

УДК 544.2

**ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОСТРУКТУРЫ ПРОДУКТА ГОРЕНИЯ СВС СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ1-МЕТАЛЛ2-АЗОТ КАК ОТРАЖЕНИЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МНОЖЕСТВА ВОЛН И ДОГОРАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ****Л. Г. Расколенко, О.А. Шкода**Отдел структурной макрокинетики Томского Научного Центра СО РАН  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 10\3, caryll@english.tsc.ru**Аннотация**

В работе проведено исследование формирования макроструктуры при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе систем Металл – Металл2 – азот (где Металл1 – Ti, Al, а Металл2 – Mo, Cr, Co, Al) в области «L – S» температур диаграмм состояния. Наблюдения ярких, высокотемпературных траекторий в процессе горения, и особенности макроструктуры свидетельствуют о наличии множества волн горения, которые отличаются временным запаздыванием возникновения или расположением в пространстве. Изучение состояния поверхности полностью сгоревшего образца обнаруживало множество отверстий – кратеров, образованные от выхода горящих струй газа (факелы). Газообразную горящую среду создают промежуточные продукты, которые реагируют с азотом сразу после прохождения стационарной волны. В работе схематично представлены типы каналов при различных сечениях синтезированного продукта. По характеру каналов приблизительно восстановлена объемная макроструктура внутри сгоревшего образца. Изучение термограмм при горении обнаружило неклассический профиль, который отличается от стандартного наличием нескольких «горбов», которые соответствуют прохождению нескольких волн горения с разной очередностью достижения этих волн термодинамики. Сначала фиксируется первая волна горения, которая проходит с расширяющим и сужающим фронтом, а затем зафиксирован профиль от горения внутренней части образца. При каталитическом горении не может возникнуть одна устойчивая волна с плоским фронтом из-за возникновения и распада промежуточных нитридов «инертного» металла, которые возникают при сильной термодинамической неустойчивости, которая обусловлена тем, что температурный интервал, возникновения и распада промежуточного соединения очень узкий. Показано, что при горении в азоте под давлением, всегда сначала «пробегают» спиральная «спиновая» волна в очень тонком поверхностном слое, где идет взаимодействие с внешним легкодоступным азотом.

**Ключевые слова:** горение, синтез, металлы, термодинамика, диаграммы

**Введение**

В основу анализа горения СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) системы Me1 – Me2 – азот (Металл1 – металл2 – азот) были положены идеи изложенные в работах [1, 2, 3, 4]. Суть их заключается в том, что протекание реакций нитрирования металлов в волне горения СВС систем Me1 – Me2 – N<sub>2</sub> проходит в «каталитической ячейке», которая формируется в суспензированной «L-S» среде, которая образуется при нагреве исходной смеси чистых металлов до температур выше солидуса диаграммы плавкости системы Me1 – Me2.

В суспензию – расплав непрерывно вовлекается конвективными потоками диатомный газ – азот. Суспензированные частицы представляют собой интерметаллидные соеди-

нения или твердые растворы. В таких высокотемпературных средах согласно работам [5, 6, 7] взаимодействие адсорбированного газа с поверхностью частиц идет каталитически. Для СВС систем «Me1 – Me2 - азот» характерно возникновение «факелов» из-за догорания газовой составляющей конечного продукта и в этом случае максимальная температура горения может существенно превышать температуру ликвидуса.

**Методика эксперимента**

Синтез проводили в реакторе постоянного давления в атмосфере азота (активного компонента смеси) при давлении  $25 \pm 5$  ат. Исходными порошками были выбраны Me1–Ti, Me2–Co, Mo, Al.

Порошки были технической чистоты, поэтому правильное исследуемую систему

записывать как  $Me_1 - Me_2 - N_2 - (O_2)$ .

Чистота азота соответствовала требованиям для полупроводниковой промышленности. Кислород находился в системе в малом количестве, но, в тоже время, в достаточном количестве, что бы участвовать в образовании «каталитической ячейки» совместно с остальными элементами. Инициация горения осуществлялась раскаленной вольфрамовой спиралью. Образцы цилиндрической формы имели размер  $(20 \times 20 \text{ мм}) \pm 5 \text{ мм}$ . Исходный состав изменяли в широких пределах: Ti/Me2 - (15 – 95) вес.% через шаг (2 – 5) вес.%.

Полноту превращения ( $\eta_i$ ) вычисляли по формуле, которая учитывает образование промежуточных и основных нитридов обоих металлов с учетом того, что азот, находящийся в соединении с титаном, сначала был в соединении с Me2:

$$\eta_i = \frac{K_i C_{M_2}^0 4,419}{K_i C_{M_2}^0 + K_i - K_i C_{M_1}^0},$$

где  $C_{M_1}^0$  и  $C_{M_2}^0$  - исходные концентрации металлов,

$K_i$  - массовое содержание азота в промежуточном, распадающемся нитриде второго металла.

Коэффициент 4,419 является величиной обратной количеству азота (масс. %) в стехиометрическом мононитриде титана. Число  $K_i$  вычисляется по известной в металлохимии формуле [8], объединяющей атомные и массовые веса компонентов химического соединения, в частности, нитридов:

$$\frac{1}{K_i} = \frac{m_i}{n_i} = \frac{\text{вес} Me}{\text{вес} N} \cdot \frac{At_N}{At_{Me}}$$

Если, при горении шла попеременная смена ведущего компонента, как в системе Ti – Al –  $N_2$ , то полнота превращения вычислялась как сумма долей полнот, соответствующих массовым долям количества Ti и Al в исходной смеси.

## Результаты и обсуждение

Визуальное наблюдение за горящими образцами выявило возникновение последовательности ярких, сливающихся друг с другом вспышек на поверхности образца. В зависимо-

сти от начальных параметров опыта вспышки образовывали самые разные траектории: спирали с разными наклонами, вертикальные ряды, купола с основанием вниз или вверх и другие типы. При этом описанная картина могла охватывать одну область, затем другую, третью, в разной очередности. Изучение состояния поверхности полностью сгоревшего образца обнаруживало множество отверстий – кратеров. В отличие от поры, края кратера оплавлены и приподняты. От кратеров, во внутрь образца, отходят каналы с гладкими стенками, т.е. они явно были проплавлены раскаленными струями газа – «факелами», свечение которых и наблюдается на выходе из продукта на поверхность. Газообразную горящую среду создают промежуточные продукты, которые вновь реагируют с азотом сразу после прохождения стационарной волны. Типы каналов схематично изображены на поперечном сечении продукта (рис. 1). По характеру каналов можно было приблизительно восстановить объемную макроструктуру внутри сгоревшего образца. Она свидетельствует о прохождении нескольких волн разного типа, которые отличались друг от друга «фазовым временем» (разное время возникновения) или пространственным расположением со своей траекторией движения, чаще всего винтовой. Каналы на рис.1 а возникли на границах четырех объемно-винтовых волн, закручивающиеся вокруг несгоревшей части смеси, которая сгорает позже или кристаллизуется без волны горения, образуя «фингер» [9, 10, 11]. (Рис.1 е).

На рис.1 б приведен срез того же образца, что и на рис. 1 а, но сделанный на более удаленном расстоянии от начала формирования волн. Здесь чувствуется, что четыре волны уходят вниз в виде вытянутых витков спирали - винта. На рис. 1 в приведен вид среза сделанного под углом к оси цилиндрического образца. Видим хаотические «обрывки» каналов от нескольких винтовых волн. На рис. 1 г отражено разделенные каналами 6 пространств, каждое из которых соответствует объемно-винтовой волне (можно называть объемно - спиральными волнами для отличия от поверхностных, спиральных волн) [12].

На рисунке 1 д приведен вид сечения продукта для случая, когда газообразные продукты остаются внутри, не образуя каналов, образуя полости на границе двух пространств по которым проходили стационарные вертикальные волны. Белые кольца соответствуют

волне, в которой тепловыделение определяется образованием  $AlN$ , темные кольца – это след волны в котором возникают экзотермические реакции с образованием  $TiN$ . Все схематичные рисунки делали по визуальному анализу разломов продуктов горения. Цифрой 1 обозначен «фингер» на схеме и на фото.

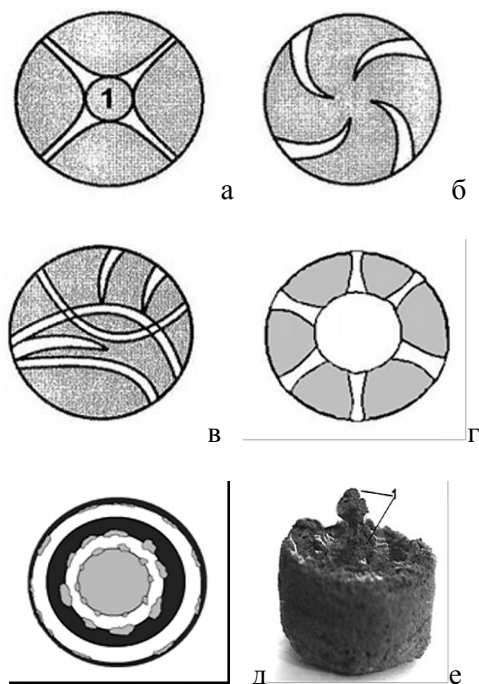


Рис. 1 – Схематичное изображение каналов в поперечном сечении (а, б, в, г, д) и фото (е) макроструктуры сгоревшего образца с «фингером» (1)

На рисунке 2 приведены схемы продольных срезов продуктов горения и соответствующие фото структур разломов. Вид каналов и видимые при горении траектории светящихся вспышек иллюстрирует образование чашек «куполов» в результате того, что проходит волна с периодическим сужением и расширением фронта горения, в результате чего образуется ряд чашеподобных поверхностей, ограничивающих несгоревшую часть образца.

На рис. 2 б показана картина, которая образуется, когда первое сужение фронта образует один купол, а навстречу, снизу вверх, идет другая волна и тоже образуется купол с вершиной вверх. Внутреннее пространство «купола» сгорает позднее и тоже с разной структурой нескольких волн. Газообразные продукты выходят в промежутки разделяющие пространства, в которых распространяются волны, и образец легко распадается на соответствующие части.

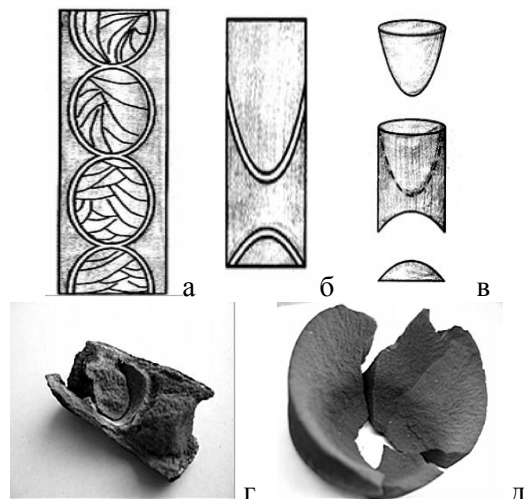


Рис. 2. а, б, в - схематичные картины «каналов» на вертикальных срезах, г, д – фото макроструктуры разъемных частей образца

Если при горении системы  $Me1 - Me2$  – азот не образуется факелов, газообразных прордуктов, то увидеть границы, разделяющие объемно – винтовые волны очень трудно, так как у всех одна скорость горения, одна плотность, одна  $\eta$  и одна  $T_{гор}$ , что подтверждается рентгенографическими, металлографическими и другими исследованиями. На рис.2 в показана фото макроструктуры при разломе образца, которое соответствует схеме на рис. 2 в. Видны две отдельные чашеподобные пустоты, в которых расположены шарообразные продукты.

На рисунке 3 приведена реконструкция нескольких винтовых волн, а так же картина расположения кратеров, как мест выхода факелов (на рис. 3 б обозначены кружками) при прохождении таких волн.

На составах с большим количеством титана, газообразные промежуточные оксинитриды не вспыхивают, но могут выйти наружу, образуя поры, трещины, чаще они скапливаются внутри образца, образуя разные полости, в том числе и очень большие. При этом образовывались тонкие стенки ограничивающие волны. Они изгибаются под влиянием распирающих газов, и образуется причудливое переплетение. Фото таких образцов с полостями приведены на рис. 4.

В принципе, при каталитическом горении не может возникнуть одна устойчивая волна с плоским фронтом.

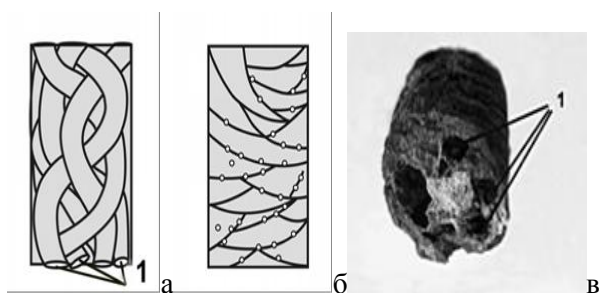


Рис. 3 – а - объемно – пространственная схема расположения винтовых волн, б - соответствующая схематическая картина выхода факелов, в - фото той части образца, которая соприкасалась с охлаждающей подставкой. Цифрой 1 отмечено на схеме и фото окончание винтовых волн при охлаждении на подставке с существенными газо-усадочными раковинами

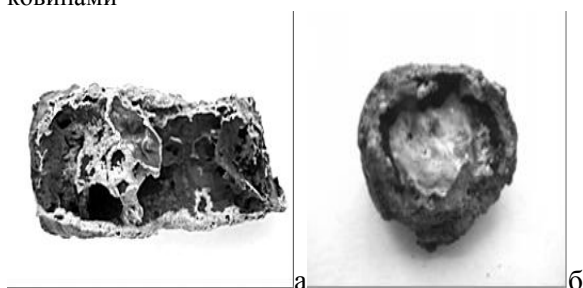


Рис. 4 – Вид изогнутых стенок, отделяющих пространство винтовых волн в продольном (а) и поперечном (б) разломе

Причина в том, что при каталитическом течении химических реакций, в основе которого лежит возникновение и распад промежуточных нитридов «инертного» металла, возникает сильная термодинамическая неустойчивость, которая обусловлена тем, что температурный интервал, возникновения и распада промежуточного соединения очень узкий ( $1 - 5^{\circ}\text{C}$ ) [2]. При естественных тепловых потерях разного вида легко, исчезает условие для продолжения горения. К тому же, при горении в азоте под давлением, всегда сначала «пробегает» спиральная «спиновая» волна в очень тонком поверхностном слое, где идет взаимодействие с внешним легкодоступным азотом, без фильтрации.

На рис.5 а, б хорошо видна «корочка» сгоревшего поверхностного слоя и каналы (рис.5 в), которые пронизывают эту «корочку». Тонкий слой с поверхностными спиральными волнами легко отделяется от основного объема продукта, в котором прошли винтовые волны.

Витки спирали могут очень плотно прилегать друг к другу, настолько, что не всегда заметны, но они «декорируются» кратерами между витками, через которые устремляются газообразные продукты горения.



Рис. 5 – Фото макроструктуры образца с образованием пристеночной «корочки» (а, б) и структура самой «корочки» (в)

В одном акте СВС участвует обычно один промежуточный нитрид «инертного» металла, максимум два, если температурный интервал образования – распада второго промежуточного нитрида близок к интервалу первого. Соответственно образуется один (самое большее два) нестехиометрических нитридов титана. Нестехиометричность обязательна, так как только при соответствующих стехиометриях выполняется условие каталитического горения: равенство энергий активаций образования обоих видов нитридов (промежуточных и основных) иначе скорость накопления нитридов будет разная, что приведет к затуханию горения. На рисунке 6 приведена термограмма при горении, которому соответствует фото микроструктуры разлома на рис. 2 в

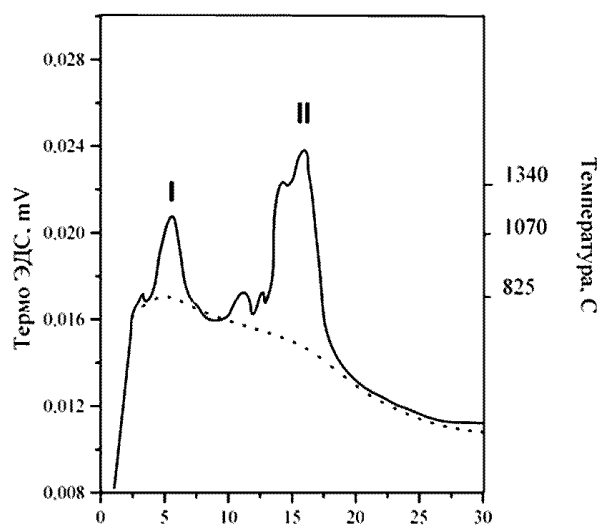


Рис. 6 – Термограмма для состава 46,5 вес.% Ti/Al

При каталитическом горении температурный профиль является «классическим», если все объемно-винтовые волны одновременно достигают уровня расположения регистрирующей термопары. Если же волны отличаются «фазовым» временем, если наблюдаются встречные волны и другие подобные явления то на «классическом» профиле появляются «горбы», которые отражают разную очередность достижения волн термопары, хотя все волны по термодинамическим характеристикам одинаковы, но разное время возникновения и разное пространственное расположение. На приведенной термограмме отражено «два горения»: сначала зафиксирован температурный профиль (I) соответствующий прохож-

дению волны с расширяющим и сужающим фронтом (рис. 2а), а затем зафиксирован профиль (II) от горения внутренней части образца. Штриховыми линиями обозначены аппроксимация кривой, которая бы осуществилась без влияния II волны. Зрительно это выглядело впечатляюще: уже на потухшем было образце, неожиданно появлялись яркие траектории, образующие два купола, внутри которых возникали и спирали и винты и т.д.

В этой работе исследуется горение, которое происходит только в узкой L-S зоне. На рис. 7, 8, 9 показаны диаграммы состояния изучаемых систем с выделенными узкими L-S зонами.

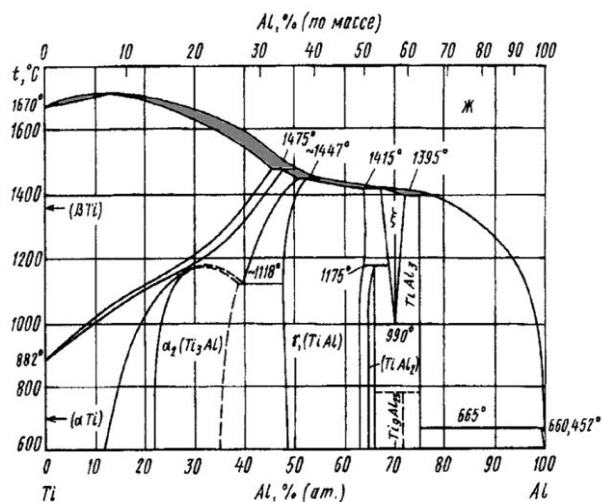


Рис. 7 – Диаграмма состояния системы Al – Ni

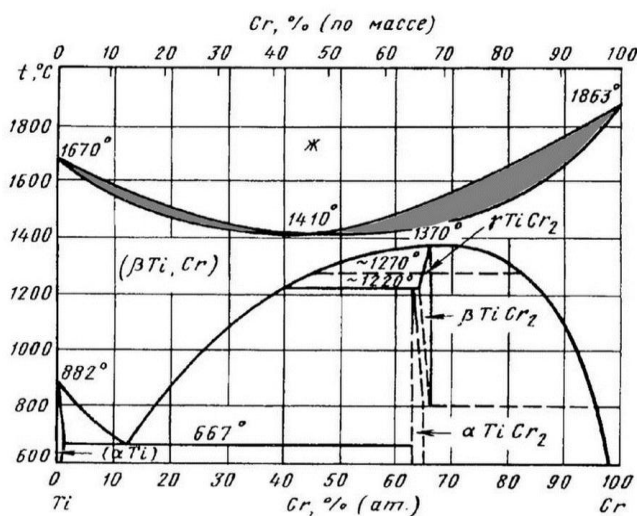


Рис. 8 – Диаграмма состояния системы Ti – Cr

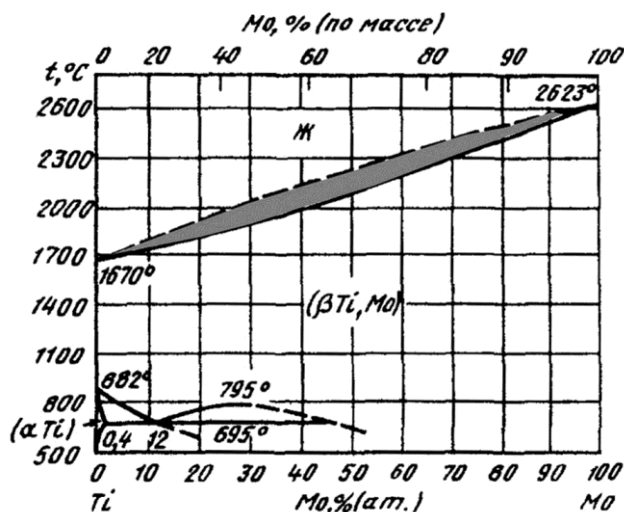


Рис. 9 – Диаграмма состояния системы Ti - Mo

### Заключение

При горении СВС системы Me1 – Me2 – азот в «L-S» температурном интервале возникает каталитическое горение при котором невозможно образование одной устойчивой волны с плоским фронтом.

Волны этого множества отличаются либо временным запаздыванием, либо пространственным расположением.

«Догорание» обусловлено чаще всего возникновением новых волн, либо «факельным» разогревом. Факелы образуют горящие газовые продукты горения. На поверхности образца наряду с порами образуются и кратеры от выхода горящих струй газа.

### Литература

- [1] Расколенко Л.Г. Отображение состояния n-мерной химически активной среды «металл-металл-азот» в двумерных пространствах, Труды IV международной конференции «Биоинформатика, симметрия и синергетика в естественных науках», 2004, Тюмень, с.52
- [2] Расколенко Л.Г., Максимов Ю.М., Пеленёва С.П., Исследование физико-химических процессов, происходящих в волне горения СВС – систем « $\text{M}_1\text{-M}_2\text{-N}$ » через анализ фазовых портретов, Труды VI всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики», 2008, Томск, НИИ ПММ, с.41 – 43.
- [3] Шкода О.А., Расколенко Л.Г., Построение и анализ экспериментальных «фазовых портретов» отражающих поведение открытых, нелинейных систем.// Журнал «Проблемы эволюции открытых систем» (ПЭОС),

2008, Алматы, Казахстан, вып.10, том 2, с.63 – 70,

[4] Расколенко Л.Г., Шкода О.А. Макроструктура продуктов горения СВС системы Al – Ti – N и термограммы как отражение прохождения нескольких волн и факельного догорания.//Горение и Плазмохимия, 2010, т.8, №1, с.22 – 31.

[5] Б.Чейтс, Дж. Кетцир, Г.Шуйт, Химия каталитических процессов. Перевод с англ. К.х.н. В.В. Лунина. Под ред. Д.х.н., профессора А.Ф. Платэ, издательство «Мир», Москва, 1981, с. 550

[6] Братанич Т.И., Скороход В.В. Исследование процесса деструктивного гидрирования порошковых интерметаллических систем. 2. Скорость первого деструктивного гидрирования интерметаллида TiNi// «Порошковая металлургия», 2005, №1/2, с.73 – 76,.

[7] German E.D., Efremenko I., Kuznetsov A., Sheintuch M. Theory of Dissociative Adsorption Kinetics of Homonuclear Diatomic Molecules on Solid Surface.//J.Phys Chem. B, 2002, v. 106, № 45. p.11784 – 11794.

[8] Н.С. Курнаков. Введение в физико – химический анализ. Под ред. В.Я. Аносова и М.А. Клочко. Изд-во АН СССР 1940, 4-ое доп. Издание, 562 с.

[9] O. Zik, Z. Olami, E. Moses, Fingering instability in combustion//Phys. Rev. Lett. **81**, 3868 (1998), с.149 – 154

[10] Aldushin A.P., Matkowsky B.J. Instabilities, fingering and the Saffman-Taylor problem in filtration combustion//Comb.Sci.and Tech.,1998, v.133, pp. 293 – 341.

[11] А.П.Алдушин. Б.Ш.Браверман. Гидродинамическая неустойчивость волны фильт-

рационального горения//ДАН, 2009. т.427, № 3 , с. 340-343.

[12] Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

как области научно-технического прогресса. Под ред. Мержанова А.Г, Черноголовка, «Территория», 2003, 368с.

## MACROSTRUCTURE IMAGING FOR SHS PRODUCT METAL1-METAL2 – NITROGEN AS REFLECTION OF SOME COMBUSTION WAVES AND AFTERCOMBUSTION OF GASEOUS PRODUCTS

**L.G. Raskolenko, O.A. Shkoda**

Department for Structural Macrokinetics, Tomsk Scientific Center of Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 10/3 Akademicheskii Prospect, Tomsk, 634021, Russia

### Abstract

The paper presents research of formation of a macrostructure at self propagation high temperature synthesis for systems Metal 1 – Metal 2 – nitrogen (where Metal 1 – Ti, Al, and Metal 2 – Mo, Cr, Co, Al) in the “L-S” temperatures of equilibrium diagram. Supervision of bright, high temperature trajectories in the course of combustion, and macrostructure features shows existence of a set of waves of combustion which differ time delay of emergence or an arrangement in space. Studying of surface of samples found set of openings – the craters, formed from an exit of burning streams of gas (torches). The gaseous burning streams are created by intermediate products which react with nitrogen just after passing of stationary wave. The types of channels are schematically presented at various sections of the synthesized product. The volume macrostructure in the burned samples are approximately restored by character of channels.

Studying thermogram during combustion found a nonclassical profile which differs from standard by existence of several "humps" which correspond to passing of several combustion waves with different sequence of touch of these waves to the thermocouple. At first, the first combustion wave passing with the expanding and narrowing front is fixed, and then the profile from combustion of internal part of a sample is recorded. There can't be one steady wave with the flat front at catalytic combustion because of beginnings and disintegration of intermediate nitrides of "inert" metal which arise at strong thermodynamic instability which is caused by that a temperature interval, emergence and disintegration of intermediate connection the very narrow. It is shown that when combustion in nitrogen under pressure, always at first the spiral "spin" wave in very thin blanket where there is an interaction with external readily available nitrogen "runs".

## ТОЛҚЫНДАР МЕН ГАЗ ТӘРІЗДЕС ӨНІМДЕР ДЕЙІН ЖАҒУ ЖИЫНТЫҒЫ КӨРІНІС РЕТІНДЕ ЖАНУ ӨНІМДЕРІНІҢ СВС ЖҮЙЕСІ МЕТАЛЛ1-МЕТАЛЛ2-АЗОТ ҚАЛЫПТАСТЫРУ КИНЕТИКАСЫ

**Л. Г. Расколенко, О.А. Шкода**

Томск ғылыми орталығы Құрылымдық макрокинетика бөлімі СО РАН  
Россия, Томск қ, Академический д-ғы, 10\3, [caryll@english.tsc.ru](mailto:caryll@english.tsc.ru)

### Аннотация

Жұмыста Металл – Металл2 – азот (где Металл1 – Ti, Al, а Металл2 – Mo, Cr, Co, Al) жүйелеріндегі өздігінен таралатын жоғары температуралық синтезде макроқұрылымның құралуы «L – S» аумағындағы температуралық күйі диаграммаларын зерттеу жұмыстары жүргізілген. Жану процессіндегі жарық, жоғары температуралық траекториялардың бақылануы және макроқұрылымның ерекшеліктері, пайда болу уақытының кешігуімен немесе кеңістікте орналасуымен ерекшеленетін көптеген жану толқындарының бар болуына куә. Түгел жанып кеткен үлгінің беттік қалпын зерттеуде жанған газ ағымдары (факел) шығуынан пайда болған көптеген саңылаулар – кратерлер табылды. Каналдардың қасиеттеріне байланысты жанып кеткен үлгінің ішінде көлемді макроқұрылымы жуық шамамен қалпына келтірілген.

Жанудағы термограммаларды зерттеу стандартты профильден бірнеше «өркештердің» болуымен ерекшеленетін классикалық емес профильді тапты. Басында кеңейетін және тарылған фронтпен өтетін жанудың бірінші толқыны, келесі үлгінің жанудан ішкі профилі жазып алынған. Каталитикалық жану кезінде аралық нитридтердің «инертті» металлдың ыдырауының пайда болуынан жазық фронтпен тұрақты бір толқын пайда бола алмайды. Қысымда азотта жану жүргенде өте жұқа беттік қабатта бірінші сыртқы қолжетімді азотпен әректесу жүретін спиральды толқыны жүріп өтетіні көрсетілген.