

**РОЛЬ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ
ЛЕГКОЛЕТУЧИХ МЕТАЛЛОВ В МЕХАНИЗМЕ
ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ
И ВОСПЛАМЕНЕНИЯ**

*В. П. Фурсов, В. И. Шевцов, Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик
(Черноголовка)*

Современные представления о механизме взаимодействия легколетучих металлов с окислительной средой можно условно разбить на две группы. Первая охватывает низкотемпературную область коррозии металлов, характеризующуюся относительно медленным течением реакций окисления в конденсированной фазе, когда поверхность металла и окислительная среда разделены продуктами окисления, а интенсивность реакции ограничивается процессами переноса реагентов через пленку [1—3]. Вторая группа включает область высоких температур, в которой происходит парофазное диффузионное горение металлов подобно горению капле органического горючего, т. е. испарение горючего и диффузионная транспортировка его паров к зоне горения.

В настоящее время считается общепринятым, что воспламенение, т. е. переход от медленного окисления к быстрому горению в паровой фазе происходит гетерогенно в результате срыва теплового равновесия между тепловыделением за счет гетерогенной реакции окисления и теплоотводом в окружающую среду. Обычно детальный механизм окисления металла при таком переходе не рассматривается, так как считается, что из-за теплового самоускорения сильноэкзотермической гетерогенной реакции переход парофазному горению происходит очень быстро и гетерогенная реакция окисления на поверхности металла уступает место реакции окисления его паров в зоне горения. Естественно, что при повышении температуры интенсивность испарения будет возрастать, однако заранее нельзя предположить, что существенный вклад парофазных реакций в механизм окисления металла появится только после разогрева в результате срыва теплового равновесия.

В литературе имеется большое количество данных, указывающих на необходимость учета процесса испарения ряда металлов при их гетерогенном окислении. Так, например, при исследовании окисления магния на поверхности образцов металла наблюдалось появление ямок термического травления, возле которых происходило образование рыхлых наростов окисла [4]. Это можно было связать только с испарением металла и окислением его в паровой фазе. Ямки термического травления обнаружены и при окислении других металлов, в частности бериллия [5].

В исследованиях [6] отмечено, что пленки окисла, незащищающие и при окислении магния, не препятствуют также и испарению. Значения скоростей окисления и скоростей испарения металла в вакуум через ту же окисную пленку при одинаковой температуре практически совпадают.

При окислении магния в водяном паре обнаружено, что по мере роста температуры величина энергии активации процесса окисления стре-

мится к величине теплоты испарения магния [7]. Авторы связали это с возможным переходом реакции окисления в парофазный режим.

На основании результатов исследования влияния давления кислорода на скорость окисления магния, а именно обратной зависимости скорости окисления от давления, в работе [4] показано, что кинетика окисления магния при температурах выше 450°C в связи с высокой упругостью паров магния определяется в основном реакцией в паровой фазе. С этим выводом согласуются результаты работ [8, 9], где показано, что скорость окисления магния в чистом кислороде в несколько раз меньше, чем в воздухе.

В [10—12] при исследовании воспламенения металлов наблюдался вынос продуктов парофазного окисления при обдуве окисляющихся образцов алюминия, магния и титана при температурах ниже точки воспламенения, в результате чего сделан вывод о значительной доле парофазной реакции в механизме взаимодействия металла с окислительной средой и о необходимости учета ее при описании процесса воспламенения.

Возможное влияние процесса испарения металла на воспламенение анализировалось также при теоретическом рассмотрении этого вопроса. Авторы работы [13], описывая процесс воспламенения магния и считая, что испарение магния приводит к дополнительным теплотерям, установили, что величина теплотеря может быть существенна даже в том случае, когда давление насыщенного пара при температуре воспламенения невелико. Такой подход предполагает, что тепло, выделившееся при окислении паров, полностью рассеивается в окружающей частицу среде и не участвует в разогреве частицы. Это предположение не подтверждается, так как реакция окисления паров при температуре воспламенения происходит достаточно быстро [14] и, следовательно, может заканчиваться в непосредственной близости от поверхности металла. Образующийся окисел будет в основном конденсироваться на поверхности частицы, что, естественно, приведет к дополнительному тепловыделению, а не к теплотерям. Кроме того, довольно очевидно, что быстрая реакция окисления паров металла может также повлиять и на скорость его испарения [15, 16].

Качественная модель парофазного окисления магния предложена в работе [17]. Авторы объясняли возникновение второго линейного участка окисления при температурах выше 525°C полным разрушением окисного слоя и взаимодействием паров металла с газообразным кислородом на некотором расстоянии от поверхности. Несколько иная качественная модель парофазного окисления магния приведена в [4]. Суть ее сводится к тому, что затрудненный диффузионный подвод кислорода к поверхности металла через пористую окалину создает в последней градиент концентрации кислорода, вследствие чего облегчается испарение металла и его окисление в паровой фазе на стенках пор и трещин и на поверхности металл—окисел. Несколько позднее аналогичные представления о механизме окисления магния изложены в [11]. По мнению авторов, парогазовая фракция протекает только в тех порах и трещинах, в которых диффузионное сопротивление потоку окислителя наибольшее.

По нашему мнению, при диффузионном ограничении подвода кислорода через поры скорость окисления металла должна слабо зависеть от температуры, что на практике не наблюдается. В связи с этим предлагаемый в работах [4, 11] механизм представляется маловероятным. Таким образом, в настоящее время можно считать установленным, что в процессе окисления металлов реакция окисления, по крайней мере частично, протекает в паровой фазе, однако механизм парофазного окисления и его вклад в скорость реакции не исследован в достаточной степени. Задача определения скорости окисления паров металла при наличии реакций в паровой фазе фактически сводится к определению скорости испарения металла через проникающую окисную пленку в среду, содержащую окислитель. При этом наиболее существенны два фактора, отличающие рас-

смаатриваемый случай от легкоассчитываемого случая диффузионного испарения с открытой поверхности в инертную среду, а именно наличие окисной пленки, затрудняющей испарение, и окислителя, присутствие которого, как показывают экспериментальные исследования [16], может значительно увеличивать скорость испарения.

Влияние реакции окисления паров металла на интенсивность его испарения можно оценить, предположив, что диффузионная длина при испарении в окислительную среду будет порядка характерного размера зоны химической реакции. Известно, что в приближении сплошной среды этот размер

$$\Delta \approx \sqrt{D/kc_{\text{ок}}} \quad (1)$$

Здесь D — коэффициент диффузии; k — константа реакции паров металла с кислородом; $c_{\text{ок}}$ — концентрация окислителя. Если принять, что у поверхности пары металла насыщены, то для скорости испарения с единицы поверхности получим выражение

$$J \approx c_0 \sqrt{Dkc_{\text{ок}}} \quad (2)$$

где c_0 — концентрация насыщенных паров металла.

Имеющиеся в литературе данные по кинетике газофазного окисления магния [14] позволили рассчитать скорость его испарения по (2). Оказалось, что полученная величина J на два порядка превышает экспериментально измеренную скорость испарения металла в вакуум через пористую окисную пленку [6]. Такое явное несоответствие теоретической оценки с экспериментом произошло потому, что, принимая концентрацию паров металла у поверхности равной величине концентрации насыщенных паров, предполагается бесконечно быстрым процесс восстановления термодинамического равновесия между поверхностью металла и паровой фазой или, другими словами, предполагается достаточно высокая скорость кинетического испарения по сравнению со скоростью диффузионного отвода.

В связи с тем, что поставка паров в среду ограничена сверху величиной скорости испарения в вакуум, в случае быстрого диффузионного отвода следует ожидать снижения концентрации паров у поверхности и даже перехода испарения из диффузионного режима в кинетический. Таким образом, при решении задачи об испарении металла в реагирующую среду необходимо использовать в качестве граничного условия равенство потоков паров, поставляемых поверхностью и отводимых диффузией в среду. На это обращали внимание авторы работы [18].

Для определения потока паров с поверхности в среду обычно пользуются формулой Герца—Кнудсена

$$J = 1/4 \cdot \alpha u (c_0 - c_s), \quad (3)$$

где u — средняя скорость движения молекул; α — коэффициент испарения; c_s — концентрация пара у поверхности металла. При описании испарения металла через окисную пленку нельзя непосредственно использовать формулу (3), поскольку необходимо учесть проницаемость окисной пленки.

Не вдаваясь в подробности механизма образования пор и трещин в окисной пленке, рассмотрим возможные состояния последней. Допустим, что на поверхности металла имеется окисная пленка толщиной δ с порами или трещинами, имеющими характерный поперечный размер a . Естественно, что если $a \gg \delta$, то нет смысла говорить о пористости, так как фактически имеются участки свободной поверхности металла, доступные как для кислорода, так и для продуктов окисления паров. Такие участки быстро покроются окисной пленкой («залечатся»). Следовательно, о пористости имеет смысл говорить, если выполнено условие $a \leq \delta$. Возможность «залечивания» поверхности металла в поре при $a \leq \delta$ может быть связана только с доступом кислорода, так как пары окислов с большей вероятностью сконденсируются на стенках пор. «Залечивание» только за счет гетерогенной реакции адсорбирующегося кис-

лорода с металлом на открытой поверхности при достаточной интенсивности испарения, по-видимому, затруднено, что косвенно подтверждается наблюдением выноса продуктов парофазного окисления. Вполне вероятно, что условие $a \lesssim \delta$ — одно из необходимых, определяющих устойчивость пор к «залечиванию».

Легко оценить наиболее вероятные размеры пор. В реальных случаях, в частности при рассмотрении воспламенения мелких частиц металлов, имеет смысл рассматривать окисные пленки толщиной не более $1000 \div 10000 \text{ \AA}$. Эта величина ограничивает размеры пор сверху. Снизу размер ограничен величиной 10 \AA , так как поры с меньшим размером сравнимы с межплоскостными расстояниями кристаллической решетки окисла. Таким образом, наиболее вероятны размеры пор порядка 100 \AA .

При наличии узких пор могут реализовываться два предельных случая массопереноса в зависимости от соотношения между характерным размером пор a и длиной свободного пробега молекул λ . При $\lambda \ll a$ он будет протекать в пределах окисного слоя в паузейловом режиме, а при $\lambda > a$ — в кнудсеновском. При атмосферном давлении и температурах около 1000 K длина свободного пробега молекул того же порядка, что и величина верхнего предела толщины окисных пленок. Таким образом, в рассматриваемых случаях реализуется условие $\lambda > a$, и массоперенос в пленке происходит в кнудсеновском режиме. Для определения потока паров металла через окисную пленку воспользуемся законом Кнудсена для течения разреженного газа по цилиндрическому капилляру диаметром a и длиной δ . Если концентрация пара на концах капилляра c_0 и c_s , то массовый поток можно записать в виде

$$\dot{j} = 1/3 \cdot a/\delta \cdot u(c_0 - c_s). \quad (4)$$

Зная поверхностную пористость (или просветность) окисной пленки (отношение эффективной площади пор к общей площади поверхности пленки) Π , можно определить общий поток паров через пленку

$$J = 1/3 \cdot a/\delta \cdot \Pi u(c_0 - c_s). \quad (5)$$

Формула (5) представляет собой модифицированную формулу испарения Герца—Кнудсена, учитывающую наличие окисной пленки¹.

При описании испарения в вакуум ($c_s = 0$) формулу (5) можно переписать в виде

$$J = \beta j_{\max}, \quad (6)$$

где $j_{\max} = 1/4 \cdot u c_0$ — максимально возможная (кинетическая) скорость испарения с открытой поверхности; $\beta = 4/3 \cdot a/\delta \cdot \Pi$. Соотношения (4) и (5) можно использовать только при $a \ll \delta$. При $a \gtrsim \delta$ кнудсеновский капилляр не оказывает сопротивления течению газа, и общий поток будет определяться просветностью пленки. В этом предельном случае $\beta = \Pi$.

Коэффициент β , характеризующий проницаемость окисной пленки, можно определить экспериментально по отношению наблюдаемой скорости испарения металла в вакуум через окисную пленку к максимально возможной скорости испарения. Из имеющихся в литературе данных по скоростям испарения металлов в вакуум через окисные пленки [6,20] определено, что для магния и бериллия $\beta = 10^{-2} \div 10^{-4}$. Нетрудно оценить, что при таких β расстояние между порами не превысит 1000 \AA , т. е. оно соизмеримо с длиной свободного пробега молекул в газе. Эта оценка показывает, что при описании массообмена между поверхностью, покрытой окисной пленкой, и пристеночным слоем газа нет необходимости рассматривать истечение из отдельных пор.

¹ Поскольку для большинства металлов установлено, что коэффициент испарения близок к единице [19], в формуле (5) и в дальнейшем его опускаем.

При определении скорости испарения металла необходимо использовать условие равенства потоков паров, поставляемых поверхностью и отводимых диффузией в среду. Используя (5), запишем это условие в виде

$$1/4 \cdot \beta u(c_0 - c_s) = -D(dc/dx)_s. \quad (7)$$

Здесь c_s и $(dc/dx)_s$ — концентрация и градиент концентрации паров металла соответственно на границе окисел—газ. Известно [21], что в зависимости от интенсивности отвода паров в окружающую среду, определяющей величину скачка концентрации $c_0 - c_s$, режим испарения будет диффузионным, когда $c_0 \simeq c_s$, либо кинетическим, если $c_0 \gg c_s$.

Покажем, что в рассматриваемом случае, т. е. когда металл покрыт пористой окисной пленкой и помещен в окислительную среду, в основном реализуются кинетические режимы испарения, которые и определяют скорость окисления металла. Для этого определим величину концентрации паров металла у поверхности, используя для оценки градиента концентрации выражение (1) для характерного размера зоны химической реакции. Учитывая, что с молекулярно-кинетических позиций $D = 1/3u\lambda$, получим

$$\Delta = \sqrt{u\lambda/3kc_{ок}} \quad (8)$$

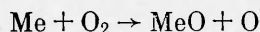
или в безразмерном виде

$$\Delta/\lambda = \sqrt{u/3\lambda kc_{ок}}. \quad (9)$$

Величина $u/\lambda c_{ок}$ — фактор соударений бимолекулярной химической реакции $Me + O_2$ при окислении в среде чистого кислорода, когда концентрация паров металла много меньше $c_{ок}$. Отношение константы скорости реакции к фактору соударений характеризует эффективность соударений ф

$$\Delta/\lambda = \sqrt{1/3\phi}. \quad (10)$$

Из литературы известно, что скорости газофазных реакций типа



достаточно велики. Так, для Al, Fe, U, Ba и Sr установлено, что ϕ изменяется от 10^{-4} до 1 в широком диапазоне температур (энергии активации малы и не превышают величины 20 ккал/моль) [22]. При $\phi > 10^{-4}$ из соотношения (10) следует, что $\Delta < 60\lambda$, т. е. реакция заканчивается на относительно небольших по сравнению с длиной свободного пробега расстояниях от поверхности.

В приближении $c_0 \ll c_{ок}$ из (7) и (10) получим

$$1/4 \cdot \beta(c_0 - c_s) = 1/3 \cdot c_s \sqrt{3\phi}. \quad (11)$$

Обозначив $c_s/c_0 = \eta$, из (11) определим относительное снижение концентрации паров металла у поверхности

$$\eta = 1/(1 + 4/\beta \cdot \sqrt{\phi/3}) \quad (12)$$

или в общем случае в присутствии инертного газа

$$\eta = 1/(1 + 4/\beta \cdot \sqrt{\phi/3 \cdot n_{ок}}), \quad (13)$$

где $n_{ок}$ — относительная мольная концентрация окислителя. Зная концентрацию паров у поверхности, из (5) получаем выражение для скорости испарения металла

$$J = 1/4 \cdot \beta u c_0 (1 - \eta). \quad (14)$$

Анализируя выражения (12) и (14), нетрудно убедиться, что в зависимости от соотношения параметров ϕ и β могут реализовываться различные режимы испарения и, следовательно, окисления паров металла.

В предельном случае, когда $\beta = 1$, т. е. при отсутствии окисной пленки, заметное понижение концентрации паров металла у поверхности может иметь место только при $\phi \rightarrow 1$, когда реакция в газовой фазе проис-

ходит при каждом соударении. Если же эффективность соударений невелика, то $\eta \approx 1$, и скорость испарения будет определяться скоростью газофазной реакции. Иная картина наблюдается при наличии пористой окисной пленки ($\beta \ll 1$): химические реакции, идущие даже с небольшой эффективностью соударений, могут существенно снижать концентрацию паров металла у поверхности и переводить испарение в кинетический режим. Если принять, что для существования кинетического режима величина η должна быть не более 0,1, то из (12) следует, что кинетический режим испарения будет существовать при $\varphi > 10\beta^2$. В кинетическом режиме по испарению скорость окисления паров металла уже не будет зависеть от кинетики газофазной реакции, а будет приближаться к максимальной возможной при данной температуре скорости испарения через пористую окисную пленку в вакуум.

Таким образом, если при отсутствии окисной пленки на поверхности металла лимитирующей стадией при окислении паров, как правило, будет реакция в газовой фазе, а испарение будет более быстрой стадией, всегда обеспечивающей необходимый подвод паров металла, то при наличии пористой окисной пленки лимитирующей стадией процесса окисления станет процесс испарения, ограничивающий скорость окисления величиной кинетической скорости испарения. Так, для магния, согласно литературным данным, эффективность соударений для газофазной реакции с кислородом при 1000 К составляет $3 \cdot 10^{-4}$ [14], что приводит к величине $\eta = 3,6 \cdot 10^{-3}$ при $\beta = 10^{-4}$. При 750 К (температура, выше которой начинается незащитающее окисление магния) эффективность столкновений, согласно [14], составляет $3 \cdot 10^{-5}$ и соответственно $\eta = 10^{-2}$, т. е. в любом из рассмотренных случаев при окислении магния в кислороде испарение будет происходить в кинетическом режиме, а скорость окисления паров металла будет определяться скоростью испарения в вакуум через пористую окисную пленку.

Выражение для определения скорости окисления паров металла в кинетическом по испарению режиме имеет вид

$$Q = 1/4 \cdot \beta u c_0. \quad (15)$$

Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа и формулой Клапейрона — Клаузиуса для давления насыщенного пара, получим

$$Q = P_0 \sqrt{\mu} / 2\pi R \beta T^{-1/2} e^{-L/RT}, \quad (16)$$

где μ — атомный вес металла; P_0 — предэкспонент в формуле Клапейрона — Клаузиуса; L — теплота испарения металла. При выводе уравнения (16) предполагалось, что реакция окисления паров металла происходит только в газовой фазе. Однако известно, что пары металла могут реагировать с кислородом и по гетерогенному механизму (например, на стенках реактора) с высокой эффективностью соударений. Так, для Al $\varphi_s = 10^{-2}$ [22] и не зависит от температуры в диапазоне 1000 ÷ 1700 К, для Fe $\varphi_s > 10^{-1}$ при 1600 К [23], для Mg $\varphi_s = 7,5 \cdot 10^{-2}$ при 1000 К [24].

В рассматриваемом случае гетерогенная реакция паров металла с кислородом (или с другим окислителем) может идти на наружной поверхности окисной пленки, стенках пор и трещин. В предельном случае, когда реакция идет только по гетерогенному механизму на наружной поверхности пленки и отсутствует диффузионный отвод паров в объем, для оценки величины η можно, аналогично уравнению (11), записать $1/4 \cdot \beta u (c_0 - c_s) = 1/4 \cdot u c_s \varphi_s$, следовательно

$$\eta = 1/(1 + \varphi_s/\beta), \quad (17)$$

где φ_s — эффективность столкновений гетерогенной реакции. Очевидно, что величина η в (17) завышена, так как не учтена реакция на стенках пор и трещин. Из (17) следует, что при малых β реакция окисления также будет лимитироваться скоростью испарения металла в вакуум и описываться формулой (16).

На практике скорость окисления металла чаще всего определяют по привесу исследуемых образцов, так как окислы большинства металлов — это труднолетучие соединения, которые остаются на поверхности образца в виде окисной пленки или окалины. Обычно считается, что весь привес определяется гетерогенной реакцией окисления (скорость окисления ограничена диффузионным сопротивлением пленки). Это было бы верно, если бы все продукты окисления паров отводились в окружающую среду и конденсировались вдалеке от поверхности. В этом случае экспериментально определяется соотношение между скоростями гетерогенного и парофазного окисления.

Согласно приведенным выше оценкам, реакция окисления паров в газовой фазе должна заканчиваться на небольших расстояниях от поверхности — несколько длин свободного пробега, и, следовательно, продукты окисления в основной массе будут конденсироваться на поверхности окисной пленки. Только при окислении очень мелких частиц с размерами порядка Δ диффузионный отвод окислов в среду может быть соизмерим с потоком на поверхность частицы, так как в этом случае диффузионная длина при отводе паров в среду составляет величину также порядка Δ . Таким образом, при малых Δ или, что формально то же самое, при достаточно высоких эффективностях реакций окисления основная масса продуктов газофазной реакции должна сконденсироваться на поверхности исследуемого образца. Кроме этого, как было указано выше, реакция окисления паров может идти по гетерогенному механизму на поверхности окисной пленки. В обоих случаях продукты окисления паров металла войдут в общий привес образца, и соотношение между скоростями гетерогенного и парофазного ² окисления определить не удастся.

В принципе оценить возможную долю парофазных реакций можно, сравнивая измеренные скорости окисления и рассчитанные по формуле (16). Известные из литературы данные по величине β позволяют провести это сравнение для магния. Предполагая в первом приближении постоянство β в широком диапазоне температур, можно рассчитать зависимость массовой скорости окисления паров магния от температуры (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что при температурах меньше 600 К скорости окисления выше расчетных. По-видимому, в этой области температур окисление магния происходит по гетерогенному механизму, поскольку интенсивность парофазного окисления недостаточна для обеспечения наблюдаемых скоростей окисления. При более высоких температурах расчетные и экспериментально измеренные величины достаточно хорошо совпадают. Интересно отметить, что именно в этом диапазоне температур происходит незащищающее окисление магния [1, 2].

Совпадение расчетных и экспериментально измеренных величин при высоких температурах позволяет сделать вывод о том, что в области высоких температур вклад гетерогенных реакций в механизм окисления

² Здесь и далее будем понимать под парофазным окислением окисление паров металла независимо от механизма протекания реакции (в газовой фазе или на поверхности образца).

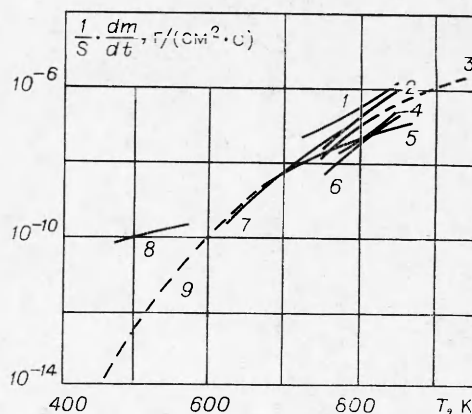


Рис. 1. Зависимости скорости окисления магния от температуры.

1-8 — экспериментальные данные: 1, 4 — [4], 2, 6 — [2], 3 — [30], 5 — [1], 7 — [2], 8 — [29]; 9 — расчет.

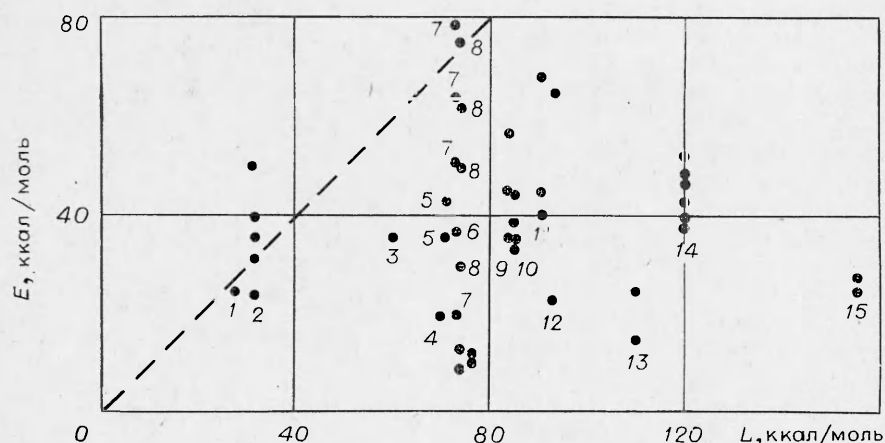


Рис. 2. Сравнение энергий активации окисления металлов с теплотами их испарения.

1 — Zn; 2 — Mg; 3 — Hf; 4 — Sn; 5 — Si; 6 — Cr; 7 — Cu; 8 — Be; 9 — Ti; 10 — Fe; 11 — Ni; 12 — Co; 13 — U; 14 — Zr; 15 — Nb. Экспериментальные данные взяты из [1, 2, 3, 4, 31], теплоты испарения металлов — из [32].

может оказаться незначительным. Анализ известных данных по кинетике гетерогенного окисления металлов показывает, что в основном энергии активации гетерогенных процессов окисления меньше величин теплот испарения соответствующих металлов (рис. 2). Из этого следует, что с повышением температуры из-за более сильной температурной зависимости скорость испарения так или иначе сравняется и далее превысит скорость гетерогенного окисления. Гетерогенная реакция окисления металла уступит место реакции окисления его паров.

Важно отметить, что переход от гетерогенного окисления к парофазному не связан с диффузионным ограничением подвода окислителя к поверхности металла. В связи с этим возникает вопрос, не может ли присутствие окислителя, который свободно достигает поверхности металла в порах и трещинах, привести к подавлению процесса испарения. По-видимому, следует ожидать, что контакт поверхности металла с газовой средой может привести к изменению коэффициента испарения (в расчетах принимался равным единице), но существенного подавления процесса испарения все же не происходит. Об этом свидетельствуют, например, результаты исследований по влиянию давления на взаимодействие бериллия с азотом [20]. При давлениях азота, меньших 7,6 мм рт. ст., и температуре 850°C, при которой упругость насыщенного пара бериллия составляет около 10^{-6} мм рт. ст. (почти на семь порядков ниже давления окислительной среды), скорость испарения металла существенно превысила скорость гетерогенной реакции. Обращает на себя внимание также и тот факт, что величина энергии активации реакции образования нитридных пленок, как указано в [20], составляет 75 ккал/моль, что фактически соответствует теплоте испарения бериллия.

В заключение коротко остановимся на роли парофазного окисления при воспламенении металлов. Тот факт, что вклад реакции окисления паров металла в механизм высокотемпературного окисления магния становится существенным при значительно более низких температурах, чем наблюдаемые на опыте температуры его воспламенения, ставит под сомнение тезис о гетерогенном воспламенении металла.

Вопрос о переходе химической реакции с поверхности металлической частицы в газовую фазу теоретически рассматривался в [25, 26]. Основываясь на полученном выводе о том, что гетерогенное воспламенение частиц магния является достаточным условием для их парофазного воспламенения, авторы рассмотрели далее [27] нестационарную зада-

чу о формировании диффузионного фронта горения вблизи частицы. Однако они предполагали, что окисная пленка на поверхности частицы не влияет на перенос реагентов. Проведенный в настоящей работе анализ показывает, что пористая окисная пленка может существенно влиять на процесс испарения металла и, в частности, приводить к тому, что пары металла у поверхности частицы не могут быть насыщенными на начальной стадии формирования диффузионного фронта горения. Попытка учета влияния полупроницаемой окисной пленки на скорость испарения металла сделана при описании воспламенения частиц алюминия [28]. Скорость испарения металла авторы определяли, решая уравнение диффузии с граничным условием, в котором давление паров металла у поверхности произвольно принималось равным давлению насыщающих паров, умноженному на долю поверхности, не покрытой кристаллами окисла. Как показано выше, снижение давления у поверхности металла, покрытого полупроницаемым окисным слоем, действительно, может иметь место, однако его величина зависит от интенсивности диффузионного отвода и должна определяться из решения задачи, а не задаваться произвольно.

С позиций, изложенных в настоящей работе, представляется вероятным, что ответственной за воспламенение магния, а также, возможно, и ряда других легколетучих металлов является реакция окисления паров металла в непосредственной близости от его поверхности, а не гетерогенная реакция, лимитируемая диффузионным сопротивлением окисной пленки.

*Поступила в редакцию
16/1 1979*

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Кубашевский, Б. Гонкинс. Окисление металлов и сплавов. М., Металлургия, 1965.
2. Окисление металлов. Под ред. Ж. Бенара. М., Металлургия, 1969.
3. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., Мир, 1969.
4. В. Ф. Зеленский, И. А. Петельгузов, С. Д. Широченко.— В сб.: Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее. М., Наука, 1973.
5. J. Ervin, T. L. Maskau. J. Nucl. Mater., 1964, 12, 1, 30.
6. E. A. Gulbransen. Trans. Electrochem. Soc., 1946, 87, 589.
7. H. J. Sves, D. S. Gibbs. J. Electrochem. Soc., 1957, 104, 434.
8. T. E. Leontis, F. N. Rhines. Trans. AIME, 1946, 166, 265.
9. H. N. Terem. C. R. Acad. Sci. Fr., 1948, 226, 905.
10. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1977, 13, 6, 852.
11. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1978, 14, 6, 44.
12. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1976, 12, 4, 544.
13. М. А. Гуревич, А. М. Степанов. ФГВ, 1968, 4, 2, 189.
14. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1975, 49, 4, 888.
15. Б. И. Хайкин, В. Н. Bloшенко, А. Г. Мержапов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
16. E. T. Turkdogan, P. Grievson, L. S. Darken. J. Phys. Chem., 1963, 67, 8, 1647.
17. S. J. Gregg, W. B. Jepson. J. Inst. Met., 1959, 87, 187.
18. Т. Бржустовский, И. Глассмен.— В кн.: Гетерогенное горение. М., Мир, 1967.
19. М. Н. Ивановский, В. П. Сорокин, В. И. Субботин. Испарение и конденсация металлов. М., Атомиздат, 1976.
20. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew. J. Electrochem. Soc., 1950, 97, 11, 383.
21. Н. А. Фукс. Испарение и рост капель в газообразной среде. М., Изд-во АН СССР, 1958.
22. A. Fontijn, W. Folder, J. J. Houghton. 15-th Symp. on Comb., Tokyo, 1974.
23. A. Fontijn, S. C. Kurzins, J. J. Houghton. 14-th Symp. on Comb., Pittsburgh, Pa, 1972.
24. Г. Маркштейн.— В сб.: Гетерогенное горение. М., Мир, 1967.
25. М. А. Гуревич, Б. И. Сотниченко. Тр. ЛПИ им. М. И. Калинина, № 280, 1967.
26. М. А. Гуревич, А. М. Степанов. ФГВ, 1968, 4, 3, 334.
27. М. А. Гуревич, А. Я. Лукин и др. ПМТФ, 1977, 5, 108.

28. М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанов. ФГВ, 1970, 6, 3, 326.
 29. Т. Н. Крылова. Изв. АН СССР, ОТН, 1938, 10, 89.
 30. Н. Д. Томашов. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959.
 31. И. И. Папиров. Окисление и защита бериллия. М., Metallургия, 1968.
 32. С. Дэшман. Научные основы вакуумной техники. М., Мир, 1964.

РАЗОГРЕВ И ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВВ ПРИ СУХОМ ТРЕНИИ С ИЗНОСОМ

А. П. Амосов
(Куйбышев)

Внешнее трение — основной механизм разогрева и воспламенения твердых ВВ при механических воздействиях [1, 2]. В работах [3—5] теоретически исследовались закономерности воспламенения твердых ВВ при внешнем сухом трении, но не рассматривался износ твердых тел при трении. Как известно, трение всегда сопровождается износом. В зависимости от условий трения он может быть как очень малым, так и очень большим, приводящим к разрушению трущихся тел [6]. Для таких малопрочных материалов, как ВВ, износ может играть существенную роль при не очень больших давлениях и скоростях трения. В данной работе на простых моделях теоретически исследуется влияние износа на разогрев и воспламенение твердых ВВ при сухом трении. Поскольку и в более простом случае инертных тел влияние износа тел на их фрикционный разогрев до сих пор не изучалось [7, 8], то в данной работе сначала рассматривается разогрев инертных твердых тел, а затем полученные результаты применяются для анализа воспламенения твердых ВВ.

Пусть инертное тело 2 в виде полуограниченной плоской пластины толщиной D скользит с постоянной скоростью V по инертному телу 1, представляющему собой полуограниченное твердое полупространство с плоской поверхностью. Направление движения перпендикулярно пластине. Сначала предположим, что трение сопровождается износом только тела 2. В этом случае трущиеся тела разделены на фрикционном контакте слоем изношенных частиц тела 2. Среднюю толщину слоя износа обозначим h_2 , а скорость движения тела 2 к телу 1, обусловленную износом, обозначим v_2 . Очевидно

$$v_2/V = h_2/D = I_2, \quad (1)$$

где I_2 — характеристика линейного износа тела 2 (безразмерная интенсивность изнашивания [6]). На контакте тел происходит тепловыделение трения с интенсивностью $q_{\text{тр}} = \tau_{\text{тр}}V$, где $\tau_{\text{тр}}$ — удельная сила трения.

Последовательно рассмотрим три различные модели процесса разогрева под действием этого тепловыделения.

Модель с равномерно нагретым слоем износа

В первой модели считаем одинаковой температуру слоя износа и поверхностей обоих тел в точках, лежащих на одной нормали к поверхности трения. Определим максимальную установившуюся температуру T_{max} на фрикционном контакте, используя известные решения и методы расчета контактных температур при трении [9, 10]. Тепло, выделяющееся при трении, разделяется на два тепловых потока: $q_{\text{тр}} = q_1 + q_2$, причем поток q_1 направлен в тело 1, а q_2 — в тело 2. Законы распределения