

МЕХАНИЗМ ВОЗГОРАНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ

В. И. Болобов, Н. А. Подлевских

РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург, Voloboff@mail.ru

Предложен механизм процесса возгорания компактных металлов при их разрушении в кислороде. Предполагается, что инициатором возгорания выступают микрофрагменты разрушения образца в момент прохождения через объем металла разрушающей трещины, а лимитирующей стадией взаимодействия является диссоциативная химическая адсорбция молекул кислорода на поверхности микрофрагментов, что определяет существование зависимости между способностью материалов к возгоранию при разрушении и давлением кислородсодержащей среды.

Ключевые слова: образец металла, микрофрагменты разрушения, возгорание, адсорбция кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] проанализирована имеющаяся в литературе информация о возгорании титановых и циркониевых сплавов при разрушении образцов в кислородсодержащей среде. Несмотря на значительный объем экспериментальных работ по данному вопросу, выяснилось, что механизм процесса возгорания практически не исследован. Что касается возгорания при разрушении других металлических материалов, проведены исследования лишь некоторых хромоникелевых сплавов, результаты которых представлены в работах [2–4]. Возгорание образцов в [2–4] объясняется образованием в области будущего разрыва микро- и макропустот с испарением туда летучих компонентов сплава, которые, воспламеняясь при контакте с кислородом, поджигают остальной металл. Согласно нашим расчетам, проведенным для условий экспериментов [2–4] ($T = 1693$ К, $p = 1$ МПа), разогрев газовой фазы в микрополости при полном сгорании находящихся в ней паров компонентов хромоникелевого сплава не превышает 10 К, что явно недостаточно для возгорания окружающего полость металла.

В работе [1] выдвинута гипотеза, что при разрушении металлических образцов образуются микрофрагменты, которые за счет тепла работы разрушения способны значительно разогреваться до температуры T^* , существенно превышающей температуру окружающей среды T_0 . На примере титановых сплавов показано, что критическое давление p^* возгорания сплава в кислороде (минимальное давление кислорода, при котором разрушение образца в этой среде приводит к возгоранию матери-

ала) убывает с ростом температуры T^* . В [5] высказано предположение, что лимитирующей стадией взаимодействия кислорода с титаном при разрушении является диссоциативная химическая адсорбция молекул O_2 на ювенильной металлической поверхности, что определяет вид зависимости скорости реакции от давления среды ($\frac{\partial m}{\partial t} \sim p^{0.5}$), а критические условия возгорания фрагментов разрушения описываются критериальным уравнением теории теплового взрыва для гетерогенной реакции [6]. В настоящей работе на основании полученных экспериментальных данных и результатов [7] предложенный в [1, 5] механизм распространяется на другие металлические материалы и дополняется результатами исследований природы и условий теплообмена инициаторов возгорания, рассчитываются кинетические параметры реакции взаимодействия кислорода с ювенильной поверхностью металлов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводили с использованием изображенного на рис. 1 устройства при разрыве давлением газообразной среды трубчатых цилиндрических образцов (внутренний диаметр 3 мм, толщина стенки центральной части 2 мм), закрытых с одной стороны; другую сторону образца подсоединяли к источнику кислорода высокого давления. Для образования разрыва в фиксированном месте стенку образцов в средней их части подвергали локальному утончению до толщины $\delta = 0.5 \div 1$ мм. Варьированием величины δ достигали разрушения стенки давлением кислорода при необходимых

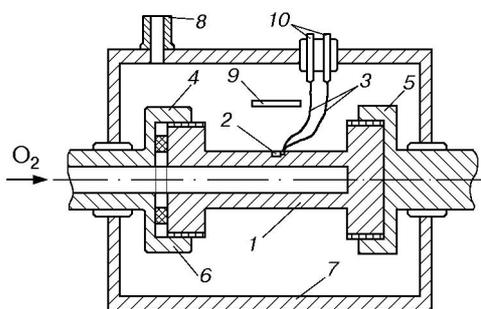


Рис. 1. Устройство для разрушения металлических конструкций давлением кислорода при нагреве конструкции за счет пропускания электрического тока:

1 — разрываемый образец, 2 — место локального утончения стенки, 3 — термопара, 4, 5 — электроды, 6 — уплотнительная прокладка, 7 — кожух, 8 — дренажный патрубок, 9 — защитный козырек, 10 — термоводы

значениях температуры испытаний T_0 и давления. Температуру T_0 фиксировали с использованием хромель-алюмелевой термопары, термоэлектродные провода которой беспаечным способом приваривали к поверхности образца в месте утончения, чем обеспечивали минимальную погрешность измерения температуры [8].

Образец с заданной толщиной стенки δ в месте утончения (за счет пропускания переменного электрического тока или с использованием трубчатого электрического нагревателя) нагревали до необходимой температуры ($T_0 \leq 1573$ К), после чего в его внутреннюю полость подавали газообразный кислород под сравнительно низким давлением. Постепенно повышая давление кислорода в полости, достигали разрушения стенки образца с истечением потока кислорода через образовавшееся отверстие. Поверхность разрушения подвергали микроскопическому анализу с целью обнаружения очагов горения. (Минимальный размер очага, фиксируемый под микроскопом, ≈ 2 мкм.) При их отсутствии проводили эксперимент при той же температуре, но с образцом большей толщины в месте разрушения, что обеспечивало разрушение стенки при более высоком (на $1 \div 2$ МПа) давлении среды. Минимальное давление кислорода, при котором разрушение образца приводило к появлению на поверхности разрушения начальных очагов горения, принимали за критическое давление возгорания p^* материала при данной температуре испыта-

ний T_0 . Природу и размер образующихся при разрушении фрагментов исследовали методом электронной фрактографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Объектом испытаний служили материалы, широко используемые в кислородном машиностроении: техническое железо «Армко», хромоникелевая сталь 12Х18Н10Т, молибденхромоникелевые сплавы ХН73МВТЮ (ЭИ698) и ХН67МВТЮ (ЭП202).

Было установлено, что в условиях экспериментов исследованные никелевые сплавы обладают исключительно высокой стойкостью к возгоранию: даже при температуре $\approx 0.85T_m$, где T_m — температура плавления сплавов (≈ 1623 К), для появления начальных следов горения требуется давление кислорода 70 МПа. По этой причине вид зависимостей $p^*(T_0)$ для никелевых сплавов определить не представлялось возможным. Железо и нержавеющая сталь возгораются при разрыве, начиная со значительно более низких температур ($T_0 \approx 900 \div 1100$ К при $p = 70$ МПа), при этом изменение способа нагрева образцов практически не сказывается на результатах.

Вид зависимостей $p^*(T_0)$ для исследованных материалов иллюстрирует рис. 2. Там же представлена зависимость $p_{mix}^*(T_0)$ из [7] для железа «Армко» в кислородсодержащей смеси (p_{mix}^* — минимальное парциальное давление кислорода в смеси заданного состава, при котором разрушение металла приводит к его возгоранию). Видно, что с ростом T_0 значения p^* всех материалов убывают. При этом, в отличие от [2–4], зависимости $p^*(T_0)$ нелинейны.

СООТВЕТСТВИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ УРАВНЕНИЮ ТЕОРИИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

Установленные (см. рис. 2) зависимости проверяли на соответствие критериальному уравнению теории теплового взрыва для гетерогенной реакции [6]. Предварительно для получения истинной критической температуры T^* фрагментов разрушения в момент их контакта с кислородом к исходным температурам материалов T_0 из графика рис. 2 прибавляли расчетные значения разогрева $\Delta T_{разр}$ фрагментов за счет работы разрушения. Оценку величины разогрева в случае разрушения трубок

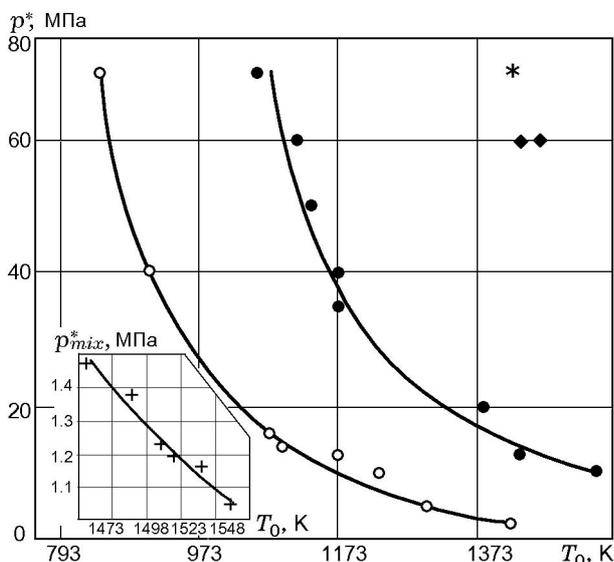


Рис. 2. Зависимость критического давления возгорания p^* материалов от температуры испытаний T_0 :

техническое железо (o), сталь 12X18H10T (•), сплавы ЭП202 (♦) и ЭИ698 (*) — разрушение трубок давлением кислорода; врезка: техническое железо (+) — разрыв цилиндрических образцов при одноосном растяжении в среде $0.3O_2-0.66N_2-0.04(N_2O_4 + NO_2)$ [% об.] из [7]

давлением кислорода проводили по формулам работы [1], полученным для разрыва образцов при растяжении. Расчет показал, что значения $\Delta T_{разр}$ уменьшаются с увеличением температуры T_0 : для железа — от 10 до 7 К (образцы) и от 83 до 15 К (трубки), для нержавеющей стали — от 50 до 4 К.

Критериальное уравнение [6] с учетом выдвинутых в [1, 5] гипотез в случае возгорания фрагмента разрушения имеет вид

$$\delta_{cr} = \frac{Q}{\alpha} \frac{K_0 E}{R(T^*)^2} \bar{P}^{0.5} \exp\left(-\frac{E}{RT^*}\right) = \frac{1}{e}, \quad (1)$$

где Q — удельная теплота химической реакции взаимодействия материала фрагмента разрушения с кислородом; K_0 , E — предэкспонент и энергия активации в уравнении Аррениуса для процесса диссоциативной адсорбции молекул кислорода на поверхности фрагментов разрушения при давлении кислорода $p_{0.1} = 0.1$ МПа; R — универсальная газовая постоянная; α — суммарный коэффициент теплоотдачи от фрагмента разрушения, подвергающегося возгоранию; $\bar{P} = \frac{p^*}{p_{0.1}}$.

После преобразований уравнение (1) принимает вид $\frac{1}{2} \bar{P} - 2 \ln T^* - B \frac{1}{T^*} + A = 0$, где $B = \frac{E}{R}$, $A = \ln \frac{QK_0 e E}{R\alpha}$. В случае возможности описания критических условий возгорания фрагментов уравнением (1) зависимости комплекса $Y^* \equiv \frac{1}{2} \bar{P} - 2 \ln T^*$ от обратной температуры, построенные по расчетно-экспериментальным точкам p^* , T^* , должны быть прямыми линиями с тангенсом угла наклона $B = E/R$:

$$Y^* = -A + B \frac{1}{T^*}. \quad (2)$$

Результаты обработки экспериментальных данных иллюстрирует рис. 3. Там же представлены данные экспериментов при одноосном растяжении до разрыва в кислороде образцов различных марок титановых сплавов [5]. Видно, что для всех испытанных материалов и обоих способов их разрушения расчетно-экспериментальные точки в предложенных координатах действительно удовлетворительно ложатся на прямые. Причем это наблюдается как для образцов и трубок из железа и стали, значения $T^* = T_0 + \Delta T_{разр}$ кото-

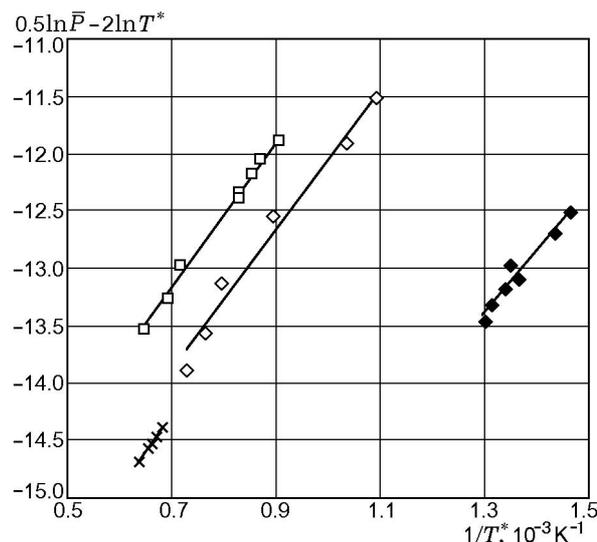


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных данных зависимостью критериального уравнения теории теплового взрыва:

× — техническое железо в кислородсодержащей смеси, ◇ — техническое железо, □ — нержавеющая сталь 12X18H10T, ♦ — титановые α -сплавы в кислороде

рых изменяли, проводя эксперименты при различных температурах T_0 , так и для титановых сплавов, изменение T^* которых достигалось варьированием состава сплавов и, как следствие, их работы разрушения, что способствовало изменению величины $\Delta T_{\text{разр}}$.

ПРИРОДА И УСЛОВИЯ ТЕПЛООБМЕНА ИНИЦИАТОРОВ ВОЗГОРАНИЯ

На основании результатов фрактометрических и металлографических наблюдений на примере титановых сплавов и технического железа было установлено, что процессы возгорания материалов при растяжении образцов до разрыва характеризуются следующими особенностями:

— начальный диаметр очагов возгорания на поверхности разорванных образцов (соответствующий значению p^*) близок к размеру наименьших выступающих фрагментов на поверхности разрушения, который, в свою очередь, близок к размеру зерна металла;

— с повышением давления площадь очага возгорания возрастает, и начиная с некоторого значения p_{O_2} горение распространяется на всю поверхность разрушения;

— следы горения обнаруживаются, как правило, на обеих частях разорванного образца и расположены там симметрично друг другу (рис. 4, *a, б*), что свидетельствует о том, что причиной их появления стало сгорание одного и того же инициатора возгорания. Такие условия отвечают только самому начальному моменту разрыва — распространению через образец трещины разрушения, когда части разорванного образца находятся близко друг от друга и инициатор горения контактирует с каждой из их поверхностей;

— для титановых сплавов поверхность разрушения имеет ярко выраженный ячеистый микрорельеф (рис. 4, *в*), характерный для вязкого разрушения, с ячейкой размером $\approx 10 \div 40$ мкм и толщиной перемычек между ячейками ≈ 5 мкм.

Разрушение трубчатых образцов железа и стали, разрывааемых внутренним давлением кислорода, начиналось с образования на внутренней стороне трубки продольных непроточных трещин (рис. 5) шириной в устье $\delta \approx 10 \div 100$ мкм, которые только потом становились сквозными. На поверхности трещин имеются глубокие каверны (рис. 6), на стенках которых явно просматриваются зерна металла.

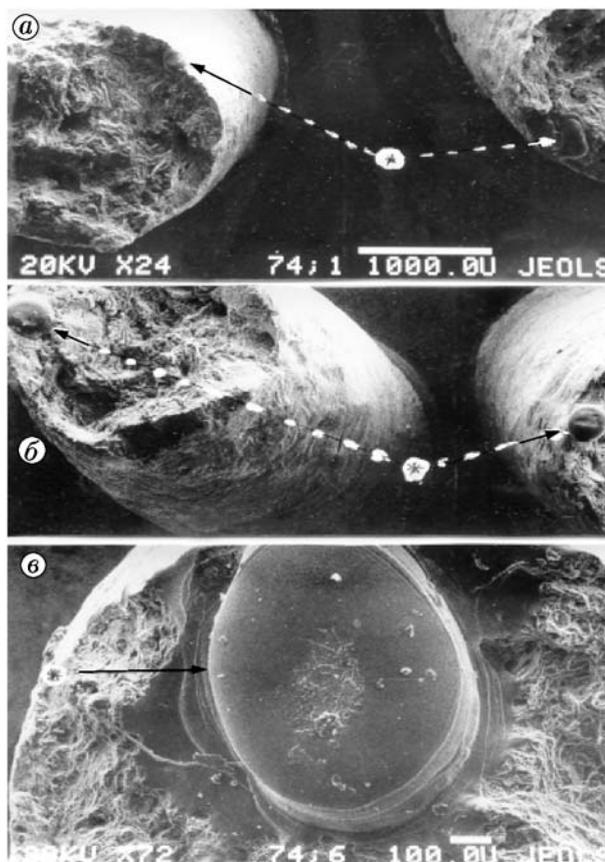


Рис. 4. Микрофрактограмма поверхности половинок образца сплава ОТ4-1 после его разрыва в кислороде при различном давлении:

* — потухший очаг возгорания; *a* — $p = 1.4$ МПа, $\times 24$; *б* — $p = 1.6$ МПа, $\times 24$; *в* — $p = 2.1$ МПа, $\times 72$

Исходя из представленных выше наблюдений было сделано заключение, что первичными инициаторами возгорания всех материалов являются микрофрагменты разрушения, толщина δ которых порядка размера зерна металла: для титановых сплавов это перемычки между ячейками, для железа и стали — выступающие зерна на поверхности каверн. (Предположение [5, 7] о том, что первичными источниками возгорания выступают массивные конические части половинок разорванного образца не нашло экспериментального подтверждения.) Возгорание указанных микрофрагментов при обоих способах разрушения металла происходит в момент их нахождения в трещине разрушения, заполненной кислородом при рабочем давлении.

Были выполнены оценки коэффициента

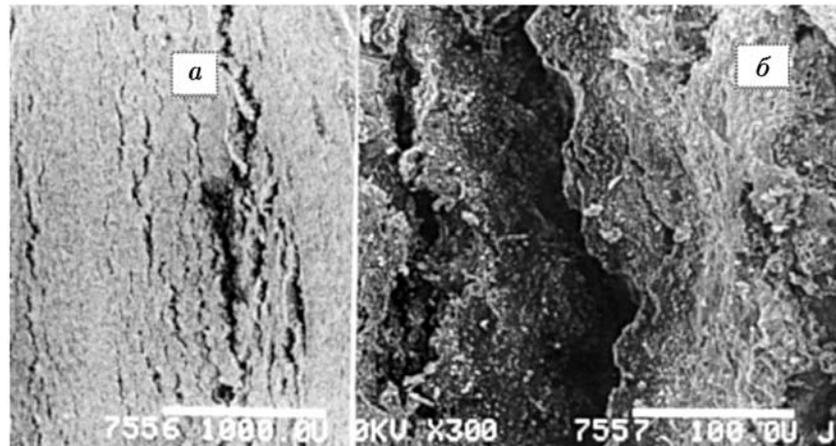


Рис. 5. Вид внутренней поверхности трубчатого образца технического железа в процессе его разрушения давлением кислорода ($T = 1173$ К, $p = 10$ МПа ($p < p^*$); $a — \times 30$, $b — \times 300$)

теплоотдачи от фрагмента цилиндрической формы с температурой T^* , находящегося на поверхности непроточной трещины по формуле $\alpha = \frac{\partial q}{\partial T} \Big|_{T=T^*}$, где $q = q_\lambda + q_\varepsilon + q_\alpha$, а q_λ , q_ε , q_α — тепловые потоки, отводимые от фрагмента за счет теплопроводности в глубь основной массы металла, за счет излучения в окружающую среду (с температурой T_0) и за счет теплоотдачи через окружающий фрагмент газ соответственно.

Принимая во внимание возможность отрыва фрагмента в процессе его образования, предполагали, что $q_\lambda \rightarrow 0$. Как показали расчеты, радиационная составляющая q_ε для всех

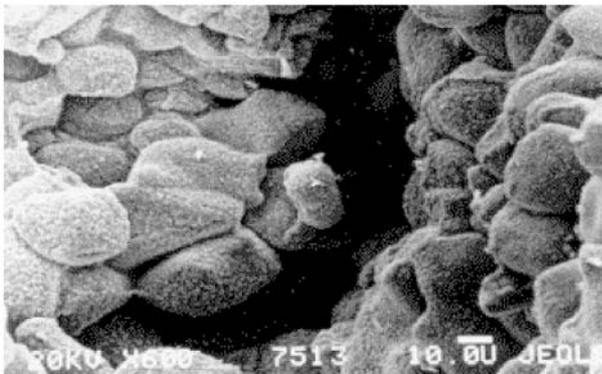


Рис. 6. Вид каверны и зерен металла на поверхности трещины разрушения трубчатого образца нержавеющей стали ($T = 1373$ К, $p = 20$ МПа ($p = p^*$), $\times 600$)

материалов не превышает 5 % от суммарного теплоотвода и ею также можно пренебречь. По этой причине суммарный теплоотвод от фрагмента определяется теплоотдачей через слой окружающего фрагмент газа q_α . Значения α рассчитывали по формуле из [9] для узких непроточных зазоров: $\alpha \cong C\lambda_g/x$, где λ_g — теплопроводность кислорода при данных значениях T и p ; x — расстояние до холодных фрагментов; C — коэффициент пропорциональности (≈ 1 для различных геометрий фрагмента). В соответствии с фрактометрическими наблюдениями значения x принимали равными средним размерам ячеек для титановых сплавов (≈ 10 мкм), размерам каверн — для железных и стальных трубок (≈ 20 мкм) и величине промежутков между микрофрагментами и массивными фрагментами разрушения — для образцов железа (≈ 70 мкм). Зависимость теплопроводности кислорода от температуры и давления рассчитывали по формуле Сазерленда и уравнению из [10]: $\lambda_g(p) \cong \lambda_g^0 + B\rho_g^n$, где λ_g^0 — теплопроводность газа при данной температуре и давлении 0.1 МПа; B , n — коэффициенты ($B = 1.5$, $n = 1.24$); ρ_g — плотность газа при данных значениях T и p .

Рассчитанные оценочные значения коэффициента теплоотдачи ($\alpha \approx 5$ кВт/($\text{м}^2 \cdot \text{К}$) для фрагментов разрушения образцов титана, $\alpha \approx 4$ кВт/($\text{м}^2 \cdot \text{К}$) для трубок из железа и стали, $\alpha \approx 1$ кВт/($\text{м}^2 \cdot \text{К}$) для образцов железа) оказались существенно меньше значений коэффициентов теплоотдачи, которые имели бы аналогичные фрагменты в условиях естественной

конвекции, когда части разорванного образца расходятся на заметное расстояние. Кстати, если предположить, что возгорание фрагментов в опытах по разрыву трубок давлением среды происходит в момент, когда трещина разрушения в трубке уже сквозная и через нее проходит поток кислорода, значения T^* материалов с ростом p (с 1 до 70 МПа) должны возрастать (в связи с увеличением α с 10 до 400 кВт/(м²·К)), что противоречит результатам экспериментов.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С ЮВЕНИЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛОВ

Используя значения комплекса Y^* , полученные после обработки экспериментальных данных (величин p^* , T^*), представленных на рис. 2 данной статьи (к значению T_0 прибавляли $\Delta T_{\text{разр}}$) и в табл. 1 из [1], оценивали параметры A и B в функциональной зависимости (2). Полученные значения A , B использовали для вычисления величин K_0 и E .

Значения тепловых эффектов Q , необходимые для расчетов, устанавливали по изменению энтальпии системы ($Q = -\Delta H_T^p$) в результате реакций при параметрах T^* , p^* . При этом полагали, что взаимодействие кислорода с ювенильной поверхностью металла протекает с образованием тех же продуктов, что и в случае обычного окисления материалов в кислороде: $0.85\text{FeO} - 0.15\text{Fe}_3\text{O}_4$ для железа, $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ для нержавеющей стали, TiO_2 для титана [11]. Влияние давления на величину ΔH_T^p анализировали [12] с использованием зависимости $(\Delta H_T^0 - \Delta H_T^p)/T_{cr} = f(T_{cr}, p_{cr}, Z_{cr})$, где T_{cr} , p_{cr} , Z_{cr} — критические параметры кислорода. (Как оказалось, изменение ΔH_T с ростом p от 0.1 до 70 МПа для всех материалов не превышает 0.4 %.)

В результате расчета были получены следующие значения параметров уравнения Аррениуса для скорости взаимодействия кислорода с поверхностью разрушения металлических материалов при $p_{\text{O}_2} = 0.1$ МПа: $E = 56.4 \pm 9.2$ кДж/моль (13.5 ± 2.2 ккал/моль), $K_0 = 0.72 \pm 0.1$ кг_{O₂}/(м²·с) и $E = 50.94 \pm 10.4$ кДж/моль (12.2 ± 2.5 ккал/моль), $K_0 = 1.17 \pm 0.2$ кг_{O₂}/(м²·с) — для железа в кислородсодержащей смеси и чистом кислороде соответственно; $E = 52.9 \pm 4.4$ кДж/моль (12.6 ± 1.1 ккал/моль), $K_0 = 0.54 \pm 0.04$ кг_{O₂}/(м²·с) — для хромоникелевой стали в кислороде; $E =$

44.5 ± 10.5 кДж/моль (10.6 ± 2.5 ккал/моль), $K_0 = 8.3 \pm 1.6$ кг_{O₂}/(м²·с) — для титановых α -сплавов в кислороде.

Видно, что вне зависимости от способа разрушения образцов полученные значения энергии активации для всех материалов близки и имеют порядок, характерный для процесса хемосорбции кислорода на металлах (11.5 ккал/моль для Та, 14.2 для Nb, 17.6 для V [13]) и их оксидах (13.8 ккал/моль для Fe₂O₃ [14]), что подтверждает гипотезу о лимитирующей стадии адсорбции кислорода в процессе возгорания металлов при разрушении.

ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА

Поскольку, как было показано выше, инициатором возгорания образцов при разрушении являются микрофрагменты, находящиеся в узкой непроточной трещине, можно было предположить, что макроскопическая скорость их взаимодействия с кислородом лимитируется скоростью подвода кислорода в зону реакции, а зависимость чувствительности материалов к возгоранию от давления объясняется влиянием давления среды на вышеуказанную скорость подвода. Это необходимо было проверить.

Вследствие значительного перепада давлений в объеме газа и трещине в момент ее образования, предполагали, что скорость заполнения трещины кислородом близка к скорости при критическом истечении газа в вакуум ($\sqrt{2kRT_0/(k+1)}$). Расчет количества газа, втекающего в трещину, и времени заполнения τ_{in} трещины проводили при самых неблагоприятных условиях с точки зрения подвода кислорода (трещина длиной на всю толщину образца и высотой, примерно равной размеру инициатора возгорания δ при минимальных значениях p^* , T_0). Оказалось, что при взаимодействии с кислородом всей поверхности трещины количество втекающего в трещину газа более чем на три порядка превышает потребление газа на химическую реакцию, а время заполнения кислородом трещины ($\tau_{in} \approx 1$ мкс) меньше на два порядка расчетного времени адиабатического разогрева предполагаемого инициатора возгорания [6]: $\tau_{ad} = \frac{c_p \rho \delta (T^*)^2 R}{6 K_0 \bar{P}^{0.5} Q E} \exp\left(\frac{E}{RT^*}\right) \approx 400$ мкс.

Отсюда сделано заключение, что стадия подвода кислорода в зону реакции не мо-

жет быть лимитирующей в суммарном процессе взаимодействия кислорода с поверхностью фрагментов разрушения металлов и макроскопическая скорость взаимодействия определяется истинной скоростью реакции на поверхности.

Ответ на вопрос, в каком виде находится кислород после его адсорбции на поверхности разрушения материалов, дал расчет необходимого количества слоев n кристаллической решетки металла фрагмента разрушения (предполагаемого инициатора возгорания), которым необходимо прореагировать с кислородом для того, чтобы фрагмент смог разогреться от температуры T^* до температуры плавления оксида T_m^{ox} . (Предполагали, что при достижении температуры T_m^{ox} реакция переходит в стадию устойчивого горения.) Оценку проводили для фрагмента цилиндрической формы, находящегося в адиабатических условиях и подвергающегося разогреву за счет протекания на его боковой поверхности химической реакции взаимодействия с кислородом:

$$n = \frac{dc_p \Delta T}{4Qa}, \quad \text{где} \quad \Delta T = T_m^{ox} - T^*.$$

Для железа ($d = 5$ мкм, $c_p = 670$ Дж/(кг·К), $\Delta T \approx 200 \div 700$ К, $Q = 5$ МДж/кг_{Fe}, $a \approx 3 \times 10^{-10}$ м) значение n изменялось от 100 до 400 слоев. Аналогичен порядок числа слоев n и для остальных металлов.

Естественно, что продукты взаимодействия столь большого количества слоев металла с кислородом могут находиться только в виде оксидной, а не адсорбционной пленки. Отсюда можно заключить, что только первые порции кислорода адсорбируются непосредственно на ювенильной поверхности металлов. Весь остальной кислород, необходимый для разогрева фрагментов разрушения до температуры плавления продуктов их взаимодействия, адсорбируется уже на поверхности оксидной пленки (толщина последней к моменту достижения фрагментом температуры T_m^{ox} , например для железа, составляла $\approx 0.04 \div 0.15$ мкм).

Поскольку в соответствии с гипотезой авторов лимитирующей стадией взаимодействия при возгорании фрагментов разрушения является химическая адсорбция кислорода, для выполнения указанного условия процесс перевода адсорбированного кислорода в форму оксида на всех стадиях разогрева фрагмента должен протекать со скоростью, большей скорости адсорб-

ции, что необходимо было проверить.

Расчет проводился для условий адиабатического разогрева инициаторов возгорания в температурном интервале от T^* до T_m^{ox} . При каждой температуре разогрева $T = T^* + \Delta T_{ad}$ скорости адсорбции и окисления оценивали по формулам

$$v^{ads} \equiv \frac{\partial m^{ads}}{\partial t} = K_0^{ads} \bar{P}^{0.5} \exp\left(-\frac{E^{ads}}{RT}\right),$$

$$v^{ox} \equiv \frac{\partial m^{ox}}{\partial t} = \frac{K_0^{ox}}{2m_{sp} \Delta T} \exp\left(-\frac{E^{ox}}{RT}\right),$$

где K_0^{ads} , E^{ads} — параметры уравнения Аррениуса для процесса адсорбции кислорода на материалах, установленные в данной работе; K_0^{ox} , E^{ox} — параметры уравнения Аррениуса из [15] и по данным [11] (для титана) для процесса окисления материалов при значениях K_0^{ox} , выраженных через количество присоединенного кислорода; m_{sp} — количество кислорода, которому требуется вступить в реакцию с металлом на единице площади фрагмента, для того чтобы фрагмент разогрелся на 1 К (для фрагментов цилиндрической формы диаметром $d = 5$ мм $m_{sp} = \frac{dc_p \rho_{Me} A_{O_2}}{4Q A_{Me}} \approx 4 \cdot 10^{-7}$ кг_{O₂}/(м²·К) для железа и стали и $\approx 1.1 \cdot 10^{-7}$ кг_{O₂}/(м²·К) для титана).

В соответствии с расчетом оказалось, что для фрагментов железа в обеих окислительных средах (рис. 7, а) и для нержавеющей стали скорость, с которой кислород мог бы потребляться на образование оксида, во всем интервале от T^* до T_m^{ox} действительно превышает скорость адсорбции кислорода на поверхности оксидной пленки, что обуславливает лимитирующую роль адсорбции в суммарном процессе взаимодействия. В то же время в случае титановых сплавов указанное соотношение скоростей не выполняется (рис. 7, б).

По нашему мнению, для объяснения такого противоречия можно предположить, что в процессе взаимодействия ювенильной поверхности титановых сплавов с кислородом адсорбированный кислород не переходит в оксидную форму, а потребляется на образование твердого раствора кислорода в металле, скорость процесса которого существенно превышает потенциальную скорость окисления. Данное предположение основывается на результатах измерения послойной микротвердости образцов титановых сплавов после разрыва в кислороде [5].

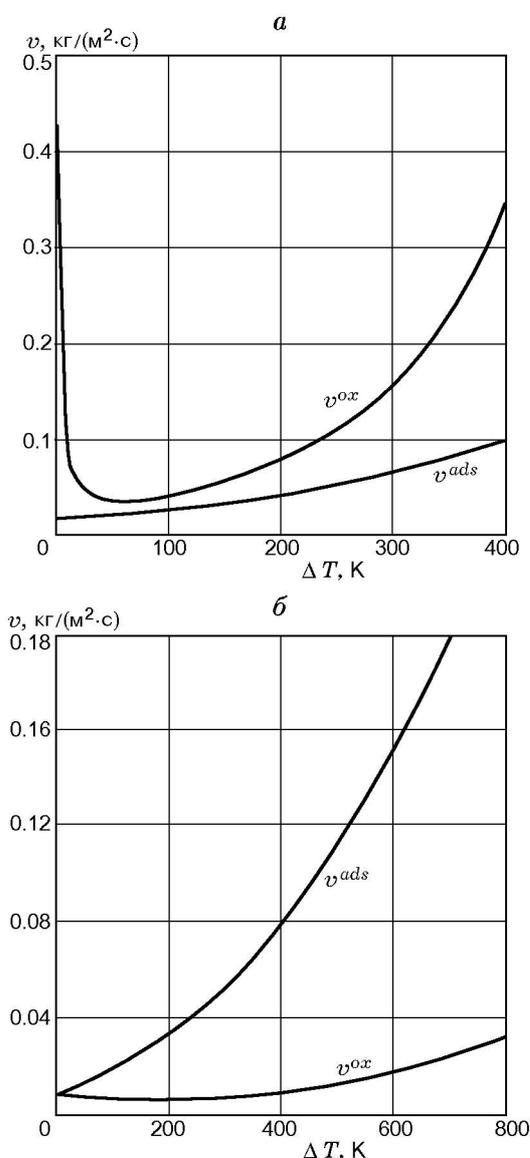


Рис. 7. Соотношение скоростей адсорбции и окисления при адиабатическом разогреве в кислороде инициатора возгорания железа ($T^* = 916 \text{ K}$, $p = 70 \text{ МПа}$ (а)) и титановых сплавов ($T^* = 770 \text{ K}$, $p = 0.7 \text{ МПа}$ (б))

В работе [16] теоретически предсказана возможность самовоспламенения частиц металлов, способных растворять газ в больших количествах и со значительным положительным тепловым эффектом. Там же в предположении, что лимитирующей стадией процесса является диффузия кислорода в металл, выведена формула для расчета температуры воспламенения $T_{\text{расч}}^*$ частиц, разогревающихся за счет теплоты растворения газа в металле:

$$\Omega^* = \frac{48\rho \left(Q\nu a_p \frac{E}{R} \right)^2 D_0}{\pi c_p d \alpha (T_{\text{расч}}^*)^4} \exp \left(\frac{-E}{RT_{\text{расч}}^*} \right) = 1.57, \quad (3)$$

где ν — отношение атомных масс растворенного вещества и растворителя, a_p — атомная доля кислорода в твердом растворе на поверхности частицы, D_0 — предэкспонент уравнения Аррениуса для коэффициента скорости диффузии.

Представляло интерес с использованием значений коэффициента диффузии и теплового эффекта Q растворения кислорода в титане рассчитать по уравнению (3) температуру воспламенения $T_{\text{расч}}^*$ титановой частицы в условиях теплообмена фрагментов разрушения титана ($\alpha = 5.0 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$) и сопоставить ее значение с температурами T^* , при которых наблюдалось возгорание этих фрагментов в экспериментах по разрыву образцов. Поскольку, как предполагают авторы настоящей статьи, весь кислород, адсорбированный на поверхности фрагмента разрушения, успевает отводиться в глубь металла за счет диффузии, можно ожидать, что значение $T_{\text{расч}}^*$, рассчитанное исходя из возможной скорости диффузии кислорода в титане, должно быть меньше температуры T^* .

В расчете учитывали тот факт, что тепловые эффекты взаимодействия кислорода с металлом для случаев образования оксида и твердого раствора идентичны [17]: для системы $\text{Ti} + \text{O}_2$ тепловой эффект $Q = 28.4 \text{ МДж}/\text{кг}_{\text{O}_2}$. По результатам измерений микротвердости поверхности разрыва образцов [5] принималось $a_p = 0.025$.

Оказалось, что для всех обнаруженных в литературе [14, 18–21] параметров коэффициента диффузии кислорода в α -титане (D_0 , E) расчетные значения температуры воспламенения титановых частиц хотя и близки к экспериментально наблюдаемым температурам возгорания фрагментов разрушения титановых сплавов $T^* = 682 \div 770 \text{ K}$ [1], тем не менее несколько их превышают: $T_{\text{расч}}^* = 773 \text{ K}$ [18], 870 K [19], 950 K [20]. В этой связи по аналогии с поведением металлов, подвергаемых пластической деформации в водороде [22], можно предположить, что при разрушении титановых конструкций в кислороде действительная скорость растворения кислорода через ювениль-

ную поверхность металла превышает рассчитанную на основании табличных значений коэффициента диффузии кислорода в титане. Это обусловлено возможным втягиванием кислорода внутрь металла дислокациями, которые образуются на поверхности разрушения под действием внешних напряжений.

Установленное различие в механизме взаимодействия кислорода с поверхностью разрушения металлов с высокой и низкой растворимостью кислорода объясняет более высокую скорость взаимодействия титановых сплавов при разрушении по сравнению с железом и нержавеющей сталью. Если в первом случае кислород адсорбируется все время на ювенильной поверхности металла, то во втором — на поверхности нарастающего слоя оксидов, обладающих, как можно заключить, более низкой адсорбционной способностью. Это обстоятельство с учетом высокой теплоты взаимодействия титана с кислородом (в шесть раз превышающей значение Q для железа) объясняет уникальную способность титана, циркония и их сплавов к возгоранию при появлении их ювенильной поверхности в процессе разрушения металла в кислороде.

ВЫВОДЫ

1. В процессе разрушения образцов металлов образующиеся фрагменты, отличающиеся затрудненным теплоотводом, подвергаются значительному разогреву до критической температуры T^* за счет тепла, выделяющегося в процессе разрушения.

2. Установленные зависимости критического давления возгорания сплавов от их состава, геометрии и размеров разрушаемых конструкций объясняются зависимостью этого параметра от величины разогрева фрагментов разрушения, определяемой прочностными и пластическими свойствами материала.

3. Критическое давление материалов при разрушении образцов в кислороде убывает с возрастанием температуры, до которой способны разогреться фрагменты их разрушения.

4. Инициатором возгорания образцов при разрушении выступают образующиеся микрофрагменты размером порядка зерна металла в момент прохождения через объем разрушающей трещины и заполнения ее кислородом.

5. Лимитирующей стадией взаимодействия кислорода с поверхностью фрагментов

разрушения металлов является диссоциативная химическая адсорбция кислорода, что обуславливает пропорциональность скорости взаимодействия корню квадратному из величины давления и ее постоянство (при $p, T = \text{const}$) во времени, а условия возгорания фрагментов разрушения определяются критическими условиями теории теплового взрыва для гетерогенной реакции.

6. Повышенная способность титана, циркония и их сплавов к возгоранию при разрушении в кислороде объясняется большим тепловым эффектом процесса взаимодействия, значительной растворимостью и высокой скоростью растворения адсорбируемого на ювенильной поверхности кислорода без образования оксидной фазы. Для остальных металлов адсорбируемый кислород расходуется на образование на фрагментах разрушения слоя оксидов, характеризующихся более низкой адсорбционной способностью.

Авторы выражают благодарность сотрудникам группы электронной микроскопии РИЦ «Прикладная химия» Н. Н. Сапрыкиной и А. К. Тихомирову за проведение фрактографического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болобов В. И. К механизму самовозгорания титановых сплавов в кислороде // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 6. С. 37–45.
2. Несговоров Л. Я. О некоторых особенностях горения компактных металлических материалов // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1967. № 1. С. 65–69.
3. Несговоров Л. Я., Прозоров Ю. А., Холлин В. Г. Экспериментальное определение температур возгорания металлических материалов в среде газообразного кислорода // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1968. № 1. С. 70–74.
4. Несговоров Л. Я., Прозоров Ю. А., Холлин В. Г. О влиянии скорости движения окислительной среды на возгорание жаростойких и жаропрочных сталей и сплавов // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1970. № 1. С. 95–100.
5. Болобов В. И. Возможный механизм самовозгорания титановых сплавов в кислороде // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 6. С. 77–81.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
7. Болобов В. И., Макаров К. М., Штейнберг А. С., Дрожжин П. Ф. О возгорании

- компактных образцов при появлении ювенильной поверхности металла // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 5. С. 8–11.
8. **Болобов В. И.** Влияние давления на температуру воспламенения компактных образцов никелевых сплавов в кислороде // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 2. С. 54–58.
 9. **Кутателадзе С. С., Боришанский В. М.** Справочник по теплопередаче. Л.; М.: ГЭИ, 1959.
 10. **Миснар А. И.** Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир, 1968.
 11. **Кубашевский О., Гопкинс Б.** Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.
 12. **Казанская А. С., Скобло В. А.** Расчеты химических равновесий. М.: Высш. шк., 1974.
 13. **Фромм Е., Гебхардт Е.** Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980.
 14. **Benard J., Telbot J.** Sur la cinetique de la reaction d'oxydation du fer dans sa phase initiale // С. r. Acad. Sci. 1948. Т. 226, № 11. Р. 912–914.
 15. **Болобов В. И., Макаров К. М.** Высокотемпературное окисление некоторых металлических материалов в присутствии атомарного кислорода // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 6. С. 1007–1010.
 16. **Мержанов А. Г., Румянцев Э. Н.** Образование твердых растворов в режимах горения // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 1. С. 188–193.
 17. **Соединения** переменного состава / Под ред. Б. Ф. Ормонта. Л.: Химия, 1969.
 18. **Roe W. R., Palmer H. R., Opil W. R.** Diffusion of oxygen in alpha and beta titanium // Trans. Amer. Soc. for Metals. 1960. V. LII. P. 191–200.
 19. **Сокирянский Л. Ф., Игнатов Д. Ф., Шиняев А. Я.** Влияние полиморфного превращения на диффузию кислорода в титане // Физика металлов и металловедение. 1969. Т. 28, вып. 2. С. 287–291.
 20. **Pratt J. N., Bratina W. J., Chalmers B.** Internal friction in Ti and Ti-Oxygen allous // Acta Mett. 1954. № 2. P. 203–208.
 21. **Rosa C. I.** Oxygen diffusion in α - and β -Ti (932–1142°C) // Met. Trans. 1970. № 1. P. 2517–2522.
 22. **Калачев Б. А.** Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985.

*Поступила в редакцию 8/XII 2004 г.,
в окончательном варианте — 15/III 2006 г.*