

## О СВЕРХАДИАБАТИЧЕСКОМ РАЗОГРЕВЕ ПРИ ГОРЕНИИ ХРОМА В АЗОТЕ

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

Томский филиал Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
634021 Томск

Исследуется горение порошка хрома в реакторах СВС. Показано, что максимальная температура в центральной части образцов превышает адиабатическую. Наблюдаемое явление связано с неоднородностью фронта горения. Перегрев центральной части приводит к расплавлению продукта и уменьшению глубины превращения, что должно учитываться при азотировании образцов большого диаметра.

### ВВЕДЕНИЕ

Температура в зоне реакции СВС-систем обычно не превышает расчетной адиабатической температуры горения. Для получения температур выше адиабатической можно использовать перераспределение тепла в образце с помощью принудительных потоков газа [1]. Кроме того, в [2] при расчете фильтрационного горения по двумерной модели было показано, что при поверхностном режиме в условиях естественной фильтрации в центре образца можно достичь температуру, превышающую адиабатическую.

В настоящей работе впервые на примере горения хрома в азоте экспериментально наблюдался перегрев выше термодинамически обусловленной температуры в условиях естественной фильтрации, вызванный неоднородностью горения.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовался порошок хрома марки ПХ1С дисперсностью  $\leq 80$  мкм, содержащий 99,5 % хрома и азот чистотой 99,9 %. Порошок засыпался в вертикальную газопроницаемую (из стальной сетки с размером ячейки 100 мкм) цилиндрическую оболочку длиной 45 см и диаметром 8 и 11 см. Оболочка обеспечивала доступ азота через боковую поверхность. Относительная плотность образцов 0,4. Давление азота  $1,5 \div 12$  МПа. Порошок поджигали с верхнего торца. Содержание азота в продукте определяли по изменению массы образца, а также химическим анализом по методу Кьельдаля.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетная адиабатическая температура горения хрома в азоте равна  $2060$  °С при образовании CrN и  $1290$  °С при образовании Cr<sub>2</sub>N. Однако при  $p < 12$  МПа значение  $2060$  °С не может быть достигнуто из-за низкой термической устойчивости CrN. Зависимость температуры диссоциации CrN от давления описывается выражением [3]

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

При наибольшем давлении, использованном в настоящей работе (12 МПа),  $T_d = 1512$  °С. Таким образом, из термодинамического рассмотрения следует, что температура горения не должна быть выше этой температуры. Оценки показывают, что при  $p < 12$  МПа в порах образца содержится не более 12 % азота, необходимого для полного превращения хрома в монокририд, что соответствует глубине превращения  $\approx 0,12$  и расчетной адиабатической температуре  $250$  °С. При таком разогреве горение невозможно. Недостающее количество азота поступает к зоне горения посредством фильтрации по порам образца через боковую поверхность. Поскольку при горении газопроницаемость внешних слоев образца сохраняется, фильтрация азота через боковую поверхность возможна и после прохождения фронта горения, при доазотировании.

Согласно диаграмме состояния [3] наименьшая температура появления жидкой фазы в системе Cr — N равна  $1640$  °С. При этой температуре плавится эвтектика Cr — Cr<sub>2</sub>N. Температура диссоциации CrN, даже при максимальном давлении 12 МПа, на  $130$  °С ниже ука-



Рис. 1. Излом образца диаметром 11 см, сгоревшего при давлении азота 10 МПа

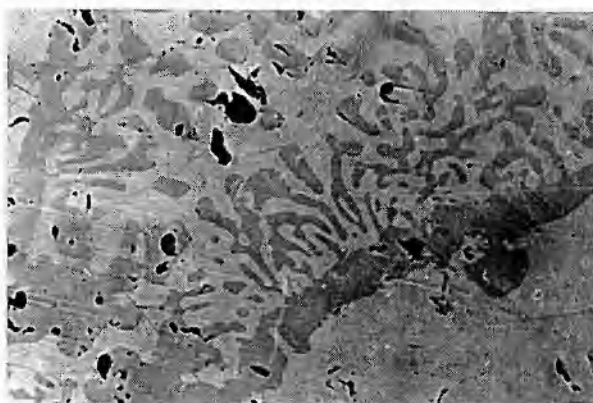


Рис. 2. Микроструктура оплавленной части образца, сгоревшего при давлении азота 10 МПа ( $\times 400$ )

занного значения. В соответствии с одномерной теорией фильтрационного горения с естественной фильтрацией окислителя [1] температура горения ограничена температурой диссоциации продукта. Следовательно, горение должно происходить в твердой фазе без плавления, что и наблюдалось при горении образцов диаметром 3 см в бомбе постоянного давления. Однако, при горении в реакторе образцов диаметром 8 и 11 см по центру наблюдается зона оплавленного продукта диаметром до 1,5 см. Внешний вид излома сгоревшего образца приведен на рис. 1. Видна оплавленная центральная часть. Следовательно, вдоль оси образцов развивается температура не ниже  $1640^\circ\text{C}$ , которая превышает температуру диссоциации  $\text{CrN}$ .

Согласно [2] при неоднородном распространении фронта горения в случае низких значений коэффициента фильтрации возникает поверхностный режим горения, при котором скорость распространения фронта горения по поверхности значительно выше, чем скорость фронта в центре. После прохождения фронта горения по поверхностному слою в центре остается непрореагировавший исходный материал, который может впоследствии реагировать. При этом окислитель будет фильтроваться через разогретые внешние слои, перенося тепло к центральной части и повышая ее температуру. Температура горения в центре может стать выше термодинамически обусловленной температуры, в данном случае выше температуры диссоциации продукта ( $\text{CrN}$ ).

По результатам химического анализа массовая концентрация азота в центральной (расплавленной) части равна 7,5 %. При поглощении такого количества азота адиабатическая температура разогрева согласно расчетам равна  $960^\circ\text{C}$ . Недостающее количество тепла для нагрева центральной части до температуры плавления эвтектики ( $1640^\circ\text{C}$ ) поставляется, видимо, как кондуктивным теплопереносом, так и потоком нагретого газа. Поскольку кондуктивный перенос обеспечивает нагрев только до температуры  $1512^\circ\text{C}$  (температура диссоциации  $\text{CrN}$ ), повышение температуры до  $1640^\circ\text{C}$  происходит за счет повышения начальной температуры реагирующего газа. Минимальный поток газа равен количеству «усвоенного» газа. Предварительный нагрев его в процессе фильтрации до  $1512^\circ\text{C}$  дает повышение температуры исходного порошка в центральной части на  $270^\circ\text{C}$ , что достаточно для расплавления эвтектики  $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{N}$ . Эффект перегрева центральной части и размеры расплавленных участков возрастают при увеличении диаметра образца и давления азота в реакторе. В эксперименте расплавление на образцах диаметром 11 см наблюдалось при  $p > 4$  МПа, а на образцах диаметром 8 см — при  $p > 10$  МПа. Размеры расплавленной части малы по сравнению с размерами образца.

На шлифах расплавленных участков продукта наблюдаются области с эвтектической структурой (рис. 2). Измерения микротвердости и рентгенофазовый анализ указывают на то, что эти области состоят из фаз  $\text{Cr}$  и  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

Это позволяет считать, что образование жидкой фазы обусловлено плавлением эвтектики Cr — Cr<sub>2</sub>N.

Таким образом, в работе обнаружено, что при горении в азоте образцов хрома большого диаметра происходит перегрев центральной части выше адиабатической температуры, рассчитанной по химическому составу этой части образца. Наиболее вероятной причиной перегрева является перераспределение тепла между внешней и внутренней частями образца фильтрующимся газом, обусловленное неоднородностью фронта горения. Расплавление центральной части приводит к уменьшению глубины превращения. Последнее обстоятельство должно учитываться при получении нитрида хрома в реакторе [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Алдушин А. П.** Теория фильтрационного горения. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка, 1982.
2. **Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г.** Поверхностное горение пористых конденсированных веществ с конденсированными продуктами // Горение конденсированных и гетерогенных систем: Материалы VI Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Алма-Ата, 1980. С. 99–103.
3. **Левинский Ю. К.** *P-T-X*-диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Металлургия, 1990.
4. 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.

*Поступила в редакцию 1/II 1999 г.*

---