

стоятельство может оказаться существенным для понимания специфики нестационарного горения вблизи предела.

Если судить по линейной стадии установления нестационарного режима, то наличие малого значения среди инкрементов плоского фронта расширяет область притяжения фазовых траекторий к пространственно неоднородным установившимся режимам в виде бегущих волн [6]. К числу начальных состояний, развивающихся в неоднородное решение, добавятся комбинации искривлений и одномерных возмущений стационарного фронта, соответствующих малому инкременту Ω . Последнее означало бы (следует помнить о наличии нелинейной стадии), что по мере приближения к пределу система становится более склонной к проявлению двумерных эффектов, т. е. возбуждение волн, бегущих по поверхности горения, становится более мягким.

Поступила в редакцию
17 / I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержапов, И. П. Боровицкая, А. К. Филопенко. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4, 892.
2. А. К. Филопенко, В. И. Вершинников. ФГВ, 1975, 11, 3, 353.
3. Г. М. Махвиладзе, Б. В. Новожиллов. ПМТФ, 1971, 5, 51.
4. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин. — В сб.: Горение и взрыв. М., Наука, 1972, с. 104.
5. В. М. Агранат, В. Н. Берцун, А. М. Гришин. — В сб.: Численные методы механики сплошной среды. Т. 10, № 2. Новосибирск, 1979.
6. Т. П. Ивлева, А. Г. Мержапов, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1978, 239, 5, 1086.
7. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян. Докл. АН СССР, 1979, 244, 1, 67.
8. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1, 159.
9. Д. А. Фрайк-Камеппский. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.
10. А. П. Алдушин, В. Д. Луговой и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6, 1434.
11. А. П. Алдушин, Я. Б. Зельдович, С. И. Худяев. Распространение пламени по реагирующей газовой смеси. Препринт. Черноголовка, 1979.
12. Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович, А. Г. Истратов. ПМТФ, 1962, 4, 21.
13. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян. Докл. АН СССР, 1979, 247, 5, 1112.

О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ МИКРОПОРОШКОВ АЛМАЗА

С. А. Клевцур, Ю. Н. Лохов, М. Р. Спасский

(Москва)

В настоящее время в ряде прецизионных технологий, в частности, для получения особо гладких поверхностей, применяют высокодисперсные абразивные порошки алмаза (диаметр частиц $d \leq 1$ мкм). Установлено, что качество обработки этими порошками поверхности значительно повышается, если порошки предварительно подвергнуть термообработке, которая обеспечит улучшение формы частиц и удаление частиц малого размера, что ослабит шаржируемость обрабатываемой поверхности микрочастицами алмаза [1].

Представляет интерес исследовать механизм термообработки алмазной частицы с целью установления оптимальных условий. Эта проблема осложняется наличием фазового перехода — графитизацией алмаза [2], накладывающей ограничение на температуру термообработки.

В [3] рассматривалась физико-химическая модель горения алмазной частицы в среде нагретого окисляющего газа, в которой предполагалось, однако, существование теплового равновесия между частицей и газом при постоянстве температуры частицы в течение всего процесса термообработки. Вместе с тем выделение тепла на поверхности частицы алмаза при окислении наряду с увеличением интенсивности процесса теплообмена между частицей и средой может, в общем случае, приводить к самоускоряющемуся процессу повышения температуры частицы — тепловой вспышке [4]. В настоящей работе рассматривается механизм нагрева и горения алмазной частицы и исследуется область стабильности этого процесса.

Рассмотрим частицу алмаза характерного размера d , помещенную в газ, нагретый до температуры T_g с парциальным давлением кислорода p_0 при общем давлении p_g . Для расчета процесса окисления поверхности частицы необходимо оценить потоки энергии, воздействующие на поверхность. Оценка длины l свободного пробега молекул газа при $T_g \approx 10^3$ К и $p_g \approx 1$ атм дает величину $l = 1/\sigma_g n \approx 2$ мкм, где $\sigma_g \approx 7 \times 10^{-16}$ см² — сечение соударений молекул газа, $n \approx 7 \cdot 10^{18}$ см⁻³ — объемное число молекул газа при заданных p_g и T_g . Отсюда следует, что для частиц алмаза с $d < 2$ мкм реализуется кнудсеновский режим обтекания нагретым газом и механизм теплопередачи должен рассматриваться в приближении молекулярной кинетики.

Известно, что в этом случае нагрев частицы может осуществляться как передачей энергии при неупругих столкновениях молекул газа с поверхностью частицы, так и радиационным теплообменом между частицей и нагретым газом. Предположим, что имеет место полная аккомодация, когда рассеиваемые от стенки молекулы газа приходят в тепловое равновесие с ней. Кроме этих потоков, необходимо учитывать тепловыделение при окислении поверхности, а также унос части кинетической энергии продуктами реакции — молекулами CO₂.

Рассмотрим соответствующие потоки энергии.

1) Кинетический поток

$$q_k = 1,5k\nu \cdot (T_g - T_p),$$

где T_p — температура поверхности частицы; ν — число ударов молекул

газа об 1 см² поверхности в 1 с. Согласно [5], $\nu = \frac{p_g}{\sqrt{2\pi k T_g m_g}}$;

m_g — масса молекулы газа. Для воздуха $m_g = 4,8 \cdot 10^{-23}$ г и $\nu = 1,55 \times 10^{23}$ см⁻² · с⁻¹ (для $T_g \approx 10^3$ К). Для указанных параметров получаем $q_k \approx 2 \cdot 10^3$ Вт/см².

2) Радиационный поток

$$q_r = \beta\sigma (T_g^4 - T_p^4),$$

где β — коэффициент черноты алмазной частицы; σ — постоянная Стефана — Больцмана. Здесь предполагается, что нагретый газ и алмазная частица излучают как абсолютно черное тело. Для $\beta \approx 1$, $T_g \approx 10^3$ К, $T_p \approx 300$ К $q_r \approx 5 \div 6$ Вт/см², т. е. составляет незначительную поправку к q_k .

3) Реакционный поток. Ранее установлено, что реакция окисления на поверхности алмаза протекает по следующей схеме [6]:

1. $4C_{алм} + 3O_2 \rightarrow 2CO + 2CO_2 + 61$ ккал/моль,
2. $2CO \rightarrow C \downarrow + CO_2 + 40,8$ ккал/моль.

Следовательно, с поверхности алмазной частицы в результате реакции окисления уносится четыре атома С на три молекулы O₂ и на поверхность оседает атом С в виде сажи. Это объясняет появление темной окраски частиц алмаза при термообработке [2]. В результате — на молекулу O₂ уносится атом С и выделяется энергия $H = 94,9$ ккал/моль или $H_1 = 6,62 \cdot 10^{-12}$ эрг на молекулу O₂. Это дает следующую величину реакционного теплового потока:

$$q_{rc} = \nu_r H_1,$$

где ν — число реагирующих молекул O_2 на 1 см^2 в 1 с или число унесенных атомов С. Величину ν_r можно оценить из соотношения

$$\nu_r = c_a \nu_0 e^{-E/RT_p},$$

где $\nu_0 = p_0 / \sqrt{2\pi m_0 k T_g}$ — поток молекул O_2 на поверхность частицы; c_a — доля активных центров на поверхности частицы (относительно общего числа атомов С на поверхности). Энергия активации E в общем случае зависит от среднего радиуса кривизны поверхности частицы. В частности, для рассматриваемых ранее порошков алмаза АСМ 14/10, 10/7, 5/3, 1/0 и 0,3/0 [3] эта зависимость определяется следующей эмпирической формулой

$$E = E_0 \ln(d/d_2),$$

где $E_0 = 6 \text{ ккал/моль}$; $d_2 = 0,07 \text{ мкм}$ — эмпирические константы; d — диаметр частицы.

Итак, вклад реакционного потока можно оценить соотношением

$$q_{rc} = H_2 \nu_0 c_a e^{-E(d)/RT_p},$$

которое сильно зависит от T_p . Концентрация активных центров c_a , видимо, в значительной степени определяется предысторией изготовления материала. Для исследованных ранее партий синтетического алмаза получена эмпирическая формула:

$$c_a \approx 52 d. \quad (1)$$

4) Унос тепла молекулами CO_2 . Полагая, что молекулы CO_2 находятся с частицей в тепловом равновесии, можно оценить величину уносимого потока с помощью соотношения

$$q_- = -1,5 \nu_0 T_p c_a e^{-E/RT_p}.$$

Таким образом, можно записать соотношение для общего потока тепла на поверхность частицы

$$Q = 1,5k\nu(T_g - T_p) + \beta\sigma(T_g^4 - T_p^4) + \nu_0 c_a e^{-E/RT_p}(H_1 - 1,5kT_p).$$

Уравнение нагрева частиц алмаза имеет вид

$$c_p V_p \cdot \partial T_p / \partial t = S_p Q(T_p, T_g).$$

Здесь V_p , S_p — соответственно объем и площадь поверхности частицы; c и ρ — теплоемкость и плотность алмаза. В этом уравнении учтено, что вследствие высокой теплопроводности алмаза ($66 \text{ см}^2/\text{с}$) время прогрева частицы размером 1 мкм до $T_p = 10^3 \text{ К}$ составляет $\sim 4 \cdot 10^{-11} \text{ с}$, что позволяет для реальных режимов термообработки пренебречь диффузией тепла в частице алмаза и оперировать в дальнейшем только со средней по частице температурой T_p .

Вводя коэффициент формы частицы $\kappa = V_p/S_p d$ (для сферы $\kappa = 1/6$), получаем

$$c_p \kappa d \partial T_p / \partial t = Q(T_p, T_g). \quad (2)$$

Условие самопроизвольного роста температуры частицы (неустойчивости стационарного состояния $Q = 0$) будет выполнение следующего соотношения [7]:

$$\partial Q / \partial T_p > 0 \text{ при } Q = 0.$$

Введя обозначения $T_r = H_1/1,5k$, $\theta = E/R$, $\theta_0 = E_0/R$, $\gamma = p_0/p_g \cdot \sqrt{m_g/m_0}$, $\delta = \beta\sigma/1,5k\nu$, получим выражения

$$Q = 1,5k\nu [T_g - T_p + \delta(T_g^4 - T_p^4) + \gamma c_a e^{-\theta/T_p}(T_r - T_p)],$$

$$\frac{\partial Q}{\partial T_p} = 1,5k\nu \left\{ -1 - 4\delta T_p^3 + \gamma c_a e^{-\theta/T_p} \left[(T_r - T_p) \frac{\theta}{T_p^2} - 1 \right] \right\}.$$

Обозначая $x = \theta/T_p$, получаем условие самовозгорания

$$\left(\frac{T_r}{\theta} x^2 - x - 1\right) e^{-x} > \frac{1 + 4\delta\theta^3/x^3}{\gamma c_a} \quad (3)$$

со следующими значениями введенных здесь параметров: $T_r = 3,2 \cdot 10^4$ К, $\delta = 1,8 \cdot 10^{-12}$ (для $\beta = 1$), $\theta = \theta_0 \ln(d/d_2)$, $\theta_0 = 3030$ К и $\gamma = 0,2$ для нормального состава воздуха. В дальнейшем будем рассматривать в качестве примера порошки с $d = 1$ и $0,1$ мкм (соответственно $\theta = 8,06 \cdot 10^3$ и $1,08 \cdot 10^4$ К). Из приведенных оценок следует, что вклад радиационного члена $4\delta T_p^3 = 8 \cdot 10^{-3}$ незначителен и в выражении (3) его можно с достаточной степенью точности опустить. Тогда условие неустойчивости можно записать в виде

$$f(x) = (ax^2 - x - 1)e^{-x} > 1/\gamma c_a,$$

где $a = T_r/\theta = T_r/\theta_0 \ln(d/d_2)$; для $d = 1$ мкм $a = 3,97$, для $d = 0,1$ мкм $a = 29,6$.

Реализация режима температурного самовозбуждения определяется прежде всего возможностью превышения максимума $f(x)$ величины $(\gamma c_a)^{-1}$ в диапазоне x , определенном физикой процесса ($293 < T_p < 2000$ К). Максимум $f(x)$ соответствует $x = 2 + \theta/T_r$ и

$$f_{\max} = (4T_r/\theta + 1) e^{-(2+\theta/T_r)}.$$

Отсюда условие неустойчивости режима имеет вид

$$c_a > \frac{e^{(2+\theta/T_r)}}{\gamma(4T_r/\theta + 1)}.$$

При подстановке численных значений параметров получаем для $d = 1$ мкм $c_a > 0,052$, а для $d = 0,1$ мкм $c_a > 0,006$. Вместе с тем, оценка величины c_a по данным термографии [3] (см. формулу (1)) дает значения c_a на порядок меньше¹. Это позволяет утверждать, что для исследованных порошков синтетического алмаза указанных дисперсностей самопроизвольное возгорание невозможно и процесс горения стабилен.

Рассмотрим поведение частицы при параметрах обработки, близких к положению равновесия ($Q = 0$). Положим $T_p = T_g + \Delta T$ и линеаризуем $Q(T_g, \Delta T)$ по ΔT

$$Q \approx 1,5k\nu \left\{ \gamma c_a e^{-\theta/T_g} (T_r - T_g) + \left[-1 - 4\delta T_g^3 + \gamma c_a e^{-\theta/T_g} \left((T_r - T_g) \frac{\theta}{T_g^2} - 1 \right) \right] \Delta T \right\} = A + B\Delta T.$$

В этом случае решение уравнения кинетики нагрева (2) будет иметь вид

$$\Delta T = \Delta T_e (1 - e^{-t/\tau}) + \Delta T_0 e^{-t/\tau}, \quad (4)$$

где $\Delta T_e = T_e - T_g = -A/B$ — равновесное значение отклонения T_p от T_g ($\Delta T_e > 0$, так как $B < 0$); ΔT_0 — начальное отклонение T_p от T_g ; $\tau = \rho c_p d/B$ — характерное время установления равновесного состояния.

Итак, из (4) следует, что температура частицы стремится к равновесному значению $T_{pe} = T_g + \Delta T_e$ за время $\sim \tau$. Подстановка численных значений A и B для рассмотренных ранее дисперсностей 1 и 0,1 мкм дает: для $d = 1$ мкм — $\Delta T_e = 9,8 \cdot 10^{-3}$ К при $\tau = 9,35$ мкс, для $d = 0,1$ мкм — $\Delta T_e = 1,05$ К за $\tau = 9,35 \cdot 10^{-7}$ с. Из приведенных оценок следует, что время нагрева частицы, с одной стороны, много меньше ха-

¹ В случае использования газа с большим содержанием кислорода $\gamma \rightarrow 1$ и критическая концентрация c_a уменьшается. Поэтому при горении частиц алмаза в чистом кислороде могут происходить вспышки [4].

ракторного времени термообработки ($\approx 10 \div 100$ с), а с другой — много больше времени прогрева всей массы частицы $\approx 10^{-11}$ с, что и доказывает справедливость данного рассмотрения. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс горения частицы в окислительной атмосфере можно рассматривать как стабильный, происходящий при постоянной температуре T_p , незначительно отличающейся от температуры окружающего частицу газа.

Рассмотрим в качестве примера процесс горения сферической частицы синтетического алмаза с $d = 1$ мкм. С помощью приведенных в статье формул легко записать скорость убыли массы частицы

$$m' = -S_p \nu_0 c_a e^{-E/RT_p}$$

и скорость убыли диаметра частицы

$$d' = -2\gamma \nu m_e c_a / \rho \cdot e^{-E/RT_p}.$$

С учетом $c_a = 52d$ и $E = E_0 \ln(d/d_2)$ находим закон горения частицы (при $T_p = \text{const}$)

$$d_0^n - d^n = \frac{10^4 n \gamma \nu m_c}{\rho} d_2^n t. \quad (5)$$

Здесь $m_c = 1,99 \cdot 10^{-23}$ г — масса атома углерода; $\rho = 3,52$ г/см³ — плотность алмаза; $n = E_0/RT_p = 3030/T_p$; d_0 — начальный диаметр частицы. Оценка времени полного сгорания частицы, как это следует из (5) при $T_p = 10^3$ К, дает $t \approx 50$ с. Вместе с тем нагревание слоя частиц алмаза (а не отдельной частицы!) может привести к затруднению проникновения O_2 в глубину слоя, дополнительной экранировке глубинных частиц выделяющимся при окислении CO_2 и, как следствие, резкому падению γ и соответственно скорости окисления [3]. Использование вибрации кюветы для разделения частиц алмаза должно способствовать устранению влияния этого паразитного эффекта.

Следует отметить, что согласно (5) $t \sim d_0^n$ и, следовательно, нагрев полидисперсной фракции алмазного порошка при $n \approx 3$ ($T_p \approx 10^3$ К) резко дискриминирует времена полного сгорания частиц, что может быть использовано для удаления особо мелкой фракции (увеличивающей шаржирование поверхности при обработке) без заметного уменьшения размеров частиц основных фракций.

Изложенные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Рассмотрен механизм нагрева частиц алмаза в окисляющем газе. Установлена критическая концентрация активных центров на поверхности частицы, превышение которой приводит к самовозгоранию частиц.
2. Установлено, что для стандартных образцов порошков синтетического алмаза АСМ реализуется режим стабильного окисления, допускающий рассмотрение процесса термообработки в изотермическом приближении.
3. Рассмотрен пример изотермической термообработки порошка алмаза с целью удаления измельченной части порошка, что обеспечивается резкой зависимостью времени полного сгорания частицы от начального размера.

Поступила в редакцию
30 / VI 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Клевцур, Ю. Н. Лохов и др. Неорганические материалы, 1980 (в печати).
2. Д. В. Федосеев, К. С. Успенская. Синтетические алмазы, 1977, 4.
3. С. А. Клевцур, Ю. Н. Лохов и др. Неорганические материалы, 1980 (в печати).

4. Ю. И. Никаноров, М. С. Медведева. Сверхтвердые материалы, 1979, 2.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М., Наука, 1964.
6. А. Р. Уббелоде, Ф. А. Льюис. Графит и его кристаллические соединения. М., Мир, 1965.
7. Л. С. Понтрягин. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М., Наука, 1965.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ И СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ВДОЛЬ ПЛОСКИХ СЛОЕВ ИММА

*Л. И. Алдабаев, Н. Н. Бахман,
Б. Н. Кондриков, Л. А. Шутова
(Москва)*

В работе [1] изучены критические условия горения пленок ПММА на медных проволоках и стеклянных нитях. Эта задача представляет интерес для оценки горючести изоляционных покрытий на электропроводах, а также горючести стеклопластиков. В данной работе проведены аналогичные опыты для плоских слоев ПММА на различных подложках, что может быть полезным для оценки горючести лакокрасочных покрытий, а также остатков полимерных материалов на стенках технологического оборудования.

Методика нанесения пленок из раствора в летучем растворителе, которая обеспечивала хорошую воспроизводимость результатов для тонких пленок на проволоках и нитях [1], оказалась непригодной для пленок ПММА на металлических пластинах, так как в этом случае минимальная толщина пленок ($\Delta_{кр}$), способных к устойчивому горению, гораздо выше, чем в цилиндрическом случае. Между тем нанесение толстых пленок указанным методом требует много времени, равномерность толщины пленок при больших Δ резко ухудшается, к тому же толстые пленки легко отслаиваются от пластины.

Опыты проводились со слоями порошкообразного ПММА (средний размер частиц 3—5 мкм), подпрессованными до различной плотности. Использовалась дюралевая кювета, состоявшая из плиты (длиной 280, шириной 40 и толщиной 15 мм) со сквозным отверстием, в котором с помощью микрометрического винта перемещался поддон шириной 26 и толщиной 15 мм (длина поддона 200 мм). Перед проведением опыта поддон устанавливался так, чтобы поверхность слоя ПММА находилась заподлицо с поверхностью дюралевой плиты. Поджигание производилось нихромовой спиралью по всей ширине заряда. Скорость пламени w вдоль поверхности слоя измерялась с помощью перегорающих проводочек и шлейфного осциллографа. Ширина слоя b выбрана такой, чтобы скорость пламени не зависела от нее.

Из табл. 1, где приведены критические параметры горения горизонтальных слоев ПММА, следует, что величина $\Delta_{кр}$ лежит в пределах

Таблица 1

ρ , г/см ³	δ	$\Delta_{кр}$, мм	$w_{кр} \cdot 10^2$, см/с	$u_{кр} \cdot 10^3$, см/с	$w_{кр} \Delta_{кр} \cdot 10^3$, см ² /с	$u_{кр} \Delta_{кр} \cdot 10^4$, см ² /с	$\rho u_{кр} \Delta_{кр} \cdot 10^4$, г/(см·с)
0,70	0,59	2,7	1,45	0,8	3,9	2,3	1,6
0,45	0,38	2,3	1,60	1,4	3,6	3,1	1,4
0,30	0,25	2,0	2,30	2,2	4,5	4,4	1,3