

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

А. Д. Марголин, В. С. Посвянский

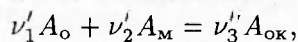
Институт химической физики РАН, 117977 Москва

Изучен режим высокотемпературной гетерогенной химической реакции с учетом нарастания пленки продуктов реакции. Исследованы динамика нарастания пленки во времени и критические условия затухания горения.

Окисление многих металлов лимитируется диффузией кислорода через оксидную пленку. По мере нарастания пленки скорость окисления уменьшается. Это явление существенно влияет на тепловой режим горения металла.

Известны два характерных режима экзотермических гетерогенных реакций. В одном из них скорость процесса лимитируется кинетикой химической реакции, в другом реакция идет в диффузионной области при высокой температуре. При горении металла в диффузионной области (имеется в виду диффузия в газовой среде) погасание может произойти не только из-за изменения внешних условий, но и при нарастании оксидной пленки до некоторой критической толщины. Настоящая работа посвящена изучению последнего явления.

Обозначим толщину оксидной пленки, образующейся при окислении металлов, через δ . Предположим, что на поверхности металла протекает химическая реакция



где A_o , A_m , $A_{ок}$ — окислитель, металл и окисел соответственно.

Скорость окисления определяется диффузией кислорода через пленку. Рост оксидной пленки во многих случаях происходит по закону

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{B}{\delta} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) (Y\rho)_s. \quad (1)$$

Здесь B — предэкспоненциальный множитель; Y_s , ρ_s — массовая доля и плотность окислителя у реагирующей поверхности; T_s — температура поверхности; R — универсальная газовая постоянная; E — энергия активации.

Вообще говоря, теоретическое исследование образования оксидной пленки при горении металлов, должно быть сведено к совместному решению уравнения (1) и системы основных

уравнений теории горения (теплопроводности, диффузии, уравнений движения, см., например, [1]). В настоящей работе использовался приближенный квазистационарный метод, предложенный Франк-Каменецким [2]. Будем пользоваться введенным Франк-Каменецким понятием приведенной пленки. Обозначим ее толщину через l . Значение l зависит от конвективных потоков (обдувание и гравитационная конвекция) и определяется по формуле $l = d/\text{Nu}$, где Nu — число Нуссельта, d — характерный размер задачи. Так как химическая реакция происходит только на поверхности, выражения для потоков окислителя и тепла через приведенную пленку к поверхности будут иметь вид

$$J_o = \frac{D\rho}{l} (Y^o - Y_s) = \beta\rho(Y^o - Y_s), \quad (2)$$

$$J_T = \frac{\lambda}{l} (T^o - T_s) = \alpha(T^o - T_s).$$

Здесь D — коэффициент диффузии, $D = D_0(T/T_0)^\nu$; Y^o — массовая доля окислителя на внешней границе пограничного слоя; T^o — температура на внешней границе пограничного слоя; λ , β , α — коэффициенты теплопроводности, массопередачи, теплотеплопередачи, $\lambda = \lambda_0(T/T_0)^\mu$; нулем снизу обозначены начальные значения соответствующих величин.

Квазистационарная скорость реакции должна быть равна потоку реагирующего вещества, доставляемому к поверхности диффузией. Отсюда

$$J_o = \frac{B}{\delta} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) (Y\rho)_s \gamma, \quad (3)$$

где $\gamma/\rho_{ок} = \nu'_1 \mu_o / \nu''_3 \mu_{ок}$ — массовая доля окислителя в образовавшейся пленке; $\rho_{ок}$ — плотность оксидной пленки; μ_o , $\mu_{ок}$ — молекулярные массы окислителя и оксида. Запишем уравнение баланса тепла:

$$J_T = J_o Q. \quad (4)$$

Здесь Q — тепло, выделяющееся при сгорании и отнесенное к одному грамму кислорода.

Уравнения (1), (3) и (4) представляют собой систему уравнений относительно переменных δ , Y_s , T_s . С помощью соотношений (2)–(4) найдем величины T_s и Y_s :

$$Y_s = \frac{Y^0 D \rho / l}{D \rho / l + (B/\delta) \exp(-E/RT_s) \cdot \rho \gamma}, \quad (5)$$

$$\lambda(T_s - T^0) = D \rho Q \frac{(B/\delta) \exp(-E/RT_s) \cdot (Y^0 \rho) \gamma}{D \rho / l + (B/\delta) \exp(-E/RT_s) \cdot \rho \gamma}. \quad (6)$$

Для решения уравнения (1) с учетом соотношений (5), (6) зададим значение толщины пленки в начальный момент времени:

$$\delta = \delta_0|_{t=0}.$$

Уравнения (5), (6) стационарные, а (1) нет. Это связано с предположением о том, что характерное время нарастания пленки значительно больше времени, за которое диффузия успеет выйти на стационарный режим.

Преобразуем полученные уравнения, введя безразмерные переменные

$$\theta = \frac{E}{R(T^*)^2}(T - T^*), \quad \bar{\delta} = \frac{\delta}{L^*}, \quad \tau = \frac{t}{t^*},$$

где T^* , L^* , t^* — характерные температура, длина и время. Конкретные значения этих величин будут выписаны ниже. В качестве T^* возьмем значение температуры, которое получается из уравнения (6) при $\delta = 0$:

$$T^* - T_0 = \frac{D_0 \rho_0 Q Y^0}{\lambda_0}. \quad (7)$$

При этом мы предполагали, что показатели степенной зависимости ν и μ в выражениях для D и λ связаны между собой соотношением $\mu = \nu - 1$ (такое соотношение хорошо выполняется).

Используя известное преобразование Франк-Каменецкого, запишем

$$\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{E}{RT^*}\right) \exp\frac{\theta}{1 + \beta\theta},$$

$$\frac{T}{T^*} = 1 + \beta\theta, \quad \beta = \frac{RT^*}{E}.$$

Положив

$$L^* = l \frac{B\gamma}{D_0} \left(\frac{T_0}{T^*}\right)^\nu \exp\left(-\frac{E}{RT^*}\right), \quad (8)$$

получим уравнение (5) в безразмерном виде:

$$Y_s = \frac{\bar{\delta} Y^0}{\bar{\delta} + \exp(\theta/(1 + \beta\theta))/(1 + \beta\theta)^\nu}. \quad (9)$$

Выбрав масштаб времени t^* по формуле

$$t^* = \frac{L^{*2}}{B\rho_0} \frac{T^*}{T_0} \exp\frac{E}{RT^*},$$

получим дифференциальное уравнение в безразмерных переменных, описывающее рост толщины оксидной пленки:

$$\frac{d\bar{\delta}}{d\tau} = \frac{Y_s \exp(\theta/(1 + \beta\theta))}{\bar{\delta} (1 + \beta\theta)}. \quad (10)$$

Наконец, уравнение (6) примет вид

$$\theta - \theta_0 = \frac{|\theta_0| \exp(\theta/(1 + \beta\theta))/(1 + \beta\theta)^\nu}{\bar{\delta} + \exp(\theta/(1 + \beta\theta))/(1 + \beta\theta)^{2-\nu}}. \quad (11)$$

Качественное исследование уравнения (11) показывает, что в зависимости от значений δ оно может иметь от одного до трех решений. Критическое условие погасания $\bar{\delta}_{кр}$ в случае $\beta = 0$ следующее:

$$\bar{\delta}_{кр} = \exp \theta_{кр} \left| \frac{\theta_{кр}}{\theta_{кр} - \theta_0} \right|. \quad (12)$$

Здесь $\theta_{кр}$ — температура в точке погасания. В таблице приведены значения $\theta_{кр}$ для различных значений θ_0 и β , рассчитанные при $\nu = 1$ и условии $1 + \beta\theta_0 > 0$.

β	$\theta_{кр}$ при θ_0			
	-5	-10	-15	-20
0	-1,382	-1,127	-1,077	-1,055
0,01	-1,345	-1,111	-1,064	-1,043
0,04	-1,251	-1,067	-1,026	-1,009

При $|\theta_0| > 10$ можно считать, что $\theta_{кр} \approx -1$. Концентрация кислорода в точке погасания $Y_{кр}$ пропорциональна $\theta_{кр}$:

$$(Y_s)_{кр} = Y^0 \left| \frac{\theta_{кр}}{\theta_0} \right|.$$

Считая $\theta_{кр} \approx -1$, $(\theta_{кр} - \theta_0) \approx -\theta_0$ и используя (7), получим значение критической толщины оксидной пленки в размерном виде:

$$\bar{\delta}_{кр} \frac{E}{R(T^*)^2} \frac{D_0^2 \rho_0 Q Y^0}{\lambda_0} \left(\exp \frac{E}{RT^*} \right) / l B \gamma \left(\frac{T_0}{T^*} \right)^\nu = \exp(-1)$$

или в более общем виде:

$$\bar{\delta}_{кр} \frac{E}{R(T^*)^2} \frac{\beta^2 \rho_0 Q Y^0}{\alpha} \left(\exp \frac{E}{RT^*} \right) \frac{T_0}{T^*} / B \gamma = \exp(-1). \quad (13)$$

Этот критерий практически совпадает с критерием, найденным в [2] для теплового предела гетерогенной экзотермической реакции, если учесть, что на границе погасания эффективный предэкспоненциальный множитель есть $Z = B\gamma/\delta_{кр}$.

Чтобы найти динамику роста пленки, подставим значение Y_s из формулы (9) в уравнение (10):

$$\frac{d\bar{\delta}}{d\tau} = \frac{Y^0}{\bar{\delta} + \exp(\theta/(1 + \beta\theta))/(1 + \beta\theta)^\nu} \times \exp(\theta/(1 + \beta\theta)) / (1 + \beta\theta). \quad (14)$$

Если начальная толщина пленки $\bar{\delta}_0$ значительно меньше критической $\bar{\delta}_{кр}$, то почти все время пленка будет расти в диффузионном режиме реакции при температуре, близкой к $\theta = 0$. Поэтому темп роста толщины пленки приближенно можно найти по формуле (14) при $\theta = 0$, т. е.

$$\frac{d\bar{\delta}}{d\tau} = Y^0 \quad (15)$$

или

$$\bar{\delta} = \bar{\delta}_0 + Y^0\tau, \quad \delta = \delta_0 + \frac{\rho_0 Y^0 D_0}{i\gamma} \left(\frac{T^*}{T_0}\right)^{\nu-1} t. \quad (16)$$

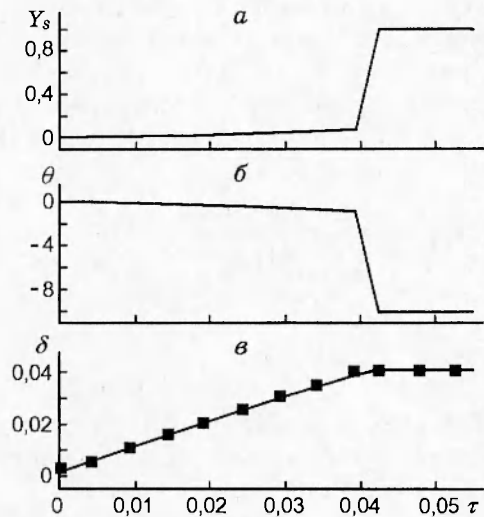
Чтобы найти приближенно время погасания, необходимо в (16) подставить критическую толщину $\delta_{кр}$:

$$t_{кр} = t^* \exp(-1) R(T^*)^2 / EY^0(T^* - T_0).$$

Как и следовало ожидать, время нарастания пленки до критического значения, при котором наступает погасание, и сама критическая толщина пленки пропорциональны выбранным ранее характерным масштабам времени t^* и длины L^* .

Рост пленки продолжается до момента, когда ее толщина достигает критического значения. Далее тепловое равновесие нарушается, температура резко падает, концентрация кислорода на поверхности металла резко возрастает, реакция прекращается, а толщина пленки остается постоянной. Экспериментально погасание образца металла после нарастания оксидной пленки до определенной толщины наблюдалось в [3].

Численный расчет по системе уравнений (9)–(11) также дает практически линейный рост $\bar{\delta}$ с ростом времени. Только при $\bar{\delta} \approx \bar{\delta}_{кр}$ пленка растет несколько медленнее, чем по



Зависимость массовой доли концентрации кислорода на поверхности металла (а), безразмерной температуры (б), безразмерной толщины (в) от безразмерного времени:

точки — приближенное решение, соответствующее формуле (15)

приближенной формуле (16). Результаты численного расчета находятся в хорошем соответствии с описанной картиной процесса (рисунок).

В рассматриваемой модели учитывается тормозящее влияние пленки на скорость химической реакции, что приводит к погасанию. Кроме того, нарастание толщины пленки увеличивает теплотери путем теплового излучения с поверхности, что также способствует погасанию. Влияние теплового излучения на критические условия погасания требует отдельного исследования.

Итак, в результате проведенного исследования построена математическая модель, описывающая критические явления при горении металлов с учетом образования оксидной пленки, найдена критическая величина толщины пленки, при которой происходит погасание, и показано, что нарастание пленки происходит по линейному закону по времени.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32039а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильямс Ф. А. Теория горения. М.: Мир, 1981.

2. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
3. **Бахман Н. Н., Кузнецов Г. П., Пучков В. М.** Исследование критических условий горения прессованных образцов титана // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 3. С. 50-55.

*Поступила в редакцию 14/V 1997 г.,
в окончательном варианте — 24/IX 1997 г.*
