

рения в спиновое при разбавлении продуктами или инертным газовым компонентом связана с уменьшением параметра  $\gamma$  и ростом теплопотерь. Срыв горения обусловлен увеличением относительных теплопотерь. Подтверждается падение частоты спинового горения от увеличения степени разбавления инертным газом, так как последнее увеличивает эффективные теплопотери; численные расчеты показывают, что при этом увеличивается время сгорания витка спирали. Аналогично находит объяснение и зависимость скорости и частоты горения от диаметра. В согласии с теорией находится и возможность прямого перехода с устойчивого горения на спиновый режим (ср. с рис. 3), минуя пульсационный.

*Поступила в редакцию  
13/IV 1979*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 208, 6.
2. А. К. Филоненко. Archiwum termodynamiki i spalania, 1975, 6, 1.
3. А. К. Филоненко, В. И. Вершинников. ФГВ, 1975, 11, 3.
4. Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1978, 239, 5.
5. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1.
6. А. П. Алдушин, Б. И. Сенлярский. Теория фильтрационного горения пористых металлических образцов. Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1977.
7. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1973, 9, 5.
8. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.
9. Н. Н. Яненко. Метод дробных шагов решения многомерных задач математической физики. Новосибирск, Наука, 1967.
10. А. А. Самарский. Введение в теорию разностных схем. М., Наука, 1971.
11. Т. П. Ивлева, К. Г. Шкадинский. Госфонд алгоритмов и программ, П003381, 1978.
12. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1964, 141, 1.
13. Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович, А. Г. Истратов. ПМТФ, 1962, 4.
14. Г. М. Махвиладзе, Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1971, 5.
15. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин.— В сб.: Горение и взрыв. М., Наука, 1972.
16. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян. Теплодиффузионная неустойчивость стационарной волны горения. Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1978.

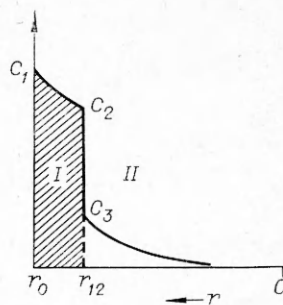
### К ТЕОРИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ. II. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ОБРАЗОВАНИИ ПЛЕНКИ ПРОДУКТА И ТВЕРДОГО РАСТВОРА

*А. Б. Арутюнян, С. Л. Харатян, А. Г. Мержанов  
(Ереван)*

При взаимодействии металлов с элементами внедрения ( $O_2$ ,  $N_2$ , В, С и др.) в общем случае образуется целый спектр продуктов: новые фазы — соединения и твердые растворы со своими диффузионными и тепловыми характеристиками [1—7]. Число и порядок расположения слоев фаз-продуктов соответствует диаграмме состояния данной системы металл — неметалл.

Многофазность образующихся продуктов и конечность размера частиц металлов не позволяют описать кинетику взаимодействия металлов с неметаллами одним брутто-уравнением простого типа. Влияние конеч-

Рис. 1. Схематическое изображение диффузионной зоны.



ности размера частиц особенно важно при наличии твердых растворов внедрения, где значения коэффициентов диффузии реагента достаточно высоки [1—4]. Вследствие этого даже при малых степенях превращения, характерных для процессов воспламенения, из-за нарушения модели полубесконечного тела (связанного с насыщением твердого раствора) меняется кинетический закон роста пленки продукта [8].

К настоящему времени теория воспламенения частиц металлов развита для двух простых случаев взаимодействия: образования только однослойной пленки продукта [9, 10] и твердого раствора [11, 12]. Общим подходом к решению задачи о воспламенении частиц металлов является рассмотрение нестационарного уравнения теплового баланса с химическим источником при соответствующем законе тепловыделения. В работах [9, 10] функция тепловыделения задается в виде эмпирического кинетического закона (так называемые степенные [9] и логарифмические [10] законы окисления). В [11] в приближении модели полубесконечного тела и независимости растворимости от температуры задача о воспламенении при образовании твердого раствора сводится к задаче, рассмотренной в [9] (тепло-кинетические модели воспламенения).

В [12] для описания процесса воспламенения частицы металла с образованием твердого раствора рассматривалась теплодиффузионная модель взаимодействия, в которой учитывались как конечность размера частиц, так и изменение растворимости с температурой. В настоящем сообщении приводятся результаты применения такой модели для описания теплового режима одновременного образования слоя продукта и твердого раствора. В определенной мере эти представления могут быть применены также для случая образования многослойной окалины и твердого раствора.

**Постановка задачи.** В рамках классической теории реакционной диффузии процесс взаимодействия частицы металла (для простоты симметричной формы) с неметаллом описывается системой дифференциальных уравнений при соответствующих граничных условиях. На рис. 1 схематически показано распределение концентрации неметалла в образце, когда вследствие диффузии образуется твердый раствор реагента в металле и новая фаза — продукт их взаимодействия. Коэффициенты диффузии неметалла в продукте ( $D_1$ ) и металле ( $D_2$ ) не зависят от концентрации реагента в пределах соответствующей фазы и зависят от температуры экспоненциально. Аналогично представлениям работы [9] можно считать, что при развитии неизотермического процесса градиенты температуры в частице отсутствуют.

Значения концентрации на границе раздела фаз заданы и не зависят от времени (см. рис. 1). Эти величины ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ) могут определяться по диаграмме состояния соответствующей системы. В общем случае они зависят от температуры и давления. В отличие от  $C_2$  и  $C_3$  значение  $C_1$  определяется также условиями взаимодействия образца с внешней средой, а именно адсорбционно-десорбционным равновесием. При лимитирующей роли диффузии в твердой фазе  $C_1$  тоже определяется диаграммой состояния и в данной постановке принимается постоянной.

Таким образом, концентрации  $C(r, t)$  внутри фаз удовлетворяют уравнениям

$$\partial C/\partial t = D_{10} \exp(-E_1/RT) [\partial^2 C/\partial r^2 + n/r \cdot \partial C/\partial r], \quad r_{12} \leq r \leq r_0 \quad (1)$$

в пленке продукта и

$$\partial C/\partial t = D_{20} \exp(-E_2/RT) [\partial^2 C/\partial r^2 + n/r \cdot \partial C/\partial r], \quad 0 \leq r \leq r_{12} \quad (2)$$

в твердом растворе. Граничные условия ( $t > 0$ ):  $r = r_0$ ,  $C = C_1$ ;  $r = r_{12} + 0$ ,  $C = C_2$ ;  $r = r_{12} - 0$ ,  $C = C_3$ ;  $r = 0$ ,  $\partial C/\partial r = 0$ .

Скорость перемещения границы раздела пленка — металл находится из условия материального баланса на этой границе

$$(C_2 - C_3) \frac{dr_{12}}{dt} = \bar{D}_2(\bar{T}) \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_{12}-0} - D_1(T) \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_{12}+0}. \quad (3)$$

Здесь  $C$  — относительная атомная концентрация неметалла в подрешетке металла или продукта;  $t$  — время;  $r$  — координата;  $r_0$  — характерный размер частицы;  $r_{12}$  — координата границы раздела фаз пленка — металл;  $\delta = (r_0 - r_{12})$  — толщина пленки;  $n$  — параметр симметрии:  $n = 0$  — плоскопараллельная пластина,  $n = 1$  — неограниченный цилиндр,  $n = 2$  — шар.

Исходное состояние частицы металла характеризуется наличием тонкой пленки продукта, где концентрация реагента имеет линейный профиль. При решении задачи толщина начальной пленки задается такой малой, чтобы она (следовательно, и вид концентрационного профиля в пленке) не повлияла на результаты решения. Принимается, что начальная концентрация реагента в металле равна нулю. Таким образом,

$$t = 0: \quad r = r_{12}^H, \quad (r_0 - r_{12}^H = \delta_n \ll r_0);$$

$$C(r, 0) = C_1 - \frac{C_1 - C_2}{r_0 - r_{12}^H} (r_0 - r); \quad r_{12}^H \leq r \leq r_0; \quad (4)$$

$$C(r, 0) = 0, \quad 0 \leq r \leq r_{12}^H.$$

При записи функции тепловыделения учитывается линейный характер зависимости теплового эффекта от концентрации внедренного реагента, известный из калориметрических измерений по азотированию и карбидизации ряда переходных металлов [13]. Строго говоря, такая зависимость наблюдается в пределах каждой конкретной фазы и с переходом от одной фазы к другой меняется коэффициент пропорциональности. Но для простоты в данной постановке принималось, что имеет место единая линейная зависимость в областях гомогенности и твердого раствора и пленки продукта. Это допущение, означающее равенство теплового эффекта растворения и образования фаз-продукта в расчете на единицу массы внедренного компонента, является хорошим приближением для большого класса систем переходный металл — неметалл (например, разница в теплотах образования нитрида титана и  $\alpha$ -,  $\beta$ -твердых растворов составляет всего 20% для нитридов Zr — 10%, для карбидов тантала — 5% [13]).

Имея в виду сказанное выше, функция тепловыделения записывается в виде

$$dq/dt = r_0/(n+1) \cdot Q_p/C_1 \cdot dC(t)/dt,$$

где  $C(t)$  — среднеобъемная относительная атомная концентрация реагента в частице. Она находится из решения системы уравнений (1)–(4)

$$\bar{C}(t) = \frac{n+1}{r_0^{n+1}} \int_0^{r_0} r^n C(r, t) dr = \frac{n+1}{r_0^{n+1}} \left[ \int_0^{r_{12}^H} r^n C(r, t) dr + \int_{r_{12}^H}^{r_0} r^n C(r, t) dr \right].$$

Для описания теплового режима взаимодействия частицы металла с неметаллом рассмотрим уравнение теплового баланса для частицы с химическим источником тепла мощностью  $dq/dt$

$$c_p \rho \frac{r_0}{n+1} \frac{dT}{dt} = \frac{r_0}{n+1} \frac{Q}{C_1} \frac{d\bar{C}(t)}{dt} - \frac{\lambda}{2r_0} \text{Nu} (T - T_0), \quad (5)$$

$$t = 0: T = T_n,$$

где  $T$  — температура частицы;  $T_0$  — температура окружающей среды;  $T_n$  — начальная температура частицы;  $Q$  — тепловой эффект образования 1 г продукта с концентрацией реагента в нем  $C_1$ ;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности окружающей среды;  $\text{Nu}$  — число Нуссельта;  $c_p$  — удельная теплоемкость металла;  $\rho$  — плотность металла.

Система (1)–(5) может быть приведена к следующему безразмерному виду:

$$\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \Omega \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \beta\Theta}\right) \left[ \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} + \frac{n}{\xi} \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right], \quad \xi_{\text{II}} \leq \xi \leq 1,$$

$$\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \omega \Omega \exp\left(\frac{v\Theta}{1 + \beta\Theta}\right) \left[ \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} + \frac{n}{\xi} \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right], \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{\text{II}},$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\bar{\eta}(\tau)}{d\tau} - \Theta;$$

$$\tau = 0: \eta = 0, \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{\text{II}}^{\text{H}},$$

$$\eta = 1 - (1 - \eta_{\text{II}}) \frac{1 - \xi}{1 - \xi_{\text{II}}^{\text{H}}}, \quad \xi_{\text{II}}^{\text{H}} \leq \xi \leq 1 \quad (1 - \xi_{\text{II}}^{\text{H}} = z_{\text{II}} \ll 1), \quad (6)$$

$$\Theta = -\Theta_{\text{II}};$$

$$\tau > 0: \xi = 1, \quad \eta = 1,$$

$$\xi = \xi_{\text{II}} + 0, \quad \eta = \eta_{\text{II}},$$

$$\xi = \xi_{\text{II}} - 0, \quad \eta = \eta_{\text{P}},$$

$$\xi = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0;$$

$$(\eta_{\text{P}} - \eta_{\text{II}}) \frac{dz}{d\tau} = \left[ \omega \exp\left(\frac{(v-1)\Theta}{1 + \beta\Theta}\right) \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \Big|_{\xi_{\text{II}}-0} - \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \Big|_{\xi_{\text{II}}+0} \right] \gamma \Omega \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \beta\Theta}\right),$$

$$\Theta = \frac{E_1}{RT_0^2} (T - T_0), \quad \eta = \frac{C}{C_1}, \quad \xi = \frac{r}{r_1}, \quad \tau = \frac{n+1}{2r_0^2} \cdot \frac{\lambda}{c_p \rho} \cdot \text{Nu} \cdot t,$$

$$\beta = \frac{RT_0}{E_1}, \quad \gamma = \frac{c_p}{Q} \cdot \frac{RT_0^2}{E_1}, \quad \omega = \frac{D_2(T_0)}{D_1(T_0)}, \quad \Theta_{\text{II}} = \frac{E_1}{RT_0^2} (T_0 - T_{\text{II}}),$$

$$v = \frac{E_2}{E_1}, \quad \eta_{\text{II}} = \frac{C_2}{C_1}, \quad \eta_{\text{P}} = \frac{C_3}{C_1}, \quad z = 1 - \xi_{\text{II}}, \quad \xi_{\text{II}}^{\text{H}} = \frac{r_{12}}{r_0},$$

$$\Omega = \frac{2D_1(T_0) E_1 Q \rho}{(n+1) \lambda \text{Nu} \cdot RT_0^2},$$

где  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\Theta_{\text{II}}$ ,  $\Omega$  — параметры, известные из теории теплового взрыва [15]. Остальные параметры обуславливаются данной постановкой задачи и учитывают ширину области гомогенности продукта ( $\eta_{\text{II}}$ ) и раствора ( $\eta_{\text{P}}$ ), отношение коэффициентов диффузии реагента в металле и продукте ( $\omega$ ) при масштабной температуре и различие в температурной зависимости коэффициентов диффузии в металле и продукте ( $v$ ).

Приведенная система уравнений (6) может описать тепловой режим взаимодействия частицы металла с неметаллом в следующих случаях.

1) В результате взаимодействия образуется только пленка продукта, реагент в металле не растворяется ( $\eta_p = 0$ ,  $\omega = 0$ ,  $v$  теряет смысл). При этом из двух уравнений диффузии остается одно, которое решается аналитически, и получается параболический закон роста пленки продукта в неизотермических условиях (строго говоря, этот закон имеет место только на пластине, для других симметричных форм частиц, как следует из [14], по мере роста пленки параболический закон быстро нарушается). Закономерности воспламенения при параболическом законе окисления подробно рассмотрены в теплокинетической теории [9], где для предела воспламенения получена формула (при  $\Theta_n \gg 1$ )

$$\Omega'_{кр} = \left( \frac{3QE_1}{cRT_{0кр}^2} \right)^2 \frac{2c\rho K(T_{0кр})}{3\lambda Nu} = 2,33 + \frac{1}{e\gamma'} \quad (7)$$

Здесь  $K = 2a^2D_1$ ;  $a$  — решение трансцендентного уравнения [16]

$$\frac{C_2}{C_1 - C_2} \sqrt{\pi} \cdot a = \frac{\exp(-a^2)}{\operatorname{erf}(a)}; \quad (7')$$

$\Omega'$  и  $\gamma'$  связаны с  $\Omega$  и  $\gamma$  введенными в данной работе соотношениями  $\Omega' = 2a^2(n+1)/\gamma \cdot \Omega$ ,  $\gamma' = r_0/(n+1)\delta_n \cdot \gamma$ .

2) Образуется только твердый раствор ( $\eta_p = \eta_n$ ,  $\omega = 1$ ,  $v = 1$ ). Тогда решаются оба уравнения диффузии с одинаковыми значениями параметров и условием «сшивки» этих решений  $\left. \frac{d\eta}{d\xi} \right|_{\xi_n+0} = \left. \frac{d\eta}{d\xi} \right|_{\xi_n-0}$ , которое получается из уравнения материального баланса при  $\eta_p = \eta_n$ ,  $\omega = 1$ ,  $v = 1$ . В этом случае для предела воспламенения в области нормальных режимов получена формула [12]

$$\Omega_{кр}^p = 4,2\gamma^p + 0,003 \quad (\gamma^p \leq 0,04).$$

С учетом новых обозначений ( $Q_p - Q_{\eta_p}$ ,  $E_2 = vE_1$ ,  $D_2(T_0) = \omega \cdot D_1(T_0)$ ) имеем  $\gamma = \gamma^p/v\eta_p$ ,  $\Omega_{кр} = \Omega_{кр}^p/\omega v\eta_p$  и окончательно

$$\Omega_{кр} = \frac{4,2\gamma}{\omega v^2 \eta_p^2} + \frac{0,003}{\omega v \eta_p} \quad (8)$$

3) Одновременно образуются пленка продукта и твердый раствор. Следует отметить, что даже в приближении полубесконечного тела, когда суммарный процесс одновременного роста пленки и растворения описывается параболической кинетикой, эта задача не сводится к рассмотренной в теплокинетической теории из-за того, что константа суммарного процесса зависит от температуры не экспоненциально [1]. Лишь в случае  $v = 1$ , т. е. когда значения энергий активации для процессов роста пленки и растворения одинаковы, теплокинетическая модель может описать процесс воспламенения. Однако известно, что в подавляющем большинстве случаев  $v < 1$  (диффузионный перенос в пленке более активирован, чем в растворе).

Система уравнений (6) решалась на ЭВМ по неявной разностной схеме. Весь анализ проводился в диапазоне значений  $0,001 \leq \gamma \leq 0,01$ , где наблюдаются только нормальные режимы воспламенения (вырождение теплового воспламенения в данной работе не рассматривалось). В данном случае на характер решения системы, кроме основного параметра  $\gamma$  (влияние  $\Theta_n$  и  $\beta$  слабое), существенное влияние оказывают параметры  $\eta_p$ ,  $\omega$  и  $v$ .

Проследим за развитием процесса при различных соотношениях коэффициентов диффузии в металле и в продукте ( $\omega$ ) и различных значениях растворимости ( $\eta_p$ ). Из рис. 2 видно, что при низких температурах происходит преимущественное образование твердого раствора (особенно при большом  $\omega$ ). С повышением температуры вследствие уменьшения отношения коэффициентов диффузии (так как  $v < 1$ ) и насыщения

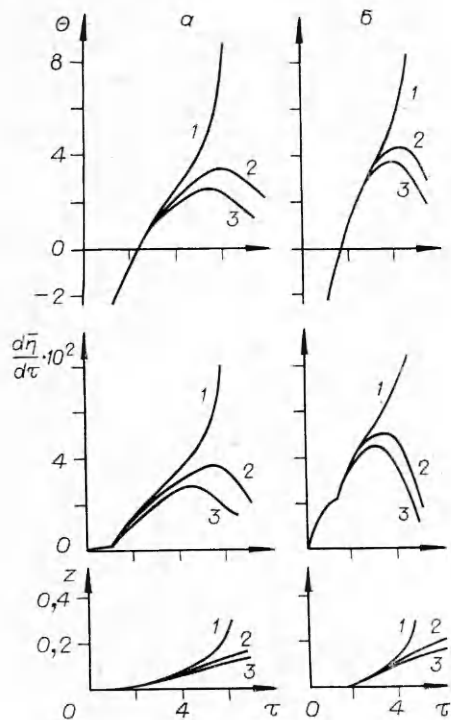


Рис. 2. Зависимость температуры частицы  $\Theta$ , скорости тепловыделения  $\frac{d\bar{\eta}}{d\tau}$  и толщины пленки продукта  $z$  от времени при малой растворимости реагента в металле ( $\eta_p = 0,05$ );  $\gamma = 0,01$ ,  $\nu = 0,3$ ,  $\Theta_n = 10$ ,  $\beta = 0,05$ ,  $\eta_n = 0,7$ ,  $n = 0$ .

а)  $\omega = 10$ : 1 —  $\Omega = 0,084$ , 2 —  $\Omega = 0,083$ , 3 —  $\Omega = 0,08$ ; б)  $\omega = 10^3$ : 1 —  $\Omega = 0,049$ , 2 —  $\Omega = 0,048$ ; 3 —  $\Omega = 0,047$ .

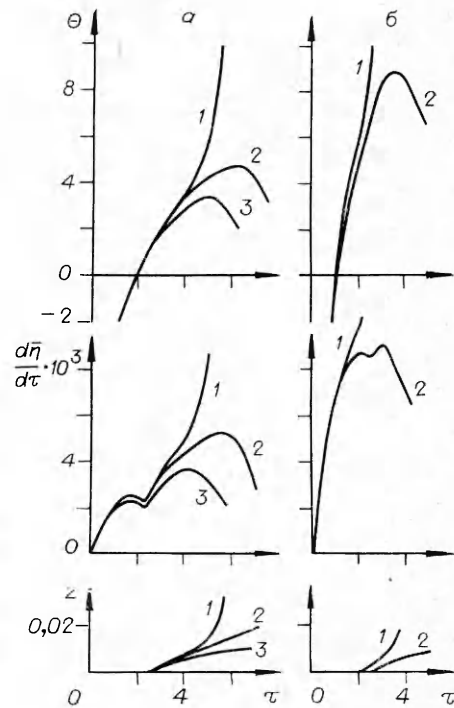


Рис. 3. Зависимость  $\Theta$ ,  $\frac{d\bar{\eta}}{d\tau}$  и  $z$  от времени при большой растворимости реагента в металле ( $\eta_p = 0,5$ , остальные параметры аналогичны рис. 2).

а)  $\omega = 10$ : 1 —  $\Omega = 0,0048$ , 2 —  $\Omega = 0,0047$ , 3 —  $\Omega = 0,0045$ ; б)  $\omega = 10^3$ : 1 —  $\Omega = 0,00025$ , 2 —  $\Omega = 0,00022$ .

твёрдого раствора (при больших  $\omega$ ) начинает преобладать рост пленки продукта на поверхности частицы. Стадийный характер тепловыделения проявляется лучше при больших значениях  $\omega$  (см. рис. 2). Критическое значение  $\Omega$  в данном случае равно 0,0835 при  $\omega = 10$  и 0,0485 при  $\omega = 10^3$ . Отметим, что в случае отсутствия растворимости ( $\eta_p = 0$ )  $\Omega_{кр} = 0,0935$ . Таким образом, наличие растворимости реагента в металле (даже 5%-ное) улучшает условия воспламенения частицы металла (при  $\omega = 10^3$   $\Omega_{кр}$  уменьшается в 2 раза, а при  $\omega = 10$  на 10—15%). Увеличение  $\omega$  приводит также к росту максимальных докритических разогревов. Если в случае образования только пленки ( $\eta_p = 0$ )  $\Theta_{max} = 3,3$  [9], то здесь  $\Theta_{max} = 3,6$  при  $\omega = 10$  и  $\Theta_{max} = 4,5$  при  $\omega = 10^3$ .

При всех разумных значениях параметров в случае низкой растворимости (~5%) процесс воспламенения частицы происходит в условиях ускоряющегося роста пленки. Вклад в суммарное тепловыделение образования твёрдого раствора заметен, но недостаточен для того, чтобы частица воспламенилась в стадии растворения.

При большой растворимости реагента в металле ( $\eta_p = 0,5$ ), как видно из рис. 3, картина развития теплового взрыва имеет некоторые качественные отличия от описанной. Двухстадийный характер тепловыделения здесь проявляется четче и, что существенно, процесс воспламенения может быть обусловлен только растворением реагента в металле (при больших  $\omega$ ). Немаловажной чертой процесса в данном случае является наличие очень больших докритических разогревов ( $\Theta_{max} \approx 10$ ), наблюдавшихся при больших  $\omega$  (величина  $\Theta_{max}$  растет с ростом  $\omega$  и  $\eta_p$ ).

Анализ проведенных расчетов показывает, что во всех случаях наличие растворимости реагента в металле улучшает условия воспламенения частицы металла. Общая скорость процесса складывается из двух слагаемых, связанных с растворением и ростом пленки продукта. Этому соответствует тот факт, что предел воспламенения (критическое значение параметра  $\Omega$ ) уменьшается по сравнению с пределами при образовании только пленки или только твердого раствора. Причем  $\Omega_{кр}$  существенно зависит от  $\eta_p$  и  $\omega$ . При различных значениях этих параметров можно выделить два предельных режима воспламенения. При малых  $\eta_p$  и  $\omega$  процесс воспламенения обусловлен в основном нарастанием пленки продукта. Растворение и дает вклад в общее тепловыделение, но предел воспламенения уменьшается не сильно по сравнению со случаем  $\eta_p = 0$  ( $\sim 10-15\%$ ). Второй предельный режим реализуется, когда воспламенение частицы протекает в стадии растворения реагента в металле, а толщина пленки продукта в момент воспламенения пренебрежимо мала (большие  $\eta_p$  и  $\omega$ ). Вклад растворения увеличивается также с ростом  $v$ . Так, с увеличением  $v$  при идентичных значениях  $\eta_p$  и  $\omega$   $\Omega_{кр}$  уменьшается. Наличие двухстадийных режимов связано с тем, что значения энергий активации растворения и образования пленки продукта отличаются сильно ( $E_2 \ll E_1$ ,  $v \ll 1$ ). При  $v > 0,5$  двухстадийные режимы тепловыделения уже не наблюдаются.

Критическое значение параметра  $\Omega$ , характеризующего предел воспламенения, в общем случае является функцией других параметров задачи

$$\Omega_{кр} = \Omega_{кр}(\gamma, \omega, \eta_p, v, \Theta_n, \beta, z_n, \eta_n, n).$$

Известно, что зависимость  $\Omega_{кр}$  от  $\beta$  ( $\beta \ll 1$ ) слабая [15, 17] и в данной работе не рассматривалась (в расчетах принималась  $\beta = 0,05$ ). Влияние начального температурного напора тоже слабое [9]. Например, при  $\gamma = 0,01$ ,  $n = 0$ ,  $v = 0,3$ ,  $\eta_p = 0,1$ ,  $\omega = 10^3$

$$\Omega_{кр} = \begin{cases} 0,014 & (\Theta_n = 0), \\ 0,022 & (\Theta_n \gg 0). \end{cases}$$

Во всем исследованном диапазоне изменения  $\gamma$  ( $0,001 \leq \gamma \leq 0,01$ ) зависимость  $\Omega_{кр}$  от  $\gamma$  линейна.

Влияние симметрии образца на предел воспламенения подробно не рассматривалось, так как в области нормального воспламенения, когда имеют место небольшие «выгорания», она играет незначительную роль [12]. Сильное влияние на предел воспламенения, как было отмечено выше, оказывают параметры  $\eta_p$  и  $\omega$ . На рис. 4 приведены зависимости  $\Omega_{кр}$  от  $\eta_p$  при двух значениях параметра  $\omega$  ( $\gamma = 0,001$ ;  $v = 0,3$ ), полученное численным интегрированием системы уравнений (6). Видно, что роль растворения тем существеннее, чем больше значения  $\omega$  и  $\eta_p$ . Кривая 4 представляет предел воспламенения в случае образования лишь твердого раствора (при  $\omega = 10$  аналогичная кривая идет очень далеко от кривой 1 и на графике не приведена).

Формула для твердого раствора описывает зависимость  $\Omega_{кр}$  от  $\eta_p$  тем лучше, чем больше значения  $\eta_p$ ,  $\omega$  и  $v$ , а также чем меньше значение  $\gamma$ . Например, при  $\gamma = 0,001$ ,  $v = 0,3$  и  $\omega = 10^3$  она описывает зависимость уже при  $\eta_p \geq 0,3$ . При полном совпадении  $\Omega_{кр}$ , рассчитанной по формуле (8) и полученной численным счетом для двухфазного случая, частица воспламеняется в стадии растворения, а образование пленки продукта происходит после срыва теплового равновесия и не оказывает влияния на предел воспламенения. На рис. 4 кривые 2, 3 представляют аппроксимационную формулу

$$\Omega_{кр} = 0,0001 + [9,35 - (6,5 + 3,6v) \sqrt{\eta_p \lg \omega}] \gamma, \quad (9)$$

которая была выведена из расчетных данных в следующем диапазоне

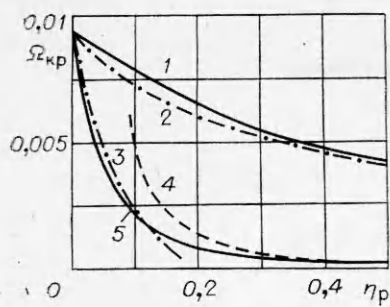


Рис. 4. Зависимость предела воспламенения от растворимости реагента в металле при различных соотношениях коэффициентов диффузии (1, 2— $\omega=10$ , 3—5— $\omega=10^3$ ). 1,5 — расчет на ЭВМ; 2,3 — аппроксимационная формула (9); 4 — формула для твердого раствора (8).

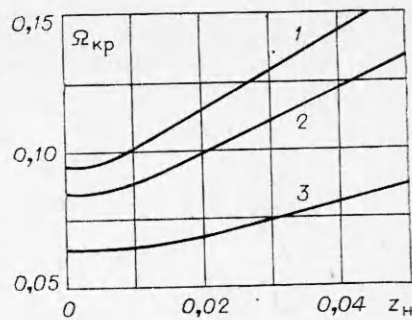


Рис. 5. Зависимость предела воспламенения от начальной толщины пленки при отсутствии (1) и наличии растворимости реагента в металле (2— $\eta_p=0,05$ ,  $\omega=10$ ; 3— $\eta_p=0,2$ ,  $\omega=10$ ).

изменения параметров:  $\gamma = 0,001 \div 0,01$ ,  $\omega = 1 \div 10^3$ ,  $\eta_p = 0 \div 0,15$ ,  $\nu = 0,3 \div 0,5$  ( $n = 0$ ,  $\Theta_n = 10$ ,  $\beta = 0,05$ ,  $\eta_n = 0,7$ ). Точность формулы не хуже 15% и возрастает при уменьшении значений  $\eta_p$  и  $\omega$ . Например, для  $\omega = 10$  этой формулой можно описать зависимость до  $\eta_p = 0,5$  и больше.

Таким образом, для каждой конкретной пары металл — неметалл, зная величину растворимости  $\eta_p$  из диаграммы состояния и рассчитав значения параметров  $\omega$  и  $\nu$  из экспериментальных данных по диффузии, можно без дополнительных экспериментов оценить относительную роль растворения в процессе воспламенения и определить в какой стадии произойдет воспламенение. Кроме механизма воспламенения можно оценить также критическую температуру воспламенения по формуле (8) или (9), если рассчитать значение  $\gamma$  для данной системы.

Результаты проведенных расчетов позволяют указать также границы применимости той или иной модели для описания процесса воспламенения частиц металлов. Удовлетворительные данные по критическим условиям воспламенения для систем с низкими значениями растворимости (<5%) или диффузионной подвижности реагента в металле ( $D_2/D_1 < 10$ ) можно получить и по теплокинетической теории [9] (например, системы Al, Mg с кислородом, металлы подгруппы IVA с углеродом [4, 9]). В случае же больших значений растворимости (больше 30%) и подвижности реагента в металле ( $D_2/D_1 \geq 10^3$ ) можно ограничиться моделью [12] (металлы подгруппы VA, а при  $T < 800^\circ\text{C}$  и подгруппы IVA с водородом [2]). Для многих систем переходный металл — неметалл, которые характеризуются наличием однофазных продуктов, а также высокими значениями растворимости или диффузионной подвижности реагента в металле (металлы подгруппы IVA и VA с кислородом и азотом [1, 3], подгруппы IVA с водородом при  $T < 800^\circ\text{C}$  [2]), для расчета пределов воспламенения следует применять формулу (9).

В теории воспламенения частиц металлов представляет большой интерес также зависимость критической температуры воспламенения от начальной толщины пленки продукта и от размера частицы. В данной работе при рассмотрении влияния начальной толщины пленки продукта<sup>1</sup> на предел воспламенения выяснилось, что начальные пленки, толщина которых меньше примерно на 0,5% характерного размера частицы (при  $\gamma = 0,01$ ), практически не влияют на предел воспламенения как при отсутствии, так и при наличии растворимости реагента в металле (рис. 5).

<sup>1</sup> Заметим, что естественные пленки на частице металла обычно имеют толщину до 100 Å, что при  $r_0 \approx 100$  мкм составляет всего 0,01%.



Это хорошо согласуется с экспериментальными данными работ [18, 19], где сообщается, что начальные пленки толщиной соответственно до 0,5 мкм ( $r_0 \approx 50$  мкм) и 0,05 мкм ( $r_0 \approx 0,6$  мм) не влияют на критические условия воспламенения Al [18] и Ti [19] в кислороде и кислородсодержащих смесях.

В случае более толстых начальных пленок, как видно из рис.5,  $\Omega_{кр}$  линейно зависит от  $z_n = \delta_n/r_0$  (аналогично зависимости (7), полученной в [9]). Таким образом,

$$\Omega_{кр} = \begin{cases} \Omega_{кр}^0, & z_n \leq z_n^0, \\ \Omega_{кр}^0 + b(z_n - z_n^0), & z_n \geq z_n^0, \end{cases} \quad (10)$$

где  $\Omega_{кр}^0$  определяется по (8) или (9). При  $\gamma = 0,01$  и  $\eta_p = 0$   $\Omega_{кр}^0 = 0,0935$ ,  $b = 1,4$  и  $z_n^0 = 0,005$ . С увеличением  $\eta_p$  и  $\omega$  происходит уменьшение значения  $b$  и увеличение  $z_n^0$  (см. рис. 5).

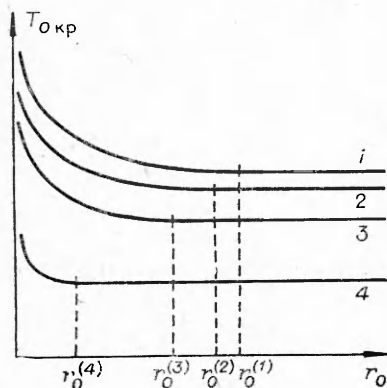
Формула (10) выражает зависимость критической температуры воспламенения от размера частиц (при одинаковой начальной толщине пленки у частиц разных размеров  $z_n \sim 1/r_0$ ). На рис. 6 схематически показана эта зависимость как при отсутствии, так и при наличии растворимости реагента в металле. Кривая 1 ( $\eta_p = 0$ ) аналогична зависимости, полученной в [9] для параболического закона окисления. Как видно из приведенных данных, наличие растворимости приводит к расширению диапазона по размеру частиц, где критическая температура воспламенения не зависит от размера. В предельном случае больших  $\eta_p$  и  $\omega$  и для реальных значений толщин начальных пленок и размеров частиц такая зависимость отсутствует (аналогично случаю образования только твердого раствора [12]).

Значение предела воспламенения зависит также от ширины области гомогенности пленки продукта ( $\eta_n$ ). Эта зависимость связана с тем, что константа параболического роста пленки определяется не только коэффициентом диффузии  $D_1$ , но и шириной области гомогенности  $\eta_n$  (см. уравнение (7')). При отсутствии растворимости реагента в металле ( $\eta_p = 0$ ) зависимость  $\Omega_{кр}$  от  $\eta_n$  можно с точностью до 1% аппроксимировать формулой ( $\gamma = 0,01$ )

$$\Omega_{кр} = 0,0096 + 0,0252/(1 - \eta_n), \quad \eta_n \geq 0,5.$$

В предельном случае  $\eta \rightarrow 0$  (пленка «переходит» в твердый раствор)  $\Omega_{кр} \rightarrow 0,045$ , что соответствует пределу воспламенения в случае образования только твердого раствора [12].

В заключение проанализируем некоторые качественные стороны процесса воспламенения при образовании многослойной окалины. В рамках классической теории реакционной диффузии (на чем базируется настоящая модель) контролирующей стадией взаимодействия в системе металл—



нemetалл является диффузионный перенос реагента через слои образовавшихся фаз в твердый раствор (химические реакции на границах раздела фаз протекают достаточно быстро). В этом случае получение каждого нового слоя лишь благоприятствует процессу воспламенения, давая определенный вклад в суммарное тепловыделение. Образование новых слоев не

Рис. 6. Зависимость температуры воспламенения от размера частиц.

1 -  $\eta_p = 0$ ; 2 -  $\eta_p = 0,05$ ,  $\omega = 10$ ; 3 -  $\eta_p = 0,2$   
 $\omega = 10$ ; 4 -  $\eta_p > 0,3$ ,  $\omega > 10^3$

приводит к дополнительному торможению процесса, поскольку каждая новая фаза (слой) возникает тогда, когда реализованы условия ее существования не только термодинамически, но и кинетически. Пока новый слой не может обеспечить необходимое значение диффузионного потока в уже растущем слое, он не может и возникнуть (но если по каким-то причинам он возник, то быстро исчезает — «растворяется» в предыдущем слое). Экспериментально такого рода явления наблюдались при исследовании реакционной диффузии в системе  $Zr-N_2$  [20], а также в системах  $Ti-N_2$  и  $Zr-N_2$  в [21], где регистрировалась поочередность образования различных фаз, известных согласно фазовой диаграмме состояния данной системы.

В случае многослойной окалины определяющую роль в процессе воспламенения играет тот слой, который дает наибольший вклад в суммарное тепловыделение, чему соответствует большое значение коэффициента диффузии реагента в данном слое и теплоты образования на 1 моль этой фазы.

*Поступила в редакцию  
2/IV 1979*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., Мир, 1969.
2. Гидриды металлов. Под ред. В. Мюллера. М., Атомиздат, 1973.
3. С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский. Азотирование тугоплавких металлов. М., Metallurgia, 1972.
4. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. Под ред. Г. В. Самсонова. М., Metallurgia, 1974.
5. Ю. В. Левинский. Диаграммы состояния металлов с газами. М., Мир, 1975.
6. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. Бориды. М., Атомиздат, 1975.
7. П. В. Гельд, Ф. А. Сидоренко. Силициды переходных металлов четвертого периода. М., Metallurgia, 1974.
8. Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатьян и др. ФГВ, 1977, 13, 5, 713.
9. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержапов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
10. А. П. Алдушин, В. Н. Блошенко, Б. С. Сеплярский. ФГВ, 1973, 9, 4, 489.
11. А. Г. Мержапов, Э. Н. Руманов. Изв. АН СССР, Металлы, 1977, 3, 188.
12. А. Б. Аругянц, С. Л. Харатьян, А. Г. Мержапов. ФГВ, 1979, 15, 3, 16.
13. Соединения переменного состава. Под ред. Б. Ф. Ормонта. Л., Химия, 1969.
14. Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатьян и др. ИФЖ, 1977, 33, 5, 899.
15. А. Г. Мержапов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 35, 4, 656.
16. C. J. Rosa. J. Zess-Common Metals, 1968, 16, 3.
17. J. R. Parks. J. Chem. Phys., 1964, 34, 46.
18. А. Г. Мержапов, Ю. А. Гальченко и др. — В сб.: Горение и взрыв. М., Наука, 1972.
19. В. П. Грачухо, М. А. Гуревич, М. И. Савельев. ФГВ, 1978, 14, 1, 35.
20. R. A. Sallach. J. Phys. Chem., 1972, 76, 2156.
21. С. Л. Харатьян. Канд. дис. Ереван, 1977.

### К ТЕОРИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ЛЕТУЧИМИ ПЛЕНКАМИ ПРОДУКТОВ

*Ю. М. Григорьев, Д. З. Сафанеев  
(Черноголовка)*

Диффузионно-контролируемый рост пленок продуктов реакций, образующихся при окислении металлов, может сопровождаться их одновременным испарением. Теоретический анализ закономерностей воспламенения для данного случая применительно к бору проводился в [1—6]. Эти исследования позволили сформулировать математическую модель