

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ВОСПЛАМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ВО ФТОРЕ

В. И. Болобов, П. Ф. Дрожжин, В. Г. Нечаева

РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург

При нагреве цилиндрических образцов диаметром 3 мм прямым пропусканием электрического тока обнаружено, что воспламенение титана, молибдена, вольфрамниобиевого сплава, никеля, железа, углеродистой и нержавеющей сталей в газообразном фторе ($p = 0,2$ МПа) происходит по механизму теплового взрыва, а меди, ее сплавов, алюминия — при достижении температуры плавления фторидной пленки. Установлены значения критической температуры воспламенения материалов. На основе экспериментальных данных по высокотемпературной кинетике окисления рассчитаны соответствующие параметры уравнения Аррениуса предвоспламенительного взаимодействия сталей и никеля со фтором.

Бурное развитие химии фтора выдвигает задачи установления граничных температурных пределов безопасной эксплуатации конструкционных материалов в контакте с различными фторсодержащими реагентами, в том числе и с газообразным фтором. В то же время имеющаяся в литературе информация [1–5] о поведении указанных материалов в данной среде весьма ограничена. Цель настоящей работы — изучение основных закономерностей процессов воспламенения и предшествующего ему окисления в газообразном фторе компактных образцов металлов и сплавов, используемых в качестве конструкционных материалов при производстве фторсодержащих соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом испытаний служили цилиндрические образцы из технических никеля (НП2), меди (М-1), титана (ВТ1-1), алюминия (АД-1), молибдена (99,9%), железа («Армко»), вольфрамниобиевого сплава (5% W, 92% Nb), хромистой бронзы БрХ 08, медноникелевого сплава (18% Ni), углеродистой (Ст30) и нержавеющей (12Х18Н10Т) сталей. Средняя часть образцов проточена до диаметра $d = 3$ мм на участке $2a = 40$ мм; расстояние от центра образца до зажимов токовводов $a = 2$ мм.

Образец фиксировался в горизонтальном положении в зажимах токовводов реакционной камеры, заполненной газообразным фтором ($T_g = 300$ К, $p = 0,2$ МПа), и нагревался прямым пропусканием переменного электрического тока (50 Гц). В процессе эксперимен-

тов фиксировалась температура центральной части образца. Для этого к поверхности образца в наиболее нагретой зоне приваривался спай (диаметром 0,2 мм) хромель-алюмелевой термопары (термоэлектродного материала, наиболее стойкого к высокотемпературному воздействию фтора). За температуру образца T_w принимали регистрируемую температуру поверхности с учетом систематической погрешности [6], возникающей при контактном способе замера за счет теплоотвода по термоэлектродным проводам. Проверку погрешности и справедливость замера температуры T_w образца во фторе указанным способом осуществляли по реперным точкам. В качестве последних использовались температуры фазовых переходов ($T_{ph.t}$) феррит → перлит, перлит → аустенит для сталей, $\alpha \rightarrow \beta$ для титана и железа, устанавливаемые из вида термограмм нагрева соответствующих материалов во фторе и сопоставления их с табличными данными (разница не превышала $15 \div 20$ К).

По аналогии с [7] и с учетом специфики нагрева компактных материалов (неравномерное распределение температуры по длине образца) в опытах по самовоспламенению анализировали вид кривых $T_w(t)$ разогрева средней части образцов под действием различной тепловой нагрузки. Последняя характеризуется тепловым потоком q , возникающим за счет прохождения электрического тока:

$$q = J^2 \rho_{el} 4 / \pi^2 d^3, \quad (1)$$

прилагаемым к единице поверхности наиболее

нагретой зоны образца (с регистрируемой температурой T_w).

Значения силы тока J , проходящего через образец, фиксировали миллиамперметром, а удельное электрическое сопротивление ρ_{el} определяли по табличным данным [8] для температуры T_w , d — диаметр образца.

Значение q изменяли, регулируя напряжение, прилагаемое к образцу. Разогрев и воспламенение наблюдали через смотровое окно камеры.

По результатам опытов, проведенных при различных значениях тепловой нагрузки, для каждого материала определены: критическая температура воспламенения $T_{w,cr}$ (минимальная температура поверхности наиболее нагретой части образца, при которой начинается прогрессивно ускоряющийся его разогрев); критический тепловой поток q_{cr} (минимальный поток тепла, прилагаемый к единице поверхности центральной части образца, который за счет прохождения электрического тока и приводит к воспламенению материала); температура воспламенения $T_{w,ign}$ (температура, соответствующая моменту появления пламени).

Значения $T_{w,cr}$, q_{cr} определяли из вида зависимостей $T_w, J = f(t)$ с использованием формулы (1), а момент воспламенения устанавливали визуально. Погрешность определения температурных и тепловых параметров составляла $1 \div 5\%$.

Закономерности окисления в период, предшествующий воспламенению, исследовали при аналогичном техническом оформлении экспериментов: нагреве компактных образцов за счет джоулевого тепла и замера их наиболее нагретой части контактным способом с использованием спая хромель-алюмелевой термопары. По сравнению с широко используемыми методами коррозионных испытаний [1–5], когда образцы нагреваются через стенку аппарата и регулируется температура газовой среды, данный способ обладает рядом преимуществ. Это, например, возможность безопасного проведения экспериментов при высоких температурах и обеспечение изотермических условий в случае взаимодействия, протекающего со значительным тепловым эффектом.

При проведении кинетических исследований образцы, снабженные термопарой, выдерживали в среде фтора заданное время t при фиксированной температуре центральной части T_w . Постоянство последней (с точностью ± 5 K) достигалось регулировкой силы тока,

проходящего через образец. Потерю массы металла с единицы поверхности образца при фиксированной температуре T_w определяли по формуле

$$\Delta m = 1/2\rho\Delta d \text{ [кг/м}^2\text{]}, \quad (2)$$

где Δd — уменьшение диаметра за время испытаний.

Диаметр образца до и после фторирования (в последнем случае после удаления продуктов взаимодействия) измеряли микрометром в фиксированных точках вблизи места замера температуры. Продолжительность опытов ($t = 5 \div 60$ мин) лимитировалась временем изменения диаметра на величину, превышающую погрешность измерения ($\pm 0,005$ мм), и моментом отрыва спая термопары от поверхности образца. Кинетику окисления каждого материала изучали при 3–4 значениях T_w и 4–7 экспозициях; величину Δm при каждом значении t рассчитывали как среднее результатов пяти экспериментов. Фазовый состав образующихся продуктов фторирования определяли рентгенофазовым методом на установке с ионизационной регистрацией ДРОН-1.

УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Как показали результаты экспериментов, в зависимости от прилагаемой тепловой нагрузки наблюдаются две области поведения

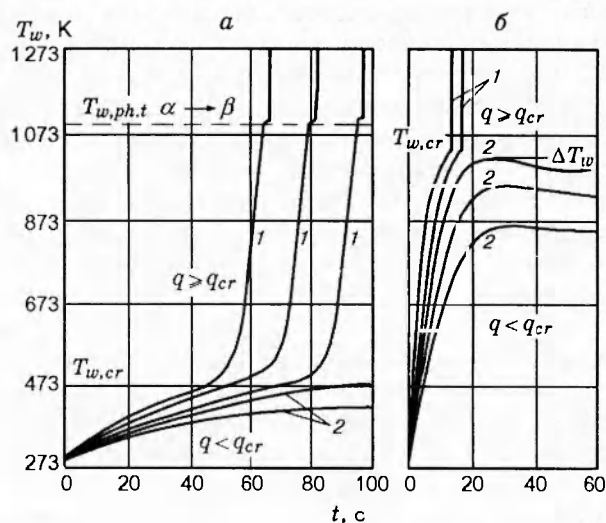


Рис. 1. Типичный вид термограмм нагрева и воспламенения металлов во фторе:

а — титан (первая модель воспламенения); б — медь (вторая модель); 1 — воспламенение; 2 — докритический разогрев

Таблица 1

Критические параметры воспламенения компактных образцов металлических материалов в газообразном фторе ($p = 0,2$ МПа)

Материал	q_{cr} , кВт/м ²	$T_{w,cr}$, К	$T_{w,ign}$, К	Фазовый состав продуктов фторирования	T_m , К	
					металл [9]	фторид [10]
Модель воспламенения 1						
Титан	25	503	1423	TiF ₃ TiF ₂ TiF ₄	1941	1550 1550 555
Молибден	65	513	798	MoF ₆ MoF ₄ MoF ₅	2898	291 830 350
Вольфрамниобиевый сплав	20	503	803	NbF ₅ WF ₄	3273	349 800
Железо	110	923	1243	FeF ₃ FeF ₂	1808	1300 1373
Углеродистая сталь	85	813	1353	FeF ₃ FeF ₂	1737	1300 1373
Нержавеющая сталь	90	1043	1323	FeF ₃ FeF ₂	1673	1300 1373
Никель	460	1443	> 1573	NiF ₂	1726	1747
Модель воспламенения 2						
Медь	590	1033	1033	CuF ₂	1353	1053*
Хромистая бронза	510	1053	1053	CuF ₂	1343	1053*
Медноникелевый сплав	170	1053	1433	CuF ₂ NiF ₂	1423	1053 1747
Алюминий	> 325	> 923	> 923	AlF ₃	933	1545

Примечание. * Значения T_m фторида взяты из [11]; первым в перечне фторидов указан основной компонент.

компактных образцов металлических материалов во фторе, разделяющиеся критическими значениями теплового потока и температуры T_w : докритический разогрев и воспламенение.

В области $q < q_{cr}$ для всех исследованных материалов после прогрессивно замедляющегося роста температура T_w принимает постоянное значение (рис. 1, а, б, кривые 2). При значениях $q \geq q_{cr}$ вид термограмм существенно различается в зависимости от модели воспламенения.

Для материалов, воспламеняющихся по модели 1 (тугоплавкие металлы и сплавы, никель, железо, углеродистая и нержавеющая стали), при достижении температуры $T_{w,cr}$ кривые 1 (см. рис. 1, а) претерпевают плавный перегиб, после чего наблюдается прогрессивно ускоряющийся рост T_w с последующим появлением пламени на поверхности образца при температуре воспламенения. При достижении образцом температуры какого-либо фазового эндотермического превращения на термограммах появляется соответствующее микроплато ($T_{w,ph.t}$, см. рис. 1, а). Характерной осо-

бенностью поведения материалов, воспламеняющихся по данной модели, является существенная разница между значениями температур перегиба термограмм и воспламенения, достигающая, например, для титана 920 К.

В случае таких материалов, как медь и хромистая бронза (модель 2), термограммы воспламенения (см. рис. 1, б, кривые 1) характеризуются резким изломом при достижении критической температуры. Как показывают визуальные наблюдения, этому же моменту соответствует появление пламени на поверхности образцов, т. е. в данном случае $T_{w,cr} = T_{w,ign}$. Другая характерная особенность поведения указанных материалов во фторе — наличие максимумов ($\Delta T_w \leq 20$ К) на кривых докритического разогрева образцов (см. рис. 1, б, кривые 2). Ко второй модели поведения материалов во фторе можно условно отнести алюминий как материал, образцы которого также не подвержены прогрессивно ускоряющемуся разогреву при высоких температурах. При достижении температуры плавления металла ($T_{w,m} \sim 923$ К) происходит разрыв электриче-

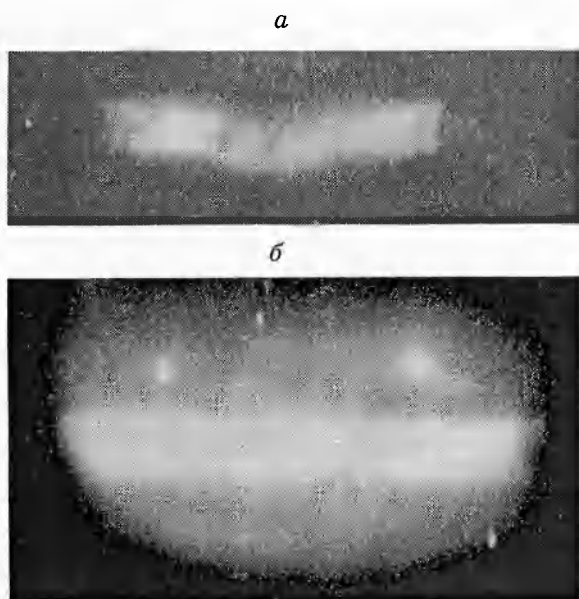


Рис. 2. Вид горящего во фторе образца медноникелевого сплава (а) и углеродистой стали (б) в момент разрушения ($\times 2$)

ской цепи вследствие разрушения средней, расплавившейся, части образца без его воспламенения (т. е. $T_{w,ign} > T_{w,m}$).

Значения критических параметров воспламенения исследованных металлов и сплавов представлены в табл. 1. Там же приведены табличные значения температур плавления соответствующих материалов и основных продуктов фторирования, образующихся на образцах в предвоспламенительный период.

Как следует из данных табл. 1, значения критической температуры воспламенения образцов металлических материалов во фторе существенно различаются и изменяются от 503 К для тугоплавких металлов до 1443 К для никеля.

Как показали визуальные наблюдения, горение металлов во фторе может протекать как на поверхности образца (медь, медные сплавы, рис. 2,а), так и в паровой фазе (тугоплавкие металлы, стали, рис. 2,б). В последнем случае наблюдаются пламя желтого цвета и интенсивное дымообразование.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕДВОСПЛАМЕНТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Объектом кинетических исследований являлись углеродистая (Ст30) и нержавеющая (12Х18Н10Т) стали, а также никель (НП2) —

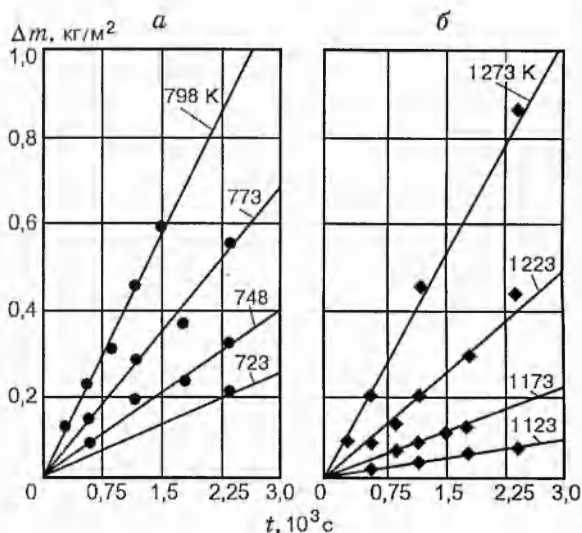


Рис. 3. Зависимость $\Delta m(t)$ для углеродистой стали (а) и никеля (б) во фторе при температурах, предшествующих воспламенению ($p = 0,2$ МПа)

конструкционные материалы, наиболее широко используемые в оборудовании для работы с фтором. Образцы подвергали окислению при температуре, предшествующей критической температуре воспламенения соответствующего материала: $T_w = 748 \div 873$ К для сталей и $1123 \div 1273$ К для никеля. Оказалось, что в указанных температурных интервалах окисление образцов всех испытанных материалов во фторе протекает по кинетическому закону вида, близкого к линейному: $\Delta m = K_T t$, где K_T — константа скорости реакции. Зависимости $\Delta m(t)$, построенные по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов, на примере стали Ст30 и никеля показаны на рис. 3. В табл. 2 представлены значения K_T , а также соответствующие значения параметров уравнения Аррениуса, рассчитанные (с доверительной вероятностью 0,95) методом регрессионного анализа.

Как показали результаты структурного и рентгенофазового анализов, продукты предвоспламенительного окисления сталей во фторе (состава $\text{FeF}_3\text{--FeF}_2$) представляют собой толстую (толщина $\delta \leq 1000$ мкм), легко удаляемую окалину, испещренную глубокими трещинами (рис. 4,а), образующимися из-за существенных внутренних напряжений в окалине (коэффициент объемного расширения Пиллинга — Бэдворта для FeF_3 $K_{P-B} \approx 4,5$). Под окалиной обнаруживается тонкий подслои ($\delta \approx 10$ мкм), крепко сцепленный с металлической подложкой, который не имеет микро-

Таблица 2

Кинетические параметры предвоспламенительного окисления
металлических материалов во фторе ($p = 0,2$ МПа)

Материал	T_w , К	$K_T \cdot 10^5$, кг/(м ² ·с)	$\ln(K_0$ [кг/(м ² ·с)])	E , кДж/моль
Сталь Ст30	748	13 ± 1	$7,8 \pm 2$	105 ± 15
	773	22 ± 2		
	798	38 ± 3		
Сталь 12Х18Н10Т	773	37 ± 15	$0,14 \pm 0,1$	52 ± 11
	823	63 ± 7		
	873	87 ± 5		
Никель НП2	1123	$3,3 \pm 0,3$	10 ± 1	190 ± 12
	1173	$8,0 \pm 1,2$		
	1223	17 ± 1		
	1273	36 ± 2		

Примечание. K_0 — предэкспонент уравнения Аррениуса, E — энергия активации процесса фторирования металла.

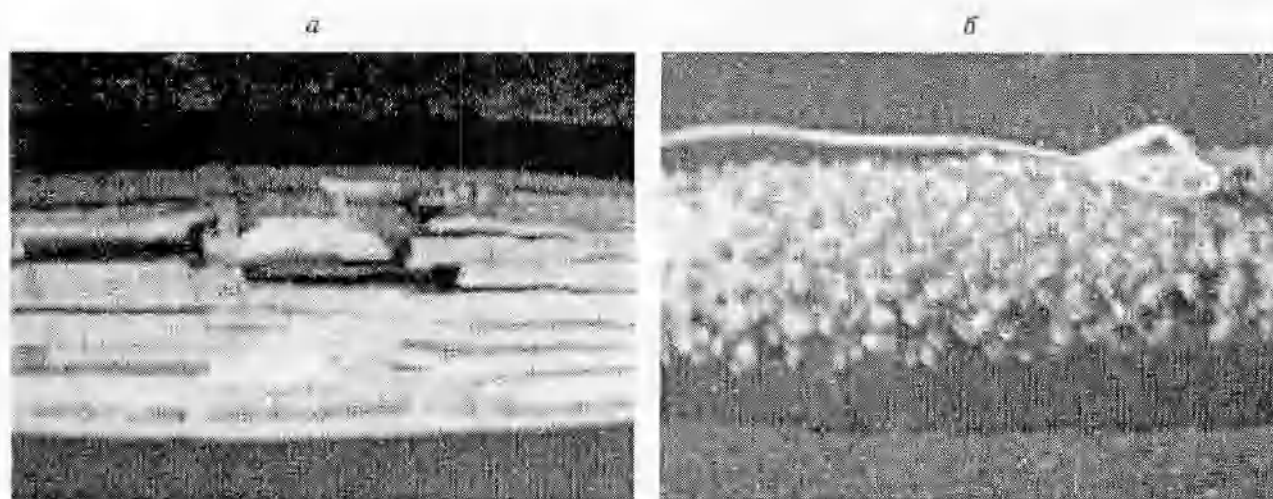


Рис. 4. Вид продуктов высокотемпературного фторирования нержавеющей стали (а) и никеля (б) ($\times 15$)

скопически обнаруживаемых дефектов. Такое двухслойное строение окислы объясняется непрерывным растрескиванием вновь образующихся слоев пленки при сохранении защитных свойств подслоем, непосредственно прилегающим к металлу. Толщина указанного подслоя на протяжении всего времени фторирования сохраняется постоянной, что и определяет постоянство скорости взаимодействия во времени. При этом скорость процесса лимитируется диффузией реагентов через защитный барьер постоянной толщины.

При высокотемпературном окислении никеля продукты фторирования (состава NiF_2) также представляют собой легко удаляемую окислы. В этом случае она имеет ярко выраженную кристаллическую структуру; кон-

фигурация и величина кристаллов изменяются с температурой. Так, если при 1123 К это пластинки с размерами наименьшей фракции ≈ 5 мкм, то при 1273 К — иглообразные кристаллы высотой до 5000 мкм, перпендикулярные к поверхности металла (рис. 4, б); на металлической подложке под кристаллами обнаруживаются впадины. Логично предположить, что в процессе роста столь больших кристаллов на границе «металл — фторид» образуются всевозможные трещины и пустоты, что и определяет окисление никеля по линейному закону. Такой вывод согласуется с заключением авторов [2], изучавших кинетику окисления никеля во фторе при более низких температурах (813 ÷ 1083 К). Резкое ухудшение защитных свойств фторидных пленок с изменением энер-

гии активации процесса при переходе от 873 до 913 К они также связывают с укрупнением кристаллов дифторида никеля во фторидной пленке.

Что касается характера продуктов предвоспламенительного окисления во фторе других конструкционных материалов, то в случае тугоплавких металлов и сплавов это полужидкая легкоудаляемая масса смеси фторидов (состав — в табл. 1), а в случае меди, ее сплавов, алюминия — тонкие, прочно сцепленные с металлической подложкой пленки CuF_2 и AlF_3 соответственно.

ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Как следует из сопоставления значений $T_{w,cr}$, T_m (см. табл. 1), критический разогрев образцов из металлов и сплавов, воспламеняющихся по 1-й модели, начинается при температуре, не совпадающей с температурами плавления соответствующего материала и основных компонентов продуктов фторирования. С другой стороны, при проведении кинетических исследований было обнаружено, что в предвоспламенительный период на всех указанных материалах отсутствуют фторидные пленки, эффективно защищающие поверхность от окисления фтором. Эти обстоятельства, а также наличие участка прогрессивно ускоряющегося роста температуры на термограммах (см. рис. 1, а, кривые 1) позволяют заключить, что воспламенение сталей, никеля, тугоплавких металлов во фторе в условиях эксперимента происходит по тепловому механизму Семёнова — Франк-Каменецкого [12, 13]: при достижении критических условий ($T_{w,cr}$, q_{cr}) теплоприход к образцу за счет прохождения электрического тока и химической реакции фторирования начинает непрерывно превышать теплоотвод, и наблюдается самоускоряющийся разогрев металла, приводящий к его возгоранию (при $T_{w,ign}$).

Описанные в литературе случаи воспламенения металлов по тепловому механизму (магния в N_2O [14] и в воздухе [15], циркония в N_2 [16], тантала в O_2 [17]) относятся, как правило, к частицам и тонким проволокам. Необходимо было подтвердить (расчетным и экспериментальным путем), что по указанному механизму могут воспламеняться в газообразных окислителях и металлические материалы в виде компактных, сравнительно массивных образцов.

На основе тепловой теории гетерогенно-воспламенения [13, 15] решалась задача о нахождении критических условий воспламенения средней части металлических неравномерно нагретых стержней. По сравнению с [15–17] задача усложнялась необходимостью учета теплопотерь в торцы образца за счет теплопроводности материала.

Рассматривали условия воспламенения центральной, наиболее нагретой части образцов углеродистой и нержавеющей сталей, а также никеля в среде газообразного фтора. Как было показано выше, скорость высокотемпературного фторирования указанных материалов зависит только от температуры. Поэтому критические условия их воспламенения определяются точкой касания соответствующих кривых теплоприхода (q_{in}) и теплоотвода (q_{out}) [12, 13], имеющих (для условий проведенных экспериментов) вид

$$q_{in} = q + q_{ch.r} = q + QK_0 \exp(-E/RT_w), \quad (3)$$

$$q_{out} = q_\alpha + q_\epsilon + q_\lambda. \quad (4)$$

Здесь q , $q_{ch.r}$ — теплоприход к центральной части стержней за счет джоулевого тепла и химической реакции фторирования соответственно; Q — удельная теплота реакции; R — универсальная газовая постоянная; q_α , q_ϵ , q_λ — тепловые потоки, отводимые от единицы поверхности центральной части образца за счет конвекции, лучеиспускания и теплопроводности материала,

$$q_\alpha = \lambda_g(T_w - T_g)Nu/d, \quad Nu = 0,65Ra^{0,25} \quad [18] \quad (5)$$

(для естественной конвекции при значениях $Ra > 1$),

$$q_\epsilon = \epsilon\sigma_0 T_w^4, \quad (6)$$

$$q_\lambda = \lambda_w d(T_w - T_g)/2a^2, \quad (7)$$

где ϵ — степень черноты, σ_0 — постоянная Стефана — Больцмана, λ_g и λ_w — коэффициенты теплопроводности газа и материала, Nu и Ra — критерии Нуссельта и Рэлея.

Принятые допущения:

— теплообмен образца со средой близок к квазистационарному;

— соответствующий кинетический закон устанавливается в момент контакта образца с фтором;

— степени черноты ϵ фторидов близки соответствующим значениям для оксидных пленок [19];

— радиальным распределением температуры в образце можно пренебречь (критерий Био $Bi \leq 0,01$);

Таблица 3

Сравнение расчетных значений q_{cr} , $T_{w,cr}$ образцов материалов во фторе с экспериментальными данными из табл. 1

Материал	q_{cr} , кВт/м ²		$T_{w,cr}$, К	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
Ст30	70	85	808	813
12Х18Н10Т	75	90	954	1043
Никель НП2	400	460	1543	1443

— температурный профиль вдоль оси образца на его рабочей части ($2a = 40$ мм) близок к параболе;

— температуры газа и торцов образца равны и постоянны во времени ($T_g = 323$ К);

— влияние стефановского потока на теплоотдачу от поверхности незначительно;

— ввиду низкой температуры стенок реакционной камеры лучистым потоком от стенок к образцу можно пренебречь.

Значения $q_{ch,r}$ рассчитывали, используя величины K_0 , E из табл. 2 и $Q = -\Delta H$ из [10], а также учитывая фазовый состав фторидных пленок (см. табл. 1). Задача расчета — найти значение теплового потока q_{cr} , при котором кривая теплоприхода касается кривой теплоотвода, и значение температуры $T_{w,cr}$, соответствующей указанной точке касания. Графическое решение задачи иллюстрирует рис. 5. В табл. 3 представлены расчетные значения q_{cr} , $T_{w,cr}$ образцов материалов во фторе в сопоставлении с экспериментальными данными из табл. 1.

Удовлетворительная корреляция значений критических параметров, установленных расчетным путем и определенных экспериментально, подтверждает вывод о воспламенении компактных металлических материалов во фторе по тепловому механизму Семенова — Франк-Каменецкого, а также корректность значений экспериментально установленных кинетических констант предвоспламенительного окисления металлов.

Вывод о том, что наблюдаемый в экспериментах самоускоряющийся разогрев образцов ряда металлов во фторе обусловлен именно реакцией фторирования, был подтвержден в опытах, в которых фтор, заполняющий реакционную камеру, в момент указанного саморазогрева заменялся инертным газом (азотом). При этом рост T_w прекращался, а при последующей

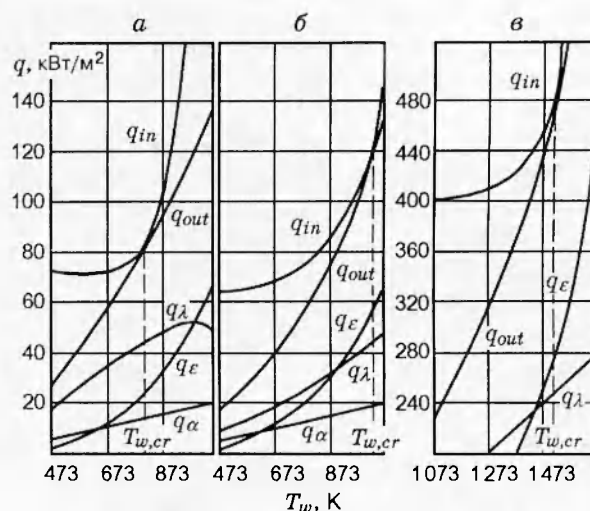


Рис. 5. Графическая иллюстрация решения задачи о нахождении критических параметров воспламенения компактных образцов металлов во фторе:

a — углеродистая сталь Ст30, *б* — нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, *в* — технический никель НП2

подаче фтора — возобновлялся.

Иная картина наблюдается при воспламенении меди и ее сплавов. Фторидные пленки, образующиеся на поверхности образцов указанных материалов при их высокотемпературном окислении во фторе, обладают высокозащитными свойствами, обуславливающими протекание процесса во времени с малой скоростью и по параболическому закону [1]. (Наличие последнего, в соответствии с положениями гетерогенной теории воспламенения [15,16], объясняет появление максимумов на термограммах разогрева образцов (см. рис. 1,б, кривые 2).) Поэтому вклад реакции фторирования в теплоприход при докритическом разогреве образцов незначителен. И лишь при достижении температуры плавления (и разрушения) фторидной пленки (состава CuF_2) начинается интенсивная химическая реакция окисления обнаженной поверхности, теплоприход скачкообразно увеличивается, что фиксируется как воспламенение. Такое поведение материалов, характеризующееся отсутствием заметного саморазогрева за счет химической реакции в предвоспламенительный период и скачкообразным подъемом температуры при разрушении защитной пленки, принято [20] относить к воспламенению по модели Фридмана — Мачека [21].

Можно ожидать, что по указанному механизму — при достижении температуры пла-

вления фторидной пленки ($T_{w,ign} \approx T_{m,AlF_3} \approx 1818 \text{ K}$) — будет воспламеняться и алюминий, прочная оболочка фторида на котором предохраняет его от интенсивного окисления даже после плавления металлической подложки и разрушения образца.

УСЛОВИЯ ПЕРЕХОДА ОТ СТАДИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ К ГОРЕНИЮ МАТЕРИАЛОВ ВО ФТОРЕ

Согласно [13] воспламенение твердого тела связано с переходом реакции из кинетической области в диффузионную (имеется в виду внешедиффузионная область). При этом предполагается, что скорость взаимодействия в предвоспламенительный период контролируется истинной кинетикой химической реакции. При высокотемпературном фторировании ряда металлов реакция протекает во внутридиффузионной области. В таком случае необходимым условием выполнения теории теплового взрыва [13] является предварительный переход реакции в кинетическую область, что может произойти при плавлении фторидной пленки. Логично предположить, что температура, соответствующая указанному переходу от стадии высокотемпературного окисления к стадии горения, экспериментально определяемая как $T_{w,ign}$, должна быть не меньше температуры плавления составляющих пленку фторидов. Действительно, сопоставление температур воспламенения материалов и температур плавления наиболее тугоплавких фторидов из продуктов фторирования (см. табл. 1) показывает, что их значения близки. Причем совпадение указанных температур $T_{w,ign}$, T_m наблюдается не только для материалов, у которых фторидные пленки в предвоспламенительный период обладают высокозащитными свойствами (медь и ее сплавы), но и для металлов и сплавов, продукты высокотемпературного фторирования которых, как можно предположить из их вида и кинетического закона окисления, защитными свойствами не обладают (например, растрескавшаяся окалина на железе и сталях, крупнокристаллические фториды на никеле, полужидкие продукты реакции на тугоплавких металлах).

Этот факт свидетельствует о том, что реакции фторирования сталей, никеля, тугоплавких металлов при температурах, предшествующих температуре появления пламени на металле, протекают не с кинетическим, а с диффузионным контролем. Такое заключение со-

падает с выводом о лимитирующей роли стадии диффузии реагентов через защитный подслои постоянной толщины в случае фторирования сталей, а также подтверждает предположения работы [22] о том, что при существовании твердых продуктов взаимодействия (даже при наличии линейного кинетического закона) окисление металлов протекает не в кинетической, а в диффузионной области. По этой причине горение указанных металлов и сплавов во фторе начинается только после полного плавления продуктов фторирования и перехода реакции в кинетическую область.

Взаимосвязь температур $T_{w,ign}$ и T_m объясняет и существенное различие в значениях температуры воспламенения материалов одного класса. Так, вследствие большей тугоплавкости фторидов титана (TiF_2 , TiF_3) по сравнению с твердофазными фторидами молибдена и вольфрама (MoF_4 , WF_4), температура воспламенения титана ($\approx 1423 \text{ K}$) значительно превышает температуру воспламенения молибдена и вольфрамниобиевого сплава ($\approx 830 \text{ K}$). Для медноникелевого сплава, как можно предположить, псевдозащитный слой из NiF_2 растворяется в жидком металле, поэтому значение $T_{w,ign}$ совпадает с температурой плавления сплава и превышает температуру самовоспламенения меди.

Таким образом, необходимым условием перехода от стадии высокотемпературного окисления к стадии горения металлических материалов во фторе является переход в жидкую фазу твердых продуктов реакции на поверхности металла.

ВЫВОДЫ

1. При температурах, предшествующих воспламенению материалов, взаимодействие сталей и никеля с фтором характеризуется линейным законом окисления; переход от параболического к линейному закону при фторировании сталей определяется обогащением фторидной пленки трифторидом железа, для никеля — укрупнением в пленке кристаллов NiF_2 .

2. Воспламенение тугоплавких металлов, никеля, сплавов на основе железа во фторе ($p = 0,2 \text{ МПа}$) происходит по тепловому механизму Семенова, а меди и ее сплавов — по механизму Фридмана — Мачека; установлены значения критической температуры воспламенения материалов.

3. Необходимым условием перехода от стадии высокотемпературного окисления к горе-

нию металлов во фторе является отсутствие твердых продуктов взаимодействия на металлической поверхности.

Авторы выражают благодарность руководителю расчетной группы Н. А. Подлевских и другим сотрудникам РНЦ «Прикладная химия», оказавшим помощь в проведении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукьяничев Ю. А., Астахов И. И., Николаев Н. С. Изучение фторирования меди при высоких температурах // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147, № 5. С. 1130–1132.
2. Лукьяничев Ю. А., Астахов И. И., Николаев Н. С. Механизм образования фторидных пленок на никеле и их свойства // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 4. С. 588–593.
3. Галкин Н. П., Крутиков А. Б. Технология фтора. М.: Атомиздат, 1968.
4. Гладкова В. Ф., Дроздов В. В., Дрожжин П. Ф. и др. Электронографическое исследование поверхностных пленок, образующихся на железе и никеле во фторсодержащих средах // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65, вып. 11. С. 2408–2411.
5. Промышленные фторорганические продукты / Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов, И. Л. Серушкин и др. 2-е изд., перераб. и доп. СПб: Химия, 1996.
6. Гордов А. Н. Точность контактных методов измерения температуры. М.: Изд-во стандартов, 1976.
7. Гальченко Ю. А., Григорьев Ю. М., Мержанов А. Г. Воспламенение алюминия в углекислом газе // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 9. С. 115–123.
8. Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике / Под ред. Б. Е. Неймарк. М.: Энергия, 1967.
9. Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1965.
10. Зефирова А. П. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965.
11. Термодинамические свойства неорганических веществ / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1972. Вып. 6, ч. 1.
12. Семенов Н. Н. К теории процессов горения // Журн. Российского физ.-хим. о-ва. Сер. физ. 1928. Т. 60. С. 241.
13. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
14. Селиванов С. Е. Воспламенение магния в азота // Физика аэродисперсных систем. 1971. Вып. 4. С. 67–70.
15. Хайкин Б. И.,Bloshenko В. Н., Мержанов А. Г. О воспламенении частиц металлов // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 4. С. 474–487.
16. Мержанов А. Г., Григорьев Ю. М., Хартян С. Л. и др. Исследование кинетики тепловыделения при высокотемпературном азотировании циркониевых нитей // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 4. С. 563–568.
17. Гальченко Ю. А., Григорьев Ю. М. Исследование кинетики взаимодействия тантала с кислородом методом воспламенения // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 2. С. 245–253.
18. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. Новосибирск: Наука, 1970.
19. Краткий физико-химический справочник / Под ред. К. П. Яковлева. М.: Энергия, 1962. Т. 3.
20. Мержанов А. Г. Тепловая теория воспламенения частиц металлов // Ракет. техника и космонавтика. 1975. Т. 13, № 2. С. 106–113.
21. Friedman R., Macek A. Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases // Combust. Flame. 1962. V. 6. P. 9.
22. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. М.: Машгиз, 1962.

Поступила в редакцию 18/IV 1997 г.,
в окончательном варианте — 30/IX 1997 г.