

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил.— В сб.: Физика взрыва, № 2. М., Изд-во АН СССР, 1963.
2. П. Ф. Похил, М. М. Белов.— В сб.: Физика взрыва, № 5. М., Изд-во АН СССР, 1956.
3. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
4. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1966.
5. П. Ф. Похил, И. О. Нефедова, А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1962, 137, 860.
6. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1960, 135, 1439.
7. Э. Н. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 412.
8. Э. Н. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1, 48.
9. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко и др. ФГВ, 1973, 9, 2, 169.
10. В. С. Логачев, А. С. Дмитриев, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1972, 199, 646.
11. М. П. Михеев. Интерферометры сдвига. Чебоксары, Изд. ЧГУ, 1971.
12. В. М. Верхунов, Н. Н. Максимов. ИФЖ, 1972, XXII, 2, 267.

УДК 566.468+532.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГАЗООБРАЗНОМ ОКИСЛИТЕЛЕ

В. И. Розенбанд, В. А. Чичев, Л. Ф. Афанасьева
(Черноголовка)

Реакции взаимодействия переходных тугоплавких металлов с газообразным окислителем имеют большое научное и прикладное значение. Представляет интерес изучение воспламенения прессованных таблеток тугоплавких металлов. Этот интерес обусловлен тем, что прессованные таблетки по физическим свойствам являются промежуточным звеном между порошками и монолитами соответствующих металлов. Сохраняя такие свойства порошкообразных веществ как пористость, большую поверхность реакции, прессованные таблетки обладают свойствами, которые присущи монолитам: определенной формой, объемом, твердостью. Имеется возможность изменять эти параметры в желаемом направлении.

Интерес к изучению воспламенения таблеток металлов в газообразном окислителе обусловлен также применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1, 2] тугоплавких неорганических соединений (получение нитридов, карбидов и т. д.).

Имеющиеся работы по исследованию воспламенения металлов [3—5] в основном связаны с вопросами техники безопасности, а целенаправленного изучения свойств прессованного образца и окружающей среды на закономерности воспламенения в них не проводилось.

Данная работа посвящена изучению закономерностей воспламенения в газообразном окислителе таблеток переходных металлов IV-A подгруппы: циркония, титана и гафния.

Применяли следующую методику эксперимента. Образцы для исследования диаметром 10 мм запрессовывались в асбоцементную вставку заподлицо с ее нижним торцом. Это исключало контакт боковой и задней поверхности образца с окислителем и одновременно уменьшало подвод тепла к боковой поверхности за счет кондуктивной теплопередачи и излучения. С помощью пружинного устройства образец быстро вводился в герметическую камеру, заполненную газообразным окислителем, нагретым до определенной температуры. Температура газа

в камере $T_{ог}$ измерялась хромель-алюмелевой термопарой, находящейся в центре камеры. После ввода образца термопара измеряла температуру непосредственно у торцевой поверхности образца (на расстоянии ~ 2 мм). Конструкция камеры позволяла получать температуру до 800°C .

Время ввода образца составляло $\sim 0,2$ с, что значительно меньше времени исследуемого процесса. Такой ввод обеспечивал быстрое гидродинамическое успокоение газа, тем более, что гидродинамическое возмущение при вводе образца в камеру незначительно, так как отношение площади вставки к площади камеры составляло $\sim 4\%$. Время воспламенения определяли с помощью секундомера через кварцевое окно по появлению интенсивного свечения на поверхности образца. Специальными опытами было показано, что в данных условиях эксперимента влияние естественной конвекции несущественно.

Данная методика эксперимента позволяет реализовать условия, соответствующие модели бесконечной пластины (вследствие боковой теплоизоляции образца), имеющей начальную температуру T_n и вступающей мгновенно в контакт с атмосферой неподвижного газообразного окислителя, нагретого до температуры $T_{ог}$.

В работе использовались следующие порошки металлов: цирконий М-41, ЦМТУ-3145-52 (фракция < 45 мкм), титан ПТС, МРТУ-14-2-56-66 (фракции < 45 , 90—120 и 200—250 мкм) и гафний ГФМ-1, ТУ-48-4-176-72 (фракция < 45 мкм). Чтобы исключить влияние влажности на характеристики воспламенения [6], порошки металлов высушивались при комнатных условиях и выдерживались в эксикаторе. При исследовании воспламенения таблеток Zr, Hf и Ti в зависимости от температуры окисляющего газа были обнаружены четкие критические условия. При $T_{ог} > T_{кр}$ всегда имеет место воспламенение вследствие интенсивной экзотермической химической реакции металла с кислородом. При $T_{ог} < T_{кр}$ возможны перегревы таблетки выше температуры газа, но воспламенения не происходило. Существование критических условий обусловлено торможением скорости реакции за счет нарастания защитной окисной пленки и теплоотдачей в окружающую среду. В данной работе предпринята попытка выяснить влияние на процесс воспламенения характеристик исследуемого образца и окисляющего газа.

Рассмотрим влияние размера образца. На рис. 1 показана зависимость $T_{кр}$ от длины образца при воспламенении в кислороде таблеток Zr диаметром 10 мм, спрессованных до плотности $4,7$ г/см³. При увеличении высоты таблеток от 2 до 10 мм критическая температура воспламенения заметно падает. Аналогичный эффект наблюдался также на образцах из Hf и Ti. Такое поведение температуры воспламенения характерно для объемного протекания реакции и наблюдалось при исследовании теплового взрыва [7]. Оно объясняется соотношением между объемным тепловым эффектом, связанным с тепловыделением при протекании реакции окисления на поверхности отдельных зерен внутри таблетки и поверхностным характером теплоотвода через боковую поверхность образца. С увеличением высоты таблеток при одинаковой плотности возрастает общая поверхность реакции, что и приводит

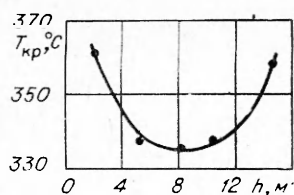


Рис. 1. Зависимость критической температуры для Zr от высоты образца.

к снижению $T_{кр}$. Некоторое увеличение $T_{кр}$ при больших высотах таблеток связано с влиянием фильтрации и будет обсуждено ниже.

Для изучения влияния дисперсности порошка проводились опыты на таблетках Ti высотой 10 мм, спрессованных при давлении $p=9600$ кг/см² из порошка разных фракций (< 45 , 90—120 и 200—250 мкм). Было получено, что чем меньше дисперсность порошка, из которого спрессован образец, тем легче он воспламеняется. Это объясняется

тем, что общая внутренняя поверхность таблеток, на которой идет реакция, у образцов, спрессованных из мелкодисперсного порошка, значительно выше, чем у образцов, спрессованных из крупнодисперсного порошка.

Исследование влияния плотности образца на его воспламенение проводили на таблетках Zr высотой 2 мм, спрессованных до плотностей (3,9—5,9) г/см³, что соответствует относительной плотности (0,6—0,91). На рис. 2 построена зависимость $T_{кр}$ от относительной плотности образца $\rho_{отн}$. При увеличении $\rho_{отн}$ сначала имеет место значительное уменьшение $T_{кр}$ (критическая температура воспламенения уменьшается на 40° при изменении $\rho_{отн}$ от 0,6 до 0,85). Это объясняется увеличением внутренней поверхности реакции образцов, спрессованных из порошка одной дисперсности, при увеличении их плотности (в единице объема у таблеток, плотность которых выше, больше общее количество зерен металла). Резкое увеличение $T_{кр}$ при $\rho_{отн} > 0,85$ связано с влиянием фильтрации. Возможная при прессовке ломка зерен, уменьшающая их размер, также приводит к увеличению общей поверхности реакции и связанному с этим облегчению воспламенения образцов, спрессованных до большой плотности.

Было проведено исследование влияния газопроницаемости образца. Для определения возможности проникновения кислорода в глубь таблетки при низкой по сравнению с насыпным порошком газопроницаемости спрессованных образцов проводили эксперименты на таблетках циркония ($\rho = 4,7$ г/см³, $h = 10$ мм). Торцевая поверхность таблетки закрывалась слюдой для изоляции ее от внешней среды и измерялась температура образца. Ниже приведена зависимость максимального разогрева ΔT_{max} от температуры газа $T_{ог}$.

| | | | |
|----------------------------------|-----|-----|-----|
| $\Delta T_{max}, ^\circ\text{C}$ | 33 | 24 | 11 |
| $T_{ог}, ^\circ\text{C}$ | 690 | 520 | 365 |

Видно, что в рабочем диапазоне температур разогрев, обусловленный окислительной реакцией с находящимся в порах воздухом мал по сравнению с наблюдаемыми максимальными разогревами для образцов с открытой поверхностью. Следовательно, основное тепловыделение связано с реакцией окисления зерен металла кислородом, проникающим внутрь таблетки путем фильтрации с поверхности. В этом случае газопроницаемость образца может влиять на его воспламенение.

В табл. 1 приведена зависимость $T_{кр}$ от газопроницаемости для таблеток титана ($h = 10$ мм), спрессованных при давлении 9600 кг/см² из порошка разной фракции. Величина коэффициента фильтрации K

Т а б л и ц а 1
Зависимость $T_{кр}$ от газопроницаемости для образцов Ti

| Фракция, мкм | $K \cdot 10^3$, дарси | $T_{кр}, ^\circ\text{C}$ |
|--------------|------------------------|--------------------------|
| <45 | 2,5 | 510 |
| до 120 | 7,9 | 544 |
| 200—250 | 8,9 | 564 |

определялась экспериментально по методу, предложенному в [8]. Видно, что чем выше газопроницаемость, тем хуже воспламеняемость образца. Это связано с тем, что у таблеток, имеющих меньшую газопроницаемость, удельная поверхность реакции выше (например, по формуле [8] для таблеток, спрессованных из одинаковых сферических частиц). Хотя максимальная скорость филь-

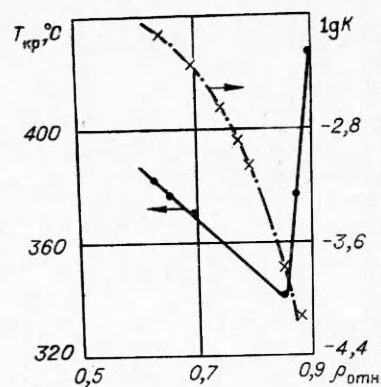


Рис. 2. Зависимость $T_{кр}$ и коэффициента газопроницаемости K для Zr от относительной плотности образца $\rho_{отн}$.

рации кислорода извне уменьшается, увеличение собственной поверхности реакции приводит к улучшению воспламенения.

Такой же вывод можно сделать из рис. 2, на котором приведены зависимости $\lg K$ и $T_{кр}$ от $\rho_{отн}$ для таблеток циркония. При изменении $\rho_{отн}$ от 0,6 до 0,85 $T_{кр}$ падает, хотя газопроницаемость таблеток значительно снижается. При дальнейшем уменьшении газопроницаемости фильтрационное сопротивление начинает сказываться и величина $T_{кр}$ быстро возрастает (при $\rho_{отн} > 0,85$). Этим можно также объяснить увеличение $T_{кр}$ при больших высотах таблеток на рис. 1. Из-за фильтрационного сопротивления не вся внутренняя поверхность участвует в реакции и нереагирующая часть образца отсасывает на себя тепло, ухудшая воспламенение. На рис. 3 приведена зависимость времени задержки воспламенения t^* таблеток Zr ($h=2$ мм, $\rho=3,9$ и $4,7$ г/см³) от $T_{ог}$. При низких температурах более плотный образец воспламеняется легче, при более высоких температурах и малых временах задержки легче воспламеняется образец с меньшей плотностью. Это связано с тем, что при $T_{ог} \approx T_{кр}$ скорости реакции малы, фильтрация не лимитирует процесс, а поскольку внутренняя поверхность таблетки с большей плотностью выше, она воспламеняется легче. В области более высоких температур далеко от предела скорость реакции велика, фильтрация не успевает подводить окислитель и таблетка с меньшей плотностью, но более высокой газопроницаемостью воспламеняется легче. Таким образом, процесс воспламенения может происходить либо в кинетической (фильтрационные ограничения отсутствуют и процесс определяется кинетикой реакции), либо в фильтрационной области (скорость процесса определяется фильтрацией окислителя внутрь таблетки). Эти два режима также были обнаружены в [9] при исследовании горения Zr и Ti в азоте.

Окисление пористых образцов при высокой температуре сопровождается процессом спекания, являющимся экзотермическим вследствие уменьшения свободной энергии системы при спекании. В [10] при изучении неизотермического спекания платиновой черни на воздухе были зафиксированы разогревы 140—180°C. Вследствие этого было проведено исследование в наших условиях спекания как возможного дополнительного источника тепловыделения.

На продольном разрезе воспламенившихся таблеток была обнаружена четко выраженная зона спекания. Для проверки возможного спекания таблеток до момента воспламенения торцевую поверхность таблеток замазывали смесью жидкого стекла с каолином, препятствуя доступу кислорода внутрь образца. Затем их выдерживали при разной температуре в кислороде в течение времени, за которое происходило воспламенение открытых таблеток. Последующий анализ таблеток на

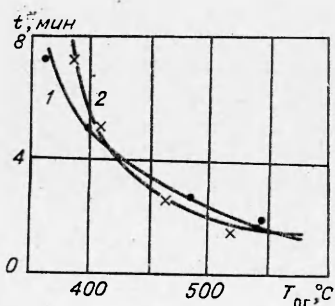


Рис. 3. Зависимость t^* от $T_{ог}$ для Zr различной плотности прессования.
1 — $\rho_{пр}=9600$ кг/см³; 2 — $\rho_{пр}=3200$ кг/см³ в атмосфере кислорода.

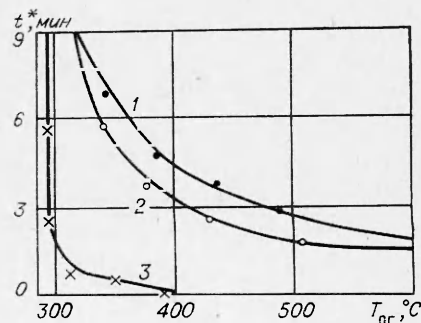


Рис. 4. Зависимость t^* от $T_{ог}$ для Zr при различной предварительной обработке образцов.
1 — обычные; 2 — предварительно спеченные; 3 — прогретые в аргоне до $T_{ог}$.

микротвердость на приборе ПМТ-3 показал, что в зависимости от времени выдержки и $T_{ог}$ спекание не всегда имеет место в процессе нагрева. Для выяснения роли спекания была проведена серия опытов на предварительно спеченных таблетках Zr. Если тепловой эффект спекания существует, то можно было ожидать, что предварительно спеченные в вакууме таблетки будут воспламеняться хуже. Таблетки циркония ($h=10$ мм, $\rho=4,7$ г/см³) спекались при температуре 700°C в течение 10 мин (что соответствует максимальным наблюдаемым t^*) в вакууме $\sim 10^{-2}$ атм. При этом режиме выдержки микротвердость спеченной таблетки составляла 150 кг/мм².

На рис. 4 показана зависимость ($T_{ог}$) для обычных и предварительно спеченных таблеток Zr. Из рисунка видно, что предварительно спеченные таблетки воспламеняются легче. В [11] показано, что для некоторых металлов, вследствие возможного сглаживания рельефа поверхности при спекании, газопроницаемость образцов после спекания может существенно возрастать. Как показали измерения, у спеченных таблеток Zr коэффициент фильтрации примерно в 6 раз ниже, чем у таблеток, не подвергавшихся спеканию. Таким образом, облегчение воспламенения нельзя объяснить улучшением газопроницаемости таблеток. Возможно, что эта зависимость обусловлена повышением содержания растворенного кислорода в металле при вакуумном отжиге, приводящем к увеличению в последующем скорости окисления образцов [12]. Проведенный хроматографический анализ показал, что в спеченном образце Zr весовое содержание кислорода на 10% выше, чем в обычном.

Рассмотрим влияние предварительного нагрева образца на закономерности воспламенения. Предварительный нагрев образца в инертной среде ликвидирует стадию прогрева, что может влиять на толщину окисной пленки и скорость реакции окисления к моменту воспламенения. Для проверки этого образец перед вводом нагревался до температуры кислорода в камере в слабом токе аргона, в маленькой печи, установленной непосредственно на втулке ввода. Кривые предварительно нагретых образцов (см. рис. 4) идут много круче, чем в случае обычного нагрева, и времена задержек воспламенения, вследствие отсутствия стадии прогрева, значительно меньше. Аналогичная зависимость получена на таблетках титана. Критические температуры уменьшаются незначительно ($\Delta T_{кр} \approx 20^\circ\text{C}$). Это — следствие того, что реально процесс окисления и рост окисной пленки начинается при температурах, близких к $T_{кр}$, до этого таблетка прогревается как инертное тело. Реакционный разогрев и прирост окисной пленки к моменту воспламенения невелики и критические условия малочувствительны к предварительному нагреву таблетки.

При изучении влияния состава окисляющего газа на процесс воспламенения проводилось разбавление кислорода азотом. Теплофизические свойства этих газов близки, и разбавление кислорода азотом не влияло на тепловые характеристики процесса. В ряде работ по высокотемпературному окислению этих металлов в смесях кислорода с азотом или на воздухе [13] содержатся данные о существенном влиянии азота на процесс окисления.

Опыты проводились при разбавлении кислорода азотом до 75%. В опытах с чистым азотом не наблюдалось ярко выраженного воспламенения. Образец постепенно раскалялся докрасна, не давая заметной вспышки. Это связано с тем, что образующаяся нитридная пленка в отличие от окисной не претерпевает деградации [13], сохраняя свои защитные свойства.

Результаты экспериментов показывают, что, как правило, в смеси N_2/O_2 исследованные металлы воспламеняются хуже, чем в чистом кислороде. В табл. 2 приведены критические температуры воспламене-

Т а б л и ц а 2
Зависимость $T_{кр}$ от содержания N_2 в смеси N_2/O_2

| Металл | Содержание N_2 , % | | | |
|--------------------|----------------------|-----|-----|-----|
| | 0 | 25 | 50 | 75 |
| Цирконий | 300 | 310 | 322 | 350 |
| Гафний | 370 | 370 | 360 | 410 |
| Титан | 520 | 535 | 560 | 572 |

ния, полученные при различном процентном содержании азота в смеси газов. У циркония и титана величина $T_{кр}$ возрастает с увеличением содержания азота, у Hf примерно до содержания азота 50% $T_{кр}$ не меняется или незначительно снижается. В литературе мало данных по окислению Hf в смесях азота с кислородом. По [14] скорость реакции азотирования

у Hf больше, чем у Zr и Ti, что как-то объясняет полученный эффект.

На воздухе титан и цирконий окисляются с большей скоростью, чем в чистом кислороде [7]. Это объясняется тем, что окислы и нитриды этих металлов имеют разные кристаллические решетки и различную плотность, поэтому в процессе образования оксинитридная пленка растрескивается, что облегчает доступ газов к поверхности металла. Однако для Zr и Ti во всем диапазоне (включая эквивалентный воздуху состав $N_2/O_2=75/25$) с ростом парциального давления азота $T_{кр}$ возрастает. Возможно, это объясняется тем, что, хотя скорость окисления на воздухе несколько выше (~ в 1,5 раза), тепловые эффекты реакции окисления и азотирования существенно отличаются ($Q_{ZrO_2} = 244,4$ ккал/моль, $Q_{ZrN} = 75,4$ ккал/моль).

Поступила в редакцию
8/XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Автор. свид. № 255221, 1967; Бюл. изобр. № 10 (1971); Патент Франции № 7014363, 1972; Патент США № 3726643, 1973; Патент Англии № 1321084, 1974.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 204, 2, 1972.
3. Г. Х. Маркштейн. РТК, 1963, 3.
4. Б. А. Иванов. Безопасность применения материалов в контакте с кислородом. М., «Химия», 1974.
5. A. F. Clark, I. G. Hust. AIAA J., 1974, 12, 4.
6. Б. Г. Арабей, Ю. В. Левинский, С. Е. Самбеков. Порошковая металлургия, 1964, 6.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Мир», 1967.
8. А. Ф. Беляев, В. И. Боболев и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М., «Наука», 1973.
9. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 4.
10. Н. С. Лидоренко. Докл. АН СССР, 1971, 200, 1.
11. В. А. Ивексон. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. М., «Металлургия», 1967.
12. И. И. Корнилов, В. В. Глазова. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М., «Наука», 1967.
13. Окисление металлов. Под ред. Л. С. Бенара, Т. 2. М., «Металлургия», 1968.
14. С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский. Азотирование тугоплавких металлов. М., «Металлургия», 1972.