыва. — 1979. — Т. 15, № 4. — С. 9–17.
3. Боровинская И. П., Питюлин А. Н. Горение гафния в азоте // Физика горения и взрыва. — 1978. — Т. 14, № 1. — С. 137–140.
4. Браверман Б. Ш., Зиятдинов М. Х., Максимов Ю. М. Горение хрома в азоте // Физика горения и взрыва. — 1999. — Т. 35, № 5. — С. 40–45.
5. Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б. Фильтрационное горение смеси углерод — инертный материал в режиме со сверхадиабатическим разогревом // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 30–38.
6. Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б. Особенности фильтрационного горения пиролизующегося твердого топлива // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 42–47.
7. Глазов С. В., Салганский Е. А., Кислов В. М., Салганская М. В., Жолудев А. Ф. Перестройка структуры волны фильтрационного горения при смене состава топлива // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 3. — С. 52–58.
8. Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Костин С. В., Брауэр Г. Б. Закономерности горения смесей $\text{Ti} + 0.5\text{C}$ и $\text{Ti} + \text{C}$ насыпной плотности в спутном потоке инертного газа // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 30–37.
9. Сеплярский Б. С., Брауэр Г. Б., Тарасов А. Г. Закономерности горения «безгазовой» системы $\text{Ti} + 0.5\text{C}$ в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 52–59.
10. Сеплярский Б. С., Костин С. В., Брауэр Г. Б. Динамические режимы горения слоевой системы $\text{Ti}-(\text{Ti} + 0.5\text{C})$ в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 44–51.
11. Скобельцов В. П., Васильев О. А., Липинский В. В. Экспериментальное исследование фильтрационного горения порошка титана в потоке азота // Физика аэродисперсных систем. — Вып. 30. — Киев; Одесса: Высш. шк., 1986. — С. 25–31.
12. Ziatdinov M. Kh., Gubar A. G. The combustion of titanium powders with forced filtration // Abstr. Intern. Symp. «Chemistry of flame Front», Almaty, Kazakstan, October 6–9, 1997. — P. 59–61.
13. Гольдшлегер У. И., Амосов С. Д., Шкиро В. М., Барзыкин В. В. Плоские и спиновые волны горения в системах с фильтрационным подводом газообразного реагента // Докл. АН СССР. — 2000. — Т. 374, № 4. — С. 503–506.
14. А. с. 1830393 СССР, МПК С22С 33/00. Способ получения композиционных борсодержащих сплавов для легирования стали / Тугутов А. В., Зиятдинов М. Х., Максимов Ю. М. — Опул. 30.07.1993, Бюл. № 28.
15. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Режимы послойного фильтрацион-

- ного горения пористых металлов // Докл. АН СССР. — 1974. — Т. 215, № 3. — С. 612–615.
16. **Алдушин А. П.** Фильтрационное горение металлов // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. — Новосибирск: Наука, 1988. — С. 52–71.
 17. **Алдушин А. П., Сеплярский Б. С.** Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 241, № 1. — С. 892–894.
 18. **Алдушин А. П., Мержанов А. Г.** Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. — Новосибирск: Наука, 1988. — С. 9–52.
 19. **Алдушин А. П., Сеплярский Б. С.** Инверсия структуры волны в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 249, № 3. — С. 585–588.
 20. **Бабушкин Н. М., Тимофеев В. М.** Экспериментальное изучение процесса горения углерода в слое агломерационной шихты // Тр. Всесоюз. НИИ металлург. теплотехники. — Свердловск, 1962. — № 7. — С. 17–31.
 21. **Браверман Б. Ш., Зиятдинов М. Х., Максимов Ю. М.** О сверхадиабатическом разогреве при горении хрома в азоте // Физика горения и взрыва. — 1999. — Т. 35, № 6. — С. 50–52.
 22. **Браверман Б. Ш., Зиятдинов М. Х., Максимов Ю. М.** О горении пористых образцов в условиях неоднородной фильтрации // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 4. — С. 49–52.
 23. **Браверман Б. Ш., Зиятдинов М. Х., Максимов Ю. М.** Азотирование порошков хрома в условиях неоднородной фильтрации // Тр. всерос. конф. «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов», Москва, 24–27 июня, 2002. — С. 47–50.
 24. **Mills T.** The thermodynamic relations in the chromium-nitrogen system // Less-Common Metals. — 1972. — V. 26, N 2. — P. 223–234.
 25. **Диаграммы** состояния двойных металлических систем: справочник / под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — Т. 2.
 26. **Иванченко В. Г., Мельниченко Т. В.** Фазовые равновесия и термодинамика сплавов в системе хром — азот // Металлофизика. — 1991. — Т. 13, № 2. — С. 23–30.
 27. **Voice E. W., Wild R. J.** Importance of heat transfer and combustion in sintering // Iron and Coal Trade Rev. — 1957. — V. 175, № 11. — P. 841–850.

*Поступила в редакцию 14/1 2015 г.,
в окончательном варианте — 28/XII 2015 г.*