

РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ И МЕХАНИЗМЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МАГНИЯ В КИСЛОРОДЕ

У. И. Гольдшлегер, С. Д. Амосов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
udo@ism.ac.ru

Экспериментально исследовано окисление и горение одиночных частиц магния в смеси кислород — аргон. Построена диаграмма режимов высокотемпературного окисления магния, и установлена связь структурных особенностей оксидной пленки с макрокинетикой высокотемпературного окисления и механизмами перехода между режимами.

Ключевые слова: окисление, магний, макрокинетика.

Несмотря на многолетнюю историю исследований воспламенения и горения металлов в кислородсодержащих средах, вопрос о причинах и механизме перехода от медленного окисления к быстрому парофазному (или гетерогенному) горению все еще остается дискуссионным. Даже для магния, отличающегося простотой физико-химических свойств [1, 2] как самого металла, так и его оксидов, единая точка зрения на причину срыва теплового равновесия в системе магний — кислород отсутствует. Моделям [3–7], объясняющим срыв теплового равновесия в системе самоускорением гетерогенной реакции, протекающей на поверхности металла, противопоставляются модели [8–11], связывающие воспламенение только с газофазной реакцией паров магния с окислителем.

Проблема достоверной оценки критических условий воспламенения магния и применимости той или иной теоретической модели тесно связана с возможностью использования в расчетах кинетических параметров процесса, полученных в независимых экспериментальных исследованиях. Однако и данные кинетических экспериментов не позволяют сделать выбор в пользу того или иного механизма высокотемпературного окисления магния — уж слишком велик разброс в кинетических характеристиках процесса. Согласно литературным данным (см., например, [5, 10]) в зависимости от условий эксперимента и теоретической модели, по которой проводилась обра-

ботка результатов, значения энергии активации изменяются от ≈ 60 до ≈ 600 кДж/моль, а константы скорости реакции отличаются более чем на пять порядков. Столь существенное различие кинетических характеристик выходит за пределы вероятных погрешностей эксперимента и вряд ли может быть объяснено тем, что химическая реакция маскируется быстрой и сильноэкзотермической конденсацией оксида магния [10, 11].

По нашему мнению, отсутствие общепринятого механизма воспламенения магния связано, в первую очередь, с общей проблемой теории окисления металлов, которая не может предсказать свойства и структуру образующейся оксидной пленки даже при окислении металла в изотермических условиях. Тем более это невозможно в условиях динамического нагрева, которые имеют место при воспламенении. В то же время анализ имеющихся данных (см., например, [12–16]) показывает, что состояние оксидной пленки не только играет существенную роль в механизмах воспламенения магния, но и во многом определяет характер протекания процесса на стадии горения. Поэтому предположение о независимости структурных характеристик пленки и вида кинетического закона, положенное в основу большинства теоретических моделей, представляется недостаточно обоснованным.

Ранее нами были проведены детальные термогравиметрические и структурные исследования образцов при окислении магния в оксидах углерода [15, 16]. Для этих систем были построены диаграммы состояния и выяснена роль оксидной пленки в механизмах потери

Работа выполнена при поддержке международных научных фондов INTAS (грант № 99-0138) и International Science and Technology Center (грант № 355-97).

устойчивости того или иного режима превращения. Аналогичная диаграмма режимов высокотемпературного окисления магния в кислородсодержащей среде неизвестна. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка в рамках единого методического подхода детально исследовать закономерности окисления магния в до- и надкритических условиях, найти области существования различных режимов превращения и установить связь структурных особенностей оксидной пленки с макрокинетикой высокотемпературного окисления и механизмами перехода между режимами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения кинетической информации о закономерностях окисления образцов в изотермических условиях и исследования режимов воспламенения и горения магния в кислороде использовали термогравиметрическую установку [15]. Данная методика обеспечивает высокую стабильность поддержания параметров в ходе длительных экспериментов, позволяет проводить опыты в условиях строгого контроля за составом газовой фазы и с удовлетворительной точностью регистрировать изменение массы, температуры образца и газовой фазы. Чувствительность микровесов ≈ 1 мкг, постоянная времени ≈ 30 мс, дрейф нуля $\approx 0,5$ мкг/ч. В экспериментах использовали полированные цилиндрические образцы магния (содержание основного вещества не менее 99,99 %), диаметр которых равен высоте, и предварительно приготовленные сухие смеси кислород — аргон с концентрацией кислорода $1 \div 60$ и 100 %. Основные результаты получены на образцах диаметром 2 мм; в специальных опытах использовали также образцы размером $0,5 \div 3$ мм (с шагом 0,5 мм). Образец подвешивался к коромыслу весов на тонкой проволоке или термопаре диаметром $0,05 \div 0,1$ мм либо устанавливался на прикрепленную к подвесу перфорированную платформу, изготовленную из никелевой или танталовой фольги толщиной $20 \div 100$ мкм. Опыты проводили при давлении газа ≈ 1 атм в диапазоне температур окружающей среды $773 \div 1373$ К. В ходе эксперимента непрерывно измерялись масса или температура образца с одновременным измерением температуры газа термопарами, расположенными на заданном расстоянии от поверхности частицы. Сигнал с микровесов и термодатчиков через многоканальные усилители и

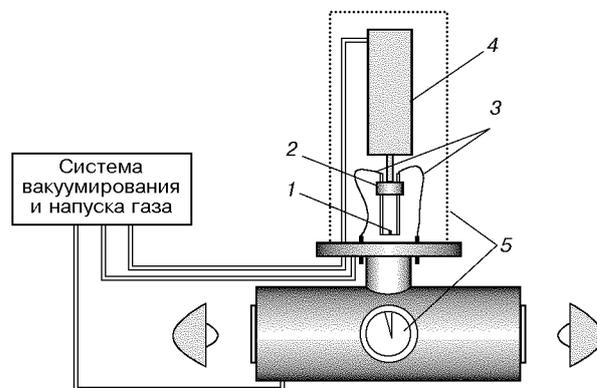


Рис. 1. Схема «оптической» установки:

1 — образец магния, 2 — держатель, 3 — вольфрамом-рениевая или хромель-алюмелевая термопара, 4 — пружинно-пневматическое устройство, 5 — реактор

аналогово-цифровой преобразователь подавался на компьютер для последующей обработки.

Для визуальных наблюдений за динамикой изменения структуры поверхности образца на стадии гетерогенного окисления и зоны газофазной реакции около частицы на стадии парофазного горения использовали высокотемпературный «оптический» реактор [16] (рис. 1). Образец магния, закрепленный в держателе на вольфрамом-рениевой или хромель-алюмелевой термопаре, вводился в предварительно нагретую до заданной температуры электропечь (максимальная температура ≈ 1200 К) с помощью пружинно-пневматического устройства. Электропечь и устройство ввода располагались внутри стального реактора объемом ≈ 6 л, в котором после предварительного вакуумирования создавалась газовая среда необходимого состава и давления. В горизонтальной части реактора расположены четыре кварцевых окна, через которые осуществлялись подсветка и наблюдение за образцом и зоной парофазного горения при помощи микроскопической насадки.

В обеих установках предусмотрена возможность быстрой «закалки» образцов на любой стадии процесса для последующего микроскопического исследования структуры образцов и поверхностных пленок, химического и рентгенофазового анализа продуктов.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ

На рис. 2 показаны области существования различных режимов окисления и горения

$a_{ox}, \%$	$T_{0,cr}I, K$	$T_{0,cr}II, K$	$T_{0,cr}IV, K$	$T_{0,cr}V, K$
1,2	832	978	1138	—
2,5	848	997	1168	—
3,2	852	1001	1198	—
5	873	1008	1288	—
6,4	882	1003	1373	—
8	890	991	—	—
9	894	975	—	—
10	893	964	—	—
11	892	951	—	—
14	886	912	—	—
16	883	892	—	—
18	—	884	—	1373
21	875	877	—	1158
26	870	870	—	970
31	866	—	—	890
36	863	—	—	863
42	860	—	—	—
48	858	—	—	—
54	855	—	—	—
60	851	—	—	—
100	842	—	—	—

магния в смеси газов кислород — аргон, границы которых найдены в опытах на термогравиметрической установке. Численные значения критических температур ($T_{0,cr}^i$), отвечающие границам областей на рис. 2, приведены в таблице. Точность определения $T_{0,cr}^i$ для границ областей I и II ≈ 2 К, а на резко возрастающих участках кривых, ограничивающих области IV и V, около 20 К.

При концентрации кислорода в смеси $a_{ox} < 1$ % критические явления не обнаружены. Справа от штриховой прямой на рис. 2, как будет показано ниже, положение границ на диаграмме состояния, как и закономерности окисления магния в каждой из областей, практически полностью определяются структурными особенностями оксидной пленки и динамикой изменения ее свойств в ходе химического превращения.

Характерные зависимости изменения в

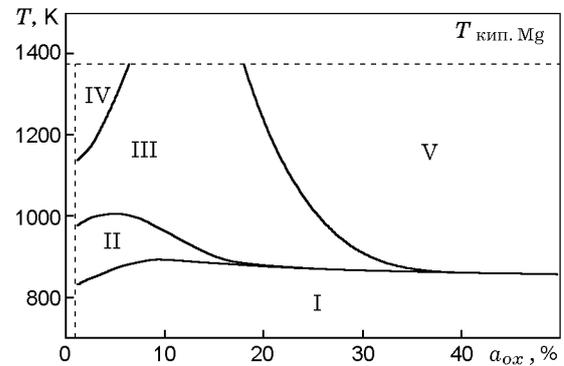


Рис. 2. Диаграмма режимов окисления и горения магния

процессе окисления магния массы частицы, ее температуры и температуры газовой фазы вблизи частицы при фиксированной концентрации кислорода ($a_{ox} = 2,5$ %) и различных температурах окружающей среды (T_0) приведены на рис. 3, а–г и рис. 4.

Проведенные эксперименты показали, что в области I наблюдается очень медленное гетерогенное окисление металла, протекающее без разогревов частицы и газовой фазы (см. рис. 3, а, рис. 4 — $T_0 = 823$ К). Как видно на рис. 5, а, кривая изменения массы образца во времени, несмотря на кажущийся монотонный рост (см. рис. 4), фактически состоит из ряда последовательных ступенек, на каждой из которых средняя скорость окисления несколько выше (или ниже), чем на предыдущей. Наиболее четко пульсирующий характер превращения проявляется в поведении скорости окисления образца. Как видно на рис. 5, а, переход со ступени на ступень сопровождается резким увеличением локальной скорости реакции, ее последующим медленным уменьшением практически до нуля в конце единичного цикла и быстрым повторным увеличением в начале следующего.

На верхней границе области I незначительное повышение температуры приводит к срыву теплового равновесия в системе и, как следствие, к резкому увеличению средней скорости окисления. Однако характер превращения качественно остается прежним и при гетерогенном горении магния в области II.

В интервале температур среды $T_0 \approx 850 \div 1000$ К (область II) после воспламенения образца всегда наблюдалось неустойчивое гетерогенное горение с разогревом частицы выше

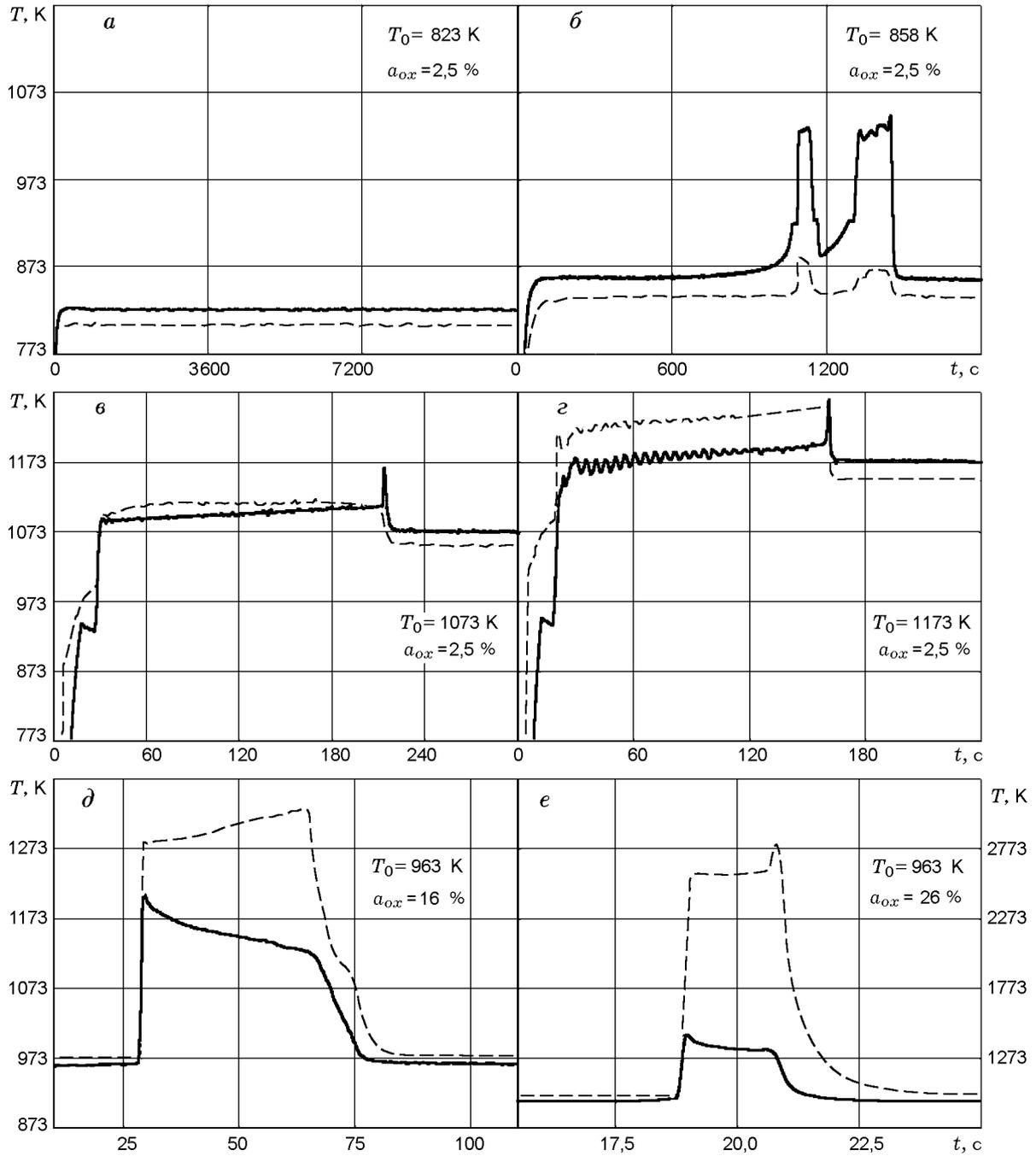


Рис. 3. Изменение температуры в центре образца (сплошные линии) и вблизи его поверхности в газовой фазе (штриховые линии) при различных температурах среды

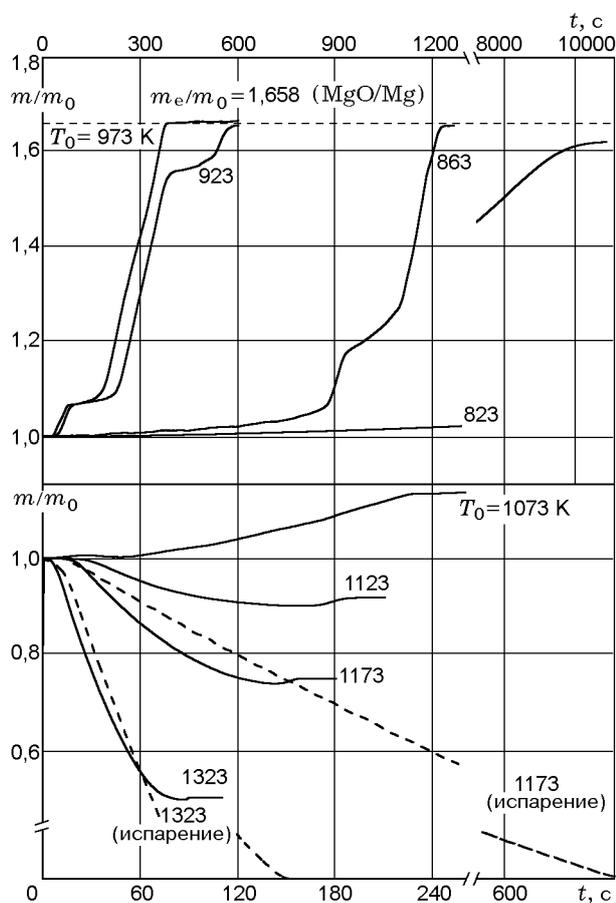


Рис. 4. Изменение массы образца при различных температурах среды:

сплошные линии — $a_{ox} \approx 2,5\%$, штриховые — испарение в Ar

температуры среды до 200 К. Причем по мере увеличения T_0 величина разогрева частицы незначительно уменьшалась, несмотря на повышение максимальной температуры горения. Типичные для этого режима кривые изменения во времени температуры и массы частицы, а также значения температуры окружающей среды приведены на рис. 3, б, рис. 4 и рис. 6. Согласно термопарным измерениям температура частицы после воспламенения в течение достаточно длительного времени остается практически постоянной. В то же время в гравиметрических экспериментах быстрое начальное самоускорение реакции сменяется на стадии гетерогенного горения столь же быстрым уменьшением скорости превращения, а затем и практически полным прекращением процесса окисления (см. рис. 6, б). Температура образца резко падает (фактически происходит прекращение реакции горения), и после относительно дли-

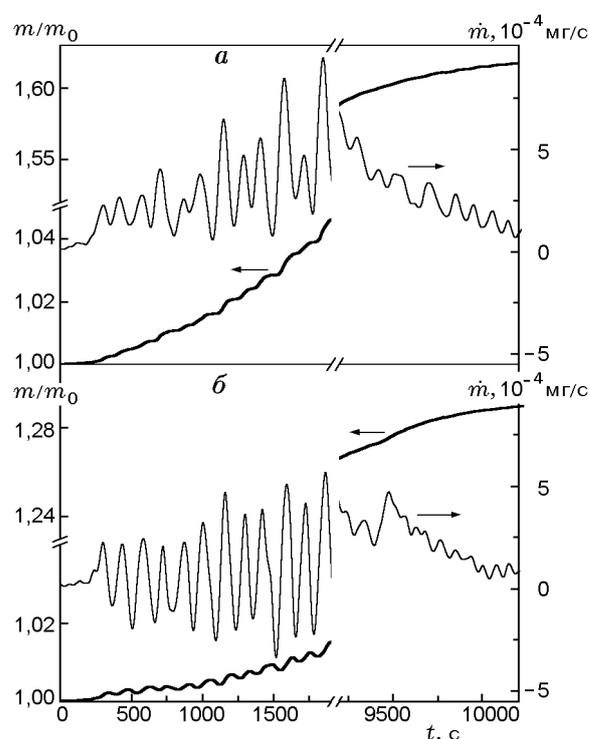


Рис. 5. Изменение массы и скорости окисления образца, установленного на платформу (а) и закрепленного на проволочном подвесе (б):

$a_{ox} \approx 2,5\%$, $T_0 = 823$ К

тельной индукционной стадии вновь происходит воспламенение, приводящее к повторению процесса. Как видно на рис. 6, а, горение образца сопровождалось и повышением температуры газовой фазы. Однако, как показали специальные эксперименты и оценочные расчеты, эти разогревы не связаны с возможной газофазной реакцией паров магния с кислородом вне образца, а обусловлены отводом тепла от горящей частицы во внешнюю среду. Об этом же свидетельствуют и гравиметрические измерения, которые показали, что в режиме гетерогенного горения, как и в режиме медленно окисления, потери магния в газовую среду практически отсутствуют и приращение массы образца близко к теоретическому значению для реакции $2Mg + O_2 = 2MgO$.

Приведенные данные о закономерностях протекания процесса при малых концентрациях кислорода в газовой среде (область I и нижняя граница области II диаграммы состояния) получены в опытах, в которых образец устанавливался на платформу. В гравиметрических опытах, в которых образец помещали

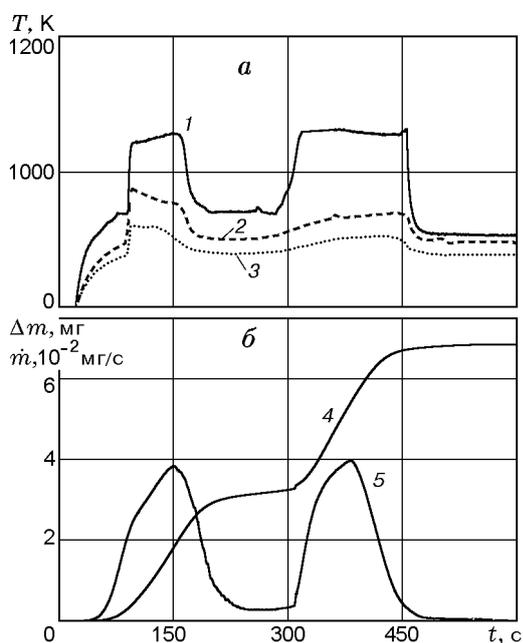


Рис. 6. Характеристики режима гетерогенного горения при $a_{ox} \approx 2,5\%$, $T_0 = 908$ К:

1 — температура образца, 2, 3 — температура газа на расстоянии от поверхности частицы 2 и 4 мм соответственно, 4 — изменение массы, 5 — скорость изменения массы образца

непосредственно на проволочный подвес, картина процесса была принципиально иной. В этом случае окисление образцов также проходило в автоколебательном режиме. Однако здесь в ходе единичного цикла вслед за увеличением массы образца следовало ее уменьшение, что приводило к отрицательным значениям скорости окисления. На рис. 5, б видно, что потери массы наиболее заметны при малых глубинах превращения, а при больших они уменьшаются и вид кривых $\dot{m}(t)$ практически перестает зависеть от способа крепления образца. В опытах с образцами, закрепленными на подвесе, наибольшие суммарные потери массы образцом наблюдались при малых концентрациях кислорода в смеси и температурах газа. Так, например, при $a_{ox} \approx 1\%$ и $T_0 \approx 773$ К масса остатка на подвесе (в продуктах был обнаружен только оксид магния) в некоторых опытах оказывалась меньше исходной. Различия в характере превращения при различных способах крепления образца уменьшались по мере увеличения температуры и/или концентрации кислорода в газовой фазе. С ростом этих параметров частота пульсаций возрастала, а их амплитуда (как и ин-

тегральные потери массы образца) уменьшалась. Уже при незначительном по температуре (≈ 5 К) удалении от нижней границы области II, а в области I при $a_{ox} > 16\%$ динамика изменения массы частицы практически не зависит от способа крепления образца. Как будет показано ниже, причиной как автоколебательного характера превращения магния при небольших значениях a_{ox} , T_0 , так и больших потерь массы в случае, когда образцы закреплены на проволочном подвесе, являются отслаивание и осыпание оксидной пленки.

Дальнейшее увеличение температуры среды приводит к режиму с одновременным протеканием гетерогенной и газофазной реакций (область III). В интервале температур среды $T_0 \approx 1000 \div 1170$ К горение частицы устойчиво (см. рис. 3, в). На нижней границе области доля парофазной реакции в суммарном тепловыделении мала и максимум температуры по-прежнему находится в частице. На верхней границе, наоборот, превалирует парофазная реакция и максимум температуры смещен в газовую фазу. Качественно подобную закономерность увеличения роли газофазной реакции в процессе окисления показывают и гравиметрические эксперименты: с ростом температуры среды доля металла, прореагировавшего гетерогенно, монотонно падает (см. рис. 4, 7). Следует отметить, что при малых концентрациях кислорода ярко выраженный максимум температуры в газовой фазе отсутствует и газофазная реакция фактически протекает в относительно широкой зоне, примыкающей к поверхности частицы.

Совместное протекание обеих реакций имеет место и при более высоких температурах. Однако с ростом температуры среды увеличение концентрации паров магния около частицы приводит в области IV диаграммы к «теплоконцентрационной» неустойчивости двухзонной структуры фронта окисления и, как следствие, к пульсирующему режиму горения (см. рис. 3, з). Как показали визуальные наблюдения, пламя газофазной реакции, возникая на некотором расстоянии от частицы, быстро перемещается к образцу и «садится» на его поверхность. Увеличение на стадии гетерогенного окисления температуры частицы и соответственно скорости испарения и давления паров магния над образцом вновь приводит к воспламенению паров в газовой фазе и к последующему выжиганию кислорода

между зонами реакций. Пульсирующий характер превращения был зарегистрирован лишь при термопарных измерениях поля температур около частицы и визуальных наблюдениях за зоной пламени. На ход гравиметрических кривых неустойчивость газофазной реакции не оказывает практически никакого влияния. По-видимому, это связано как с малостью амплитуды пульсаций (отклонение температуры от среднего значения во всех опытах не превышало 40 К), так и с чувствительностью измерительного блока микровесов. Интересно отметить, что в области IV скорость изменения массы образца в процессе окисления, несмотря на наличие оксидной пленки и отсутствие заметных разогревов частицы, всегда (вплоть до температуры кипения магния ≈ 1373 К [1]) превышает скорость испарения металла в инертную среду (см. кривые испарения и окисления на рис. 4).

Увеличение концентрации кислорода в окружающей среде приводит не только к некоторому изменению характера окисления магния, но и к последовательному сокращению числа возможных режимов горения (см. рис. 2).

При высоких температурах среды уже при $a_{ox} \approx 7\%$ становится невозможным существование режима пульсирующего горения. При приближении к правой границе области IV вырождение этого режима сопровождается увеличением частоты пульсаций при одновременном уменьшении их амплитуды, повышением разогрева газовой фазы и уменьшением доли магния, прореагировавшего по гетерогенному механизму. При $a_{ox} > 16\%$ исчезают и малые пульсации скорости окисления магния при низких температурах в области I и кривая прироста массы образца становится гладкой. В области II температура гетерогенного горения с повышением концентрации кислорода и температуры среды медленно возрастает, а отмеченный выше эффект торможения реакции окисления ослабевает («провал» на кривых $\dot{m}(t)$ и $T(t)$ уменьшается). Подобная тенденция, как видно на рис. 2, приводит к сужению области II и, в конечном счете, к полному вырождению режима неустойчивого гетерогенного горения при $a_{ox} \approx 20\%$.

В области III, где скорость выгорания магния определяется конкуренцией гетерогенной и газофазной реакций окисления, горение частицы всегда устойчиво. В этой области параметров с ростом концентрации кислорода в газовой

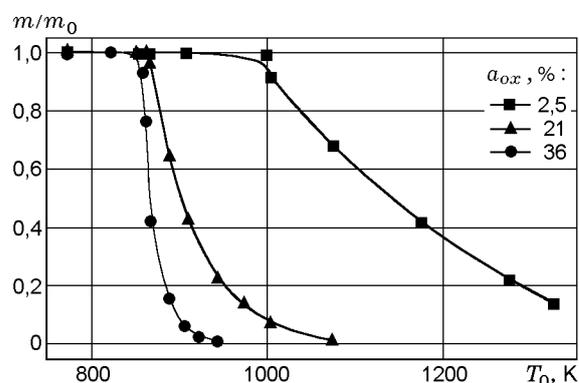


Рис. 7. Зависимость массы остатка на подвесе от температуры среды

фазе перепад температур между зоной газофазной реакции и поверхностью частицы, как и абсолютные значения температур в этих зонах, монотонно возрастают, а доля конденсированного остатка на подвесе, наоборот, монотонно уменьшается (см. рис. 7). При $a_{ox} \approx 26\%$ вблизи нижней температурной границы области III, а при $a_{ox} \approx 16\%$ вблизи верхней границы температура частицы на стадии парофазного горения уже близка к температуре кипения магния, и дальнейшее увеличение концентрации кислорода приводит в основном лишь к росту температуры в зоне газофазной реакции. Одновременно с изменением характерных температур процесса происходят и качественные изменения структуры зоны пламени, меняется и место преимущественной конденсации газообразных продуктов горения. Как показали визуальные наблюдения и измерения полей температур в газовой фазе, по мере увеличения a_{ox} ширина зоны газофазной реакции несколько возрастает, в газовой фазе появляется четко выраженный максимум температуры и пламя все больше локализуется в узкой зоне недалеко от поверхности частицы. При больших значениях a_{ox} и T_0 максимум тепловыделения газофазной реакции находится на расстоянии $\approx 2 \div 3$ радиусов от поверхности образца и газообразный оксид магния конденсируется в основном вблизи фронта пламени. Отметим, что на тенденцию изменения положения зоны конденсации с ростом a_{ox} указывает и трансформация температурных кривых. Действительно, как видно на рис. 3, в, д, е, если при малых значениях a_{ox} конденсация газообразных продуктов на заключительной стадии процесса приводит к резкому увеличению тем-

пературы образца, то при больших значениях a_{ox} , наоборот, к скачку температуры в газовой фазе.

В области V гетерогенная реакция окисления магния ответственна исключительно за воспламенение. Вследствие этого масса образца изменяется в основном на стадии парофазного горения, и после сгорания частицы на подвесе остается тонкий высокопористый каркас оксида с диаметром, близким к размеру исходного образца, и массой $\approx 100 \div 300$ мкг (см. рис. 7). Характер изменения температуры частицы и газовой фазы в ходе процесса качественно подобен кривым, представленным на рис. 3,е. Как правило, образец воспламеняется после относительно длительного периода индукции с характерно малыми предвзрывными разогревами (менее 25 К). Затем около образца возникает ярко светящийся фронт горения, и при температуре частицы, близкой к температуре кипения магния (≈ 1373 К), испаряющийся металл быстро сгорает в узкой зоне газофазной реакции с температурой пламени $2700 \div 3100$ К.

Следует отметить, что только в области V, благодаря высоким температурам частицы и газового пламени, реализуется классический диффузионный режим парофазного горения магния [3]. Как показали опыты, проведенные при $T_0 = 923$ и 1273 К и $a_{ox} = 36$ и 54 % с образцами диаметром $0,5 \div 3$ мм, значение показателя степенной зависимости времени горения от исходного размера частицы близко к теоретическому и составляет $n \approx 1,8$.

ОКСИДНАЯ ПЛЕНКА И ЕЕ РОЛЬ В МЕХАНИЗМАХ ОКИСЛЕНИЯ

Анализ вышеприведенных экспериментальных данных и дополнительные исследования на «оптической» установке показали, что характер окисления магния в изотермических условиях, как и возможность существования различных режимов горения, в первую очередь обусловлен сложной зависимостью свойств и структурных характеристик растущей оксидной пленки от температуры и концентрации кислорода в окружающей среде.

Визуальные наблюдения за ходом окисления частицы в изотермических условиях (область I) и исследования «закаленных» образцов показали, что при невысоких температурах и малых концентрациях кислорода в газовой фазе пленка состоит из слабо связанных между

собой частиц оксида магния и имеет низкую механическую прочность. При достижении определенной критической толщины пленка оксида отслаивается от поверхности металла и осыпается с образца. Затем вновь следуют медленный рост и быстрая потеря образцом выросшего слоя оксида. Отметим, что критический размер оксидной пленки в основном зависит от концентрации окислителя и температуры среды: с ростом этих параметров критическая толщина пленки уменьшается, а частота ее осыпания возрастает. Зависимость же этой величины от исходного размера образца или массы непрореагировавшего металла (фактически, текущего диаметра частицы) очень слабая: лишь при размерах менее $\approx 0,5$ мм наблюдалось небольшое уменьшение амплитуды колебаний. Подобная периодичность процесса сохраняется вплоть до полного окисления частицы и не зависит от способа крепления образца. В опытах с частицами, закрепленными непосредственно на проволочном подвесе, именно осыпание оксидной пленки приводит к аномальным «отрицательным» значениям средней скорости окисления на начальных стадиях процесса и является причиной малых привесов образца. В опытах же с частицами, установленными на платформу, потери массы отсутствуют (осыпавшийся слой пленки учитывается в приросте массы образца) и средняя скорость окисления, увеличиваясь при малых глубинах превращения, падает при больших глубинах. При таком способе крепления образца, как отмечалось выше, отслаивание пленки приводит лишь к некоторой немотонности кривой возрастания массы частицы во времени: в единичной пульсации мгновенная скорость окисления максимальна после осыпания пленки и, наоборот, минимальна в момент достижения пленкой критической толщины (см. рис. 5,а). Следует отметить, что, несмотря на наблюдаемые в гравиметрических экспериментах различия в характере превращения, общее время окисления, наличие или отсутствие разогревов образца, как и положение границы области I, не зависят от того, установлен ли образец на платформу или крепится непосредственно к подвесу.

С увеличением концентрации кислорода (или температуры) в газовой фазе характерный размер зерен оксида магния уменьшается, пленка становится более плотной и ее осыпание прекращается. Можно было ожидать, что

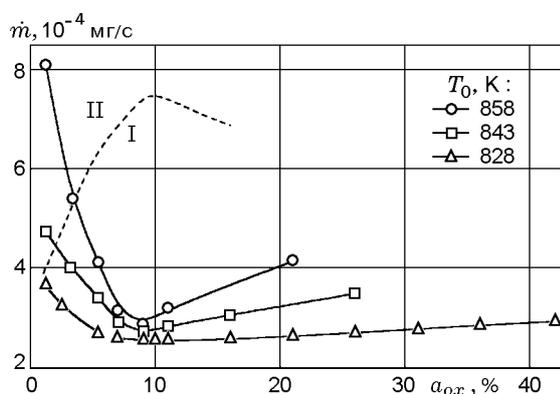


Рис. 8. Зависимость скорости окисления магния от концентрации кислорода в газовой фазе при фиксированной глубине превращения образца ($\eta \approx 0,03$)

затруднение подвода окислителя к поверхности реакции приведет и к монотонному уменьшению макрокинетической скорости превращения. Однако оказалось, что по мере «насыщения» прочностных характеристик оксидной пленки тенденция падения скорости окисления сменяется ее ростом, и конкуренция этих двух факторов приводит к неоднозначности зависимости скорости приращения массы от содержания окислителя в газовой фазе. Действительно, как видно на рис. 8, при фиксированных значениях температуры газовой фазы и глубины превращения $\eta = (m - m_0)/(m_{fin} - m_0)$ быстрое экспоненциальное уменьшение скорости реакции при малых концентрациях окислителя сменяется ее медленным линейным ростом при больших концентрациях.

Именно с механизмом обратной связи структурных характеристик пленки с кинетикой окисления магния (этот механизм сохраняется и при пересечении границы области I) связаны аномальный рост критической температуры воспламенения образца при малых концентрациях кислорода в газовой фазе и стандартное уменьшение этой величины при больших концентрациях (см. рис. 2).

Как видно на рис. 8, неоднозначность зависимости скорости окисления от концентрации кислорода в окружающей среде сохраняется при малых значениях η и в области II. В этих условиях оксидная пленка, образующаяся в предвоспламенительной стадии процесса, по-прежнему рыхлая. Однако после воспламенения в процессе роста температуры образца слой оксидной пленки, прилегающий к

поверхности металла, становится значительно более плотным. Фактически частица оказывается покрытой двухслойной пленкой оксида с различной структурой. Верхний, пористый слой проницаем и практически не оказывает никакого влияния на процесс гетерогенного горения. Именно нижний, более плотный слой оксида с конечным числом магистральных трещин определяет характер протекания процесса после воспламенения магния. Резкое увеличение скорости реакции на стадии гетерогенного горения способствует уменьшению площади открытых участков на поверхности металла и тем самым приводит к наблюдаемому торможению процесса окисления (см. рис. 6, б). Растрескивание пленки на индукционной стадии вызывает повторное воспламенение и, соответственно, резкое увеличение скорости окисления. Поэтому до тех пор, пока скорость испарения невелика, закономерности превращения полностью определяются конкуренцией «реакций» растрескивания и залечивания плотного слоя оксидной пленки. В области II, в отличие от I, какой-либо определенной закономерности в характере возникновения пульсаций не обнаружено. Здесь в ходе одного опыта количество наблюдаемых пульсаций всегда конечно (не больше 3), их возникновение носит случайный характер и практически не зависит от условий проведения эксперимента. Следует отметить, что на стадии гетерогенного горения давление паров магния уже достаточно велико (при температуре частицы $\approx 1000 \div 1100$ К давление пара $\approx 10^3 \div 10^4$ Па [1]). Поэтому, несмотря на отмеченное выше отсутствие потерь массы образца в этом режиме, в приращение веса, по-видимому, вносит свой вклад и газофазная реакция, протекающая в пределах пористого слоя оксидной пленки¹.

Качественно иной механизм окисления, воспламенения и горения магния имеет место при больших концентрациях окислителя в газовой фазе. Структурные исследования «закаленных» образцов и микроскопические наблюдения за динамикой изменения поверхности образца в ходе его окисления показали, что при $a_{ox} > 20$ % плотная оксидная пленка образу-

¹Из-за высокой температурной чувствительности «реакции» испарения уже вблизи верхней границы области II ($T_0 \approx 1000$ К) пары магния, по-видимому, не успевают полностью израсходоваться внутри пленки и частично уходят во внешнюю среду, по гравиметрическим измерениям здесь потери массы магния составляют $2 \div 3$ %.

ется уже на начальных стадиях процесса. Однако при достижении некоторой критической толщины целостность пленки нарушается и на ее поверхности появляются трещины. Причем чем выше температура и/или концентрация окислителя в газовой фазе, чем больше размер исходного образца, тем раньше (фактически при относительно меньшей толщине пленки) происходит ее растрескивание.

В изотермических опытах (область I) нарушение целостности оксидной пленки приводит к смене закона окисления: медленное защитное окисление сменяется незащитным.

Обработка начальных участков гравиметрических кривых показала, что при $a_{ox} > 21\%$ изменение толщины оксидной пленки во времени можно довольно точно представить зависимостью $\delta \approx \sqrt{t}$ вплоть до глубин превращения $\eta \approx 0,02 \div 0,04$. Знание закона роста пленки $\varphi(\eta)$ и зависимости скорости окисления магния $\frac{d\eta}{dt} \approx \varphi(\eta) \frac{a_{ox}^m k_{iso}}{r_0^2} \exp\left(-\frac{A_{iso}}{RT_0}\right)$ от концентрации кислорода у поверхности частицы ($m \approx 1$ при $a_{ox} > 21\%$) позволяет провести спрямление данных и оценить значения коэффициента температурной чувствительности реакции (A_{iso}) и предэкспоненциального множителя (k_{iso}) в условиях изотермических экспериментов при $a_{ox} \approx 21 \div 60\%$ и $T_0 \approx 773 \div 845$ К:

$$A_{iso} = (258 \pm 7,5) \text{ кДж/моль},$$

$$k_{iso} = (5,7 \pm 1,1) \cdot 10^9 \text{ мм}^2/\text{с}.$$

Данные изотермических экспериментов хорошо согласуются и с результатами по воспламенению магния. Независимость² (в пределах ошибки эксперимента) температуры срыва теплового равновесия в системе от размера образца дает основания предполагать, что при $a_{ox} > 26\%$ рост пленки на предвоспламенительной стадии идет по параболическому закону [5]. Используя уравнение для критических условий воспламенения [5] $a_{ox} k_{ign} \exp(-A_{ign}/RT_{0,cr}^I) \approx \text{const}$ и данные, представленные в таблице, находим для $a_{ox} >$

26 % значения макрокинетических констант реакции окисления на пределе воспламенения:

$$A_{ign} = (270 \pm 6,5) \text{ кДж/моль},$$

$$k_{ign} = (3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{10} \text{ мм}^2/\text{с}.$$

Отметим, что значения температурной чувствительности реакции на стадии защитного окисления магния находятся в хорошем соответствии со значениями энергии активации ($E_d \approx 252 \div 262$ кДж/моль), приведенными в [2, 17] для диффузионного транспорта кислорода через плотные, хорошо спеченные образцы оксида магния. Однако абсолютные значения коэффициентов диффузии, рассчитанные с использованием полученных констант и по литературным данным при температурах, характерных для воспламенения магния, отличаются на три-пять порядков. Более высокие значения скорости диффузионного переноса в нашем случае, вероятно, свидетельствуют о несовершенстве кристаллической решетки и значительной дефектности оксидной пленки, образующейся в динамических условиях реакции окисления магния.

При $\delta \approx 3 \div 10$ мкм (малым значениям δ отвечают большие значения a_{ox} и T_0) происходит растрескивание пленки, скорость окисления резко возрастает и дальнейшее приращение массы образца в основном определяется динамикой изменения открытой поверхности металла. Микроскопические наблюдения за отдельными трещинами на «закаленных» образцах и сканирование зоны пленки, прилегающей к металлу, позволили сделать вывод, что залечивание трещин, по-видимому, имеет место и в случае высокого содержания кислорода в окружающей среде. Однако здесь, в отличие от окисления магния при малых значениях a_{ox} , скорость залечивания трещин на стадии незащитного окисления, вероятно, меньше скорости их зарождения. По-видимому, именно благодаря тому, что в процессе роста пленки в слое, прилегающем к металлу, непрерывно зарождаются и распространяются новые трещины, скорость окисления образца продолжает длительное время медленно возрастать и после резкого начального срыва скорости превращения в момент растрескивания плотной защитной пленки. Причем если в опытах с крупными образцами тенденция увеличения скорости окисления сохраняется вплоть до больших глубин превращения (максимуму кривой $\dot{m}(t)$ от-

²Как показали эксперименты, во всей области параметров зависимость критической температуры воспламенения магния от размера образца значительно слабее, чем от концентрации окислителя. Максимальное различие температур зарегистрировано слева от максимума кривой $T_{0,cr}^I$, и для предельных размеров образца 0,5 и 3 мм не превышало ≈ 15 К. Справа от максимума различие значений температур уменьшается и при $a_{ox} > 26\%$ близко к нулю.

вечают значения $\eta \approx 0,95 \div 0,98$), то для образцов размером 0,5 мм уменьшение скорости наблюдается уже при $\eta \approx 0,78 \div 0,86$ (верхним границам интервалов отвечают большие значения a_{ox} и T_0). Отметим, что падение скорости окисления, которое в зависимости от условий эксперимента начинается при текущих размерах магниевого ядра $\approx (0,2 \div 0,5)$ мм, возможно, обусловлено кинетическими затруднениями, возникающими при образовании макротрещин на малых частицах [18].

На границе, разделяющей области I–III и I–V, нарушение целостности оксидной пленки приводит к воспламенению образца. На стадии защитного окисления предвзрывные разогревы малы (не выше $10 \div 25$ К), и именно в момент появления трещин, как показало сопоставление термогравиметрических кривых, полученных в опытах над и под пределом воспламенения, происходит резкая интенсификация скорости окисления, приводящая к срыву теплового равновесия в системе. Появление в пространстве, окружающем частицу, узкой зоны газофазной реакции с ярко выраженным максимумом температуры принципиально изменяет ситуацию и у поверхности образца. Дополнительный тепловой поток в образец из зоны пламени приводит, благодаря высокой температурной чувствительности «реакции» испарения магния, к значительному увеличению массового потока паров металла как в пределах оксидной пленки, так и в пространстве около частицы. Концентрация кислорода вблизи поверхности образца заметно уменьшается, и изменения в исходной структуре оксидной пленки на стадии парофазного горения не столь существенны, как в случае малых значений a_{ox} . Причем эти изменения тем меньше, чем выше температура и содержание кислорода в газовой фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют выделить некоторые общие закономерности механизмов высокотемпературного окисления магния, которые свойственны всем изученным режимам превращения: определяющая роль оксидной пленки в характере режимов превращения и гетерогенный механизм воспламенения магния. Отсутствие особенностей в механизме структурообразования и динамике роста пленки при пересечении границы области I подтверждается хорошей корреляцией данных по

зависимости скорости окисления магния от параметров процесса в докритической области I с тенденцией изменения условий срыва теплового равновесия в системе вдоль граничной кривой $T_{0,cr}^I$.

Метод «закалки» образцов, как и микроскопические наблюдения, позволяют проследить только качественную тенденцию изменения свойств пленки при изменении внешних условий. Для получения количественной информации эти методики малопригодны. Другие методики, которые дали бы возможность изучать свойства пленки непосредственно в условиях ее роста, нам, к сожалению, неизвестны. Вместе с тем без ясного понимания механизма обратной связи между кинетикой окисления металла и структурными особенностями оксидной пленки создание модели, адекватно описывающей воспламенение и горение магния, затруднительно. Результаты данной работы, улучшая понимание механизмов высокотемпературной коррозии металлов, являются, однако, только качественной иллюстрацией возможных режимов превращения магния в кислороде.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Термодинамические** свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1981.
2. **Физико-химические** свойства окислов: Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
3. **Mellor A., Glassman J.** Heterogeneous Combustion. New York: Academic Press, 1964.
4. **Гуревич М. А., Степанов А. М.** Предельные условия воспламенения металлической частицы // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 2. С. 189–195.
5. **Хайкин Б. И., Блошенко В. Н., Мержанов А. Г.** О воспламенении частиц металлов // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 4. С. 474–488.
6. **Merzhanov A. G.** Thermal theory of metal particle ignition // AIAA Journal. 1975. V. 13, N 2. P. 209–214.
7. **Rosenband V., Gany A., Timnat Y. M.** A model for low-temperature ignition of magnesium particles // Combust. Sci. Technol. 1995. V. 105. P. 279–294.
8. **Зеленский В. Ф., Петельгузов И. А., Широчников С. Д.** Исследование процесса окисления магния // Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее. М.: Наука, 1973. С. 25–33.

9. **Фурсов В. П., Шевцов В. И., Гусаченко Е. И., Стесик Л. Н.** Роль процесса испарения легколетучих металлов в механизме их высокотемпературного окисления и воспламенения // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 3. С. 3–12.
10. **Каширенинов О. Е., Психа Б. Л.** Особенности механизма и кинетика газофазного окисления магния кислородом // Хим. физика. 1989. Т. 8, № 4. С. 510–519.
11. **Шевцов В. И.** Модель парофазного окисления частиц металлов // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 95–101.
12. **Gregg S. J., Jepson W. B.** The high-temperature oxidation of magnesium in dry and in moist oxygen // J. Inst. Metals. 1959. V. 87. P. 187–203.
13. **Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А.** Экспериментальное исследование критических условий воспламенения магния // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 6. С. 44–49.
14. **Yuasa S., Fukuchi A.** Ignition and combustion of magnesium in carbon dioxide streams // 25th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1994. P. 1587–1594.
15. **Гольдшлегер У. И., Шафирович Е. Я.** Режимы горения магния в оксидах углерода. 1. Горение в CO_2 // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 6. С. 42–49. 2. Горение в CO // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 2. С. 67–73.
16. **Shafirovich E. Ya., Goldshleger U. I.** Pulsating combustion of magnesium particles in CO // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 135. P. 241–254.
17. **Кофстад П.** Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
18. **Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. А.** Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.

Поступила в редакцию 20/III 2003 г.