

Показано, что защитные свойства окисной пленки не определяются однозначно, как это принято считать, величиной коэффициента Пиллинга — Бедуорта, а в действительности зависят от соотношения напряжений, возникающих на границе раздела металл — окисел вследствие различия в линейных коэффициентах теплового расширения и объемных плотностях металла и окисла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайкин Б. И., Блошенко В. И., Мержанов А. Г. О воспламенении частиц металла // ФГВ.— 1970.— 6, № 4.— С. 474.
2. Алдушин А. П., Блошенко В. И., Сеплярский Б. С. О воспламенении частиц металлов при логарифмическом законе окисления // Там же.— 1973.— 9, № 4.— С. 489.
3. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах.— М.: Наука, 1972.
4. Черненко Е. В., Афанасьева Л. Ф., Лебедева В. А. Воспламеняемость смесей окислов металлов с магнием // ФГВ.— 1989.— 25, № 3.— С. 3.
5. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. А. Кинетическая природа прочности твердых тел.— М.: Наука, 1974.
6. Качанов Л. М. Основы теории пластичности.— М.: Наука, 1969.
7. Физико-химические свойства окислов: Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова.— М.: Metallургия, 1969.
8. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.
9. Окисление металлов/Под ред. Ж. Бенара.— М.: Metallургия, 1969.— Т. II.
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов.— М.: Metallургия, 1965.
11. Takeno Tadao, Yuasa Saburo // Combust. Sci. Technol.— 21, N 3, 4.— P. 109—121.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 21/III 1991

УДК 536.468 : 546.46

А. Е. Валов, Е. И. Гусаченко, В. И. Шевцов

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ CO_2 И ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ В СМЕСЯХ С Ar НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ Mg

Влияние давления среды и концентрации окислителя исследовались с помощью прямых экспериментов по воспламенению одиночных частиц магния с диаметром 70—350 мкм в углекислом газе и его смесях с аргоном. Получены экспериментальные зависимости критической температуры воспламенения от размера частиц. Показано, что использование формальной кинетики позволяет описать каждую такую зависимость парой кинетических констант (энергия активации и предэкспонент), принципиально различных для частиц размером ≤ 140 мкм. Для частиц Mg размером меньше 140 мкм существенным становится процесс выгорания и полученные константы не могут быть использованы в качестве параметров, характеризующих процесс высокотемпературного окисления. Для практических нужд предлагается эмпирическая формула, позволяющая рассчитать скорость окисления магния в углекислом газе при различных давлениях.

Настоящая работа посвящена экспериментальному определению кинетических констант процесса окисления магния из опытов по его воспламенению в углекислом газе и его смесях с аргоном. В работе используется метод, основанный на решении обратной задачи о тепловом срыве [1].

Воспламенение частиц Mg проводилось на установке, подробно описанной в работе [2]. Суть эксперимента заключалась в следующем. Одиночная частица Mg, размер которой предварительно определялся с помощью микроскопа, помещалась на кварцевой подложке в контролируемую по температуре, химическому составу и давлению среду. Процесс воспламенения визуально наблюдался с помощью микроскопической системы. Программируемый нагрев газовой среды во времени и момент вспышки частицы регистрировались платинородиевой термопарой, кото-

рая помещалась рядом с частицей. Рабочая температура устанавливалась за время, много меньшее периода индукции, в связи с чем условия проведения эксперимента можно считать квазистационарными. Это позволяло использовать для обработки стационарную модель теплового взрыва [1].

За критическую температуру самовоспламенения принималась наименьшая температура среды $T_{кр}$, при которой наблюдалась визуально и регистрировалась термопарой вспышка частицы. При наблюдении за процессом воспламенения обнаружилось, что если температура среды $T < T_{кр}$, то частица окисляется, превращаясь в образование несферической формы черного цвета с очень неровной поверхностью, с кавернами, размеры которых соизмеримы с размерами самой частицы. Некоторые участки поверхности при этом покрываются белым налетом субмикронной окиси. При $T > T_{кр}$ частица сначала плавится, затем несколько увеличивается в размерах (как бы раздувается). Процесс раздувания занимает довольно длительное время (от нескольких секунд до минут), сопровождается образованием окисла на поверхности частицы и заканчивается световой вспышкой, менее интенсивной, чем на воздухе.

В большинстве опытов конечный продукт воспламенения металла по внешнему виду идентичен продуктам докритического окисления. В остальных случаях продуктом является несферическая частица окисла белого цвета с рыхлой неровной поверхностью. Кроме того, при давлении $p = 10^5$ Па могут образовываться полупрозрачные полые сферы с ровной гладкой поверхностью, причем в этих опытах процесс раздувания имеет ярко выраженный характер и размеры конечных сфер в несколько раз превышают размеры исходных частиц магния.

На рис. 1 приведены зависимости критической температуры воспламенения от размера исходных частиц металла d . Видно, что $T_{кр}$ убывает с ростом d во всем исследованном диапазоне для всех давлений газовой среды. По мере уменьшения p полученные кривые смещаются вниз вдоль оси ординат, т. е. температуры воспламенения с уменьшением давления падают. При $p = 5,3 \cdot 10^2$ Па воспламенение наблюдалось только для частиц с $d > 140$ мкм. Более мелкие частицы в результате интенсивного газовыделения с их поверхности перемещаются по кварцевой подложке и вспышка, по-видимому, происходит вне поля зрения. Поэтому зафиксировать момент вспышки для этих частиц не удается и построить кривую в этом диапазоне размеров не представляется возможным. При уменьшении давления среды конечный размер окисной оболочки уменьшается. Так, например, частица Mg $d = 600$ мкм, сгоревшая при $p = 10^5$ Па, превращается в частицу окиси, объем которой составляет до 100 объемов исходной частицы металла, в то время как при $p = 5,3 \cdot 10^2$ Па отношение этих объемов порядка 10.

Опыты по выяснению влияния концентрации CO_2 на процесс воспламенения проводились при общем давлении среды 10^5 Па и содержании углекислого газа в аргоне 5,6, 2,7 и 0,5 % (парциальное давление CO_2 равно $5,3 \cdot 10^3$, $2,6 \cdot 10^3$ и $5,3 \cdot 10^2$ Па соответственно). Визуально процесс воспламенения в этих опытах происходит так же, как в чистом углекислом газе, но есть и некоторые особенности. В момент воспламенения вокруг частицы образуется небольшое количество дыма, однако световой вспышки не наблюдается. Для смеси 5,6 % CO_2 в аргоне внешний вид продуктов сгорания в большинстве опытов такой же, как и для продуктов горения в чистом CO_2 , и кроме того иногда образуются полые частицы черного цвета. Для смеси 2,7 % CO_2 в аргоне продукт сгорания всегда имеет вид частицы черного цвета с неровной поверхностью. В смеси с содержанием углекислого газа 0,5 % частицы магния не воспламеняются.

Полученные экспериментальные зависимости $T_{кр}(d)$ показаны на рис. 1, 1', 2'. Видно, что уменьшение концентрации CO_2 приводит к увеличению $T_{кр}$. Необходимо отметить, что при давлении чистого CO_2 $p_{\text{CO}_2} = 5,3 \cdot 10^2$ Па удалось получить воспламенение Mg (по крайней мере

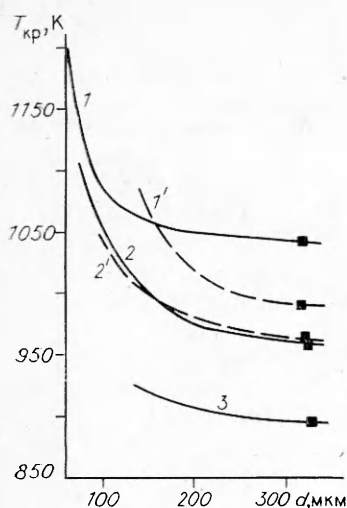


Рис. 1. Зависимость критической температуры воспламенения от исходных размеров частиц Mg в CO_2 (сплошные кривые) и в смеси углекислого газа с аргонном при общем давлении 10^5 Па (штриховые).

Давление углекислого газа, Па: 1 — 10^5 , 2 — $5,3 \cdot 10^3$, 3 — $5,3 \cdot 10^2$; 1' — $2,6 \cdot 10^3$, 2' — $5,3 \cdot 10^3$; точки — погрешность.

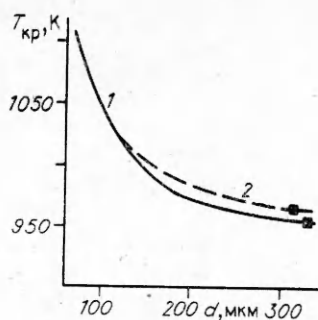


Рис. 2. Зависимость $T_{кр}$ (d).

1 — $5,3 \cdot 10^3$ Па CO_2 ; 2 — $5,3 \cdot 10^3$ Па $\text{CO}_2 + \text{Ar}$ (общее давление смеси 10^5 Па).

для частиц с $d > 140$ мкм), в то время как в смеси CO_2 с Ar (при $p_{\text{CO}_2} = 5,3 \cdot 10^2$ Па) частицы не воспламеняются вообще. Это можно объяснить тем, что воспламенение происходит в кинетическом режиме, и при снижении общего давления чистого углекислого газа диффузионный подвод окислителя (и, следовательно, скорость тепловыделения) сохраняется, а теплоотвод уменьшается, в то время как снижение концентрации углекислого газа в смеси с аргонном при сохранении общего давления среды приводит к уменьшению подвода окислителя, но сохранению величины теплоотвода.

В пользу такого механизма говорит тот факт, что разбавление CO_2 аргонном приводит к повышению $T_{кр}$ (рис. 2). Увеличение общего давления газовой среды за счет инертного газа приводит к росту теплоотвода, при этом диффузионный подвод окислителя и, следовательно, скорость тепловыделения уменьшаются. Чтобы сохранить условия самовоспламенения по Семенову [4], необходимо повысить температуру среды. Именно это и наблюдается в эксперименте.

Исходя из экспериментальных результатов и используя условия теплового срыва [3], можно решить обратную задачу: предполагая формальную кинетику окисления, определить кинетические параметры в высокотемпературной области.

В таблице приведены значения энергий активации и предэкспонент, рассчитанные по такой схеме: K_1 и E_1 — предэкспонент и энергия активации для крутой ветви, т. е. для частиц с $d < 140$ мкм; K_2 и E_2 — тоже самое для пологой ветви ($d > 140$ мкм). Из таблицы видно, что при $p_{\text{CO}_2} = 10^5$ и $5,3 \cdot 10^3$ Па, а также для смеси 5,6 % CO_2 в аргонном экспери-

p , Па	Состав среды	K_1 , кг/(м ² ·с)	E_1 , кДж/моль	K_2 , кг/(м ² ·с)	E_2 , кДж/моль
10^5	CO_2	62	72	$7,7 \cdot 10^{15}$	373
$5,3 \cdot 10^3$	CO_2	40	73	$9,9 \cdot 10^{14}$	348
$5,3 \cdot 10^2$	CO_2	—	—	$3,1 \cdot 10^{14}$	318
10^5	CO_2 ($5,3 \cdot 10^3$ Па) + Ar	450	91	$4,5 \cdot 10^4$	134
10^5	CO_2 ($2,6 \cdot 10^3$ Па) + Ar	—	—	$6,3 \cdot 10^2$	100

ментальные кривые характеризуются двумя парами кинетических параметров.

В связи с тем, что экспериментально измеренные времена индукции для частиц с $d = 140 \div 155$ мкм составляют величины порядка 3—5 с, необходимо проверить влияние выгорания на воспламенение мелких частиц Mg. Проведены расчеты времени выгорания таких частиц и сравнение полученных результатов с экспериментальными временами индукции. Оказалось, что частица Mg с $d = 140$ мкм при температуре среды $T = 1058$ К полностью окисляется за время ~ 5 с. Таким образом, частицы с $d \leq 140$ мкм за время индукции успевают полностью окислиться. Следовательно, критические условия для этих частиц не выполнены и они не воспламеняются при $T_{кр}$ из-за выгорания.

Известно [4], что вблизи критических условий зависимость времени индукции от температуры очень сильная (при изменении температуры на 20 градусов время задержки воспламенения изменяется на порядок), поэтому если проводить опыт при температуре несколько выше критической, то частицы не успеют выгореть за время индукции и должны воспламениться.

Именно такое, как бы закритическое, воспламенение и наблюдалось в опытах с мелкими частицами. Следовательно, величины K_1 , E_1 , определенные из опытов по воспламенению, не могут быть использованы в качестве кинетических параметров, характеризующих процесс высокотемпературного окисления магния в CO_2 и его смесях с аргоном без учета выгорания. Так как крупные частицы не успевают выгореть за время индукции, то величины K_2 и E_2 могут быть использованы в качестве характеристик процесса окисления.

Анализ таблицы показывает, что одиночные частицы Mg с $d = 140 \div 350$ мкм и $p_{CO_2} = 5,3 \cdot 10^2 \div 10^5$ Па подчиняются следующему эмпирическому соотношению:

$$W = 3,87 \cdot 10^{12} \cdot P^{2/3} \exp(-346\,100/RT_*),$$

где W — скорость образования окиси, кг/(м²·с); T_* — температура частицы, К; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); P — безразмерная величина, численно равная давлению углекислого газа, Па.

Следует обратить внимание на то, что разбавление углекислого газа аргоном меняет кинетику окисления, при этом существенно уменьшается энергия активации по сравнению с окислением в чистом углекислом газе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967.
2. Валов А. Е., Гусаченко Е. И., Шевцов В. И. // Влияние давления на воспламенение одиночных частиц магния в воздухе и углекислом газе // Горение гетерогенных и газовых систем: Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву. — Черноголовка, 1989. — С. 85—87.
3. Блошенко В. Н., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. // К вопросу об определении кинетических параметров высокотемпературного окисления магния // ФГВ. — 1976. — 12, № 5. — С. 682—688.
4. Шевцов В. И., Фурсов В. П., Стесик Л. И. // К вопросу о механизме горения одиночных частиц магния // Там же. — № 6. — С. 859—865.

п. Черноголовка

*Поступила в редакцию 13/II 1991,
после доработки — 13/VI 1991*