

К ТЕОРИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ. I. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

А. Б. Арутюнян, С. Л. Харатян, А. Г. Мержанов

(Ереван)

В [1—3] развита теория воспламенения частиц металлов. Основная предпосылка теории заключается в том, что вследствие реакции окисления на поверхности частицы образуется пленка продукта, и кинетика процесса описывается уравнением степенного [1] или логарифмического [2] типа. Совместным рассмотрением уравнения теплового баланса и эмпирического уравнения химической кинетики получены все основные характеристики воспламенения и их зависимость от параметров.

При взаимодействии многих переходных металлов с газами в общем случае на поверхности металла образуются слои различных фаз-продуктов и одновременно происходит растворение газа в металле с образованием твердых растворов внедрения [4—7]. Скорости растворения и образования слоя продукта существенно зависят от отношения коэффициентов диффузии газа в металле и в пленке продукта [6, 8]. Во многих случаях вследствие большой разницы в коэффициентах диффузии газа в металле и в пленке продукта растворение может стать основным процессом взаимодействия. Растворение доминирует также при окислении и азотировании многих переходных металлов при низких давлениях, гидрировании при высоких температурах [4]. Следует отметить, что тепловой эффект растворения на 1 моль поглощенного газа близок к тепловому эффекту образования продукта [9].

В [10] рассмотрена задача о воспламенении частиц металлов при образовании твердых растворов. Авторы этой работы, учитывая, что на начальных стадиях растворение описывается кинетическим уравнением параболического типа, сводят задачу к рассмотренной ранее в теплокинетической теории [1].

В данной работе использован более общий подход, основанный на рассмотрении диффузионных процессов образования твердых растворов с учетом зависимости растворимости от температуры. В отличие от теплокинетической теории [1, 2], где кинетический закон окисления задается заранее в эмпирической форме в виде степенных или логарифмических уравнений, в теплодиффузионной модели, развиваемой в настоящей работе, кинетическое уравнение или функция тепловыделения находится из решения дифференциального уравнения диффузии газа в металле с соответствующими граничными условиями. Стремление к такой модели обусловлено тем, что она позволяет описать тепловой режим взаимодействия металла с газом при одновременном образовании как пленки продукта, так и твердого раствора. Для металлических частиц, как следует из [8], при наличии растворимости газа параболический закон роста слоя продукта нарушается и в определенных условиях тепловыделение имеет двухстадийный характер [11].

В настоящей работе приводятся результаты, относящиеся к образованию только твердых растворов. Основные черты данной теплодиффузионной модели заключаются в следующем. Взаимодействие металла с газом описывается уравнением диффузии с граничными условиями первого рода. Рассматривается случай, когда на границе раздела металл—газ быстро устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие, а значение концентрации на поверхности определяется растворимостью газа в металле [4—7]. Коэффициент диффузии экспоненциаль-

но зависит от температуры и в пределах области гомогенности не зависит от количества растворенного газа. Рассматриваются частицы металла симметричной формы (пластина, цилиндр, шар):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D(T) [\partial^2 C / \partial r^2 + n/r \partial C / \partial r], & 0 \leq r \leq r_0, & (1) \\ D(T) &= D_0 \exp(-E_{\text{диф}}/RT). \end{aligned}$$

Функция тепловыделения с учетом линейной зависимости теплового эффекта растворения от количества растворенного газа в металле [9] имеет вид

$$\frac{dq}{dt} = \frac{r_0}{n+1} \cdot \frac{Q\rho}{C_{\text{II}}^0} \frac{d\bar{C}(t)}{dt},$$

где $C(t)$ — среднеобъемная относительная атомная концентрация внедренного газа. Она находится из решения уравнения (1)

$$\bar{C}(t) = \frac{n+1}{r_0} \int_0^{r_0} r^n C(r, t) dr.$$

Известно, что растворимость двухатомных газов в металлах зависит от давления как \sqrt{p} (закон Сиверса [12]), а от температуры — экспоненциально [4—7]:

$$C_{\text{II}} = C_{\text{II}}(p, T) = C_0 \sqrt{p} \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right).$$

Здесь E_v — величина чисто эмпирическая и не связана с тепловым эффектом растворения. Причем при $Q > 0$ (рассматривается только экзотермическое растворение) E_v может быть как положительной, так и отрицательной. Если $E_v > 0$, то растворимость увеличивается с ростом температуры (твердые растворы азота и кислорода в металлах подгруппы титана и ванадия [5, 6]), при $E_v < 0$ она убывает (твердые растворы водорода в тех же металлах [4, 7]). Растворимость водорода, азота, кислорода в переходных металлах велика (широкие области гомогенности металлической фазы на диаграмме состояния). При растворении газа в металле, происходящем без перестройки кристаллической решетки, в таких системах может выделиться большое количество тепла, и процесс воспламенения может быть связан именно со стадией растворения.

С учетом указанных факторов система уравнений, описывающая процесс воспламенения одиночной частицы металла с образованием твердого раствора, записывается в следующем виде (в предположениях, которые сформулированы в [1]):

$$\begin{aligned} c_p \rho \frac{r_0}{n+1} \frac{dT}{dt} &= \frac{r_0}{n+1} \frac{Q\rho}{C_{\text{II}}^0} \frac{d\bar{C}(t)}{dt} - \frac{\lambda}{2r_0} \text{Nu} (T - T_0), \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{диф}}}{RT}\right) \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{n}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right], & 0 \leq r \leq r_0, & (2) \end{aligned}$$

$$t=0: C=0, T=T_{\text{II}},$$

$$t > 0 \quad r = r_0: C = C_{\text{II}} = \begin{cases} C_{\text{II}}^0, & T \leq T_0, \\ C_0 \sqrt{p} \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right), & T \geq T_0, \end{cases}$$

$$r=0: \quad \frac{dC}{dr} = 0.$$

Здесь C — относительная атомная концентрация газа в металлической подрешетке; C_n — растворимость газа в металле; t — время; r — координата, r_0 — характерный размер частицы; D — коэффициент диффузии газа в металле; T — температура частицы; T_0 — температура окружающего газа; T_n — начальная температура частицы; n — параметр симметрии: $n=0$ — пластина, $n=1$ — цилиндр, $n=2$ — шар; Q — тепловой эффект растворения на 1 г насыщенного твердого раствора с концентрацией газа в нем C_n^0 ($C_n^0 = C_0 V \bar{\rho} \exp(-\frac{E_s}{RT})$); ρ — плотность металла; λ — коэффициент теплопроводности газа; Nu — число Нуссельта. Условие при $r=r_0$ означает, что пренебрегается температурной зависимостью растворимости в стадии прогрева частицы, так как скорость растворения при $T < T_0$ мала и это не вносит существенного изменения в картину развития процесса.

Систему (2) можно привести к следующему безразмерному виду:

$$\begin{aligned} \partial\Theta/\partial\tau &= 1/\gamma \cdot \partial\bar{\eta}/\partial\tau - \Theta, \\ 1/\gamma \cdot \partial\bar{\eta}/\partial\tau &= \Omega \exp[\Theta/(1+\beta\Theta)] [\partial^2\bar{\eta}/\partial\xi^2 + n/\xi \cdot \partial\bar{\eta}/\partial\xi], \quad 0 \leq \xi \leq 1. \\ \tau=0: \quad \bar{\eta} &= 0, \quad \Theta = -\Theta_n, \\ \tau > 0 \quad \xi=1: \quad \bar{\eta} &= \eta_n = \begin{cases} 1, & \Theta \leq 0, \\ \exp\left(\frac{v\Theta}{1+\beta\Theta}\right), & \Theta \geq 0, \end{cases} \\ \xi=0: \quad \partial\bar{\eta}/\partial\xi &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

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

$$\beta = \frac{RT_0}{E_{\text{диф}}}, \quad \gamma = \frac{c_p RT_0^2}{QE_{\text{диф}}}, \quad v = \frac{E_v}{E_{\text{диф}}}, \quad \Theta_n = \frac{F_{\text{диф}}}{RT_0^2} (T_0 - T_n),$$

$$\Omega = \frac{2D(T_0) E_{\text{диф}} Q \rho}{(n+1) \lambda Nu RT_0^2}.$$

Параметр Ω — аналог критерия Семенова; γ — аналог параметра в теории теплового взрыва [13] и отличается от γ , введенной в [1, 2]; v — новый параметр, учитывающий изменение C_n от T .

Система уравнений (3) в случае сильной зависимости растворимости C_n от температуры даже в предельном случае малых γ не приводится к теплокинетической модели, как в [10].

Характер решения системы (3) существенно зависит от величин Ω и γ . Рассмотрим развитие процесса во времени при различных значениях Ω и γ в случае $\Theta_n=10$ (со стадией прогрева) и $v=0$ (растворимость не зависит от температуры).

На рис. 1 представлены зависимости температуры частицы Θ и среднеобъемной концентрации $\bar{\eta}$ от времени при различных значениях Ω и γ , полученные численным решением (3) на ЭВМ. Видно, что по мере увеличения γ характер зависимостей Θ и $\bar{\eta}$ от τ существенно меняется. При $\gamma=0,01$ (рис. 1, а) имеют место два режима протекания растворения, соответствующих различным значениям параметра Ω — медленный и взрывной. Переход от одного режима к другому происходит в узком диапазоне изменения Ω . Критические условия выражены достаточно четко. Предел воспламенения можно характеризовать критическим значением Ω . Картина развития процесса аналогична картине развития теплового взрыва в случае невырожденных режимов [14]. Из рис. 1, а видно также, что «глубина превращения» $\bar{\eta}$ в момент воспламенения мала ($\bar{\eta} < 0,3$) и частицу можно считать телом полуограниченной протяжен-

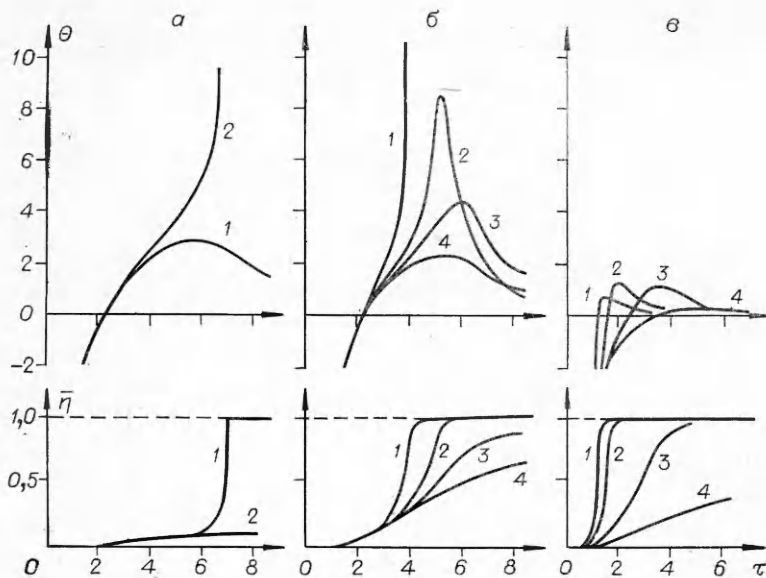


Рис. 1. Зависимость температуры частицы Θ и глубины превращения $\bar{\eta}$ от времени τ при $n=0$, $\Theta_n=10$, $\beta=0,07$, $\nu=0$.
 Ω равно: а) 1—0,043, 2—0,042; б) 1—0,30, 2—0,24, 3—0,22, 4—0,20;
 в) 1—50, 2—10, 3—1,0; 4—0,1.

ности. Это означает, что в предвоспламенительный период растворение протекает по параболическому закону [6, 8, 10].

При $\gamma=0,05$ (рис. 1, б) также имеются два вида кривых $\Omega(\tau)$ и $\eta(\tau)$, но понятие критического условия теряет смысл, так как переход от кривых без самоускорения к кривым с самоускорением происходит плавно в большом диапазоне изменения Ω . Глубина превращения в момент перегиба кривой $\Theta(\tau)$ велика, модель полуограниченного тела и вместе с ним параболический закон растворения явно нарушаются. Характер развития процесса здесь аналогичен развитию процесса теплового взрыва в области слабого вырождения [2, 14]. Если для взрывчатых веществ вырождение связано с большими выгораниями вещества [14], а для металлов, окисляющихся по логарифмическому закону, — с увеличением кинетического торможения при незначительном «выгорании» [2], то в данном случае оно обусловлено наличием одновременно обоих факторов.

При $\gamma=0,25$ (рис. 1, в) самоускоряющийся разогрев частицы невозможен ни при каких значениях Ω . Этот случай также аналогичен развитию теплового взрыва в области сильного вырождения [2, 14]. Из изложенного следует, что для процесса экзотермического растворения газа в металле можно выделить три области, где процесс имеет свои особенности. Способ определения условных границ между отмеченными областями аналогичен способу, описанному в [14].

В первой области ($0 \leq \gamma \leq 0,04$), как показали расчеты на ЭВМ, имеют место нормальные режимы воспламенения. Величина $\Omega_{кр}$ в общем случае есть функция других параметров:

$$\Omega_{кр} = \Omega_{кр}(\beta, \Theta_n, \gamma, n).$$

Влияние параметров β ($\beta \ll 1$) на критические условия воспламенения незначительно [13]. Зависимость $\Omega_{кр}$ от начального температурного напора Θ_n , как и в случае [1], слабая. Так, при $\gamma=0,01$

$$\Omega_{кр} = \begin{cases} 0,0305 & (\Theta_n = 0) \\ 0,0425 & (\Theta_n \gg 1). \end{cases}$$

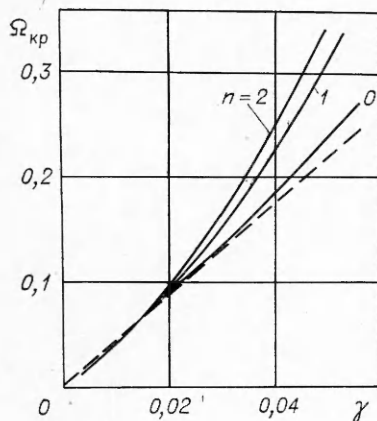


Рис. 2. Зависимость $\Omega_{кр}$ от γ в области I; $\Theta_n=10$, $\beta=0,07$, $v=0$ (сплошные линии — расчет на ЭВМ, штриховая — по формуле (4)).

На рис. 2 приведена зависимость $\Omega_{кр}$ от γ при $n=0; 1; 2$, полученная численным решением системы (3). Видно, что при малых значениях γ критические условия воспламенения для частиц разной симметричной формы совпадают. Однако с увеличением γ кривые расходятся. Этот факт объясняется тем, что для сферических частиц параболический закон растворения нарушается раньше, чем для проволок, и еще раньше, чем для пластин [8].

Нарушение параболичности приводит к увеличению кинетического торможения и к смещению предела воспламенения ($\Omega_{кр}$ возрастает).

Результаты численного счета для пластины с точностью до 10% аппроксимированы формулой

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

Записывая это выражение в размерной форме, можно убедиться, что критическая температура $T_{окр}$ не зависит от размера частиц, но с увеличением симметрии (n) она убывает.

Во второй области ($0,04 \leq \gamma \leq 0,17$) наблюдаются вырожденные режимы воспламенения. В третьей области ($\gamma > 0,17$) самоускоряющийся разогрев частицы вообще отсутствует.

До сих пор весь анализ относился к случаю, когда растворимость не зависела от температуры, т. е. при $v=0$. Основываясь на литературных данных по коэффициентам диффузии растворимости газов в металлах [4—7], можно оценить значение v для реальных систем металл — газ. Оказывается, что для систем переходный металл (подгруппы титана и ванадия) — водород $v=0 \div -1$, а для этих же металлов с азотом и кислородом $v=0 \div 0,5$. При $\Omega > 0$ растворимость экспоненциально падает ($v < 0$) или возрастает ($v > 0$).

На рис. 3 и 4 представлены зависимости температуры частицы Θ от t . Там же приведены концентрационные поля растворенного газа в образце на различных стадиях развития процесса. При $\gamma=0,01$ и $v=0$ имеют место четко выраженные нормальные режимы воспламенения (см. рис. 1, а), $\Omega_{кр}^0$ — критическое значение $\Omega_{кр}$ при $\gamma=0,01$ и $v=0$.

Из рис. 3, видно, что с увеличением Ω процесс развивается плавно, картина теплового взрыва сильно вырождена. При этом наблюдаются концентрационные максимумы газа в объеме частицы (см. рис. 3, б), приводящие к возникновению диффузионного потока как в глубь образца, так и наружу, т. е. к дегазации.

Совсем иначе обстоит дело в случае повышения растворимости с температурой, т. е. при $v > 0$. Здесь не только наблюдаются нормальные режимы воспламенения, но и уменьшается $\Omega_{кр}$ по сравнению с $v=0$ (при $\gamma = idem$). Повышение растворимости, как видно из рис. 4, приводит к расширению области нормального воспламенения по параметру γ (при $\gamma=0,12$ и $v=0$ имеют место вырожденные режимы воспламенения).

На рис. 5 приведена диаграмма, полученная в результате численных расчетов на ЭВМ. Она показывает различные области протекания экзотермического растворения в зависимости от основных параметров γ и v . В области I реализуются нормальные режимы воспламенения, в

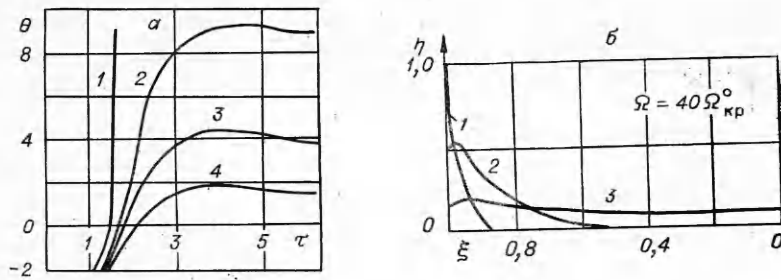


Рис. 3. Зависимость температуры частицы Θ от τ (а) и концентрационные поля газа в частице (б) при уменьшении растворимости газа с повышением температуры; $\gamma=0,01$, $\nu=-0,3$, $n=0$, $\Theta_n=10$, $\beta=0,07$.

а) 1 — $\Omega = 40\Omega_{кр}^0$, 2 — $\Omega = 10\Omega_{кр}^0$, 3 — $\Omega = 5\Omega_{кр}^0$, 4 — $\Omega = 2\Omega_{кр}^0$; б) 1 — $\tau = 1,4$, 2 — $\tau = 1,55$, 3 — $\tau = 1,65$.

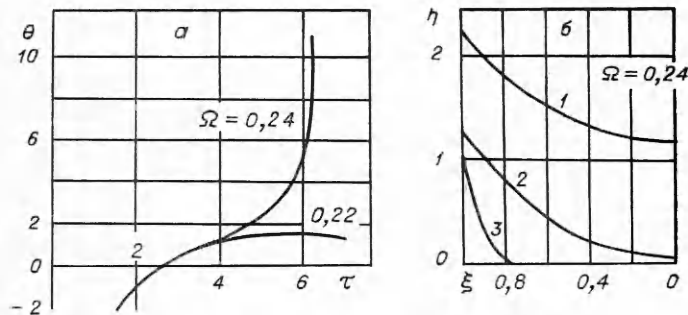


Рис. 4. Зависимость температуры частицы Θ от τ (а) и концентрационные поля газа в частице (б) при увеличении растворимости газа с повышением температуры; $\gamma=0,12$, $\nu=0,2$, $n=0$, $\Theta_n=10$, $\beta=0,07$.

1 — $\tau=6,0$; 2 — $\tau=4,0$; 3 — $\tau=2,0$.

области II — вырожденные режимы, а в области III — тепловое воспламенение невозможно. Таким образом, сильное влияние изменения растворимости на тепловой режим протекания процесса растворения очевидно.

Следует отметить, что случай больших ν (положительных) может реализоваться, если при докритических разогревах температура частицы достигает температуры плавления металла. В большинстве случаев это сильно увеличивает растворимость газа, что может привести к воспламенению по механизму, описанному выше.

В заключение проанализируем некоторые экспериментальные данные по воспламенению металлов с образованием твердых растворов.

В таблице приведены результаты экспериментов по воспламенению ниобия и тантала в водороде при $p=600$ мм рт. ст. Видно, что для системы тантал — водород $\gamma \approx 0,1$, и при отсутствии зависимости растворимости водорода в тантале от температуры должны были наблюдаться вырожден-

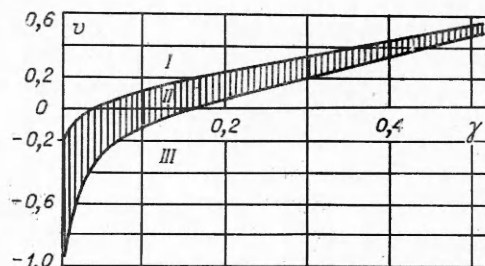


Рис. 5. Диаграмма теплового режима экзотермического растворения.

Система	$T_{\text{окр}}, \text{K}$	$\frac{E_{\text{диф}}}{\text{моль}}$, ккал	$\frac{E_v}{\text{моль}}$, ккал	$\gamma = \frac{C_p R T_0^0}{Q E_{\text{диф}} n(T_{\text{окр}})}$	$v = \frac{E_v}{E_{\text{диф}}}$	Θ_{max}	Результат эксперимента
Ta+H ₂	500—600	5—10	7—10	~0,1	≥1	<1	Не воспламеняется
Nb+H ₂	~400	5—10	0,4	~0,04	0,04—0,1	6	Вырожденное воспламенение

ные режимы воспламенения. Однако с учетом понижения растворимости водорода в тантале при повышении температуры [7] ($v \approx -1, 0$) система попадает в область III, где тепловое воспламенение вообще невозможно. Это и наблюдается в эксперименте: $\Theta_{\text{max}} \leq 1$.

Иная картина развития процесса наблюдается в системе ниобий—водород. Для нее $\gamma \approx 0,04$, т. е. система находится в области I. С учетом слабого понижения растворимости (вблизи температуры воспламенения) при повышении температуры [7] ($v = -0,05$) происходит смещение к границе области II. В экспериментах наблюдаются слабовырожденные режимы: $\Theta_{\text{max}} \approx 6$, что хорошо согласуется с теоретическими выводами.

Авторы выражают благодарность Р. А. Амирикяну и А. А. Ирицяну за помощь при составлении программы для расчетов на ЭВМ, а также Э. В. Агабабяну за проведение экспериментов по воспламенению.

Поступила в редакцию
13/VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
2. А. П. Алдушин, В. Н. Блошенко, Б. С. Сеплярский. ФГВ, 1973, 9, 4, 489.
3. А. Г. Мержанов. РТК, 1975, 13, 2.
4. Ю. В. Левинский. Диаграммы состояния металлов с газами. М., «Металлургия», 1975.
5. С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский. Азотирование тугоплавких металлов. М., «Металлургия», 1972.
6. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
7. Гидриды металлов. Под ред. В. Мюллера. М., «Атомиздат», 1973.
8. Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатьян и др. ФГВ, 1977, 13, 5, 713.
9. Соединения переменного состава. Под ред. Б. Ф. Ормонта. Л., «Химия», 1969.
10. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 3, 188.
11. Ю. М. Григорьев.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975.
12. А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. Физическая химия. М., «Металлургия», 1976.
13. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. химии, 1966, 35, 4, 656.
14. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 3, 639.