

УДК 620.193.669.295:669.243

К ТЕОРИИ ВОЗГОРАНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ

В. И. Болобов

Санкт-Петербургский государственный горный университет, 199106 Санкт-Петербург, boloboff@mail.ru

На основании представленных экспериментальных данных об условиях самовозгорания титановых сплавов в смеси кислорода с азотом и водяным паром выведено уравнение, связывающее критическую температуру возгорания титановых сплавов при разрушении с парциальными давлениями кислорода и разбавителя в смеси. При выводе уравнения полагали, что лимитирующей стадией взаимодействия является диссоциативная химическая адсорбция реагентов на активных центрах ювенильной поверхности металла. Проведено сравнение результатов расчета с данными экспериментов по определению критического давления возгорания титановых сплавов, проведенных в различных условиях.

Ключевые слова: возгорание фрагментов разрушения, ювенильная поверхность, активные центры, адсорбция реагентов.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] на примере титановых сплавов исследованы условия возгорания компактных металлов в кислороде при разрушении образцов (далее в тексте «самовозгорание») и предложен возможный механизм процесса. В [3] сделано предположение, что возгорание происходит в момент прохождения через образец разрушающей трещины и заполнения ее кислородом. Инициатором возгорания выступают микрофрагменты появляющейся ювенильной поверхности металла, разогретые за счет работы разрушения на величину ΔT до температуры

$$T^* = T_0 + \Delta T, \quad (1)$$

где T_0 — температура окружающей среды (температура образца до разрушения). При этом лимитирующей стадией взаимодействия является химическая адсорбция кислорода, скорость которой зависит от его концентрации C_{O_2} в газовой фазе. В этом случае скорость взаимодействия (на единицу ювенильной поверхности металла) для кислорода, как двухатомного газа, пропорциональна корню квадратному из величины C_{O_2} и, соответственно, давления P и подчиняется линейной временной зависимости

$$\frac{\partial m}{\partial t} = K_0 \left(\frac{P}{P_{0.1}} \right)^{0.5} \exp \left(- \frac{E}{RT^*} \right) \quad [\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})], \quad (2)$$

а условия возгорания фрагментов определяются критическими условиями теории теплового взрыва для гетерогенной реакции

$$\frac{Q_{\text{уд}}}{\alpha} \frac{K_0 E}{R(T^*)^2} \bar{P}^{0.5} \exp \left(- \frac{E}{RT^*} \right) = \frac{1}{e}. \quad (3)$$

Здесь K_0 , E — предэкспонент и энергия активации в уравнении Аррениуса для процесса диссоциативной адсорбции молекул кислорода на поверхности фрагментов разрушения при концентрации молекул кислорода в газовой фазе $C_{O_2} = C_O$, соответствующей нормальным условиям ($P = P_{0.1} = 0.1$ МПа и $T_0 = T_{293} = 293$ К), $Q_{\text{уд}}$ — удельная теплота химической реакции взаимодействия материала фрагмента с кислородом; α — суммарный коэффициент теплоотдачи от фрагмента разрушения, подвергающегося возгоранию; R — универсальная газовая постоянная; $\bar{P} \equiv P^*/P_{0.1}$, где P^* — минимальное (критическое) давление кислорода, при котором появление микрофрагментов ювенильной поверхности с температурой T^* приводит к их возгоранию.

В настоящей работе на основании полученных автором и обнаруженных в литературе экспериментальных данных о самовозгорании титановых сплавов в кислородосодержащих смесях зависимость (3) преобразована в обобщающее уравнение, связывающее критическую температуру возгорания T^* титановых сплавов при разрушении с парциальными давлениями кислорода и разбавителя (азота и водяного пара) в смеси с учетом адсорбции реагентов.

Таблица 1

Влияние разбавления кислорода азотом и парами воды на критическое (парциальное) давление возгорания титановых сплавов ($T_0 = 293$ К)

Парциальное давление разбавителя, МПа	$P_{O_2}^*$, МПа					
	BT1-0		PT17		OT4-1	
	O ₂ + N ₂	O ₂ + H ₂ O	O ₂ + N ₂	O ₂ + H ₂ O	O ₂ + N ₂	O ₂ + H ₂ O
0	2.3		1.1		1.4	
0.4	3.4	3.3 ^{*)}	1.9	2.1 ^{*)}	—	2.5 ^{*)}
0.8	4.2	4.3 ^{**)}	2.5	2.9 ^{**)}	—	3.0 ^{**)}
1.7	6.0	5.6 ^{***)}	3.9	4.0 ^{***)}	—	4.6 ^{***)}

^{*)} При $T_0 = 413$ К, ^{**)} при $T_0 = 443$ К, ^{***)} при $T_0 = 473$ К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве объекта испытаний выбраны технический титан BT1-0 и титановые сплавы PT17 и OT4-1, широко используемые как конструкционные материалы в различных областях промышленности.

Цилиндрические образцы анализируемых материалов с рабочей частью диаметром $d = 3$ мм и длиной $l = 35$ мм закрепляли в вертикальном положении в зажимах разрывной машины в автоклаве (объем 0.7 л, рабочее давление 20 МПа), снабженном термовводами и печью сопротивления. Температуру газовой среды T_0 вблизи рабочей части образца в аппарате фиксировали хромель-алюмелевой термопарой с открытым спаем, давление измеряли манометром. Аппарат с загруженным образцом вакуумировали, заполняли техническим кислородом или кислородно-азотной смесью с заданными парциальными давлениями компонентов (P_{O_2} , P_{N_2}) и включали разрывную машину, подвергая образец одноосному растяжению до разрыва. В опытах со смесями с водяным паром в аппарат с загруженным образцом заливали воду (50 мл) и нагревали до заданной температуры T_0 (413, 443, 473 К). После достижения в аппарате соответствующего парциального давления насыщенных водяных паров P_{H_2O} туда подавали кислород до достижения необходимого парциального давления P_{O_2} и после 10-минутной выдержки разрывали образец. Растяжение и разрыв проходили во всех экспериментах при скорости перемещения захватов 0.17 мм/с.

После испытаний проводили микроскопический анализ поверхности разрушения (изло-

ма) образца с целью обнаружения следов горения: круглого пятна ранее расплавленного металла — блестящего при испытании в азото-содержащих смесях или ржавого цвета в случае смесей с водяным паром. (Минимальный размер очага, фиксируемый под микроскопом, составлял ≈ 2 мкм.) По результатам серии экспериментов, выполненных при возрастающих парциальных давлениях кислорода и заданных парциальных давлениях разбавителя, для каждого значения P_{N_2} и P_{H_2O} устанавливали критическое давление возгорания исследуемого сплава.

В соответствии с полученными данными (табл. 1) было подтверждено заключение, сделанное в [4–6], о том, что разбавление кислорода менее реакционноспособными реагентами, какими являются азот и пары воды, приводит к существенному увеличению парциального давления кислорода в смеси, при котором наблюдается самовозгорание титановых сплавов ($P_{O_2}^*$). Как было обнаружено ранее [7], подобный эффект наблюдается также для титана и циркониевых сплавов при разбавлении кислорода гелием. При этом природа использованного разбавителя (азот или водяной пар), а также нагрев образцов в опытах с водяным паром до 473 К слабо влияют на величину $P_{O_2}^*$.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА

При обработке полученных и имеющихся в литературе экспериментальных зависимостей, отражающих влияние инертных разбавителей на критическое давление возгорания титановых сплавов в кислородосодержащих смесях,

принимали, что количество адсорбированного из смеси и соответственно поглощенного с тепловым эффектом $Q_{уд}$ кислорода на ювенильной поверхности титанового сплава пропорционально доле ее активных центров, не занятых молекулами разбавителя:

$$\frac{\partial m}{\partial t} \sim (1 - \theta)(P_{O_2})^{0.5}. \quad (4)$$

Долю центров θ , занятых разбавителем (например, азотом), в соответствии с уравнением Ленгмюра представляли в виде

$$\theta = \frac{aP_{N_2}^m}{1 + aP_{N_2}^m}, \quad (5)$$

где a — постоянная адсорбции молекул разбавителя для данного металла.

В работе [2] на основании уравнений (2)–(5) выведена аналитическая зависимость, связывающая критическое (парциальное) давление возгорания титановых сплавов $P_{O_2}^*$ в азотно-кислородных смесях с критическим давлением возгорания сплава в чистом кислороде P^* и парциальным давлением азота в смеси:

$$(P_{O_2}^*)^{0.5} = (P^*)^{0.5} + (P^*)^{0.5} a P_{N_2}^m. \quad (6)$$

В предположении, что зависимость (6) справедлива и для смесей кислорода с водяным паром и гелием, эту формулу использовали для расчета значений a при обработке экспериментальных данных табл. 1 и результатов работ [4–7].

При установлении значений показателя степени m в уравнении (6) исходили из следующего. Известно [8], что при физической адсорбции газов молекулы не диссоциируют на атомы, и потому для этого процесса $m = 1$. Поскольку все инертные газы, и гелий в частности, способны только к физической (а не химической) адсорбции, этот вывод распространяется и на гелиево-кислородные смеси. В то же время азот после физической адсорбции на титане подвергается хемосорбции, при которой его молекулы диссоциируют с занятием одной молекулой двух активных центров, в результате чего $m = 0.5$. Можно было предположить, что близкое к 0.5 значение m будет и в случае смесей кислорода с водяным паром. Хотя взаимодействие титана с парами воды протекает с диссоциацией молекулы H_2O на три атома — один кислорода и два водорода, часть последних в виде молекулярного водорода сразу же

переходит в газовую фазу [8], освобождая активные центры.

В случае справедливости принятых допущений существующие экспериментальные зависимости критического (парциального) давления кислорода в смеси от парциального давления разбавителя для возгорания различных титановых сплавов должны удовлетворять уравнению (6) с предложенными значениями m . Как показала обработка экспериментальных данных (рис. 1, 2), для всех испытанных титановых (а также циркониевых) сплавов зависимости $(P_{O_2}^*)^{0.5}$ от $P_{N_2}^{0.5}$, $P_{H_2O}^{0.5}$ и P_{He}^1 действительно близки к линейным, что позволило вычислить для них значения постоянной адсорбции a в уравнении (5) (табл. 2, 3).

Как видно из табл. 2, значения a для смесей кислорода с азотом и с водяным паром вне зависимости от материала адсорбируемой поверхности (марки титанового сплава) достаточно близки между собой ($a_{ср} = 0.52 \text{ МПа}^{-0.5}$), что может свидетельствовать о примерно одинаковой адсорбционной способности ювенильной поверхности всех титановых сплавов. Такой же вывод можно сделать и для циркониевых сплавов по сравнению с титаном, исходя из близких значений a из табл. 3 в случае адсорбции гелия из гелиево-кислородных смесей. Это обстоятельство позволяет вывести

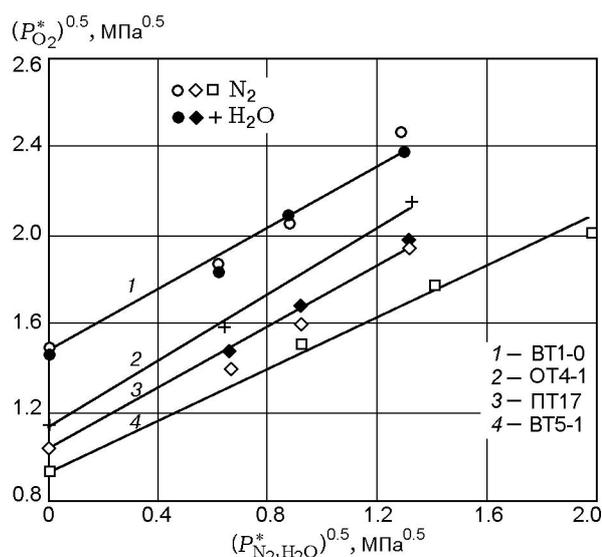


Рис. 1. Зависимости критического давления возгорания титановых сплавов в смесях кислорода с азотом и водяным паром от парциального давления разбавителя

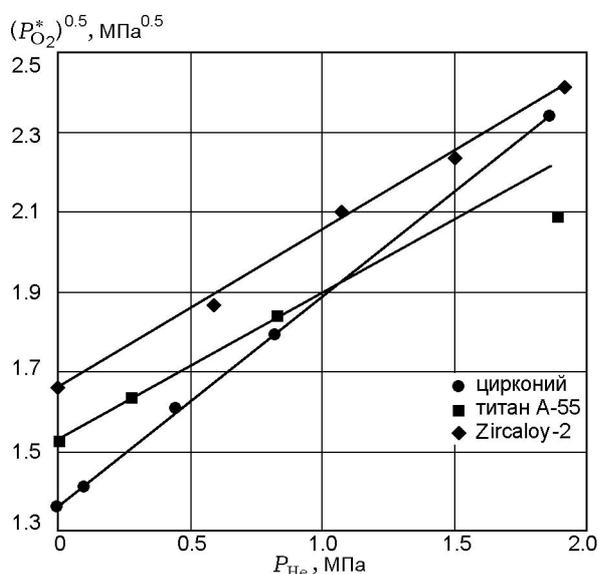


Рис. 2. Зависимости критического давления возгорания металлов в смесях кислорода с гелием от парциального давления разбавителя

Таблица 2

Значения постоянной a адсорбции N_2 и H_2O на ювенильной поверхности титановых сплавов

Адсорбент	Газовая среда	Источник данных для расчетов	a , $MPa^{-0.5}$
Сплав ВТ5-1	$O_2 + N_2$	[8]	0.50
α -Сплав	$O_2 + N_2$	[5]	0.45
Титан ВТ1-0	$O_2 + N_2$, $O_2 + H_2O$	Табл. 1	0.44
Сплав ПТ17	$O_2 + N_2$, $O_2 + H_2O$		0.64
Сплав ОТ4-1	$O_2 + H_2O$		0.59

уравнение, связывающее температуру микрофрагментов ювенильной поверхности T^* титановых сплавов (вне зависимости от марки сплава) с парциальными давлениями кислорода $P_{O_2}^*$ и разбавителей P_{N_2, H_2O} в смеси, при которых происходит их возгорание. С учетом зависимостей (2), (5) такое уравнение принимает вид

$$\frac{\alpha(T^*)^2(P_{0.1})^{0.5}}{e(E/R)Q_{уд}K_0 \exp(-E/RT^*)} = \frac{(P_{O_2}^*)^{0.5}}{1 + aP_{N_2, H_2O}^m}, \quad (7)$$

Таблица 3

Значения постоянной a адсорбции He на ювенильной поверхности титана и циркониевых сплавов

Адсорбент	Газовая среда	Источник данных для расчетов	a , MPa^{-1}
Титан А-55	$O_2 + He$	[6]	0.24
Цирконий	$O_2 + He$	[7]	0.32
Циркониевый сплав Zircaloy-2	$O_2 + He$	[7]	0.23

а после подстановки постоянных из [2, 3] ($\alpha = 5$ кВТ/($m^2 \cdot K$), $R = 8.31$ Дж/(моль $\cdot K$), $E = 44.5$ кДж/моль, $K_0 = 2/7$ кг O_2 /($m^2 \cdot c$), $Q_{уд} = 28.4$ МДж/кг O_2) и установленных выше значений $a = 0.52$ $MPa^{-0.5}$, $m = 0.5$ имеем

$$\frac{1.44 \cdot 10^{-9}(T^*)^2}{\exp(-5350/T^*)} = \frac{(P_{O_2}^*)^{0.5}}{1 + 0.52P_{N_2, H_2O}^{0.5}}, \quad (8)$$

где T — в К, $P_{O_2}^*$, P_{N_2, H_2O} — в МПа.

Необходимо отметить, что используемые в зависимостях (7), (8) параметры уравнения Аррениуса K_0 , E процесса окисления ювенильной поверхности титановых сплавов установлены [2, 3] для концентрации молекул в газобразном кислороде $C_{O_2} = C_O$ при нормальных условиях ($P = P_{0.1}$ и $T_0 = T_{293}$). При учете в (2) влияния концентрации C_{O_2} на скорость взаимодействия принимали, что отношение концентраций C_{O_2}/C_O может быть заменено отношением давлений $P/P_{0.1}$, что справедливо только для постоянной температуры газовой фазы (в нашем случае для $T_0 = 293$ К). В случае же изменения температуры T_0 относительно 293 К равенство $C_{O_2}/C_O = P/P_{0.1}$ нарушается и для его сохранения в соответствии с уравнением состояния газов правую часть следует умножить на отношение температур T_{293}/T_0 . Аналогичное действие необходимо предпринять и для сохранения равенства между соотношениями концентраций и давлений разбавителя. По этой причине при $T_0 \neq T_{293}$ подкоренные выражения числителя ($P_{O_2}^*$) и знаменателя (P_{N_2, H_2O}) в правой части уравнений (7), (8) следует умножать на отношение T_{293}/T_0 .

Проверку справедливости уравнений (6), (7) проводили, сопоставляя рассчитанные критические давления возгорания различных ти-

тановых сплавов с экспериментально установленными в настоящем исследовании и работах других авторов. В первую очередь представляло интерес сделать это для йодидного титана, характеризующегося максимальным из титановых сплавов значением критического давления возгорания ($P^* = 7.5$ МПа), установленным [4] при разрушении образцов в чистом кислороде при $T_0 = 293$ К. (Йодидный титан — это титан, полученный йодидным методом рафинирования титана от примесей, основанным на получении при $170 \div 200$ °С паробразного четырехйодистого титана, который при температуре $1300 \div 1400$ °С диссоциирует с образованием металлического титана высокой степени чистоты). Расчет саморазогрева ΔT фрагментов за счет работы разрушения металла проводили в соответствии с [1], исходя из физико-механических свойств материала:

$$\Delta T = \sigma_v(0.8 + 2.06\psi)k/(\rho\bar{c}_p), \quad (9)$$

где σ_v , ψ — условный предел прочности и относительное сужение сплава, k — коэффициент, характеризующий долю работы, перешедшей в тепло (принимали $k \cong 1$); ρ , \bar{c}_p — плотность и среднее значение теплоемкости металла в анализируемом интервале температур. Поскольку в работе [4] не сообщается о степени чистоты титана, из которого были изготовлены разрушаемые образцы, для расчетов использовали прочностные ($\sigma_v = 460$ МПа) и пластические ($\psi = 55$ % [9]) характеристики, соответствующие йодидному титану чистотой 99.8 %. Установлено, что фрагменты разрушения этого материала способны разогреться на $\Delta T = 327$ К и могут достигать температуры $T^* = 620$ К. Такой величине T^* в соответствии с уравнением (8) отвечает критическое значение давления кислорода $P^* \approx 8.1$ МПа, близкое к экспериментальному (7.5 МПа). Можно отметить, что при использовании титана более высокой степени чистоты его критическое значение давления возгорания в кислороде еще больше возрастает из-за снижения прочностных свойств и, как следствие, из-за уменьшения величины ΔT . Например, для йодидного титана чистотой 99.95 % ($\sigma_v = 417$ МПа, $\psi = 55$ % [9], $\Delta T = 316$ К, $T^* = 610$ К) значение P^* в соответствии с (8) составляет уже 10.1 МПа.

В качестве объекта для расчета величины P^* при повышенных температурах окружающей среды T_0 выбран сплав ВТ5-1, поскольку это практически единственный материал, для

которого условия самовозгорания в чистом кислороде экспериментально исследованы [4] при высоких температурах: $P^* \approx 0.1$ МПа при $T_0 = 1273$ К. После подстановки в уравнения (8), (9) значений необходимых параметров ($\Delta T = 51$ К, $T^* = 1324$ К, $T_{293}/T_0 = 0.23$, $P_{N_2, H_2O} = 0$) получено давление $P^* = 0.094$ МПа, практически совпадающее с экспериментальным.

Для проверки формулы (9) для газовых смесей рассчитывали критическое давление возгорания сплавов при различных парциальных давлениях разбавителя. Расчетные значения $P_{O_2}^*$ во всех случаях оказались достаточно близки к экспериментально установленным в настоящей работе (см. табл. 1). Например, для титана ВТ1-0 при $T_0 = 293$ К ($T^* = 698$ К) и $P_{N_2} = 1.7$ МПа расчетное значение $P_{O_2}^* = 6.6$ МПа, а экспериментальное $P_{O_2}^* = 6.0$ МПа (см. табл. 1).

Необходимо подчеркнуть, что температура T^* , до которой могут разогреться фрагменты ювенильной поверхности металла, может быть достигнута как за счет работы разрушения сплава [1], так и за счет работы трения, а также их суммарного воздействия.

Уравнение (7) имеет практическое значение. Зная парциальные давления реагентов газовой кислородосодержащей смеси, можно рассчитать температуру микрофрагментов ювенильной поверхности титановых сплавов T^* , при достижении которой произойдет их возгорание, и на основании этого разработать практические рекомендации по изменению состава газовой смеси или предотвращению достижения этой температуры теми частями титанового оборудования, которые наиболее опасны в плане появления ювенильной поверхности. Так, в соответствии с (7) воздушной среде атмосферного давления ($P_{O_2} = 0.021$ МПа, $P_{N_2} = 0.079$ МПа) соответствует критическая температура возгорания фрагментов ювенильной поверхности титановых сплавов $T^* \approx 1423$ К. Такое значение T^* согласуется с известными фактами возгорания титановых изделий в печах при нагреве под горячую деформацию. Возгорание происходило в результате того, что при перемещении заготовки по поду печи окалина сдиралась и обнажался свежий металл [4]. В качестве рекомендаций по предотвращению возгорания титановых изделий в этих условиях можно предложить, например, разбавлять воздушную среду печи азотом до парциальных давлений P_{N_2} , при которых значение T^* для ти-

тана в этой смеси не будет превышать максимальную температуру нагрева изделий.

ВЫВОДЫ

- Подтверждено, что разбавление кислорода другими менее реакционноспособными реагентами (азотом, водяным паром) приводит к существенному увеличению его парциального давления $P_{O_2}^*$ в смеси, при котором наблюдается самовозгорание титановых сплавов. При этом природа использованного разбавителя (азот или пары воды), а также нагрев образцов в опытах с водяным паром до 473 К существенно не отражаются на значении $P_{O_2}^*$.

- В предположении, что адсорбция реагентов из смесей кислорода с азотом и парами воды подчиняется закону Ленгмюра, на основании экспериментальных данных по возгоранию титановых сплавов в кислородосодержащих смесях установлена постоянная a адсорбции для этого уравнения, которая для всех испытанных сплавов имеет близкие значения.

- Выведено уравнение, связывающее критическую температуру возгорания титановых сплавов при разрушении с парциальными давлениями кислорода и разбавителя (азота и водяного пара) в смеси с учетом уравнения адсорбции реагентов, и показана возможность его практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Болобов В. И.** К механизму самовозгорания титановых сплавов в кислороде // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 37–45.
2. **Болобов В. И.** Возможный механизм самовозгорания титановых сплавов в кислороде // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 6. — С. 77–81
3. **Болобов В. И., Подлевских Н. А.** Механизм возгорания металлов при разрушении // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 4. — С. 39–48.
4. **Борисова Е. А., Барданов К. В.** О загорании титановых сплавов в кислородсодержащих средах // Цв. металлургия. — 1963. — № 2. — С. 47–48.
5. **Дерябина В. И., Колгатин Н. Н., Лукьянов О. П. и др.** Возгорание низколегированного титанового α -сплава при разрыве в кислородсодержащих газах // Физ.-хим. механика материалов. — 1971. — № 1. — С. 16–19.
6. **Littman F. E., Church F. M., Kinderman E. M.** A study of metal ignitions. The spontaneous ignition of titanium // J. Less-Common Metals. — 1961. — V. 3. — P. 367–378.
7. **Littman F. E., Church F. M., Kinderman E. M.** A study of metal ignitions. The spontaneous ignition of zirconium // J. Less-Common Metals. — 1961. — V. 3. — P. 378–397.
8. **Ливанов В. А., Буханова А. А., Колачев Б. А.** Водород в титане. — М.: ГНТИЛЧЦМ, 1962.
9. **Мороз Л. С., Чечулин Б. Б., Полин И. В. и др.** Титан и его сплавы. Т. 1: Технически чистый титан. — Л.: Судпромгиз, 1960.

Поступила в редакцию 22/VI 2011 г.