

ГОРЕНИЕ ХРОМА В АЗОТЕ

Б. Ш. Браверман, М. Х. Зиатдинов, Ю. М. Максимов

Томский филиал Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
634050 Томск

Представлены результаты изучения горения хрома в азоте. Установлено, что горение протекает в твердой фазе. Хром реагирует с азотом в волне горения стадийно. Первая стадия — образование Cr_2N — протекает в режиме отрыва. Максимальная температура горения ограничена температурой диссоциации CrN . За фронтом горения наблюдается догорание.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1–4] было изучено горение в азоте металлов Hf, Ti, Zr, Ta, Nb, V, Si. Было показано, что наряду с общими закономерностями, характерными для всех металлов, при горении проявляются эффекты, связанные с индивидуальными свойствами металлов. Так, у ряда металлов (Ti, V и др.) температура горения выше температуры плавления. Появление жидкой фазы в волне горения приводит к нарушению газопроницаемости образца и снижению глубины превращения. Горение Ta и Nb, например, происходит без плавления, при этом наблюдается догорание за фронтом горения. На закономерности горения и формирование продукта может влиять также наличие у некоторых металлов нескольких нитридов с разными тепло-тами образования.

В отличие от изучавшихся ранее система хром — азот характеризуется низкой расчетной адиабатической температурой горения (2063 °C). Горение хрома в азоте осложняется наличием двух нитридов хрома и низкой температурой диссоциации высшего нитрида — CrN . Горение в азоте металлов с диссоциирующими нитридами теоретически изучалось в [5], однако экспериментально такие системы исследованы недостаточно, известны лишь работы по гидрированию систем с диссоциирующим продуктом [6]. Изучение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нитридов хрома может способствовать лучшему пониманию горения хромсодержащих сплавов в азоте [7–9]. Кроме того, нитриды хрома представляют интерес для технических приложений [10, 11].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ
И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Хром образует с азотом два нитрида — Cr_2N и CrN [12]. Для реакции образования Cr_2N расчетная адиабатическая температура равна 1287 °C, для реакции образования CrN — 2063 °C. Синтез нитридов хрома в режиме горения осложняется низкой температурной устойчивостью CrN . Известно, что при атмосферном давлении CrN диссоциирует при температуре 1050 °C с образованием Cr_2N и газообразного азота. Зависимость температуры диссоциации от давления может быть описана следующим выражением [13]:

$$T_d [^\circ\text{C}] = 10620(13,03 - \lg p)^{-1}. \quad (1)$$

Максимальное давление, использованное в данной работе, составило 10 МПа. При этом давлении $T_d = 1490$ °C, что на 573 °C ниже адиабатической температуры горения. СВС-системы такого типа согласно общепринятой классификации относятся к системам с диссоциирующим продуктом. В волне горения таких систем не может быть достигнута полнота превращения, равная единице, а температура горения не может превышать температуру диссоциации.

Горение хрома в азоте изучали в установке постоянного давления. В качестве исходных материалов использовали порошок хрома марки ПХ1С дисперсностью менее 63 мкм и технический азот высшей очистки. Порошок насыпали в цилиндрические трубки с газопроницаемой стенкой, что обеспечивало фильтрацию азота через боковую поверхность. Относительная плотность образцов равнялась $\bar{\rho} = 0,4$. Скорость горения определяли оптическими мето-

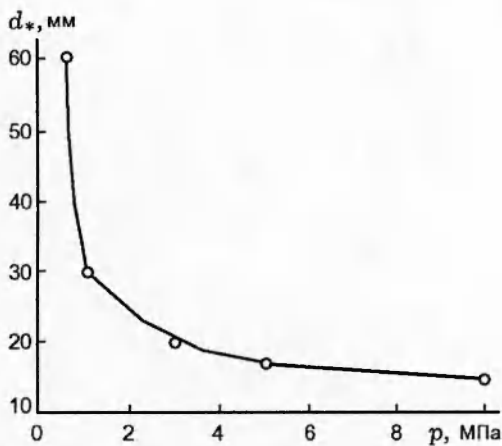


Рис. 1. Зависимость критического диаметра образцов от давления азота

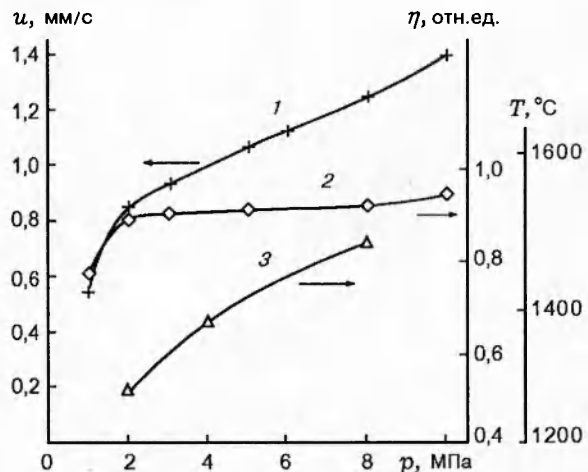


Рис. 2. Влияние давления на скорость горения (1), глубину превращения (2) и температуру горения (3) образца диаметром 30 мм

дами. Содержание азота в продукте определяли химическим анализом по методу Кьельдаля. Температуру измеряли вольфрамрениевыми термопарами ВР 5/20 толщиной 25÷30 мкм, введенными в образец на глубину 10 мм. Изменение температуры регистрировали светолучевым осциллографом Н-117. Для изучения механизма горения образцы закалывали, сбрасывая горящие образцы в сосуд с дистиллированной водой. Закаленные образцы изучали методом послойного химического и рентгенофазового анализов.

Давление азота варьировали от 0,5 до 10 МПа. Расчеты показывают, что при таких давлениях в порах образца содержится не более 10 % азота, необходимого для полного превращения хрома в нитрид. Следовательно, большая часть азота, необходимого для горения хрома, поставлялась к зоне реакции извне посредством фильтрации по порам.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ

Влияние теплотерь на горение проявляется в том, что при диаметре образцов меньше критического не удается осуществить стационарное горение. Значение критического диаметра d_* изменяется с изменением давления (рис. 1). Образцы диаметром $d < 15$ мм не горели. Также не удалось осуществить горение при $p < 0,5$ МПа. На рис. 2 (кривая 1) представлена зависимость скорости горения от давления азота для образцов с $d = 30$ мм. Скорость горения изменяется от 0,54 мм/с при $p = 1$ МПа до 1,4 мм/с при $p = 10$ МПа. Зависимость ско-

рости горения от давления типична для горения порошков металлов в азоте. Рост давления приводит к увеличению скорости фильтрации и ускорению реакции на границе металл — газ.

Глубину превращения η определяли как отношение количества азота, поглощенного образцом, к количеству азота, необходимому для полного превращения исходного порошка в CrN. С повышением давления глубина превращения слабо растет (см. рис. 2, кривая 2), достигая при $p = 10$ МПа значения 0,94, что соответствует содержанию в продукте ≈ 20 % азота (по массе).

Максимальная температура горящего образца изменяется от 1270 °С при $p = 2$ МПа до 1480 °С при $p = 8$ МПа.

В условиях эксперимента температура горения оставалась ниже минимальной температуры появления жидкости в системе Cr-N [14] (эвтектика Cr-Cr₂N при 1640 °С). Горение хрома в азоте протекало в твердой фазе, что подтверждается отсутствием проплавленных участков в сгоревших образцах.

На рис. 3 приведены зависимости $u(d)$ и $\eta(d)$ при $p = 5$ и 1 МПа. При $p = 5$ МПа скорость горения и глубина превращения с ростом диаметра увеличиваются, что обусловлено уменьшением теплотерь. При $p = 1$ МПа значения u и η уменьшаются с увеличением диаметра. Такие зависимости характерны для поверхностного горения. В [4] было показано, что уменьшение давления способствует перехо-

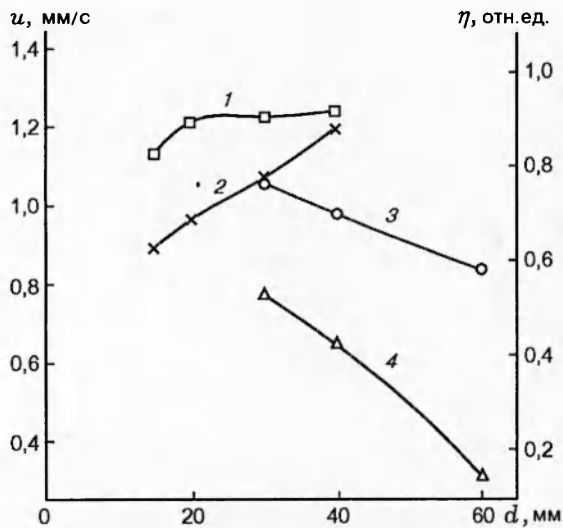


Рис. 3. Зависимость глубины превращения (1, 3) и скорости горения (2, 4) от диаметра образца:

1, 2 — $p = 5$ МПа; 3, 4 — $p = 1$ МПа

ду горения в поверхностный режим.

На рис. 4 показан типичный профиль температуры образца диаметром 30 мм, горящего при давлении азота 4 МПа (x — расстояние до фронта горения). На графике можно условно выделить ряд зон по характеру изменения температуры. Зона 1 — область прогрева, в которой происходит нагрев исходного порошка до 690°C . При $T = T^* = 690^\circ\text{C}$ начинается зона реакции 2, в которой нагрев образца происходит в основном за счет тепла реакции хрома с азотом. При $T \approx 1050^\circ\text{C}$ зона 2 переходит в зону 3, для которой характерно медленное увеличение температуры. В зоне 4 скорость роста температуры резко увеличивается до момента достижения максимальной температуры горения, сохраняющейся в зоне 5.

Полная термограмма горения образца с учетом остывания для $p = 4$ МПа приведена на рис. 5, б (кривая 2). Видно, что после достижения в волне горения максимальной температуры образец еще длительное время сохраняет высокую температуру. Перегибы на кривой остывания указывают на догорание за фронтом горения. На профилях температуры при $p = 2$ и 8 МПа (рис. 5, а) выделяются те же зоны, что и при $p = 4$ МПа. Различие заключается в протяженности зон и значениях характерных температур. При $p = 8$ МПа уменьшается протяженность зон горения и увеличиваются ха-

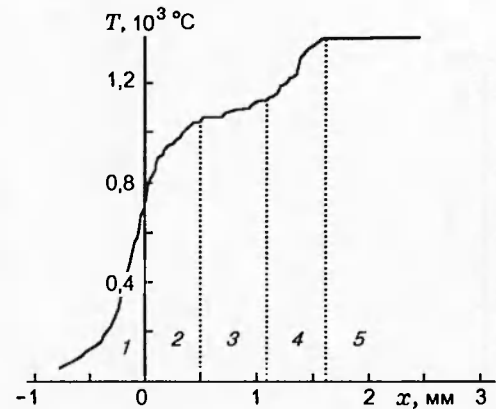


Рис. 4. Профиль температуры при $p = 4$ МПа

рактерные температуры. При $p = 2$ МПа протяженность зон увеличивается и температуры снижаются.

Для того чтобы судить о режиме взаимодействия зон горения, по температурным профилям определяли распределение тепловых потоков $q = -\lambda \partial T / \partial x$. Коэффициент теплопроводности перед зоной горения $\lambda = c\rho a$, где c — теплоемкость, ρ — плотность, рассчитывали по ширине зоны прогрева $l = a/u'$, где a — коэффициент температуропроводности, u' — скорость горения. Коэффициент теплопроводности в зоне горения трудно определить достаточно точно, так как для этой зоны характер-

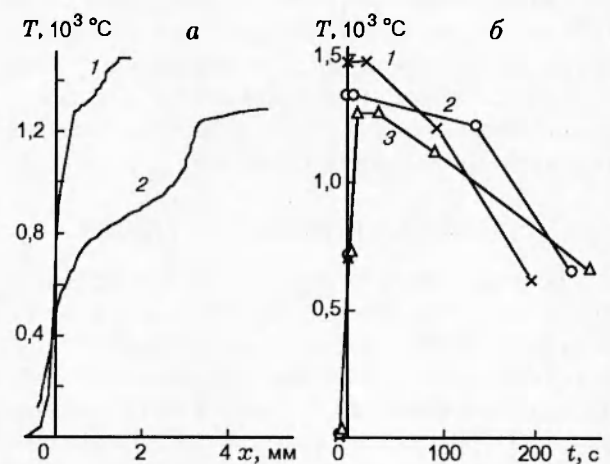


Рис. 5. Профили температуры (а) и полные термограммы горения хрома (б) при различном давлении:

а — $p = 8$ (1), 2 МПа (2); б — $p = 8$ (1), 4 (2), 2 МПа (3)

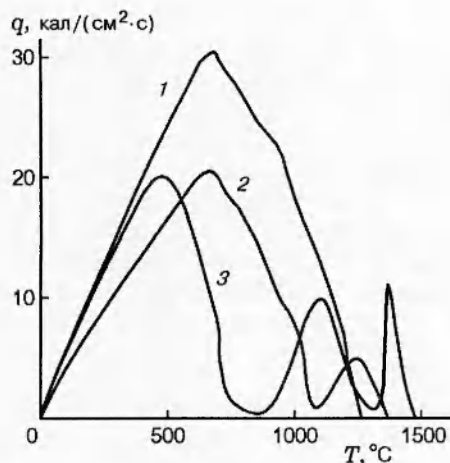


Рис. 6. Распределение тепловых потоков в волне горения:

$p = 8$ (1), 4 (2), 2 МПа (3)

но резкое изменение химического состава. Коэффициенты теплопроводности в зоне реакции рассчитывали по формуле

$$\lambda = \lambda_{Cr}m_{Cr} + \lambda_{Cr_2N}m_{Cr_2N} + \lambda_{CrN}m_{CrN},$$

где λ_{Cr} , λ_{Cr_2N} , λ_{CrN} — коэффициенты теплопроводности соответствующих фаз; m_{Cr} , m_{Cr_2N} , m_{CrN} — концентрации этих фаз. Концентрации фаз находили линейной интерполяцией от участка с максимальной температурой, в котором определяли концентрации фаз, используя результаты изучения закаленных слоев. Применение линейной интерполяции для описания изменения теплопроводности в реакционной зоне волны горения обосновано в [15–17].

Распределение тепловых потоков приведено на рис. 6. Четко различаются две зоны тепловыделения, между которыми тепловой поток близок к нулю, что, видимо, свидетельствует о стадийном горении в режиме отрыва. На основе анализа температурного профиля можно сделать вывод об относительной ширине зон тепловыделения. Для горения хрома при $p = 4$ МПа отношение ширины первой зоны к ширине зоны прогрева равно 1,75, а ширины второй зоны к ширине ее зоны прогрева $\approx 1,0$, что позволяет считать эти зоны узкими [18].

Анализ закаленных образцов показывает, что в процессе горения происходит спекание (агломерация) порошка. Закаленные образцы состоят из исходного неспеченного порошка и

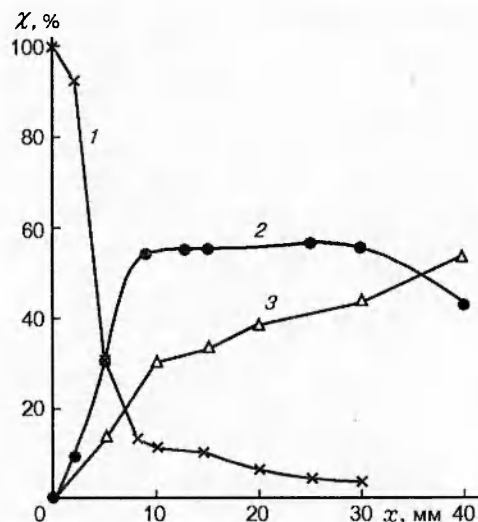


Рис. 7. Распределение фаз в закаленном образце:

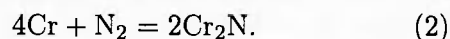
$p = 4$ МПа; 1 — Cr, 2 — Cr_2N , 3 — CrN

спеченной части, по которой прошел фронт горения. В неспеченной части перед фронтом горения нитриды хрома не обнаружены. Однако вблизи спеченной части обнаруживаются слабо связанные с ней частицы, изменившие цвет. Содержание азота в них составляет 1÷3 %. Фазовый анализ показывает, что они состоят из двух фаз — Cr и Cr_2N . Протяженность таких слоев в направлении распространения фронта 1÷2 мм. В первых слоях спеченной части содержится 8÷9 % азота, что соответствует адiabатической температуре 1100 ÷ 1200 °C. Такая температура может быть достигнута за счет реакции образования Cr_2N .

На рис. 7 приведено распределение фаз в образце, закаленном при $p = 4$ МПа, в зависимости от расстояния до фронта горения. Содержание хрома монотонно уменьшается, а содержание CrN монотонно увеличивается, содержание Cr_2N вначале увеличивается, затем уменьшается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее вероятным механизмом взаимодействия хрома с азотом является стадийное протекание реакции. Первая стадия — реакция образования Cr_2N :



Эта стадия соответствует зоне 2 на температурных профилях рис. 4, 5. Реакция протекает с узкой зоной, в режиме отрыва [19]. В закаленных образцах этой стадии соответствуют двухфазные слои, содержащие Cr и Cr₂N. Реакция (2) протекает не до конца, о чем свидетельствует остаточный хром за фронтом горения (см. рис. 7). Вторая стадия — реакция образования CrN:



Наиболее интенсивно реакция протекает в зоне 4. Тепловой эффект реакции (2) равен 920 Дж на 1 г хрома, тепловой эффект реакции (3) — 1250 Дж на 1 г хрома. Значения тепловых эффектов близки, что является одним из необходимых условий распространения последовательных реакций в режиме отрыва [20]. Максимальная температура достигается в конце зоны 4.

Максимальные температуры горения (см. рис. 2, кривая 3) совпадают с температурами диссоциации, вычисленными для соответствующих давлений по формуле (1), т. е. рост температуры в волне горения ограничивается температурой диссоциации нитрида CrN. Согласно [5] у систем с диссоциирующим продуктом температура в зоне реакции близка к температуре диссоциации продукта. При этой температуре увеличение глубины превращения и соответствующее тепловыделение могут происходить лишь при отводе тепла во внешнее пространство. При этом тепловыделение должно быть равно теплотерям. На термограммах (см. рис. 5,б) наблюдаются площадки при максимальных значениях T , которые, видимо, соответствуют такой стадии горения.

ВЫВОДЫ

Установлено, что горение хрома в азоте протекает в твердой фазе, изучено влияние давления азота и диаметра образца на скорость горения и глубину превращения. Показано, что реакция хрома с азотом происходит стадийно. Первая стадия — образование Cr₂N, протекает в режиме отрыва, вторая стадия — образование CrN. Скорость распространения фронта определяется скоростью первой реакции, максимальная температура ограничена температурой диссоциации CrN. За фронтом горения происходит догорание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и синтез нитридов. Отчет по теме «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений» / Ин-т структурной макрокинетики РАН. Черноголовка, 1971. С. 3–47.
2. Максимов Ю. М., Зиатдинов М. Х., Расколенко Л. Г., Лепаква О. К. Взаимодействие ванадия с азотом в режиме горения // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 3. С. 161–164.
3. Мукасян А. С., Мартыненко В. М., Мержанов А. Г. и др. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 5. С. 43–49.
4. Питюлин А. Н. Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с фильтрационным подводом реагирующего газа (на примере системы тантал — азот): Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 1980.
5. Алдушин А. П. Теория фильтрационного горения: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка, 1982.
6. Долуханян С. К., Нерсисян М. Д., Налбандян Р. Б. и др. Горение переходных металлов в водороде // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231, № 3. С. 675–678.
7. Максимов Ю. М., Браверман Б. Ш., Расколенко Л. Г. Влияние $\lambda \rightarrow \beta$ перехода на горение титанохромовых сплавов в азоте // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 4. С. 28–30.
8. Браверман Б. Ш., Максимов Ю. М. Горение титанохромовых сплавов в азоте и с бором // Материалы Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Ташкент, 1986.
9. Браверман Б. Ш. Горение хромовых сплавов в азоте // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Сб. статей. Томск, 1991. С. 187–195.
10. Пат. 1789064 СССР МКИ 5 В 22 F 9/16. Способ получения нитрида хрома / Браверман Б. Ш., Зиатдинов М. Х., Максимов Ю. М. Заявл. 13.04.89. Опубл. 28.02.94. Бюл. № 4.
11. Les revetements a base de Nitrure de Chrome dans ledoneral de la coupe: Secteurs concernes et exemples d' application / Cartier M. // Bull. Cercle Etud. metaux. 1996. Т. 16, № 13. С. 17 Bis/1–17 Bis/5.
12. Верхоглядова Т. С., Дубовик Т. В., Самсонов Г. В. Азотирование порошков переходных металлов с образованием нитридных фаз // Порошковая металлургия. 1961. № 1. С. 9–20.
13. Mills T. Thermodynamic relation in the chromium — nitrogen system // J. Less-Common Metals. 1972. V. 26. P. 223–234.

14. Свечников В. М., Кобзенко Г. Ф., Иванченко В. Г., Мартинчук Е. Л. Диаграмма состояний системы $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{N}$ // Докл. АН УССР. Сер. А. 1970. № 9. С. 833-835.
15. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Т. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 1. С. 79-90.
16. Александров В. В., Давыденко А. А., Коваленко Ю. А. и др. Характеристики стационарной волны горения в безгазовых системах с изменяющимися теплофизическими параметрами // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 1. С. 27-33.
17. Александров В. В., Коваленко Ю. А., Поддубный И. П. Математическое моделирование процесса безгазового горения с учетом переменной теплофизических свойств и неоднородности фронта при тепловых потерях // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988. С. 93-107.
18. Зенин А. А., Нерсисян Г. А. Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного неизоэнтальпического взаимодействия элементов в системах $\text{Ti}-\text{Si}$ и $\text{Zr}-\text{Si}$. Черногоровка, 1980. (Препр. / АН СССР. ОИХФ).
19. Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И. Распространение пламени при протекании в газе двух последовательных реакций // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 4. С. 591-599.
20. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.

*Поступила в редакцию 28/IX 1998 г.,
в окончательном варианте — 16/II 1999 г.*