

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Докл. АН СССР, 1980, 255, 3, 1616.
2. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Матер. VI Всесоюзн. конф. по тепломассообмену. Т. 3. Минск, 1980.
3. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Докл. АН СССР, 1979, 249, 3, 16.
4. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Докл. АН СССР, 1978, 241, 1, 72.

УДК [541.127 : 620.193.5 : 546.46].001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ МАГНИЯ

В. И. Шевцов, В. П. Фурсов

(Черноголовка)

Многие исследователи, занимавшиеся изучением кинетики высокотемпературного окисления магния, для объяснения ряда особенностей получаемых кинетических кривых (индукционный период, второй линейный участок, рост скорости окисления при снижении давления и пр.) пришли к необходимости учета реакции окисления паров металла. Исторически сложилась тенденция привлечения парофазной реакции на все более ранних стадиях окисления [1—4].

Считается, что окисление на начальной стадии (до толщины окисной пленки 3000—5000 Å) идет по гетерогенному механизму [3]. Это убеждение основано на том, что характер влияния давления на скорость окисления различен на разных стадиях окисления: при толщинах окисной пленки более 3000—5000 Å снижение парциального давления кислорода в ходе опыта приводит к уменьшению скорости окисления, а на более ранних стадиях подобного влияния изменения давления авторы работы [3] не обнаружили. В то же время известно, что при толщинах окисных пленок менее 1000 Å скорость окисления магния с уменьшением давления кислорода уменьшается [5].

Различное влияние давления окислительной среды на разных стадиях окисления может быть связано как со сменой механизма окисления (гетерогенного на парофазный), так и с разными условиями эксперимента (в [3] смена давления проводилась в процессе окисления, а в [5] описаны опыты при разных, но постоянных в ходе эксперимента давлениях).

Авторы работы [5] ограничились исследованием лишь начальных участков окисления, поэтому неясно, сохраняется ли обнаруженный характер влияния давления при длительном окислении. В связи с этим задачей настоящей работы было исследование кинетики окисления магния при различных давлениях окислительной среды с целью уточнения характера влияния давления на разных стадиях окисления. Эта информация необходима для построения адекватной модели окисления магния.

Эксперименты проводили с использованием гравиметрической методики на установке, позволявшей вести непрерывную запись изменения веса образца (с точностью не хуже 10^{-6} г и возможностью компенсации сигнала до $\pm 975\%$) и его температуры ($\pm 2,5$ К) при окислении в среде воздуха в диапазоне давлений от 10^{-5} до 760 мм рт. ст. Наличие компенсации сигнала позволяло получать кинетические кривые при достаточно длительном окислении магния без снижения чувствительности весов на начальных стадиях окисления.

На рис. 1 показаны начальные участки кривых изменения веса образцов магния в ходе окисления его в воздухе при давлениях 760; 76; 7; 0,7 и 10^{-1} мм рт. ст. и температуре 525°C. Как видно из рисунка, в самом начале окисления уменьшение давления среды приводит к снижению скорости привеса образца, причем такая тенденция наблюдается до

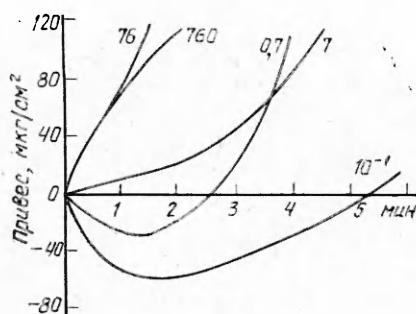


Рис. 1. Кинетика окисления магния в воздухе при 525°C и давлениях $10^{-1} \div 760$ мм рт. ст. (образцы цилиндрические, диаметром 2, длиной 7 мм).

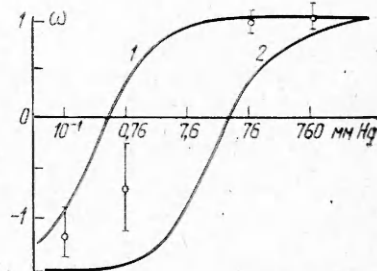


Рис. 2. Влияние давления на начальную скорость изменения веса образца при окислении магния в воздухе (кривые — расчет при $\phi = 1$ (1) и $\phi = 10^{-4}$ (2); точки — эксперимент).

давления порядка 1 мм рт. ст. Дальнейшее снижение давления приводит к тому, что в начальный момент наблюдается уже убыль веса образца, т. е. происходит испарение металла. Скорость убыли веса увеличивается с уменьшением давления среды и стремится к пределу для данной температуры, соответствующему скорости испарения металла в вакуум через окисную пленку. По мере окисления при низком давлении скорость убыли веса уменьшается до нуля, а затем начинается прирост веса, скорость которого при достаточно длительном окислении тем больше, чем ниже рабочее давление.

Полученные нами кинетические кривые качественно согласуются как с данными [5] по влиянию давления на начальные стадии окисления магния, так и с результатами исследований [3], относящимися к большим глубинам окисления. Очевидно, что различный характер влияния давления, обнаруженный авторами работ [3, 5] на разных стадиях окисления магния, обусловлен сложным видом кинетических кривых окисления.

В литературе по высокотемпературной коррозии металлов законы окисления с возрастающей во времени скоростью практически не проанализированы. С позиций моделей гетерогенного окисления интерпретация кинетических кривых подобного типа представляется нам весьма затруднительной.

В то же время в рамках модели парофазного окисления [4], такое поведение кривых изменения веса образцов качественно вполне объяснимо. Согласно этой модели, окисление магния происходит в основном в паровой фазе, т. е. после его испарения через пористую окисную пленку, а привес образца обусловлен тем, что газообразные продукты окисления паров в основной массе при достаточно высоких давлениях окислительной среды или достаточно больших размерах образца конденсируются на его поверхности (диффузионный отвод в среду мал). Очевидно, что при снижении давления начальная скорость привеса может уменьшаться, и даже, более того, привес может смениться убылью веса за счет увеличения диффузионного отвода газообразного окисла в среду. Дальнейший ход кривых изменения веса объясняется тем, что по мере утолщения окисной пленки все большая часть паров будет окисляться в пределах окисного слоя и, следовательно, все большая часть продуктов окисления паров должна возвращаться на поверхность образца, что и приводит к увеличению скорости привеса.

В рамках модели [4] вопрос о влиянии давления на начальную скорость изменения веса образца может быть рассмотрен и количественно. С этой целью была решена следующая задача.

Сферическая частица магния радиуса r , покрытая тонкой окисной пленкой с просветностью β , находится в тепловом равновесии с окисли-

тельной средой. Через норы и трещины окисной пленки происходит испарение металла в среду, где пары реагируют с кислородом с образованием газообразного окисла. Пары окисла диффундируют к поверхности частицы и в среду с последующей конденсацией либо на поверхности, либо на бесконечности.

Математически эта задача описывается в виде уравнений диффузии паров металла и окисла с распределенными за счет химической реакции испарения металлом и стоком для окисла и металла соответственно, граничных условий третьего рода, определяющих массообмен паров металла и окисла на поверхности частицы, и первого рода на бесконечности и уравнения баланса массы частицы, определяющего изменение ее массы за счет испарения металла и конденсации окисла.

В предположении большого избытка кислорода, что реализуется на практике в широком диапазоне температур и давлений окислительной среды, эта система уравнений имеет аналитическое решение, в результате которого можно получить распределения концентраций паров металла и окисла и вычислить их потоки. Подставляя величины потоков в уравнение баланса массы, можно получить выражение для скорости изменения массы частицы в виде

$$\frac{dm}{dt} = \pi r^2 \mu \alpha \beta v c_n \frac{\left(\frac{\mu_{\text{ок}}}{\mu} - 1\right) \frac{r}{\lambda} \sqrt{3\varphi n} - 1}{1 + \frac{r}{\lambda} \sqrt{3\varphi n} + \frac{3}{4} \alpha \beta \frac{r}{\lambda}}, \quad (1)$$

где μ , $\mu_{\text{ок}}$ — молекулярные веса металла и окисла; α — коэффициент испарения металла; v , λ — скорость и длина свободного пробега молекул; c_n — мольная концентрация насыщенных паров металла; φ — эффективность соударений в реакции паров металла с кислородом (отношение константы скорости реакции к фактору соударений); n — относительная объемная концентрация кислорода в среде.

В безразмерном виде это выражение запишется

$$\omega = \frac{1 - \frac{\lambda}{r} \frac{\mu}{(\mu_{\text{ок}} - \mu) \sqrt{3\varphi n}}}{1 + \frac{\lambda}{r} \frac{1}{\sqrt{3\varphi n} + \frac{3}{4} \alpha \beta}}, \quad (2)$$

где ω — отношение скорости изменения массы, рассчитанной по формуле (1), к предельному значению этой скорости при $\frac{\lambda}{r} \rightarrow 0$, соответствующему режиму окисления, в котором весь газообразный окисел конденсируется на поверхности образца. В этом предельном случае больших образцов и давлений ω имеет максимальное значение, равное единице. При увеличении $\frac{\lambda}{r}$, например за счет снижения давления, ω уменьшается, при определенном давлении становится равным нулю, когда унос массы за счет испарения точно компенсируется привесом за счет конденсации окисла, и затем становится отрицательным, когда поток окисла к поверхности уже не может компенсировать потерю массы за счет испарения.

Как видно из формулы (2), величина ω зависит также от эффективности столкновений в реакции окисления паров, относительной концентрации кислорода и просветности пленки.

На рис. 2 представлены зависимости величины ω от давления среды, рассчитанные по формуле (2) для условий вышеописанного эксперимента ($n = 0,2$, $r = 0,2$ см), эффективности столкновений, равной 1 и 10^{-4} , и произведения $\alpha\beta = 10^{-2}$ и 10^{-4} . Численные значения для φ и $\alpha\beta$ охватывают весь интервал их возможного изменения, согласно [4].

В результате расчетов выяснилось, что ω практически не зависит от величины произведения $\alpha\beta$ в указанном диапазоне его изменения, но в сильной степени зависит от давления, особенно в области смены зна-

ка. Изменение величины φ приводит практически лишь к сдвигу кривой вдоль оси давлений.

На этом же рисунке точками нанесены значения величины ω , определенные из вышеописанных экспериментов. Эти точки получены как отношение экспериментально измеренной скорости изменения веса при соответствующем давлении к скорости привеса при атмосферном давлении. Видно, что характер зависимости экспериментальной и теоретической скорости изменения веса от давления одинаков, что указывает на качественное согласие предложенной модели с экспериментом. Мы проанализировали вариант модели парофазного окисления [4], в котором предполагается газофазный механизм реакции окисления паров. Поскольку не исключена возможность протекания реакции окисления паров и по гетерогенному механизму на поверхности частицы, аналогичный анализ был проведен и для этого случая.

Оказалось, что для ω получается выражение аналогичного вида:

$$\omega = \frac{1 - \frac{\lambda}{r} \frac{\mu}{(\mu_{\text{ок}} - \mu) \varphi_r}}{1 + \frac{\lambda}{r} \frac{1}{\varphi_r + \frac{3}{4} \alpha \beta}}, \quad (3)$$

где φ_r — эффективность соударений при гетерогенном окислении паров металла на поверхности окисной пленки.

В случае $\sqrt{3}\varphi_p = \varphi_r$ кривые зависимости ω от давления для обоих механизмов реакции окисления паров совпадают. Как видно из формул (2) и (3), при $\omega = 0$ независимо от величины произведения $\alpha\beta$, используя результаты эксперимента, нетрудно вычислить значения φ или φ_r , которые в нашем случае оказались равными $2 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-2}$ соответственно. В принципе, можно было бы, сравнивая эти значения с известными из литературы данными, отдать предпочтение тому или иному механизму протекания реакции окисления паров. Но, как следует из формул (2) и (3), имеется более надежный способ получить информацию о механизме этой реакции. Для этого необходимо провести аналогичные эксперименты при различных концентрациях кислорода в среде. В случае гомогенного механизма реакции окисления паров давление, при котором в начальный момент будет наблюдаться нулевая скорость привеса, должно зависеть от концентрации кислорода в среде; в случае гетерогенного механизма такая зависимость будет отсутствовать.

Таким образом, процесс высокотемпературного окисления магния как качественно, так и количественно (на начальной стадии) может быть описан в рамках модели парофазного окисления. Полное количественное описание кинетических кривых требует учета процессов, протекающих в порах и трещинах окисной пленки, и может служить предметом дальнейших исследований.

В заключение авторы выражают благодарность А. М. Булаеву и А. Е. Валову за помощь в проведении экспериментов и анализе модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Е. Leontis, F. N. Rhines. Trans AIMME, 1946, 166, 265.
2. S. J. Gregg, W. B. Jepson. J. Inst. Met., 1959, 87, 187.
3. В. Ф. Зеленский, И. А. Петельгузов, С. Д. Широченко. — В кн.: Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее/Под ред. А. В. Бялобжеского. М.: Наука, 1973, 25.
4. В. П. Фурцов, В. И. Шевцов, Е. И. Гусаченко и др. ФГВ, 1980, 15, 3, 3.
5. E. A. Gulbransen. Trans. Electrochem. Soc., 1945, 87, 589.