

Зависимость средней молекулярной массы продуктов и скорости детонации ацетилена от начального давления ацетилена (экспериментальные значения взяты из [4—6]).

1 — D [1]; 2 — формула (2); 3 — M_{cp} .

ацетилена; p — давление газа в детонационной волне.

Единственное отличие (2) от формулы, приведенной в [1], заключается в том, что величина M_{cp} учитывает не только компоненты газовой фазы, но и конденсированный углерод. Расчеты остальных величин, входящих в формулу (2), здесь не приведены, так как выполнены по известной схеме [1].

На приведенном рисунке видно, что учет конденсированного углерода при вычислении средней молекулярной массы продуктов распада ацетилена приводит к совпадению расчетных и экспериментальных данных. Уменьшение скорости детонации с ростом начального давления ацетилена можно объяснить тем, что увеличивается выход конденсированной фазы продуктов распада ацетилена и соответственно средняя молекулярная масса продуктов детонации ацетилена.

Поступила в редакцию 20/X 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Борисов. Докт. дис. М., 1970.
2. Л. И. Стесик. ФГВ, 1971, 7, 1.
3. А. И. Розловский. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1972.
4. E. Reppu. Disc. Faraday Soc., 1956, 22, 157.
5. С. М. Когарко, А. А. Бородулин и др. Химическая промышленность, 1962, 7.
6. R. E. Duff, H. T. Knight, H. R. Wright. J. Chem. Phys., 1954, 22, 9.
7. В. Ф. Суворкин, А. В. Рогов, Л. В. Вершинин. ФГВ, 1976, 11, 2.
8. П. А. Теснер, В. Г. Кнорре и др. ФГВ, 1976, 12, 5.
9. В. Г. Кнорре, М. С. Копылов, П. А. Теснер. ФГВ, 1974, 10, 5.
10. М. С. Копылов. Канд. дис. М., 1977.
11. В. Г. Кнорре, М. С. Копылов, П. А. Теснер. ФГВ, 1977, 13, 6.
12. Э. В. Андреев и др. ФГВ, 1977, 13, 5.
13. С. А. Губин, А. А. Борисов и др. ФГВ, 1978, 14, 1.

МЕХАНИЗМ И МАКРОКИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ВОЛНЕ СВС

А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян, М. Д. Нерсисян
(Черноголовка)

В настоящее время широко изучается образование гидридов различных металлов в процессе СВС. В работах [1—4] всесторонне исследованы закономерности горения пористых образцов Ti и Zr в водороде. Исследованы закономерности скорости горения, температуры горения, фазовый состав полупродуктов и продуктов реакций, влияние плотности образца, размеров частиц. Показано, что образование гидридов происходит в две стадии: быстрой, соответствующей перемещению волны синтеза по образцу, и медленной, характеризующей протекание объемных процессов «догидрирования». В волне синтеза образуются только β -твердые растворы водорода в металле. Максимальные адиабатические темпе-

ратуры горения определены термодинамически [5] и экспериментально [4]. Электротермографическим методом [6] в работах [7, 8] проведено комплексное изучение кинетики гидрирования переходных металлов. Показано, что кинетика гидрирования Ti и Zr при 800—1200°C описывается уравнением реакции первого порядка. Коэффициент объемной диффузии водорода в решетку металла не зависит от давления водорода, что указывает на простейший межузельный механизм диффузии.

Однако несмотря на большие успехи в изучении гидрирования металлов в волне СВС, до настоящего времени ни для одного металла нет достаточно полных сведений о структуре волны синтеза гидридов, т. е. не известны распределения температуры, тепловых потоков, степени полноты реакции, скорости тепловыделения по зонам гидрирования. Нет данных о макрокинетике образования гидридов металлов непосредственно в волне СВС.

В данной работе экспериментально получены полные распределения температуры по зонам гидридов Ti и Zr в первой и во второй (объемной) стадиях. Получены данные о механизме и макрокинетике образования разных гидридных фаз Ti и Zr. Найдены параметры и относительные размеры зон, указаны ведущие стадии, сделаны оценки диффузионно-кинетических констант. Предложен метод, позволяющий проследить путь реакции во второй, объемной стадии синтеза. Построены некоторые пути реакции на изобарных сечениях диаграмм состояний Ti — H₂ и Zr — H₂.

Методика исследования

Как и в работах [9—12] по изучению структуры зон СВС, распределения температуры в волне синтеза гидридов получались микротермометрической методикой (термопары из сплавов ВР-5 и ВР-20 толщиной 7 мкм запрессовывались в образцы).

Исследования показывают, что при низких давлениях (1—10 атм), когда поверхность образца не покрыта газонепроницаемой оболочкой, фронт горения искривляется из-за фильтрационных затруднений. Чтобы избежать неопределенностей, связанных с процессом фильтрации, измерения распределений температуры в настоящей работе проведены в основном на поверхности образцов. Предварительно экспериментально показано, что фронт горения вблизи поверхности плоский.

Образование высших гидридных фаз Ti и Zr при остывании горячих образцов в водороде (после прохождения волны синтеза низших фаз) изучалось предлагаемым в настоящей работе температурно-гравиметрическим методом (см. также [3]), когда одновременно записываются изменения температуры образца при остывании и его веса, что позволяет найти увеличение массового содержания водорода в образце. Сопоставляя гравиметрические кривые и кривые остывания, можно получить ход реакции насыщения металла водородом на изобарных сечениях диаграмм состояний металл — водород. Важно отметить, что если скорость образования низших гидридов в волне горения различна в поверхностном слое и в центре образца (из-за фильтрационных затруднений), то образование высших гидридов при остывании происходит одновременно по всему его объему, так как время остывания на 2—3 порядка больше времени нагрева в волне. Это и позволяет пользоваться равновесными диаграммами состояний.

Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления на цилиндрических образцах диаметром 10—15 мм в атмосфере водорода. Использовались порошки Ti марки ПТМ и ПТС с размерами частиц $d \leq 45$ мкм и порошки Zr марки М-41, М-43 и ПЦрК с размерами $d = 2 \div 15$, $45 \div 315$ и $2 \div 15$ мкм соответственно. Газообразный водород был особой чистоты.

Экспериментальные результаты

Влияние давления водорода на температурные распределения. На рис. 1 приведены осредненные температурные распределения по зонам синтеза низших гидридов циркония. В табл. 1 указаны условия опыта и параметры зон. Здесь ρ_1 — плотность исходных образцов; p — давление водорода; u — скорость горения; T^* — температура начала реакции; l — толщина теплового слоя (соответствует изменению температуры от

Т а б л и ц а 1

Параметры зон синтеза гидридов циркония ($T^* = 450 \pm 50^\circ\text{C}$)

Система	d , мм	ρ_1 , г/см ³	p , атм	u , см/с	$a_{\text{см}} \times 10^3$, см ² /с	l , мм	L , мм	$T_{\text{max}}^{\text{II}}$, °C
Zr+H ₂	2—15	4,0	1	1,1	10	100+20	5,5±1,5	820
	2—15	4,0	5	3,5	28	80+20	1,0±0,3	880
	2—15	4,0	10	6,2	31	50+20	1,0±0,3	950
	45	3,9	1	0,38	18	460±50	2,5	950
	125—160	4,1	1	0,42	17	400+50	2,5	910
	250—315	3,9	1	0,44	15	350+50	2,5	950
Zr+H ₂ +50%ZrH ₂	2—15	3,7	5	1,45	16	110+20	1,0±0,2	810
Zr+H ₂ +100%ZrH ₂	2—15	3,5	5	1,0	12	120+20	0,3±0,1	710
Zr+H ₂ +140%ZrH ₂	2—15	3,5	5	0,15	—	170±20	0,2±0,05	580

T^* до $T = (T - T_0)/2,72 + T_0$); $a_{\text{см}}$ — температуропроводность исходной пашки, определенная по толщине теплового слоя ($a = ul$); $T_{\text{max}}^{\text{II}}$ — максимальная температура в волне СВС на поверхности; L — толщина реакционного слоя. Отличительные черты проводимого синтеза: $T^* \approx 450^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}}^{\text{II}} = 810 \div 950^\circ\text{C}$, $a_{\text{см}} = 3 \cdot 10^{-2}$ см²/с, быстрый рост скорости горения с увеличением p . Распределения температуры — одностадийные, гладкие с примерно постоянной T^* и увеличивающейся $T_{\text{max}}^{\text{II}}$ с ростом p , что можно объяснить частичным подавлением диссоциации образующего продукта [3].

При гидрировании Ti (рис. 2, табл. 2) распределение температуры неплавное. При подъеме температуры видна вторая зона (ее начало — $T \approx 660 \div 680$ и $\sim 700^\circ\text{C}$ при 2,5 и 10 атм соответственно), а после прохождения $T_{\text{max}}^{\text{II}}$ наблюдается резкое падение температуры, которое, по-видимому, связано с каким-то эндотермическим процессом (возможно, с образованием новой гидридной фазы). Скорости горения у Ti существенно меньше, чем у Zr, а размеры реакционных зон на порядок меньше.

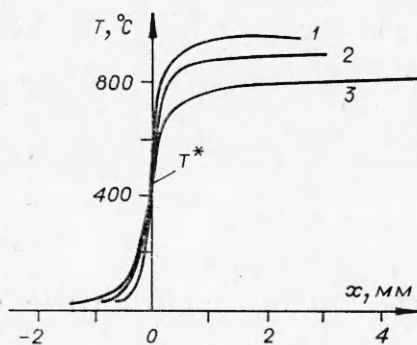


Рис. 1. Распределение температуры по зонам горения системы Zr—H₂ при давлениях водорода 10 (1), 5 (2) и 1 атм (3).

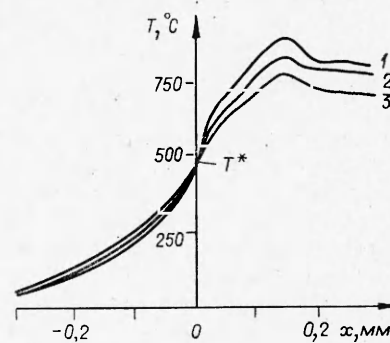


Рис. 2. Распределение температуры по зонам горения системы Ti—H₂ при давлениях водорода 10 (1), 5 (2) и 2 атм (3).

Т а б л и ц а 2

Параметры зон гидридов титана ($T^* = 450 \pm 50^\circ\text{C}$)

$n, \%$	$\rho_1, \text{г/см}^3$	$p, \text{атм}$	$u, \text{см/с}$	$l, \text{мм}$	$a \cdot 10^3, \frac{\text{см}}{\text{см}^2/\text{с}}$	$L, \text{мм}$	$T_{\text{max}}^{\text{II}}, ^\circ\text{C}$
0	2,35	2	0,38	160+30	6,1	0,15	790
0	2,35	5	0,95	150±20	14,3	0,15	840
0	2,35	10	1,25	140±20	12,5	0,15	900
30	2,4	5	0,25	320±40	8,0	0,16	660
50	2,55	5	0,18	330±40	6,1	0,15	620
70	2,5	5	0,15	340±40	5,1	0,15	610
90	2,5	5	0,12	340±40	4,8	0,3	600
120	2,5	5	0,10	360±40	3,6	0,4	560

П р и м е ч а н и е. Рассматривается система $\text{Ti} + \text{H}_2 + n\text{TiH}_2$.

Влияние разбавления исходной смеси на температурные распределения. Разбавление конечными продуктами — удобный способ трансформации зоны горения. Разбавитель отбирает часть тепла, что снижает температуру и скорость горения. При разбавлении Zr гидридом ZrH_2 падают u и $T_{\text{max}}^{\text{II}}$, причем из-за сильного снижения $T_{\text{max}}^{\text{II}}$ уменьшается также L (см. рис. 1). При добавке свыше 140% ZrH_2 (по массе) происходит срыв горения, T^* практически неизменна, при максимальном разбавлении $T_{\text{max}}^{\text{II}}$ уменьшается до 580°C .

Качественно подобная картина наблюдается и при разбавлении Ti гидридом TiH_2 (см. табл. 2). Интересно, что начиная с добавки 90% ($T_{\text{max}}^{\text{II}} \sim 600^\circ\text{C}$) спад температуры исчезает. По-видимому, предполагаемая фаза уже не образуется. При этой добавке пропадает и вторая зона. При разбавлении свыше 120% происходит срыв горения.

Начало второй зоны (излом температуры при $660\text{--}700^\circ\text{C}$) естественно связать с переходом $\text{Ti}_\alpha \rightarrow \text{Ti}_\beta$ (водород понижает температуру перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в Ti [14]). В опытах не замечено существенного влияния размеров частиц Zr на структуру зон в указанных диапазонах размеров. Оказались существенно зависящими от марки Zr (т. е. его чистоты) такие параметры, как $T_{\text{max}}^{\text{II}}$ и скорость горения (все данные в табл. 1 приведены для Zr марки М-41).

Распределения температуры по глубине образца. Распределения температуры на разных глубинах образцов показывают, что чем глубже заделана термopара, тем сильнее запаздывает волна, что и означает искривление фронта горения. Эти распределения для Ti и Zr качественно различны — кривые $T(\tau)\text{Zr}$ гладкие (S -образной формы), а Ti имеют индукционный период, за который после достижения температуры $T^* \approx 450^\circ\text{C}$ следует резкий подъем T . Связано это, по-видимому, с различием в скорости волны — у Zr она примерно в 3 раза выше (по поверхности), чем у Ti. Именно поэтому фронт горения в образце Zr, идущий вверх и с боковых поверхностей, доходит до центра шашки раньше, чем там существенно повышается температура за счет теплопроводности и натекает водород. Фронт горения в Ti движется медленно, и температура в центре успевает заметно подняться до того, как подойдет фронт горения. Резкий рост температуры после достижения значения T^* указывает, по-видимому, на тепловой взрыв. Таким образом, горение в центре образца может протекать в режиме послойного горения (Zr) и в режиме, напоминающем тепловой взрыв (Ti).

Пути реакции при образовании высших фаз на изобарных сечениях диаграмм состояний. Выше уже отмечалось, что при горении переходных металлов в водороде в волне горения из-за диссоциации высших гидридов образуются слабо прогидрированные продукты (твердые раство-

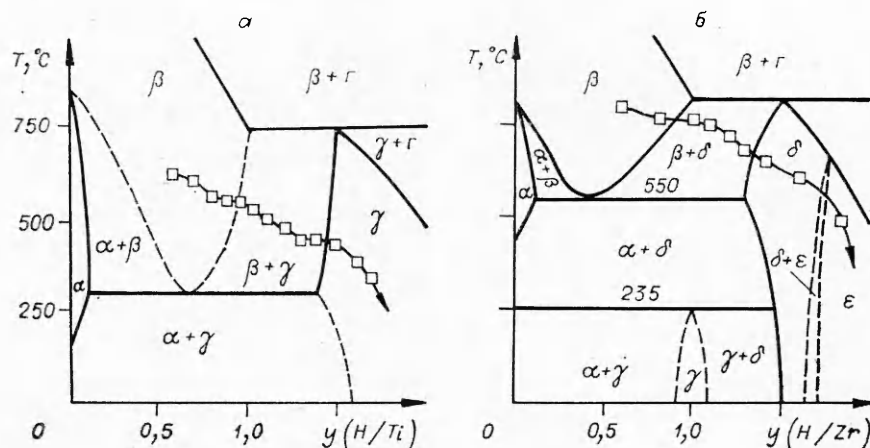


Рис. 3. Изобарное сечение диаграммы состояний Ti—H₂ (а) и Zr—H₂ (б) при $p = 1$ атм (y — мольное содержание водорода).
□ — путь реакции образования высоких гидридов.

ры), и насыщенные водородом гидридные фазы образуются уже при остывании горячих образцов в водороде. Одновременная регистрация температуры в процессе остывания горячих образцов и гравиметрический анализ [3] позволили построить ход реакций насыщения Ti и Zr водородом на изобарных сечениях (1 атм) соответствующих диаграмм состояний. На рис. 3 построены пути реакций при образовании TiH₂ и ZrH₂. При T_{\max}^{II} образуются TiH_{0,6} и ZrH_{0,6}, что соответствует β -фазам. Затем при остывании TiH_{0,6} на температурной кривой появляется плато температуры при 550°C и при содержании водорода $y = 0,95$, что соответствует фазовому переходу $\beta \rightleftharpoons \beta + \gamma$. Следующий изотермический участок получается при 450°C и $y = 1,45$, что соответствует переходу $\beta + \gamma \rightleftharpoons \gamma$. В условиях эксперимента при 280°C зафиксировано получение гидрида состава TiH_{1,75} (регистрация на этом прекращена).

Аналогичным образом прослежено образование высших гидридов Zr при $p = 1$ атм. Схема полученных фазовых переходов выглядит следующим образом: $\beta \rightleftharpoons \beta + \delta$ при 760°C (ZrH_{0,9}), $\beta + \delta \rightleftharpoons \delta$ при 660°C (ZrH_{1,35}), $\delta \rightleftharpoons \epsilon$ при 550°C (ZrH_{1,7}). Регистрация прекращена при 350°C, когда гидрид имел состав ZrH_{1,9}.

Следует отметить, что изотермические участки на температурных кривых остывания позволили найти точки фазовых переходов (T , y) независимо от фазовых диаграмм.

Обсуждение экспериментальных результатов

Теплофизические свойства веществ в волне синтеза. Знание теплофизических констант исходных веществ и образующихся продуктов необходимо для дальнейшей обработки экспериментальных данных. Значения теплопроводности исходных веществ ($\lambda_{\text{см}}$) получаются, как известно, [9—12] из температурных распределений. Нахождению теплопроводности конечных продуктов $\lambda_{\text{к}}$ в волне синтеза (как установлено в [3], это MeH_{0,6-0,7}) помогает то обстоятельство, что для гидридов переходных металлов имеется много данных по электропроводности. Теплопроводность рассматриваемых гидридов имеет в основном электронный характер («металлические» гидриды) [14], поэтому для определения λ можно воспользоваться законом Видемана — Франца. В табл. 3 приведены полученные значения коэффициентов теплопроводности исходных пористых образцов металлов ($\lambda_{\text{см}}$) и продуктов (MeH_{0,6}) $\lambda_{\text{к}}$, а также известные из литературы значения коэффициентов объемных теплоемкостей c_p (они практически не изменяются при гидрировании). Видно, что теплопровод-

Таблица 3

Теплофизические характеристики и относительные размеры зон волны СВС

k , %	d , мм	p , атм	$\lambda_{\text{см}} \cdot 10^{-3}$, кал/(см \times \times с \cdot °C)	ср. кал см \cdot °C	Δ	n , %	p , атм	$\lambda_{\text{см}} \cdot 10^{-3}$, кал/(см \times \times с \cdot °C)	ср. кал см \cdot °C	Δ
0	2—15	1	4,8	0,48	55	0	2	2,0	0,32	0,9
0	2—15	5	13,5	0,48	13	0	5	4,6	0,32	1,0
0	2—15	10	15,0	0,48	20	0	10	5,6	0,32	1,0
0	45	1	8,5	0,47	4	30	5	2,6	0,33	0,5
0	125—160	1	8,0	0,49	6	50	5	2,1	0,35	0,45
0	250—315	1	7,0	0,49	7	70	5	1,7	0,34	0,44
50	2—15	5	8,0	0,5	9	90	5	1,6	0,34	0,9
100	2—15	5	6,4	0,53	3	120	5	1,2	0,34	1,1
140	2—15	5	—	0,54	1,2					

Примечание. Рассматриваются системы $Zr + H_2 + kZrH_2$ ($\lambda_K = 23 \cdot 10^3$ кал/(см \cdot с \cdot °C)) и $Ti + H_2 + nTiH_2$ ($\lambda_K = 22 \cdot 10^3$ кал/(см \cdot с \cdot °C)).

пость сильно растет в зоне реакции. В [9—12] показано, что при образовании нового вещества в волне СВС линейная интерполяционная формула $\lambda = \lambda_{\text{см}} + \eta(\lambda_K - \lambda_{\text{см}})$ хорошо описывает закон изменения коэффициента теплопроводности реагирующего вещества в волне СВС (где η — полнота реакции). Эта формула справедлива и для гидрирования.

Распределения тепловых потоков по зонам горения. Относительные размеры зон и ведущие стадии гидрирования Ti и Zr. Типичные распределения плотности тепловых потоков в зависимости от температуры $q(T)$ для Ti и Zr в волне гидрирования приведены на рис. 4. При увеличении p значения q растут, а при разбавлении — уменьшаются. Наибольшие потоки находятся вблизи T^* . Для систем Ti — H_2 кривые разбиваются на две стадии. Тепловые потоки здесь очень быстро уменьшаются, что обычно характерно для узких зон реакций. Определение относительных размеров реакционных зон $\Delta = L/L_m$, где L_m — михельсоновский размер зоны, показывает (см. табл. 3), что реакционные зоны Ti — H_2 узкие ($\Delta \sim 1$). Для систем Zr — H_2 $\Delta \gg 1$, т. е. здесь зоны широкие.

Таким образом, при взаимодействии водорода с цирконием (на поверхности образцов) имеют место широкие зоны, при взаимодействии с титаном узкие. Это означает, что скорость гидрирования Zr при отсутствии фильтрационных затруднений определяется низкотемпературной областью (т. е. вблизи $T^* \approx 450 \div 500^\circ\text{C}$), а скорость гидрирования Ti — высокотемпературной областью волны (вблизи $T_{\text{max}}^H = 600 \div 900^\circ\text{C}$). В случае системы Ti — H_2 реакционная зона состоит из двух реакционных подзон и высокотемпературная управляет низкотемпературной.

Макрокинетика процессов в зонах синтеза низших гидридов Zr. В проведенных экспериментах процесс гидрирования Zr лимитирует диффузионный транспорт водорода в металле. Закономерности тепловыделения в подобном режиме изучены в [8], где показано, что на начальных этапах кинетика тепловыделения описывается параболическим законом, а затем уравнением первого порядка. Последнее является следствием установления регулярного режима диффузии, типичного для тел конечного размера.

По найденным в настоящей работе экспериментальным кривым $T(x)$ и теплофизическим константам рассчитаны распределения скорости тепловыделения $\Phi(x)$ и степени полноты реакции $\eta(x)$ для всех исследованных режимов гидрирования. Расчет проводился по уравнениям (см. [9—12])

$$\eta = \frac{mc(T - T_0) - \lambda_{\text{см}} \frac{dT}{dx}}{(\lambda_K - \lambda_{\text{см}}) dT/dx + Qm}$$

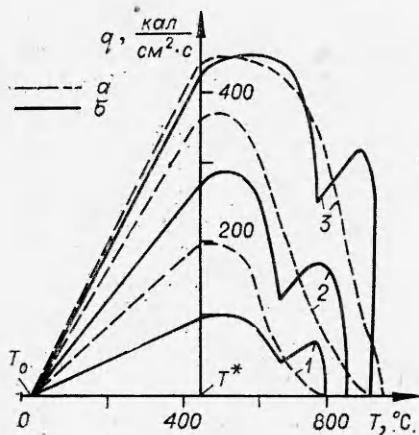


Рис. 4. Распределение плотности тепловых потоков $q(T)$ по зонам горения $Zr-H_2$ (а) и $Ti-H_2$ (б) при давлении 2 (1), 5 (2) и 10 атм (3).

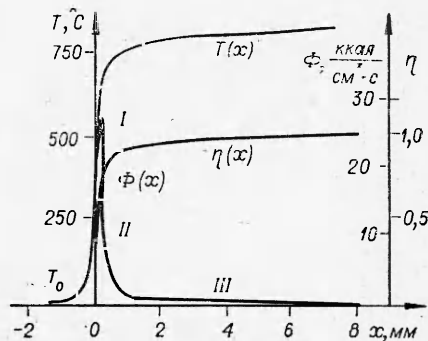


Рис. 5. Распределения скорости тепловыделения $\Phi(x)$ и степени полноты реакции $\eta(x)$ по зонам горения $Zr-H_2$ при $p = 1$ атм.

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

где Q — теплота реакции; $m = \rho u$ — массовая скорость горения. Типичный случай изображен на рис. 5. По характеру изменения $\Phi(x)$ зона реакции может быть условно поделена на три области.

I — область интенсивного, быстро изменяющегося Φ . Она имеет размеры $l \sim (0,1 \div 0,2)$ мм и определяет скорость распространения волны синтеза. Большие ошибки расчета не позволяют определять в ней макрокинетiku. Как сказано выше, здесь, по-видимому, должен действовать параболический закон.

II — область сравнительно медленно изменяющегося Φ , или переходная область, $l \sim 1$ мм. Обработка кривых $\Phi(x)$ и $\eta(x)$ по методам [9—12] показывает, что кинетика тепловыделения в этой области описывается степенным законом, причем показатель степени n_0 зависит от режима. При $p = 5$ атм $n_0 = 1,5$ и кинетический закон имеет вид

$$\Phi(T, \eta) = 5 \cdot 10^4 \eta^{-1,5} \exp(-10\eta) l^{-20 \cdot 000/RT}.$$

III — область почти линейного изменения Φ . Здесь имеет место регулярный тепловой режим. Кинетика тепловыделения описывается уравнением первого порядка

$$\Phi(T, \eta) = 2,5 \cdot 10^5 (1 - \eta) e^{-20 \cdot 000/RT}, \quad T = 1000 \div 1100 \text{ К}, \quad p = 1 \text{ атм},$$

$$\Phi(T, \eta) = 1,0 \cdot 10^6 (1 - \eta) e^{-20 \cdot 000/RT}, \quad T = 1100 \div 1200 \text{ К}, \quad p = 5 \div 10 \text{ атм}.$$

Расчет кривых $\Phi(x)$ и $\eta(x)$ для систем $Ti-H_2$ провести не удалось из-за узких зон, дающих слишком большие ошибки при дифференцировании.

Выше отмечалось, что при остывании горячих образцов в водороде температурные кривые имеют плато, которые соответствуют фазовым переходам. Эта особенность температурно-гравиметрического метода открывает новые возможности его применения, причем в изучении не только реакций гидрирования, но и других реакций твердое тело — газ (например, при азотировании, образовании карбидов с участием углекислого газа и т. п.). Меняя темп остывания, можно изменять нужным образом пути реакций на изобарных сечениях диаграмм состояний, что позволит подробно изучить последовательность и условия образования новых фаз. При сравнительно небольшом числе несложных экспериментов можно строить новые изобарные сечения диаграмм состояний и про-

верять уже известные, в частности для труднодоступных условий (например, при высоких давлениях). Усовершенствовав метод, по-видимому, можно будет по длительности изотермических участков оценивать тепловые эффекты фазовых переходов.

Авторы благодарят А. Г. Мержанова за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Поступила в редакцию 5/VIII 1981

ЛИТЕРАТУРА

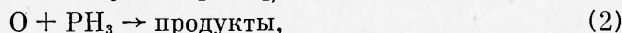
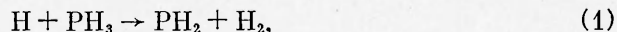
1. С. К. Долуханиян, М. Д. Нерсисян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3, 675.
2. С. К. Долуханиян, М. Д. Нерсисян, И. П. Боровинская.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
3. И. П. Боровинская, М. Д. Нерсисян, С. К. Долуханиян, ФГВ, 1977, 13, 6, 943.
4. С. К. Долуханиян, М. Д. Нерсисян и др. Неорганические материалы, 1978, 14, 6, 1581.
5. М. Д. Нерсисян, С. С. Мамян, А. Г. Мержанов. Термодинамический анализ химического равновесия при горении некоторых металлов в водороде. Препринт. Черноголовка, 1980.
6. Ю. М. Григорьев.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1978, 199.
7. Ю. С. Сардарян, С. Л. Харатян.— В сб.: Кинетика и механизм химических процессов. Тез. I Закавказской конф. молодых ученых. Ереван, 1979.
8. С. Л. Харатян, Ю. М. Григорьев и др. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 1, 46.
9. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. Изучение структуры тепловой волны в СВС-процессе (на примере синтеза боридов). Препринт. Черноголовка, 1980.
10. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. Докл. АН СССР, 1980, 250, 4, 880.
11. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного неадиабатического взаимодействия в системах Ti—Si и Zr—Si. Препринт. Черноголовка, 1980.
12. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Механизм и макрокинетика образования силицидов титана и циркония в волне СВС. Горение конденсированных систем. Матер. VI Всес. симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1980.
13. У. Уэндландт. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
14. Гибриды металлов/Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973.

РЕАКЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА С ФОСФИНОМ. О РОЛИ РАДИКАЛОВ РО ПРИ ГОРЕНИИ ФОСФИНА

*Е. Н. Александров, В. С. Аругюнов, И. В. Дубровина, С. Н. Козлов
(Москва)*

Реакция окисления фосфина — одно из первых реакций, для которой установлен разветвленно-цепной характер процесса [1]. Окислению, а также фотолизу фосфина посвящено большое число работ, подробно рассмотренных в [1—5], однако до сих пор из-за отсутствия данных о константах скорости и продуктах наиболее важных для этого процесса элементарных реакций не удалось получить надежно обоснованного механизма окисления фосфина.

Основная задача данной работы — определение с помощью метода резонансно-флуоресцентной спектроскопии [6] констант скорости и продуктов реакций:



важных для процессов окисления и фотолиза фосфина. Кроме того, эти реакции интересны как возможные химические источники атомов Р и радикалов РО для изучения реакций с участием этих частиц [7]. Константы скорости реакции (1) уже определяли экспериментально [5], для реакции (2) до сих пор имеются только косвенные оценки.