

Для расчета критических условий нормальных режимов воспламенения из обработки результатов численного счета получены аппроксимационные формулы

$$\Omega_{кр} = \frac{1+\beta}{e} \exp \left[\left(8,1 - \frac{\sigma}{0,012 + 0,13\sigma} \right) \gamma \right] = \Phi_1(\sigma, \gamma, \beta); \quad \gamma \leq 1, \quad (12)$$

$$\Omega_{кр} = \Phi_1(\sigma, 1, \beta) \exp[0,55(\gamma-1)\sigma^{-0,89}]; \quad \gamma \geq 1. \quad (13)$$

Расчет $\Omega_{кр}$ по формулам (12), (13) сопоставлен с результатами решения на ЭВМ системы (6)—(8) в таблице при $\beta=0,05$, $\Theta_n=0$. Погрешность формул не превышает 20%.

Поступила в редакцию
14/II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
2. A. G. Merzhanov. AIAA J., 1975, 13, 2, 209.
3. А. П. Алдушин, В. Н. Блошенко, Б. С. Сеплярский. ФГВ, 1973, 9, 4, 489.
4. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев и др. ФГВ, 1975, 11, 4, 563.
5. С. Л. Харатьян, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 3, 178.
6. В. И. Розенбанд, Е. А. Макарова. ФГВ, 1976, 12, 5, 669.
7. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
8. N. F. Mott. Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 1175.
9. U. R. Evans. The Corrosion and Oxidation of Metals. Edward Arnold, London, 1960.
10. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев и др.—В сб.: Горение конденсированных систем. М., «Наука», 1977.
11. Ю. М. Григорьев, Ю. А. Гальченко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 2, 191.
12. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 35, 4, 656.
13. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 3, 639.

О САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ Zr и Ti, ПОДВЕРГНУТЫХ ВАКУУМНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев

(Черноголовка)

Тонкие металлические порошки переходных металлов IV группы обладают высокой реакционной способностью и, следовательно, повышенной пожаро- и взрывоопасностью. Однако при практическом применении этих материалов часто возникает необходимость их термической обработки при пониженных давлениях (сушка, спекание и т. п.). Выяснению влияния вакуумного отжига на реакционные свойства получаемых изделий и посвящена настоящая работа, в которой проведено изучение самовоспламенения спрессованных из порошков компактных цилиндрических образцов Zr и Ti в зависимости от температуры и длительности отжига при пониженных давлениях.

Эксперимент проводился следующим образом. Таблетка исходного металла подвешивалась на тонкую молибденовую нить и помещалась

в цилиндрическую кварцевую колбу объемом 115 см^3 . При комнатной температуре система откачивалась до давления $2 \div 5 \cdot 10^{-2}$ торр, после чего в муфельной печи колба (таблетка) нагревалась до заданной температуры и выдерживалась при ней определенное время. Температура отжига T_h менялась в пределах $20 \div 1000^\circ\text{C}$, время отжига $t_h = 0 \div 30$ мин. В дальнейшем для обработанной подобным образом таблетки отыскивалось значение критической температуры самовоспламенения¹ $T_{0 \text{ кр}}$ при атмосферном давлении в среде воздуха или кислорода технической чистоты. Для этого таблетка охлаждалась до заданной (термостатируемой) температуры T_0 , после чего в колбу быстро напускался воздух или чистый кислород. Величина $T_{0 \text{ кр}}$ находилась варьированием T_0 . В опытах проводилось также измерение температуры таблетки во времени (термопара помещена в центре образца). Таблетки прессовались из частиц Zr марки М41 (размер частиц $d \leq 44$ мкм, чистота 99,6%) или Ti марки ПТМ ($d \leq 90$ мкм, чистота 98,9%). Размеры таблеток: диаметр 10 мм, высота 7,5 мм. Пористость образцов соответственно для Zr и Ti равнялась 35 и 33%.

На рис. 1 приведены кривые изменения температуры таблетки Zr во времени в среде кислорода при различных значениях температуры среды T_0 ($T_h = 600^\circ\text{C}$, $t_h = 5$ мин). Видно, что процесс реагирования металла с газом может протекать как в режиме медленного окисления ($T_0 < T_{0 \text{ кр}}$), так и в режиме воспламенения ($T_0 > T_{0 \text{ кр}}$), которые разделены четко выраженными критическими условиями.

Под пределом воспламенения ($T_0 < T_{0 \text{ кр}}$) величина максимального саморазогрева зависит как от значения T_0 , так и от концентрации кислорода в среде. На рис. 2 представлены результаты измерения T_{max} , достигаемых таблеткой Zr в процессе саморазогрева, а также максимальных разогревов $\Delta T = T_{\text{max}} - T_0$ в среде кислорода (1) и воздуха (2, 3). В кислороде с ростом T_0 значения T_{max} и ΔT увеличиваются по мере приближения к критическим условиям. В воздухе процесс протекает качественно по-иному. При изменении T_0 от 200 до 700°C значение ΔT практически постоянно, и в этой области параметров происходит как бы «тлеющее окисление». Если таблетку быстро вынуть из колбы в окружающую среду, то она самовоспламенится и сгорит. Данное обстоятельство может быть связано с различными величинами коэффициента теплоотдачи от таблетки в колбе и открытом пространстве.

Зависимость критической температуры самовоспламенения образцов Ti (1) и Zr (2—4), которые предварительно окислялись на воздухе при $T = 200^\circ\text{C}$, $t = 120$ мин, в среде чистого кислорода от температуры и времени вакуумной термообработки иллюстрируется рис. 3 (1 — $t_h = 5$ мин, 2 — 30, 3, 4 — 5 мин). Здесь можно выделить три характерные области протекания явления. В области I ($T_h \leq 350^\circ\text{C}$) вакуумная термообработка исследу-

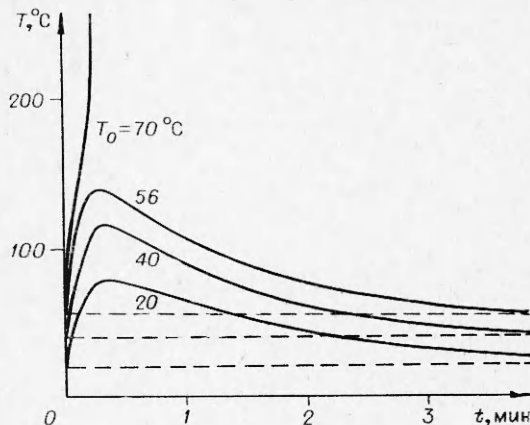


Рис. 1.

¹ Минимальное значение температуры печи, при которой в среде воздуха или кислорода при атмосферном давлении происходит самовоспламенение и последующее сгорание таблетки.

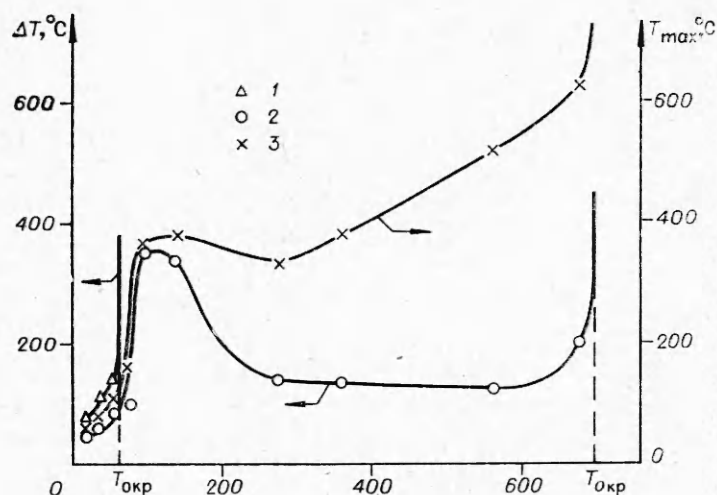


Рис. 2.

двух металлов не оказывает влияния на величину $T_{0кр}$. В области II ($T_h \approx 350 \div 600^\circ\text{C}$) по мере увеличения T_h значение $T_{0кр}$ резко уменьшается. Последнее особенно заметно для Zr, у которого $T_{0кр}$ после вакуумной термообработки достигает 65°C . Область III ($T_h \geq 600^\circ\text{C}$) для исследуемых Zr и Ti характеризуется ростом $T_{0кр}$ с увеличением температуры отжига. По сравнению с температурой отжига длительность вакуумной термообработки (в исследованном интервале времен) оказывает более слабое влияние на изменение критической температуры самовоспламенения, и оно становится заметным лишь при $T_h > 600^\circ\text{C}$.

Металлографические исследования образцов, подвергнутых вакуумной термообработке и последующему охлаждению до комнатной температуры, показывают, что в процессе отжига при $T_h > 600^\circ\text{C}$ происходит спекание таблетки, сопровождающееся уменьшением ее пористости и объема (приблизительно на 20%). При более низких температурах подобного явления замечено не было. Типичные микрофотографии, представляющие участок поперечного сечения таблетки до и после вакуум-

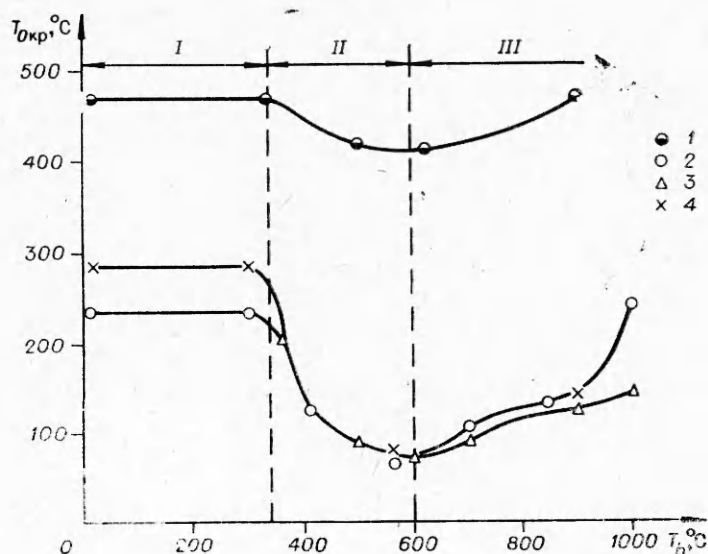


Рис. 3.

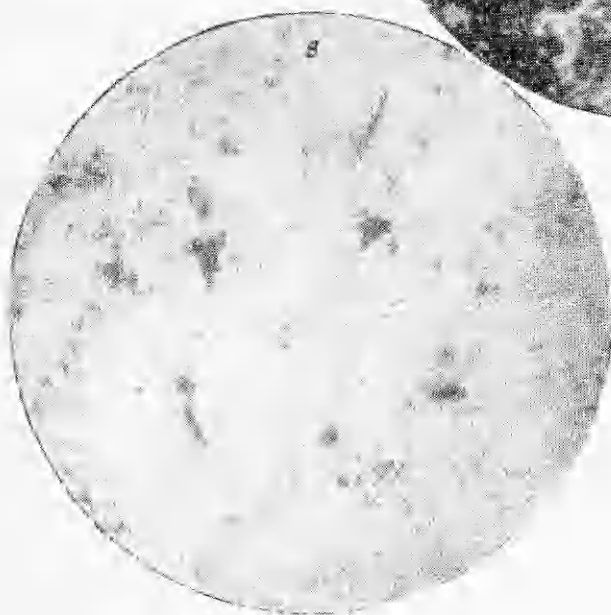
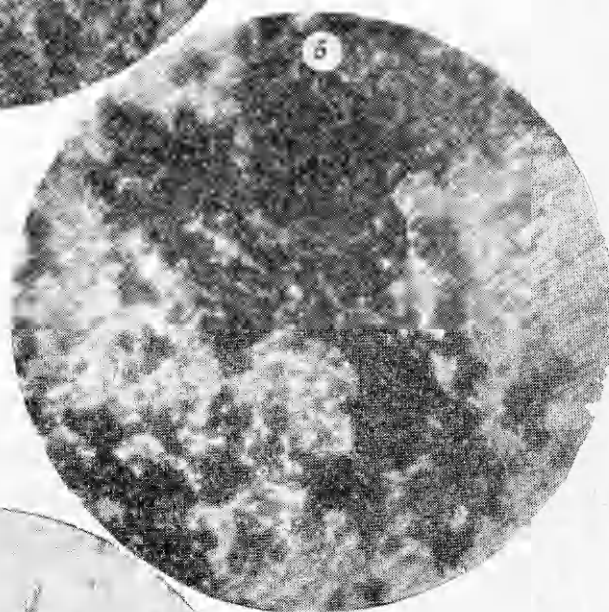
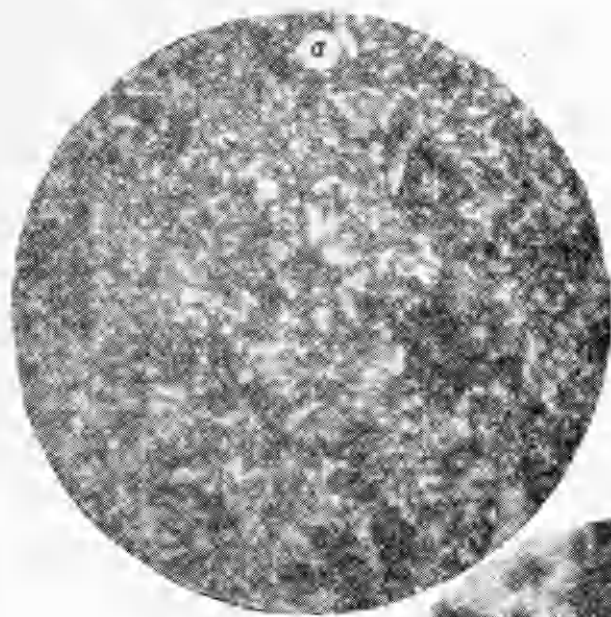


Рис. 4.

ной термообработки, приведены на рис. 4 (*a* — исходный образец; таблетка после вакуумной обработки при $T_h=700^\circ\text{C}$, $t_h=5$ мин (*б*) при $T_h=1000^\circ\text{C}$, $t_h=30$ мин (*в*)).

Наряду с этим для понимания механизма процессов, протекающих в образцах при отжиге в вакууме, были проведены опыты, отличающиеся от описанных выше тем, что исходные образцы предварительно окислялись на воздухе при 200°C 2 ч, после чего исследовались. Значения $T_{0\text{кр}}$ для образцов Zr после вакуумной термообработки нанесены на рис. 3. Видно, что в области I, где вакуумная термообработка не оказывает влияния на величину $T_{0\text{кр}}$, предварительное окисление приводит к заметному увеличению значения $T_{0\text{кр}}$. При более высоких температурах отжига влияние предварительного окисления таблеток несущественно.

Перейдем к объяснению полученных результатов. Величина критической температуры самовоспламенения образцов определяется соотношением между интенсивностями теплоотвода от таблетки и химического тепловыделения. В свою очередь, интенсивность химического тепловыделения зависит от реакционных свойств отдельного зерна (частицы) материала и, учитывая гетерогенный характер рассматриваемых процессов, от поверхности реагирования. Последнее приводит к зависимости скорости химического тепловыделения в прессованной таблетке от размера исходных частиц металла и от пористости образца, определяющей глубину проникновения газа в таблетку. С этих позиций становится понятна роль вакуумной термообработки материала на характеристики самовоспламенения образцов.

При нагревании образцов в среде с малым процентным содержанием кислорода реагирование² металла с газом приводит к образованию в материале твердых растворов внедрения, возникновение которых увеличивает реакционную способность материала [1, 2]. Окисная пленка, первоначально покрывающая частицы металла, при этом не только не увеличивает свои размеры, а, наоборот, по крайней мере частично, растворяется в металле, о чем свидетельствуют результаты опытов по предварительному окислению таблеток. Оба эти фактора приводят к уменьшению величины $T_{0\text{кр}}$ для Zr и Ti при $T_h \approx 350\div 600^\circ\text{C}$ (см. рис. 3, II). При более высоких температурах отжига (см. рис. 3, III) протекающий одновременно с этим процесс спекания образца приводит к уменьшению пористости образца и поверхности реагирования, что вызывает возрастание $T_{0\text{кр}}$.

Таким образом, комплекс физико-химических процессов, обусловленных высокотемпературным отжигом материалов при пониженных давлениях, может существенно изменить их реакционные свойства, что необходимо учитывать при проведении технологических операций.

Поступила в редакцию
28/XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Коробков. Изв. АН СССР. Металлы, 1973, 3, 110.
2. И. И. Корнилов, В. В. Глазова. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М., «Наука», 1967.

² Проведенный химический анализ на содержание кислорода в металле показал, что с ростом температуры отжига концентрация кислорода в образцах изменяется от 0,38 вес. % (в исходных таблетках) до 0,61 вес. % (при $T_h=1000^\circ\text{C}$).