

катализатора является к-фаза. Эти данные дают представление о тех реакциях (в том числе каталитических), которые протекают в к-фазе при горении, и проясняют вопрос о корреляциях между процессами горения и разложения смесевых систем.

Институт катализа
СО АН СССР, Новосибирск

Поступила в редакцию
23/VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. О. И. Лейпунский, А. А. Зенин, В. М. Пучков.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1974.
2. Н. Н. Бахман, П. Н. Лобанов и др. Докл. АН СССР, 1972, 202, 1107.
3. В. К. Боболев, А. Л. Брейтер, В. М. Мальцев и др. Докл. АН СССР, 1973, 208, 6, 1375.
4. В. К. Боболев, М. Я. Ген и др. ФГВ, 1971, 7, 3, 366.
5. И. У. Питтман. РТК, 1969, 2.
6. О. П. Коробейничев, А. М. Викторенко и др. ФГВ, 1972, 8, 4.
7. А. П. Глазкова. ФГВ, 1966, 2, 1.
8. G. V. Northam, G. L. Pellet, W. R. Coffey. AIAA J., 1973, 8.
9. K. Kuratani. Aeronautical Research Institute, University of Tokyo, Report № 372, 373, 28, 1962.
10. W. O. Munson, R. Reed. AIAA Paper № 69—502, 1969.
11. А. В. Болдырева, Р. П. Митрофанова и др. ФГВ, 1975, 11, 5.
12. О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 4.
13. О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров, А. Г. Терещенко. AIAA J., 1975, 5, 628.
14. О. П. Коробейничев, Ю. Я. Карпенко. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 7, 1557.
15. American Petroleum Institute. Research Project 44. Mass—spectral Data 1952.
16. A. R. Hall, G. S. Pearson. Oxidation and Combustion Reviews, 1968, 3, 129.

МОДЕЛИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

А. Л. Брейтер, В. М. Мальцев, Е. И. Попов

Основная особенность процесса воспламенения металлов — существование диффузионных барьеров окислению в виде пленки металлического окисла, образующейся уже на ранних стадиях окисления.

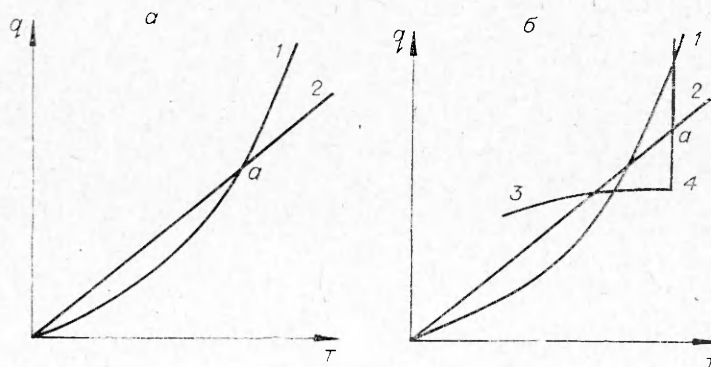


Рис. 1. Воспламенение металлов в кинетической (а) и диффузионной (б) областях.

1 — тепловыделение в кинетическом режиме; 2 — теплоотвод; 3, 4 — тепловыделение в диффузионном режиме; а — точка воспламенения.

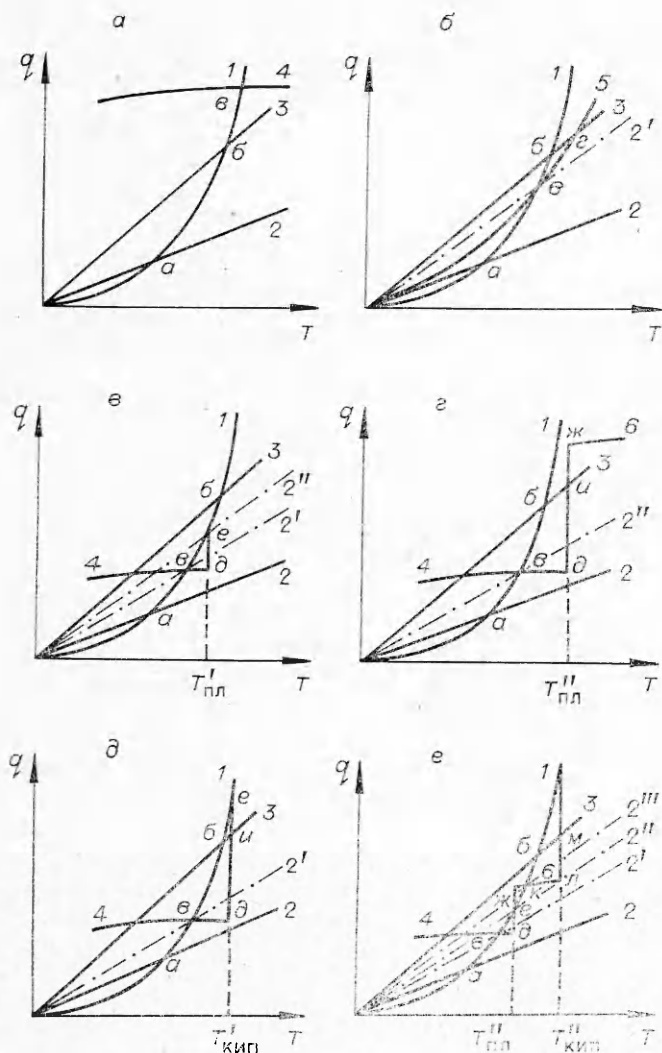


Рис. 2. Зависимость тепловыделения и теплоотвода q от температуры T для различных моделей воспламенения (а—е).

1 — тепловыделение вследствие химической реакции; 2 — минимальный теплоотвод; 3 — максимальный теплоотвод; 4 — тепловыделение в диффузионном режиме при твердой окисной пленке; 5 — тепловыделение, ограничиваемое растворимостью окисла в металле; 6 — тепловыделение в диффузионном режиме при жидкой окисной пленке.

Это приводит к тому, что воспламенение металлов может происходить не только в кинетическом, но и в диффузионном режиме.

Воспламенение в кинетическом режиме, характерное для веществ, не образующих конденсированных продуктов сгорания, происходит при достижении условия теплового самовоспламенения, когда тепловыделение вследствие химической реакции (кривая 1 на рис. 1, а) начинает превышать теплоотвод (кривая 2), т. е. в точке a [1]. При наличии конденсированных продуктов сгорания тепловыделение определяется истинной скоростью химической реакции (кривая 1 на рис. 1, б) только до тех пор, пока скорость реакции не сделается сравнимой со скоростью диффузии через конденсированные продукты сгорания, т. е. через металлический окисел. В дальнейшем процесс перейдет в диффузионную область (кривая 3 на рис. 2, б), где скорость его целиком определяется скоростью диффузии и лишь весьма слабо возрастает с температурой [2]. Воспламенение металла становится невозможным без изменения диффузионного сопротивления пленки металлического окисла, которое происходит при каком-либо фазовом превращении в металле или окисле. В результате такого изотермического превращения (кривая 4) скорость диффузии резко

возрастает и может превысить скорость химической реакции, отчего последняя снова станет определять процесс, т. е. процесс возвращается в кинетический режим. При этом переходе кривая тепловыделения пересекает кривую теплоотвода (точка *a*) и достигается условие теплового воспламенения.

Если при воспламенении в кинетическом режиме механизм процесса воспламенения различных металлов одинаков и температура воспламенения определяется только взаимным расположением кинетической кривой и кривой теплоотвода, то в диффузионном режиме возможны различные модели воспламенения, связанные с конкретными физическими и химическими свойствами металлов прежде всего с величиной и соотношением температур агрегатных превращений металла и металлического окисла.

Свойства металла и его окисла накладывают отпечаток не только на процесс воспламенения, но и на процесс установившегося горения металлов. Для установившегося горения Гордоном и Глассменом предложена классификация металлов по характеру их горения и установлены закономерности для каждой группы металлов [3—6]. Эта классификация обычно распространяется и на процессы воспламенения металлов, что лишено достаточных оснований, так как классификация процессов воспламенения должна основываться на самостоятельных критериях, хотя и близких критериям, положенным в основу классификации процессов установившегося горения.

Предлагаемая в настоящей работе классификация моделей воспламенения исходит из того, что воспламенение металлов может происходить в двух режимах. В кинетическом режиме воспламенение происходит по достижении условия теплового самовоспламенения. Для воспламенения в диффузионном режиме необходимо, чтобы была достигнута как температура, при которой воспламенение возможно термодинамически и кинетически, так и температура, при которой окисная пленка на поверхности металла перестает быть защитной. (Эта температура названа Глассменом «переходной» температурой [7].) Существование различных процессов, приводящих к потере окисной пленкой защитных свойств и к росту тепловыделения до величины, достаточной для воспламенения, позволяет классифицировать процессы воспламенения металлов.

Классификация процессов воспламенения металлов

Воспламенение не связано с температурой фазового перехода. По такой модели происходит воспламенение металлов, обладающих незащитной окисной пленкой (объемное отношение $\varphi < 1$). Пленка окисла металла рыхлая, пористая и не препятствует диффузии кислорода и металла, т. е. продолжающемуся окислению. Окисление протекает в соответствии с линейным законом даже при относительно низких температурах.

Наступление момента воспламенения таких металлов графически показано на рис. 2, *a*. Выделение тепла при окислении происходит в соответствии с кривой 1. Неплотная пленка окисла металла не создает существенного диффузионного сопротивления даже в твердом состоянии, и соответствующая диффузионная кривая 4 лежит выше кинетической кривой 1 во всем диапазоне реальных температур. Как при низких потерях тепла (кривая 2), так и при высоких (кривая 3) воспламенение происходит в области, когда еще не сказываются диффузионные факторы, т. е. в кинетической области (точки *a* и *b* соответственно).

Таблица 1*

Группа	Металл	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$			Температура воспламенения, $^\circ\text{C}$
		φ	Металл $T'_{пл}$	Оксид $T''_{пл}$	
I	Магний	0,81	650	2800	420[8]; 450[9]; 480[8, 10]; 520[4, 8, 11, 12]; 540[8, 10, 13, 14]; 580[7, 14—16]; 600[17—19]; 630[7, 8, 12, 13, 16, 20—23]
	Кальций	0,64	849	2590	300[13]; 380[14]; 500[14]; 550[7, 12, 13]; 790[21]
	Барий	0,67	710	1923	170[12, 13]; 190[12]; 300[14]; 550[21]
II	Цирконий	1,56	1855	2700	20[4, 8, 11]; 200[4, 8]; 220[8, 15, 24]; 260[8, 25—27]; 300[14]; 450[14]
	Титан	1,73	1672	1840	400[14]; 450[4]; 480[4, 8, 11, 12]; 520[28]; 600[13, 14, 27]; 660[8, 25]; 700[29]; 720[28]; 1100[30]
III	Цинк	1,55	419	2000	300[8, 31]; 420[8, 12, 32]; 500[8, 13]; 540[8]; 900[13, 21]
IV	Алюминий	1,28	660	2050	470[8, 14]; 530[8, 29]; 580[8, 10, 13]; 640[4, 8, 10, 33]; 700[8, 12, 15]; 730[34]; 930[35]; 1000[33, 36, 37]; >1000[4, 8, 13, 16, 38]; >1300[39]; ~2000[40—45]
	Кремний	1,88	1423	1725	760[8, 12]; 850, 900[8]; 1000[14]; >1000[8, 25]
	Железо	2,14	1536	1565	260[14]; 310[8, 12]; 450[4, 8]; 480[28]; 500[8, 9]; 580[4, 8]; 770[8, 12]; 920[12, 13]; >1000[8]; 1100[46]
	Никель	1,65	1455	1960	470[28]; >1000[8, 28, 29]
	Медь	1,72	1083	>1000	700[8, 12]; 900[8, 14]; >1000[28]
V	Бериллий **	1,68	1283	2550	540, 600, 700, >1000[8]; 840, 970[14]; 2100—2400[41, 47]
VI	Бор ***		2027	450	400, 470, 510, 730, 880, >1000[8]; 570[27, 28]; 660[27]; 1650[48]

* В таблице указаны температуры только тех фазовых переходов, которые могут влиять на воспламенение металла.

** $T'_{кип} = 2477^\circ\text{C}$.

*** $T''_{кип} = 2247^\circ\text{C}$.

Как видно из табл. 1, воспламенение магния, кальция, бария происходит при температурах, не совпадающих с температурами фазовых переходов и более низких, чем температура самого низкотемпературного фазового перехода — плавления металла ($T'_{пл}$).

Воспламенение не связано с температурой фазового перехода, но может контролироваться взаимной растворимостью фаз. Так воспламеняются металлы, окислы которых обладают защитными свойствами, но растворимы в металле. При малом теплоотводе (см. рис. 2, б, кривая 2) воспламенение наступает в кинетической области (точка а). При большом теплоотводе (кривая 3) условие теплового воспламенения в кинетической области (точка б) не до-

стигается. При некоторой температуре (точка *в*) растворимость окисла в металле окажется недостаточной, чтобы обеспечить протекание процесса в кинетическом режиме. Дальнейшее течение процесса в интервале температур *вг* будет контролироваться растворимостью окисла в металле (кривая 5), и воспламенение произойдет при пересечении кривых 5 и 3 в точке *г*. Область малых теплоотводов лежит ниже кривой теплоотвода 2', проходящей через точку *в* пересечения кинетической кривой 1 и диффузионной кривой 5. Здесь воспламенение протекает в кинетическом режиме. Воспламенение в диффузионном режиме происходит в области теплоотводов, изображаемых кривыми, лежащими выше кривой 2'.

В соответствии с такой моделью происходит воспламенение циркония и титана. Как в кинетическом, так и в диффузионном режиме воспламенение происходит ниже температур фазовых переходов (см. табл. 1).

Воспламенение происходит при плавлении металла, когда усилие, создаваемое увеличивающим свой объем металлом, совместно с давлением металлических паров разрушает твердую окисную пленку. По такой модели воспламеняются металлы с непроницаемой окисной пленкой и высокой упругостью паров.

При низкой интенсивности теплоотвода (см. рис. 2, *в*, кривая 2) воспламенение успеваает произойти в кинетической области (точка *а*). В таком режиме происходит воспламенение при значениях теплоотводов, описываемых кривыми в интервале от кривой 2 до кривой 2', проходящей через точку *в* пересечения кинетической кривой 1 и диффузионной кривой 4.

При более интенсивном теплоотводе раньше достижения нужной для воспламенения величины теплоприхода (точки *б*) процесс в точке *в* переходит в диффузионную область, где реакция окисления контролируется диффузией через твердую окисную пленку (кривая 4). Теперь воспламенение может наступить только после какого-либо фазового перехода, уменьшающего диффузионное сопротивление пленки окисла. По достижении температуры плавления (точка *д*) металл плавится, при этом увеличивается его объем. Если металл при $T'_п$ обладает весьма высоким давлением паров, то совместное усилие, создаваемое расширяющимся металлом и металлическими парами, разрушает твердую окисную пленку и переводит процесс вновь в кинетическую область (точка *е*). Если при этом изотерма пересекает кривую теплоотвода, то одновременно с агрегатным превращением происходит воспламенение металла. Такой режим воспламенения характерен для области теплоотводов в интервале от кривой 2' до 2'', проходящей через точку *е* пересечения диффузионной изотермы и кинетической кривой 1.

Наконец, при наиболее интенсивном теплоотводе (область между кривыми 2'' и 3) изотерма пересекает кинетическую кривую раньше, чем кривую теплоотвода. Поэтому при плавлении металл не воспламеняется и процесс возвращается в кинетическую область. Металл будет воспламеняться в кинетическом режиме при $T > T'_{пл}$, причем T не контролируется никакими фазовыми переходами (точка *б*).

В соответствии с такой моделью воспламеняется цинк, который имеет высокую упругость паров при $T_{пл}$ ($1,9 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$) и заметно увеличивает объем при плавлении — на 6,6%. Данные табл. 1 показывают, что цинк в ряде случаев [8, 12, 32] воспламеняется при $T_{пл}$.

Воспламенение происходит при плавлении пленки окисла металла. Такая модель воспламенения свойственна металлам, обладающим плотной, непроницаемой окисной пленкой ($\phi > 1$) и низким давлением паров, недостаточным, чтобы разрушить твердую окисную пленку при плавлении металла.

При малых теплотерях (см. рис. 2, *г*, кривая 2) воспламенение успевает произойти в кинетической области (точка *а*). Такой механизм воспламенения действует в интервале теплоотводов от кривой 2 до 2', проходящей через точку *в* пересечения кривых 1 и 4.

При большом теплоотводе выше кривой 2' воспламенение в кинетической области не достигается; в точке *в* тепловыделение начинает контролироваться диффузионными факторами (кривая 4). Плавление металла не разрушает окисную пленку и не изменяет диффузионного сопротивления окисной пленки. Это сопротивление изменяется только после расплавления окисной пленки (изотерма *дж*). Путь реакции выразится ломаной *авдж*, причем в точке *и* при температуре изменения диффузионного сопротивления, т. е. температуре плавления окисла металла $T_{пл}''$, произойдет воспламенение.

Таким образом, если воспламенение не произошло при сравнительно низких температурах (не выше температуры в точке *в*), т. е. в кинетической области, то оно произойдет при $T_{пл}''$. К металлам, воспламеняющимся по этой модели, относятся алюминий, кремний, железо, никель, медь.

Описанная картина воспламенения хорошо иллюстрируется данными для алюминия (см. табл. 1), воспламенение которого изучено в широком диапазоне экспериментальных условий, в том числе в условиях максимальной интенсивности теплоотвода — одиночные частицы малого размера. Алюминий воспламеняется или при сравнительно невысоких температурах — до $1000 \div 1200^\circ\text{C}$, или при температуре, близкой к $T_{пл}'' = 2050^\circ\text{C}$.

Воспламенение происходит при кипении металла, когда разрушается твердая окисная пленка. Так воспламеняются металлы с непроницаемой окисной пленкой и низкой упругостью паров, но температура кипения которых меньше, чем температура плавления их окисла.

При малой интенсивности теплоотдачи (см. рис. 2, *д*, область между кривыми 2 и 2') воспламенение металлов этой группы происходит в кинетической области (точка *а*). При больших теплотерях (между кривыми 2' и 3) начало пути реакции соответствует рис. 2, *г*. Однако давление металлических паров на некоторую величину превышает давление окружающей среды, разрушает окисную пленку. Процесс окисления изотермически переходит в кинетическую область. При этом переходе величина тепловыделения достигает величины теплотеря (точка *и*) и наступает воспламенение.

Таким образом, воспламенение должно происходить или при температурах, ниже температуры в точке *в*, или при $T_{кип}'$.

Такая модель воспламенения характерна для бериллия. Как видно из табл. 1, бериллий воспламеняется или при сравнительно низких температурах (совокупность частиц, теплотери малы), или при температуре, близкой к температуре кипения (одиночные частицы, теплотери велики). Поскольку температура кипения металлов меняется с давлением, а температура плавления окислов постоянна, то при достаточно высоких давлениях окружающей среды температура кипения бериллия может оказаться выше температуры плавления его окисла, и тогда воспламенение произойдет при расплавлении окисной пленки, т. е. аналогично воспламенению алюминия. Наоборот, при низких давлениях температура кипения алюминия может оказаться ниже температуры плавления его окисла, и воспламенение станет вызываться кипением металла.

Воспламенение происходит при испарении окисной пленки вследствие кипения окисла. Так могут воспламеняться металлы, окислы которых имеют температуру кипения ниже, чем сам металл.

Таблица 2

Номер модели воспламене- ния	Факторы, определяющие модель воспламенения		Характеристика модели воспламенения		Характерные металлы
	свойства окисла	свойства металла	процесс, определяющий воспламенение	$T_{воспл}$	
I	Незащитного характера	—	Скорость реакции окисления	Переменная	Mg, Ca, Ba
II	Защитного характера, растворим в металле	—	Растворимость окисла в металле	»	Zr, Ti
III	Защитного характера, не- растворим и нелетуч	Летуч	Плавление металла; скорость реакции окисления	$T'_{пл}$ Переменная	Zn
IV	То же	Нелетуч, $T'_{кип} > T'_{пл}$	Плавление окисла	$T''_{пл}$	Al, Si, Fe, Ni
V	»	Нелетуч, $T'_{кип} < T'_{пл}$	Кипение металла	$T'_{кип}$	Be
VI	Защитного характера, ле- туч	—	Плавление окисла; скорость реакции окисления; кипение окисла	$T''_{пл}$ Переменная $T'_{кип}$	B

Примечание. Приведенные характеристики моделей воспламенения соответствуют интенсивному теплоотводу; в случае слабого теплоотвода температура воспламенения переменна, а процесс воспламенения определяется скоростью реакции окисления.

Воспламенение в кинетической области при наличии твердой окисной пленки возможно только при очень низкой скорости теплоотвода (см. рис. 2, *e*, кривая 2, точка *a*). При повышении скорости теплоотвода процесс окисления успевает перейти в диффузионную область, и воспламенение наступит при изменении диффузионного сопротивления, который сопровождается плавлением окисной пленки (участок *de*), или еще позднее — снова в кинетическом режиме (участок *ek*). Возможное отсутствие воспламенения при расплавлении пленки окиси вызвано сравнительно низкой температурой этого фазового перехода, отчего, несмотря на ликвидацию диффузионного сопротивления, может оказаться недостаточной скорость химической реакции. Наконец, в случае наиболее высоких теплопотерь, тепловыделение, соответствующее кинетике реакции, снова превысит тепловыделение, контролируемое диффузией (теперь уже через жидкую окисную пленку), и процесс (в точке *k*) вторично перейдет в диффузионную область (кривая 6). Воспламенение произойдет при повторном снижении (или исчезновении) диффузионного сопротивления — при кипении окисла металла в точке *m*.

По такому механизму происходит воспламенение бора. В интервале теплоотвода от кривой 2 (минимальный теплоотвод) до 2', которая проходит через точку *b* пересечения кривой 1 с кривой 4, воспламенение происходит в кинетическом режиме. В интервале теплоотводов от кривой 2' до 2'', проходящей через точку *e* пересечения изотермы плавления окисла с кривой 1, воспламенение происходит в диффузионном режиме при плавлении окисла. В интервале между кривой 2'' и 2''', которая проходит через точку *k* пересечения кривой 1 с кривой 6, воспламенение снова протекает в кинетическом режиме. И наконец, в интервале от кривой 2''' до кривой 3 (максимальный теплоотвод) воспламенение протекает опять в диффузионном режиме при кипении окисла.

Данные о температуре воспламенения бора (см. табл. 1) показывают, что бор может воспламеняться в широком диапазоне температур, но большей частью в кинетическом режиме после расплавления пленки окисла, хотя интенсивное горение бора устанавливается только после испарения пленки окисла.

Таким образом, воспламенение металлов может протекать как в кинетическом режиме, так и в диффузионном режиме. Воспламенение в кинетическом режиме происходит при малых интенсивностях теплоотвода и определяется кинетикой окисления металла. Воспламенение в диффузионном режиме имеет место при более интенсивном теплоотводе и наступает при изменении диффузионного сопротивления пленки металлического окисла. В зависимости от физико-химических свойств металла (в основном летучесть) и окисла (плотность, растворимость в металле, температуры плавления и кипения) при воспламенении действует одна из описанных моделей (табл. 2).

Экспериментальные результаты

Для преодоления ограниченности числа металлов, способных проиллюстрировать предлагаемые модели воспламенения, в работе рассмотрено воспламенение ряда сложных металлических систем — двойных сплавов. Сплавы дают практически неограниченное количество композиций и позволяют проследить постепенный переход от одной модели воспламенения к другой и рассмотреть промежуточные модели. Были экспериментально изучены системы: магний — цинк; магний — алюминий; цинк — алюминий; алюминий — никель. Кроме того, с точки зрения предложенных моделей были рассмотрены известные

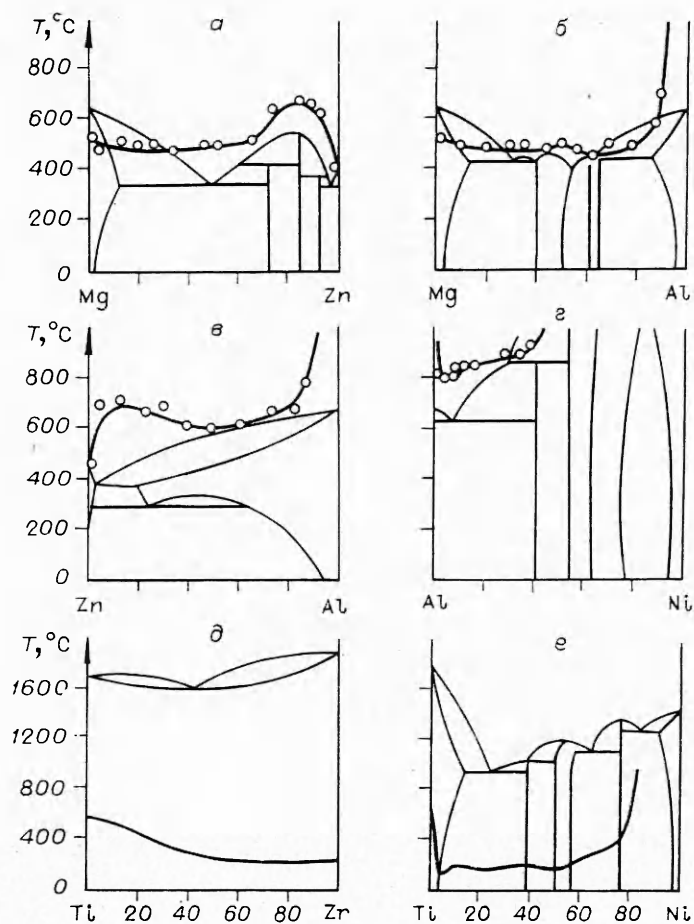


Рис. 3. Диаграммы воспламеняемости двойных металлических систем.

данные по воспламенению систем титан—цирконий (сочетание моделей II и II) [26] и титан—никель (сочетание моделей II и III) [29].

Определение температуры воспламенения сплавов проводилось на образце, представляющем собой порошок с размером частиц менее 50 мкм. Порошок свободно насыпался на ложное дно реакционной трубки слоем высотой 5 мм. Через трубку со скоростью ~ 1 м/с пропускался сухой воздух, нагретый до температуры образца. Реакционная трубка помещалась в нагревательную печь; температура образца повышалась со скоростью ~ 20 град/мин.

Температура воспламенения измерялась методом дифференциально-термического анализа как точка появления положительной разности температур образца и эталона — инертного вещества, помещаемого в то же температурное поле, а так же, как точка перегиба кривой нагревания образца.

Результаты экспериментов представлены на рис. 3, а — е в виде диаграмм воспламеняемости, т. е. кривых температура воспламенения — химический состав, совмещенных с диаграммой состояния систем. Целесообразность такого совмещения в том, что температура плавления сплава является свойством, наиболее сильно влияющим на температуру воспламенения большинства сплавов, и свойством, которое не может быть хотя бы ориентировочно описано при помощи правила аддитивности.

Система магний — цинк (сочетание моделей I и III). Первый компонент обладает незащитной окисной пленкой и воспламеняется при температуре, которая не связана с каким-либо фазовым переходом. Второй компонент при интенсивности теплоотвода, характерной для условий эксперимента, воспламеняется при температурах, близких к точке плавления металла. Композиции, содержащие и магний, и цинк, демонстрируют различные количественные сочетания этих моделей воспламенения.

При добавлении к магнию небольших количеств цинка (до ~5%) действие его на свойства окисной пленки еще не проявляется, и воспламенение, как и в случае чистого магния, происходит до расплавления сплава. В то же время происходит рост давления металлических паров (упругость паров магния при 500°C равна 2,3 Н/м², цинка — 1,8·10² Н/м²), и температура воспламенения несколько снижается.

При дальнейшем росте содержания цинка окисная пленка на частицах сплава начинает приобретать защитные свойства, и модель воспламенения сплава приобретает промежуточный — между моделью воспламенения магния и моделью воспламенения цинка — характер.

До содержания в сплаве ~50% цинка определяющие температуру воспламенения свойства действуют в противоположном направлении. Увеличение содержания ZnO в пленке окисла, сопровождающее (хотя и необязательно пропорционально) рост содержания цинка в сплаве, усиливает защитные свойства окисной пленки и затрудняет воспламенение. Снижение температуры плавления (температуры ликвидус) вместе с ростом летучести сплава действует в противоположном направлении. Действие этих факторов уравнивается, и температура воспламенения сохраняется почти постоянной.

При дальнейшем обогащении сплавов цинком температура плавления сплавов начинает расти и влиять на температуру воспламенения в том же направлении, что и снижение проницаемости окисной пленки; температура воспламенения начинает заметно расти. Для этого интервала составов кривая воспламеняемости хорошо коррелируется с линией ликвидус, т. е. проявляется модель воспламенения цинка. Корреляция сохраняется и в области сплавов, наиболее богатых цинком (85—100% Zn): температуры плавления и воспламенения быстро понижаются.

Таким образом, воспламенение сплавов магния с цинком в зависимости от соотношения компонентов происходит в соответствии с механизмом воспламенения магния или цинка, или с промежуточным механизмом воспламенения.

Система магний — алюминий (сочетание моделей I и IV). Здесь алюминий обладает пленкой окисла с высокими защитными свойствами и имеет низкую летучесть паров (2,4·10⁻⁶ Н/м² при температуре плавления металла). Воспламенение алюминия при исследуемых условиях теплоотвода должно происходить только по разрушению окисной пленки, т. е. по достижении температуры плавления окисла металла.

При введении в магний небольших количеств алюминия температура воспламенения несколько снижается. Это связано с тем, что окисная пленка на частицах магниево-алюминиевых сплавов всегда оказывается существенно обогащенной магнием по сравнению с матрицей частицы [50—52], и наличие в окисной пленке незначительных количеств алюминия не затрудняет существенно воспламенение. В то же время при добавлении алюминия снижается температура плавления сплава. Плавление сплава способствует разрушению и без того непрочной окисной пленки и облегчает воспламенение (аналогично модели воспламенения цинка). Такой механизм воспламенения сохраняется до

очень высоких содержаний алюминия ($\sim 85\%$), причем кривая воспламеняемости хорошо коррелируется с линией ликвидус.

При высоком содержании алюминия в сплаве повышается содержание алюминия в окисной пленке. Пленка приобретает все более защитный характер, и сплав требует для своего воспламенения все более высоких температур. Наконец, при содержании магния менее 10% окисная пленка предотвращает воспламенение даже при максимальных температурах опыта (1000°C).

Таким образом, сплавы магния с алюминием демонстрируют постепенный переход от модели воспламенения металла с проницаемой окисной пленкой к модели воспламенения металла с защитной окисной пленкой и низким давлением паров.

Система цинк — алюминий (сочетание моделей III и IV). Оба компонента системы — металлы, которые образуют защитную окисную пленку. Цинк летуч и способен воспламеняться при плавлении металла, когда к давлению металлических паров добавляются усилия, возникающие при расширении плавящегося металла. Алюминий нелетуч и требует для своего воспламенения расплавления окисной пленки.

При переходе от цинка к алюминию оба фактора, определяющие воспламенение сплава — упругость металлических паров и температура плавления металлической фазы, — действуют в направлении затруднения воспламенения. Температура воспламенения сплавов при увеличении содержания алюминия повышается. При содержании алюминия не более 80% сохраняется модель воспламенения цинка, и воспламенение происходит при температурах, близких к температурам плавления сплава. (Максимум температуры воспламенения у составов, содержащих $15\text{—}20\%$ алюминия, связан, вероятно, с особенностями фазового состава сплавов этой области.) Давление металлических паров здесь еще достаточно велико и воспламенение может происходить без расплавления окисной пленки.

При содержании алюминия больше 80% давление металлических паров существенно уменьшается, и воспламенение происходит при температурах, значительно превышающих температуру плавления сплава, т. е. по модели, промежуточной между моделями воспламенения цинка и алюминия. Наконец, при очень высоком содержании алюминия (более 90%) воспламенение наступает при расплавлении окисной пленки, т. е. вступает в силу модель воспламенения алюминия. Температура воспламенения сплава становится очень высокой.

Таким образом, сплавы системы цинк — алюминий демонстрируют три механизма воспламенения, один из которых характерен для цинка, второй — для алюминия, а третий является промежуточным.

Система алюминий — никель (сочетание моделей IV и IV). Оба металла обладают защитной окисной пленкой и низкой летучестью и в чистом виде воспламеняются в соответствии с одной и той же моделью — при расплавлении окисной пленки. В то же время многие их сплавы воспламенялись при гораздо меньших температурах. Вероятнее всего это произошло из-за того, что окисная пленка на частицах сплавов утратила свою неоднородность. Кристалло-химическое несоответствие решеток Al_2O_3 и NiO могло ослабить прочность окисной пленки, и для ее разрушения оказалось достаточно приложения некоторых дополнительных усилий. Эти усилия возникли при расплавлении сплава, и воспламенение произошло при температурах, близких к температурам ликвидус сплавов. Как только температура ликвидус начинает превышать $1050\text{—}1100^\circ\text{C}$, воспламенить сплавы при температуре до 1000°C не удастся. При предельных условиях ($\sim 40\%$ Ni) в сплаве содержится только около 70% жидкой фазы.

Таким образом, алюминий, никель и их сплавы в никелевой части диаграммы проявляют механизм воспламенения, характерный для

металлов с защитной окисной пленкой и низкой летучестью. В алюминиевой части диаграммы, в связи с несовершенным строением сложной пленки окисла, воспламенение происходит при плавлении сплава, что напоминает модель воспламенения цинка.

Такие же закономерности можно проследить при рассмотрении известных диаграмм воспламеняемости систем, образованных металлами того же типа (алюминий — медь [53], алюминий — кремний [54]).

Система титан — цирконий [26]. Оба компонента системы образуют окислы, растворимые в металлах: воспламенение металлов не связано с температурами фазовых переходов. Температура воспламенения всех сплавов титана с цирконием тоже гораздо ниже температуры плавления сплавов, т. е. сохраняется механизм воспламенения, характерный для этих металлов в чистом виде.

Система титан — никель [29]. Оксид титана растворим в металле, оксид никеля обладает защитными свойствами. Воспламенение сплавов, содержащих 20% и более титана, происходит так же, как и воспламенение чистого титана — до плавления металла — из-за растворения окисной пленки в металле. Только при очень больших содержаниях никеля в сплаве окисная пленка становится, по-видимому, нерастворимой в металле и задерживает воспламенение. Сплавы не воспламеняются при температурах до 1000°C, т. е. ведут себя аналогично никелю.

Похожие зависимости температуры воспламенения от состава получены для других систем, образованных из металлов с теми же моделями воспламенения: титан — алюминий [55], титан — марганец [55], цирконий — кремний [25].

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Воспламенение металлов может происходить в двух режимах: кинетическом и диффузионном. В условиях, способствующих воспламенению, т. е. при малой интенсивности теплоотвода, воспламенение происходит в кинетическом режиме и не зависит от физических свойств металла и продуктов его окисления. При большой интенсивности теплоотвода воспламенение происходит в соответствии с различными моделями, определяемыми свойствами металла и его окисла. Воспламенение может по-прежнему наступать в кинетической области (модель I) или перейти в диффузионную, где оно определяется либо растворимостью окисла в металле (модель II), либо наступлением фазового перехода: плавлением металла (модель III), плавлением окисла металла (модель IV), кипением металла (модель V), кипением окисла металла (модель VI).

2. Модель воспламенения двойных металлических сплавов определяется сочетанием моделей воспламенения компонентов. Рассмотрение модели воспламенения позволяет объяснить величину температуры воспламенения сплавов.

*Институт химической физики
АН СССР,
Москва*

*Поступила в редакцию
30/IV 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. ЖРФХО. часть физическая, 1928, 40, 24; Усп. физ. наук, 1940, 23, 3, 251.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
3. Д. А. Гордон. — В сб.: Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М., ИЛ, 1963, с. 181.

4. Дж. Г. Маркштейн. РТК, 1963, 1, 3, 3.
5. I. Glassman. 9-th Symposium (International) on Combustion. New York — London, 1963, p. 709.
6. Т. Бржустовский, И. Глассмен.— В сб.: Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 59.
7. A. M. Mellor, I. Glassman. Pyrodynamics, 1965, 3, 1—2, 43.
8. M. Jacobson, A. K. Cooper. J. Nagy. U. S. Bureau of mines report investigation, 1964, 6516.
9. В. В. Недин, О. Д. Нейков и др. Взрывоопасность металлических порошков. Киев, «Наукова думка», 1971.
10. М. Герштейн, К. П. Коффиц.— В сб.: Жидкие и твердые ракетные топлива. М., ИЛ, 1959, с. 302.
11. I. Hartmann. Ind. Eng. Chem., 1948, 40, 4, 752.
12. J. S. Bahn. Pyrodynamics, 1965, 3, 1—2, 29.
13. A. V. Grosse, J. V. Conway. Ind. Eng. Chem., 1958, 50, 4, 663.
14. Х. Новотный. Усп. хим., 1958, 27, 3, 353.
15. В. Г. Поярков. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1967, 4, 149.
16. В. В. Горбунов, В. Г. Хромов, А. А. Шидловский. ЖПХ, 1971, 64, 4, 727.
17. R. J. Breakspere, S. J. Gregg. Chem. soc., 1969, A, 8, 1613.
18. А. П. Беляев. ЖПХ, 1957, 30, 9, 1397.
19. Е. С. Озеров, И. И. Скворцов. ФГВ, 1971, 7, 2, 227.
20. W. M. Fassell, L. V. Gulbransen a. o. Metals, 1951, 3, 522.
21. N. M. Laugendean, I. Glassman. Comb. Sci. Techn., 1971, 3, 2, 77.
22. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1965.
23. H. M. Cassel, I. Liebman. Combustion and Flame, 1959, 3, 4, 467.
24. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
25. В. Г. Иоффе. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1964, 3, 133.
26. В. Г. Иоффе. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1964, 6, 125.
27. В. С. Федотова. Проблемы инженерной охраны труда, 1970, 63, 41.
28. Б. Г. Арабей, С. Е. Салибеков, Д. В. Левинский. Порошковая металлургия, 1964, 3, 109.
29. Х. И. Пейрик. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1968, 2, 37.
30. Л. Е. Дин, У. Р. Томпсон. Ракетная техника, 1961, 31, 7, 78.
31. В. И. Казаков, В. И. Смирнов. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1965, 4, 62.
32. Е. И. Попов, А. Л. Брейтер, Ю. А. Финаев. Изв. АН БССР, серия физ.-энерг. наук, 1970, 2, 106.
33. В. А. Федосеев. Физика аэродисперсных систем, 1970, 3, 61.
34. М. А. Гуревич, К. И. Лапкина, Е. С. Озеров. ФГВ, 1970, 6, 2, 172.
35. А. С. Гордон, Ч. Дрю и др. РТК, 1968, 6, 4, 3.
36. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М., «Наука», 1969.
37. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1971, 7, 1, 51.
38. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. ФГВ, 1970, 6, 3, 407.
39. Э. А. Федорин, Л. Н. Стесик. Третий Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черногловка, 1971, с. 112.
40. R. Friedman. A. Масек. Combustion and Flame, 1962, 6, 1, 9; 9-th Symposium (International) on Combustion, New York — London, 1963, p. 703.
41. А. Мачек. Вопросы ракетной техники, 1968, 12, 22.
42. Т. Бржустовский, И. Глассмен.— В сб.: Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 126.
43. Ч. Коэн. РТК, 1969, 7, 7, 161.
44. H. C. Christensen, R. H. Knipe, A. S. Gordon. Pyrodynamics, 1965, 3, 1—2, 91.
45. L. E. Dean, R. C. Keith a. o. Spacecraft and rockets, 1965, 2, 5, 753.
46. Л. Я. Несговорков. Изв. АН СССР. Металлы, 1965, 1, 141.
47. А. Мачек, Р. Фридман, Дж. Сэмпл.— В сб.: Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 21.
48. А. Масек, J. Semple. Comb. sci. Techn., 1969, 1, 3, 181.
49. М. В. Мальцев, Ю. Д. Чпстяков, М. И. Цыпин. Изв. АН СССР, серия физическая, 1956, 20, 7, 824.
50. В. М. Фейсел, К. А. Папп и др.— В сб.: Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М., ИЛ, 1963, с. 175.
51. Смирнов. ЖЭТФ, 1944, 14, 1—2, 46.
52. М. М. Мухаметов. Проблемы инженерной охраны труда, 1970, 63, 29.
53. В. Г. Поярков. Проблемы инженерной охраны труда, 1970, 63, 21.
54. Н. В. Мануев. Изв. вузов. Черная металлургия, 1962, 2, 197.