

факт, что образующийся в результате связывания хлорной кислоты избыток аммиака сдвигает равновесие диссоциации влево.

Как следует из сопоставления рис. 1 и 2, максимальное значение I_n и минимальное значение γ наблюдались для ПХА с 1,5% СаО. Падение γ с ростом содержания СаО свидетельствует о том, что ведущая реакция в этом случае все в большей и большей степени протекает в конденсированной фазе, а доля газофазных реакций уменьшается. Таким образом, ингибирующее влияние СаО обусловлено торможением реакций, протекающих в конденсированной фазе. В области давлений выше 500 ат, в которой ведущими являются газофазные реакции [9], добавление к ПХА СаО приводило к увеличению скорости горения. Положительное каталитическое влияние СаО на распад гидразина, например, отмечено в работе [12].

В заключение следует подчеркнуть, что отсутствие корреляции между действием добавок на термический распад и горение показывает, что метод подбора ингибиторов горения, предложенный в работах [5, 6], не обоснован. Значительно более плодотворен подбор ингибиторов горения на основании гипотез о замедлении химических реакций при горении ВВ [13], а также нитрата и перхлората аммония и смесей на их основе [10].

*Институт химической
физики АН СССР, Москва*

*Поступила в редакцию
15/XI 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. L. L. Bircumshaw, B. Newman. J. Chem. Soc., 1957, 4741.
2. А. П. Глазкова. ФГВ, 1968, 4, 3, 314.
3. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
4. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121.
5. E. W. Meyer, E. K. Weinberg, L. Shieler. AIAA J., 1970, 8, 7, 171.
6. W. O. Munson, R. Reed, Jr. AIAA paper, № 69—502.
7. A. J. B. Robertson. J. Soc. Chem. Ind., 1948, 67, 6, 221.
8. G. D. Summons. AIAA paper, № 69—54.
9. А. Р. Глазкова. Explosivstoffe, 1970, 4, 89.
10. А. П. Глазкова, П. П. Попова. Докл. АН СССР, 1967, 177, 6, 1341.
11. R. C. Musso, A. F. Grigor. AIAA paper, № 68—495.
12. О. В. Крылов. Проблемы кинетики и катализа. Физика и физико-химия катализа. Под ред. С. З. Рогинского, О. В. Крылова. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 273.
13. А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 181, 2, 383.

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ГАЗАМИ

*Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян, З. С. Андрианова,
А. Н. Иванова, А. Г. Мержанов*

При взаимодействии металлов с газообразными или твердыми компонентами процесс роста пленки продуктов сопровождается ее растворением в исходном металле, в результате чего поверхности раздела фаз пленка — металл предшествует диффузионная зона твердых растворов внедрения. Такая зона существует при взаимодействии переходных металлов IV и V групп с H_2 , N_2 , O_2 . В этом случае области гомогенности твердых растворов внедрения могут достигать 50% ат [1].

Влияние растворимости реагента в металле на величину скорости роста пленки было учтено в [2] в рамках модели полуограниченного пространства. В данной работе проведен анализ растворимости пленки на кинетику роста диффузионных слоев, а также кинетику тепловыделения для тел конечного размера.

Постановка задачи. В рамках теории реакционной диффузии процесс взаимодействия образца металла конечного размера плоской, цилиндрической и сферической симметрии с неметаллом описывается следующей системой уравнений:

а) уравнение диффузии в пленке продуктов реакций

$$\partial c/\partial t = D_1(\partial^2 c/\partial x^2 + n/x \cdot \partial c/\partial x), \quad r \leq x \leq R; \quad (1)$$

б) уравнение диффузии в металле

$$\partial c/\partial t = D_2(\partial^2 c/\partial x^2 + n/x \cdot \partial c/\partial x), \quad 0 \leq x \leq r. \quad (2)$$

Начальные и граничные условия:

$$t=0: c=0, \quad 0 \leq x \leq r; \quad c=c_2 + (c_1 - c_2)/(R-r) \cdot (x-r), \quad r \leq x \leq R; \quad (3)$$

$$x=R: c=c_1, \quad x=r+0: c=c_2, \quad x=r-0: c=c_p, \quad x=0: \partial c/\partial x=0. \quad (4)$$

Скорость перемещения границы раздела фаз пленка — металл находится из условия

$$(c_p - c_2) \cdot dr/dt = D \cdot \partial c/\partial x|_{r+0} - D_2 \cdot \partial c/\partial x|_{r-0}. \quad (5)$$

Для количества выделенного реакцией тепла, обусловленного образованием пленки продуктов и твердых растворов, в расчете на единицу поверхности образца (с учетом зависимости теплоты реакции от содержания неметалла) можно получить

$$\Delta H_s = \frac{1}{R^2} \left[\int_0^r x^n \Delta H_p(c) dx + \int_r^R x^n \Delta H(c) dx \right]. \quad (6)$$

При вычислении интегралов в соотношении (6) можно воспользоваться линейным приближением для величин $\Delta H_p(c)$ и $\Delta H(c)$

$$\Delta H_p = \frac{\Delta H'_p}{c_p} c, \quad \Delta H = \Delta H_1 - (\Delta H_1 - \Delta H_2) \cdot (c_1 - c)/(c_1 - c_2). \quad (7)$$

Подобная зависимость известна из результатов калориметрических измерений по карбидизации и азотированию переходных металлов [3]. В безразмерной форме система (1) — (6) с использованием соотношений (7) имеет вид

$$\partial \eta/\partial \tau = \partial^2 \eta/\partial \xi^2 + n/\xi \cdot \partial \eta/\partial \xi, \quad \xi_n \leq \xi \leq 1;$$

$$\Omega \cdot \partial \eta/\partial \tau = \partial^2 \eta/\partial \xi^2 + n/\xi \cdot \partial \eta/\partial \xi, \quad 0 \leq \xi \leq \xi_n;$$

$$\tau=0: \eta = -\eta_0, \quad 0 \leq \xi \leq \xi_n; \quad \eta = (\xi - \xi_n)/(1 - \xi_n), \quad \xi_n \leq \xi \leq 1;$$

$$\xi=1, \quad \eta=0;$$

$$\xi=\xi_n+0, \quad \eta=0;$$

$$\xi=\xi_n-0, \quad \eta=-\eta_p;$$

$$\xi=0, \quad \partial \eta/\partial \xi=0;$$

$$-\eta_p \frac{d\xi_n}{d\tau} - \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \Big|_{\xi_n+0} - \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \Big|_{\xi_n-0};$$

$$Q = \frac{Q_p - Q_0}{\eta_p - \eta_0} \int_0^{\xi_n} \xi^n (\eta + \eta_0) d\xi + \int_{\xi_n}^1 \xi^n (\eta + Q_0) d\xi;$$

$$\eta = (c - c_2)/(c_1 - c_2), \quad \tau = D_1 t/R^2, \quad \xi = x/R, \quad \xi_n = r/R,$$

$$Q = \Delta H_s/R(\Delta H_1 - \Delta H_2),$$

$$\Omega = D_1/D_2, \quad \eta_0 = c_2/(c_1 - c_2), \quad \eta_p = (c_2 - c_p)/(c_1 - c_2),$$

$$Q_0 = \Delta H_2/(\Delta H_1 - \Delta H_2), \quad Q_p = (\Delta H_2 - \Delta H'_p)/(\Delta H_1 - \Delta H_2).$$

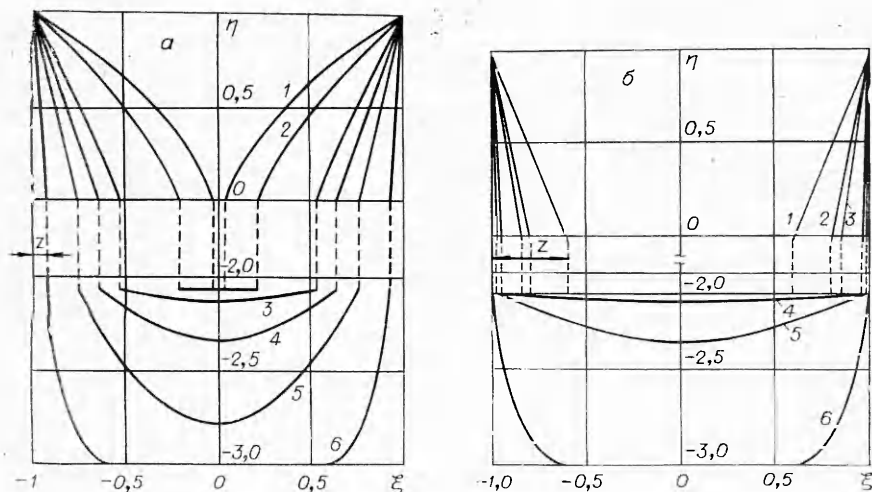


Рис. 1. Нестационарные концентрационные профили в пленке ($z \leq \xi \leq 1$) и металле ($\xi \leq z$) для цилиндра при $\eta_0=3$, $\eta_p=2,08$.

а) $\Omega=1$: τ равно $7,4 \cdot 10^{-1}$ (1), $6 \cdot 10^{-1}$ (2), $3 \cdot 10^{-1}$ (3), $1,99 \cdot 10^{-1}$ (4), 10^{-1} (5) и 10^{-2} (6); б) $\Omega=10^{-2}$: τ равно $9 \cdot 10^{-2}$ (1), $5 \cdot 10^{-2}$ (2), $3 \cdot 10^{-2}$ (3), $6 \cdot 10^{-3}$ (4), $3 \cdot 10^{-3}$ (5) и 10^{-4} (6).

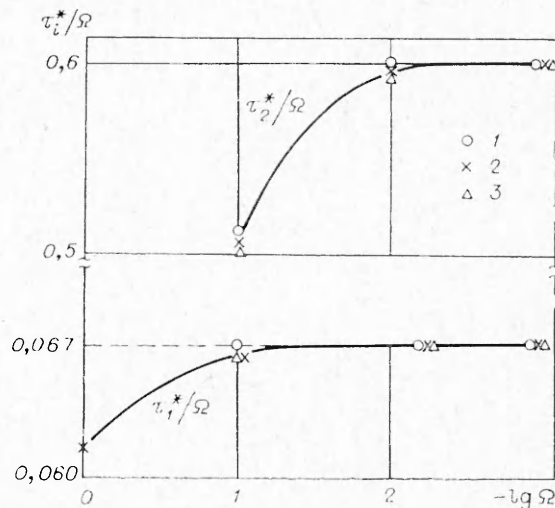
Задача решалась на ЭВМ по неявной разностной схеме. Находились профили концентрации $\eta=\eta(\xi, \tau)$ в пленке и металле, скорости роста пленки $z=1-\xi_n$ и тепловыделения Q в зависимости от параметров процесса.

Анализ нестационарных концентрационных профилей в образце. При наличии растворимости пленки в металле ее рост на образце сопровождается одновременным насыщением объема металла диффундирующим компонентом. На рис. 1 приведены типичные концентрационные профили в образце при различных соотношениях между коэффициентами диффузии реагента в пленке и металле ($\Omega=\text{var}$). Можно различать три стадии процесса.

В начальные моменты времени глубина проникновения реагента в металл невелика (концентрация в центре образца практически не меняется), и образец можно считать телом полуограниченной протяженности. Во второй стадии процесса происходит диффузионное насыщение металла реагентом, заканчивающимся образованием по всему объему металла насыщенного твердого раствора. В третий период диффузионный перенос за пленкой продуктов реакции отсутствует (концентрация в центре образца $\eta=-\eta_p$), и рост пленки происходит по насыщенному твердому раствору.

Рис. 2. Зависимость характерных времен диффузионного насыщения образца τ_i^*/Ω для цилиндра от Ω при $\eta_0=3$.

η_p : 1 — 2,08, 2 — 2,5, 3 — 2,8.



Значения характерных времен первой (τ_1^*) и второй (τ_2^*) стадий в зависимости от величины параметра Ω приведены на рис. 2. В качестве характерного времени первой и второй стадии принято значение времени, при котором относительная концентрация в центре образца $(\eta_{\tau_i^*} - \eta_0)/(\eta_p - \eta_0)$ равна 0,05 и 0,95. С уменьшением параметра

Ω происходит насыщение зависимостей $\frac{\tau_i^*}{\Omega}$ (Ω). В предельном случае $\Omega \ll 1$ значения τ_i^*/Ω соответствуют величинам, известным из теории диффузионного насыщения тел конечного размера при граничных условиях первого рода [4]. Уменьшение величины τ_i^*/Ω по мере увеличения Ω связано с процессом роста пленки по образцу, что приводит к уменьшению размера насыщаемого объекта. При неизменном размере τ_i^* могут быть найдены по формуле

$$\tau_i^* = A_i \Omega. \quad (9)$$

Значения коэффициентов A_i для тел различной геометрической формы по данным [4] приведены ниже.

n	A_1	A_2
0	0,1	1,3
1	$6,7 \cdot 10^{-2}$	0,6
2	$5,5 \cdot 10^{-2}$	0,38

В зависимости от соотношения между коэффициентами диффузии реагента в пленке и металле (величины параметра Ω) возможны два качественно различных режима протекания явления. При $\Omega \ll 1$ в начальный период процесса происходит быстрое, «сквозное» обогащение всего объема металла реагентом. Пленка, выросшая за этот период, имеет незначительную толщину ($z = 1 - \xi_n \ll 1$) и в дальнейшем растет по образцу, представляющему собой насыщенный твердый раствор реагента в металле. Для значений $\Omega \approx 1$ скорости роста пленки и насыщения металла реагентом сравнимы между собой, и к моменту полного насыщения металла реагентом толщина выросшей пленки сравнима с размером исходного образца.

Кинетика роста диффузионных слоев. Наличие описанных стадий процесса приводит к специфическим особенностям кинетики роста диффузионных слоев. На рис. 3, 4 приведена зависимость скорости роста пленки от времени для пластины, а также результаты обработки кинетического уравнения, полученные интегрированием исходной системы

уравнений. Для первой стадии процесса ($\tau < \tau_1^*$) пластину можно считать полужограниченным телом, для которого имеет место параболический закон роста пленки

$$dz/d\tau = K_1/z, \quad (10)$$

где K_1 определяется из ре-

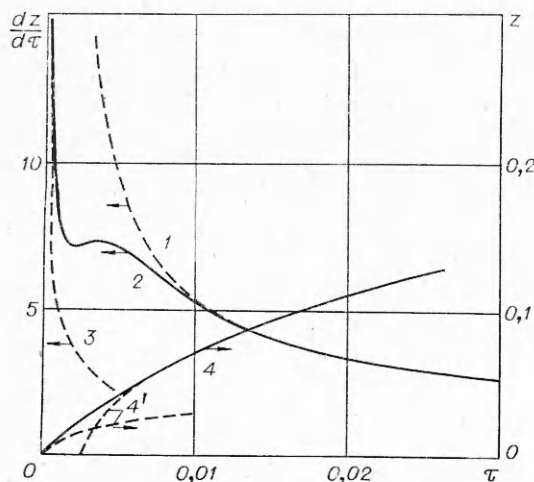
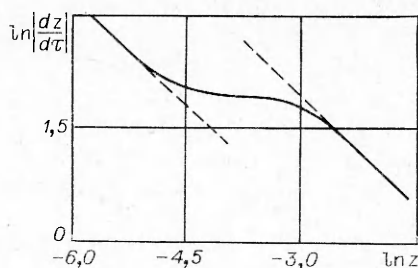


Рис. 3. Зависимость скорости роста $dz/d\tau$ и толщины пленки z от времени для пластины при $\eta_0 = 3,0$, $\eta_p = 2,5$, $\Omega = 10^{-2}$.

$dz/d\tau \cdot (\tau)$: 1 — расчет при $\eta_p = 3$, 2 — расчет на ЭВМ, 3 — расчет по формулам (10), (11); $z(\tau)$: 4, 4' — расчет на ЭВМ и по формулам (10), (11) соответственно.

Рис. 4. Логарифмическое спрямление кинетической кривой $dz/d\tau \cdot (z)$ при $n=0$, $\eta_0=3,0$, $\eta_p=2,5$, $\Omega=10^{-2}$.



шения трансцендентного уравнения [2]

$$\frac{\exp(-K_1/2)/\operatorname{erf}(\sqrt{K_1}/2) + (\eta_p - \eta_0)/\sqrt{\Omega} \cdot \exp(-\Omega K_1/2)/\operatorname{erfc}(\sqrt{\Omega K_1}/2)}{= \eta_p \sqrt{\pi K_1}/2.} \quad (11)$$

Изменение скорости $dz/d\tau(\tau)$ для

данного случая соответствует кривой 3 на рисунке. 3.

Для значений времени $\tau \geq \tau_2^*$ (образец полностью насыщен твердым раствором, растворение пленки не происходит) также имеет место параболический закон роста пленки (рис. 3, 1) с константой K_2 , определяемой из уравнения (11) при условии $\eta_0 = \eta_p$. В этом случае константа скорости роста пленки оказывается большей, чем для первой стадии процесса.

В переходный период ($\tau_1^* \leq \tau \leq \tau_2^*$) кинетический закон роста пленки (рис. 3, 2) соответствует «параболическому» типу с возрастающей во времени константой, что связано с уменьшением диффузионного потока реагента в глубь металла по мере увеличения концентрации в центре образца. Формально это приводит в определенные моменты времени к линейному закону окисления (тангенс угла наклона кривой $\ln|dz/d\tau|$ от $\ln z$ на рис. 4 близок к нулю).

При наличии растворимости реагента в металле рост пленки на образце конечного размера плоской симметрии описывается по схеме: параболическое реагирование (с константой K_1) — линейное — параболическое (с константой K_2).

Длительность переходного периода ($\tau_1^* \leq \tau \leq \tau_2^*$) однозначно определяется отношением коэффициентов диффузии реагента в пленке и металле (величиной Ω), а соотношение между константами K_1 и K_2 — величиной растворимости — значением параметра η_p .

Для цилиндрической и сферической симметрии в предельном случае $\Omega \ll 1$ кинетические закономерности роста пленки аналогичны описанным, так как к моменту полного насыщения металла реагентом толщина выросшей пленки оказывается существенно меньше размера тела ($z \ll 1$).

Кинетика тепловыделения. В рассматриваемом случае выделение тепла при взаимодействии образца металла с неметаллом обусловлено образованием твердых растворов внедрения и пленок продуктов реакций. Рис. 5 иллюстрирует характер зависимости тепловыделения от времени, обусловленного действием обоих факторов, а также вклад отдельных составляющих при различном соотношении между коэффициентами диффузии в пленке и металле. Уменьшение скорости тепловыделения за счет растворения реагента $dQ_1/d\tau$ во времени связано с насыщением объема непрореагировавшего металла реагентом до предельной концентрации $\eta = -\eta_p$ и с продвижением пленки продуктов реакции к центру образца, вследствие чего уменьшается объем металла, в котором происходит растворение. Падение скорости тепловыделения $dQ_2/d\tau$ обусловлено ростом пленки продуктов во времени.

Соотношение между $dQ_1/d\tau$ и $dQ_2/d\tau$ определяется величиной параметра Ω .

При $\Omega \ll 1$ имеет место режим, при котором за время образования насыщенного твердого раствора по всему объему образца толщина выросшей пленки оказывается незначительной, а наличие растворения уменьшает скорость роста пленки. Это приводит к тому, что на

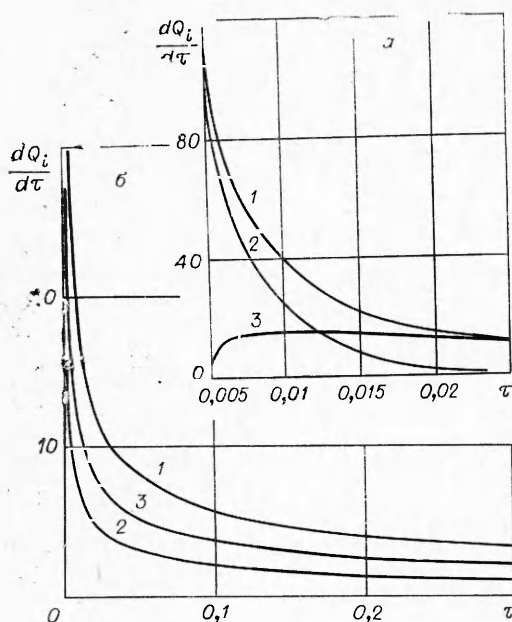


Рис. 5. Зависимость результирующей скорости тепловыделения $dQ/d\tau$ (1), тепловыделения за счет растворения $dQ_2/d\tau$ (2) и роста пленки $dQ_3/d\tau$ (3) от времени для пластины при $\eta_0=3$, $\eta_p=3,5$, $Q_p=2,67$.
а) $\Omega=10^{-2}$; б) $\Omega=1$.

начальных стадиях реагирования результирующее тепловыделение $dQ/d\tau = dQ_1/d\tau + dQ_2/d\tau$ определяется лишь растворением реагента в металле ($dQ_1/d\tau \gg dQ_2/d\tau$). После завершения процесса растворения ($dQ_1/d\tau = 0$) суммарное тепловыделение $dQ/d\tau$ обусловлено лишь ростом пленки продуктов.

Для рассматриваемого предельного случая $\Omega \ll 1$ можно говорить о двухстадийном характере тепловыделения: пер-

вая стадия — тепловыделение обусловлено растворением неметалла, вторая — ростом пленки продуктов.

Для сравнимых значений коэффициентов диффузии реагента в пленке и металле $\Omega \approx 1$) двухстадийный характер тепловыделения вырождается, а вклад растворения в результирующее тепловыделение уменьшается.

Представляет интерес проанализировать влияние геометрической формы образца на величину скорости тепловыделения в предельном случае $\Omega \ll 1$. На первой стадии из соотношения (8) (учитывая, что $\xi_n \approx 1$) для выделенного тепла Q можно получить

$$Q = (Q_0 - Q_p) / (n + 1) (1 - \bar{\eta}_*), \quad (12)$$

где $\bar{\eta}_* = (\bar{\eta} + \eta_p) / (\eta_p - \eta_0)$, а $\bar{\eta} = (n + 1) \int_0^1 \xi^n \eta(\xi, \tau) d\xi$ — средняя объемная концентрация реагентов в металле.

Из соотношения (12) следует, что скорость тепловыделения определяется скоростью изменения среднеобъемной концентрации. Зависи-

Система	Способ изучения кинетики	Температурный диапазон, °C	Геометрические характеристики образца		Время кинетических измерений, с
			n	R , см	
Ti+N ₂	Кинетика тепловыделения [9]	1200—1600	1	$5 \cdot 10^{-3}$	0,02—0,2
Zr+N ₂	Кинетика тепловыделения [7]	1300—1830	1	$5 \cdot 10^{-3}$	0,3—0,4
Ti+O ₂	Гравиметрическая кинетика [10]	800—1000	0	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$ — $6 \cdot 10^4$
Ta+N ₂	Гравиметрическая кинетика [7]	800—1300	0	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^4$

мость $\eta(\tau)$ для трех рассматриваемых форм выражается в виде суммы бесконечного ряда [4], откуда для скорости тепловыделения можно получить

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{2(Q_0 - Q_p)}{\Omega} \sum_{m=1}^{\infty} \exp(-\mu_m^2 \tau / \Omega), \quad (13)$$

где μ_m — корни характеристического уравнения ($n=0$, $\mu_m = (2m-1) \times \pi/2$; $n=2$, $\mu_m = m\pi$; $n=1$ — см. [4]).

Рассмотрим два предельных случая:

1) $\tau \gg 1$. Имеет место регулярный режим диффузии, при котором для скорости тепловыделения

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{2(Q_0 - Q_p)}{\Omega} \exp(-\mu_1^2 \tau / \Omega).$$

Это условие соответствует кинетическому уравнению первого порядка. Подобный режим тепловыделения может наблюдаться лишь при отсутствии образования пленки продуктов.

2) При $\tau \rightarrow 0$ для пластины и сферы известны асимптотические решения [4], из которых следует

$$n=0: \quad dQ/d\tau = (Q_0 - Q_p) / \sqrt{\pi\Omega} \cdot 1/\sqrt{\tau}, \quad (14)$$

$$n=2: \quad dQ/d\tau = (Q_0 - Q_p) / \sqrt{\pi\Omega} \cdot 1/\sqrt{\tau} - 1/\Omega. \quad (15)$$

Для начальных моментов времени выражение (15) переходит в (14), которое соответствует кинетическому уравнению параболического типа. В случае цилиндрической симметрии асимптотические решения не известны, но для начальных моментов времени они должны быть аналогичны решениям для случая плоской симметрии.

Расчеты, проведенные с использованием соотношения (13), показали, что с ошибкой не более 15% величины скоростей тепловыделения для цилиндрической и сферической симметрии совпадают с величиной для плоского случая при значении времени:

$$n=1: \quad \tau \leq \tau_* = 2,5 \cdot 10^{-2} \Omega, \quad (16)$$

$$n=2: \quad \tau \leq \tau_* = 7,2 \cdot 10^{-3} \Omega, \quad (17)$$

т. е. при $\tau \leq \tau_*$ скорости тепловыделения для трех рассматриваемых форм близки между собой и могут быть аппроксимированы кинетическим уравнением параболического типа.

Характерные времена (расчет по (9), (18)), с			D_2 , см ² /с
t_1^*	t_2^*	t^*	
0,4—4,6	3,6—41,2	0,15—1,7	$3,5 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{33800}{RT}\right)$ [11]
0,65—8,7	5,8—78	0,24—3,2	$5,7 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{32400}{RT}\right)$ [12]
57—560	$7,4 \cdot 10^2$ — $7,3 \cdot 10^3$	—	$8,3 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{31200}{RT}\right)$ [13]
$5 \cdot 10^2$ — $2 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^3$ — $2,6 \cdot 10^6$	—	$2,4 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{40900}{RT}\right)$ [7]

Сравнение полученных величин τ_i со значениями характерных времен диффузионного насыщения образцов τ_i^* (см. (9)) показывает, что изменение кривизны поверхности для случаев цилиндрической и особенно сферической симметрии заметно влияет на величину скорости тепловыделения уже в моменты времени, при которых концентрация реагента в центре образца неизменна. При проведении кинетических исследований информация, не зависящая от геометрических размеров системы и формы используемых образцов, может быть получена при временах, определяемых соотношениями (16), (17), которые в размерном виде можно представить

$$t \leq B \cdot R^2 / D_2, \quad (18)$$

где $B = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ($n=1$) и $7,2 \cdot 10^{-3}$ ($n=2$).

Обсуждение результатов и анализ литературных данных. В рамках феноменологической теории реакционной диффузии скорость роста пленки пропорциональна разности диффузионных потоков реагента на границе раздела фаз пленка — металл (см. условие (5)). Для случаев, когда коэффициент диффузии реагента в пленке значительно меньше коэффициента диффузии в металле ($\Omega \ll 1$), диффузионный поток в глубь металла в начальные моменты реагирования может превышать поток реагента, подводимый диффузией через пленку продуктов. Это приводит к растворению исходной пленки в металле, которое продолжается до момента выравнивания диффузионных потоков. Для металла, не покрытого начальной пленкой продуктов, подобное явление должно приводить к поэтапному формированию фаз на поверхности образца (вначале происходит образование только растворов, затем возникают фазы продукта реакции). Последнее характерно для жидких металлов, образующих тугоплавкие соединения, поскольку при плавлении металла происходит скачкообразное увеличение коэффициента диффузии реагента в жидкой фазе и ширины области гомогенности растворов [1]. Поэтапное образование фаз в процессе реагирования металла с неметаллом наблюдалось в экспериментальных исследованиях при азотировании Zr [5, 6] и Ta [7], а также в системе Ti+C при плавлении металла [8].

После образования насыщенного твердого раствора в образце скорость роста пленки продукта сильно увеличивается по сравнению с начальными моментами времени, что связано с отсутствием диффузионного переноса в глубь образца от границы раздела фаз пленка — металл. Поэтому предварительное (до опыта) насыщение металла неметаллом можно рассматривать как способ интенсификации процесса образования пленки продуктов реакции, а степень предварительного насыщения дает возможность регулировать этот процесс.

Учет конечности размера образца и изменение кривизны поверхности для неплоских образцов является фактором, который необходимо учитывать при экспериментальном изучении кинетики реагирования. В таблице проведено сопоставление характерных времен диффузионного насыщения образцов (t_1^* — период, когда тело можно считать полубесконечным, t_2^* — характерное время насыщения образца твердым раствором, t^* — время, когда можно пренебречь изменением кривизны поверхности) с временем реагирования образцов t_p , в течение которого проводились кинетические измерения в работах [5, 7, 9, 10]. Анализ данных таблицы показывает, что при электротермографическом изучении кинетики тепловыделения [5, 9] реализованы условия, в которых изменение кривизны поверхности образца (металлическая нить) и конечность его размера практически не влияют на величину скорости тепловыделения. Кинетическая информация, полученная из этих опытов, не зависит от геометрии образца.

При взаимодействии Ti с O_2 [10] и Ta с N_2 [7] время диффузионного насыщения образцов меньше времени кинетических измерений, и здесь конечность размера образцов оказывала влияние на наблюдаемые кинетические закономерности.

В [10] отмечалось, что окисление Ti в экспериментах протекает по схеме: параболическое реагирование — линейное — параболическое. Для объяснения этого был предложен сложный гипотетический механизм. С позиций полученных в данной работе результатов это явление связано с образованием насыщенного твердого раствора по всему объему образца. Аналогичный случай имеет место при азотировании Ta [7].

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
6/IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Левинский. Диаграммы состояния металлов с газами. М., «Металлургия», 1975.
2. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
3. Соединения переменного состава. Под ред. Б. Ф. Ормонта. Л., «Химия», 1969.
4. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967.
5. В. В. Гогосов, В. А. Полянский. Изв. АН СССР, МЖГ, 1972, 3, 137.
6. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев. ФММ, 1975, 40, 6, 1204.
7. K. Osthaugen, P. Kofstad. J. Less — Common, Metals, 1963, 5, 7.
8. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5.
9. С. Л. Харатян, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. — В сб.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Минск, изд. БГУ, 1975.
10. P. Kofstad, P. B. Anderson, O. I. Krudtaa. J. Less — Common. Metals, 1961, 3, 89.
11. R. J. Wasilewsky, G. L. Kehl. J. Inst. Metals, 1954, 83, 3, 94.
12. J. Paidassi, R. LeDallion. Comptes rendus, 1971, 272—C, 3, 249.
13. F. Ceaïsse, H. P. Koenig. Acta Met., 1956, 4, 650.

ОБ ИОНИЗАЦИИ АЗОТИСОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Г. С. Аравин, Ю. К. Карасевич, А. Н. Шумейко

Развитие экспериментальных и теоретических исследований элементарных процессов в химической кинетике — весьма актуальный вопрос. Особенно интересно исследование кинетики в неравновесных условиях.

В данной работе исследовалась кинетика возбуждения и ионизации на примере экзотермической реакции распада азотистоводородной кислоты HN_3 , которая удобна как источник атомов и радикалов, в реакциях между которыми возможно протекание процессов с участием свободных электронов, и как реагирующая система со сверхравновесным [1—4] возбуждением колебательных и электронных степеней свободы, что должно приводить к наибольшей вероятности образования сверхравновесных концентраций электронов. Распад HN_3 весьма экзотермичен (теплота реакции $Q=70$ ккал/моль) и протекает с четко выраженным периодом индукции [4], характерным для разветвленно-цепных процессов. В течение этой ранней части процесса физические условия — температура и плотность, состав реагентов — практически неизменны и поддерживаются при начальных значениях.