

УДК 566.468 : 532.5

В. И. Розенбанд, Н. И. Ваганова

ПРОЧНОСТНАЯ МОДЕЛЬ ГЕТЕРОГЕННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Впервые предложена количественная модель гетерогенного воспламенения металлических частиц в газообразной окислительной среде, основанная на оценке механических напряжений, развивающихся на границе раздела металл — окисел из-за различия в коэффициентах линейного теплового расширения и объемных плотностей металла и окисла. Считается, что при достижении предела прочности окисная пленка разрушается, что приводит к резкой интенсификации скорости окисления частицы.

Проведен численный расчет воспламенения отдельной частицы металла с учетом возможного изменения скорости ее окисления при разрушении окисной пленки. Проведена оценка разогрева частицы, необходимого для нарушения прочностных свойств окисной пленки. Для ряда металлов результаты расчета сравниваются с экспериментом.

При гетерогенном окислении металлических частиц в газообразном окислителе металл и окислитель обычно разделены окисной пленкой и скорость реакции в значительной степени определяется свойствами этой пленки. В [1, 2] в предположении целостности окисной пленки рассмотрены закономерности воспламенения одиночных частиц металлов, помещенных в высокотемпературную газовую среду, содержащую окислитель, при степенном и логарифмическом законах окисления. В этом случае воспламенение обусловлено тепловым срывом, когда скорость тепловыделения окислительной реакции становится больше скорости теплоотвода от поверхности частицы. В меньшей степени рассмотрены механизмы воспламенения, в которых оно связано с потерей окисной пленкой своих защитных свойств.

В [2] рассмотрен такой механизм, когда при достижении частицей некоторой температуры, например плавления, окисная пленка теряет защитные свойства и частица воспламеняется. Однако в литературе отсутствуют работы, в которых одновременно с расчетом температуры частиц при их окислении рассматривались бы механические напряжения, возникающие в окисной пленке при разогреве частицы, которые могли бы привести к ее разрушению и, как следствие, к интенсификации процесса окисления. На возможность такого разрушения окисной пленки под действием напряжений, обусловленных в частности разницей линейных коэффициентов теплового расширения металла α_m и окисла $\alpha_{ок}$ указывалось в работе [3].

Действительно, некоторые экспериментальные данные по гетерогенному воспламенению частиц металлов трудно объяснить с точки зрения обычного теплового воспламенения, не вводя гипотезу о возможном нарушении целостности окисной пленки при разогреве частицы. На рис. 1 для смеси порошков Al, Mg, Ti и Zr с соответствующими окислами приведены полученные при обдуве нагретым воздухом [4] зависимости критической температуры воспламенения $T_{кр}$ от массового содержания металла в смеси. Для составов с Al, Mg, Ti значение $T_{кр}$ монотонно возрастает с уменьшением содержания металла в смеси, но для системы Zr — ZrO₂ эта кривая немонотонна и при $a_m = 30 \div 50 \%$ критическая температура остается практически постоянной.

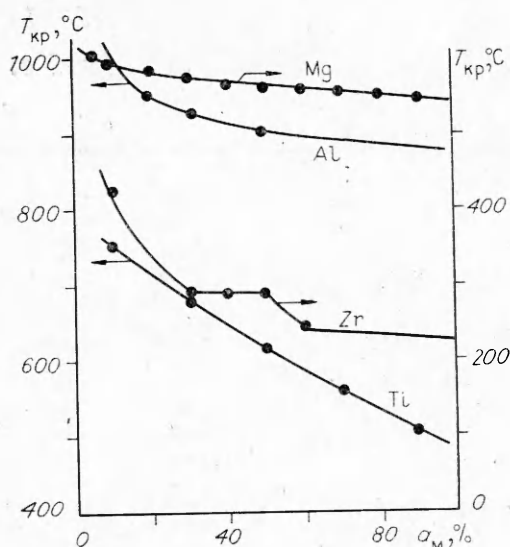


Рис. 1. Зависимость критической температуры воспламенения от содержания металла в его смеси с окислом.

хорошая адгезия, т. е. сила сцепления существенно больше возникающих сил деформации. Тем самым исключается возможность отслоения окисла от металла при $\alpha_m < \alpha_{ок}$;

3) рассмотрен случай преимущественной диффузии окислителя через окисную пленку с образованием продукта на внутренней границе раздела металл — окисел. Однако это предположение не ограничивает общности предложенного в работе подхода.

Кроме перечисленного не учитывается ряд более тонких вопросов, связанных с кинетикой растрескивания окисной пленки, возможным ее залечиванием при окислении, а также сложным многофазным строением окалина и возможным ее растворением в металле. Эти вопросы могут быть предметом дальнейшего изучения, поскольку в данной работе рассматривается сам факт нарушения прочности окисной пленки вследствие механических напряжений, возникающих на контактной границе металл — окисел при разогреве частицы.

С учетом сделанных предположений математическая модель гетерогенного воспламенения одиночной частицы будет иметь вид [1]

$$\frac{1}{3} r_0 \rho c \frac{dT}{dt} - Q \rho \frac{d\delta}{dt} - \frac{Nu \lambda}{2r_0} (T - T_0), \quad (1)$$

$$t = 0: \delta = \delta_n, T = T_n,$$

где r_0 , δ — радиус частицы и толщина окисной пленки; Q — тепловой эффект реакции на единицу массы окисла, умноженный на отношение плотностей окисла и металла; c , ρ — удельная теплоемкость и плотность металла; λ — коэффициент теплопроводности газа; T_0 , T — температура окружающей среды и частицы; δ_n , T_n — начальная толщина окисной пленки и начальная температура частицы; для малых частиц число Нуссельта $Nu \approx 2$.

Кинетический закон окисления в общем случае для данной модели имеет вид

$$\frac{d\delta}{dt} = \begin{cases} K_1 \delta^{-n} \exp(-m\delta) \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) & \text{при } \sigma_0 < \sigma_{пр}, \\ K_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) & \text{при } \sigma_0 \geq \sigma_{пр}, \end{cases} \quad (2)$$

где показатели n , m определяют зависимость скорости окисления от толщины окисной пленки, т. е. закон окисления (при $n = 0$, $m \neq 0$ закон

В данной работе в простейшей постановке рассмотрена модель гетерогенного воспламенения сферической частицы металла с учетом механических напряжений, возникающих в окисной пленке при разогреве частицы. При постановке задачи сделаны следующие упрощающие предположения:

1) поскольку окислы металлов хрупкие, на диаграмме напряжение — деформация пределы прочности $\sigma_{пр}$, текучести σ_T и упругости σ_y , сходятся практически в одну точку [5]. Поэтому за необходимое условие нарушения прочности окисной пленки взято условие, когда возникающее эквивалентное напряжение $\sigma_0 \geq \sigma_{пр}$;

2) между металлом и окисной пленкой существует очень

окисления логарифмический, при $m = 0$, $n \neq 0$ степенной: $n = 0$ — линейный, $n = 1$ — параболический, $n = 2$ — кубический); K , E_a — предэкспонент и энергия активации. Отличие этой модели от ранее принятой в [1, 2] — в смене кинетического закона при достижении σ_s величины предела прочности окисной пленки $\sigma_{пр}$.

Для расчета σ_s воспользуемся системой упругого состояния полой сферы с внутренним давлением $p = p_a$ ($r = a$) и наружным $p = p_b$ ($r = b$) [6]:

$$\sigma_r = \frac{1}{b^3 - a^3} \left[p_a a^3 - p_b b^3 + \frac{a^3 b^3 (p_b - p_a)}{r^3} \right], \quad (3)$$

$$\sigma_\varphi = \sigma_\chi = \frac{1}{b^3 - a^3} \left[p_a a^3 - p_b b^3 - \frac{a^3 b^3 (p_b - p_a)}{2r^3} \right], \quad (4)$$

$$u = \frac{r}{E(b^3 - a^3)} \left[(1 - 2\mu)(p_a a^3 - p_b b^3) - \frac{1 + \mu}{2r^3} a^3 b^3 (p_b - p_a) \right]. \quad (5)$$

Здесь σ_r , σ_φ , σ_χ — компоненты тензора напряжений; u — радиальное смещение; E — модуль Юнга; μ — коэффициент Пуассона.

В данном случае $p_b = 0$, а $p_a = p_K$ — контактное давление на границе раздела металл — окисел, возникающее вследствие разницы линейных коэффициентов теплового расширения металла и окисла. При $\alpha_M > \alpha_{OK}$ окисная пленка при нагреве будет испытывать сжатие, а при $\alpha_M < \alpha_{OK}$ растяжение. Для случая $\alpha_M > \alpha_{OK}$ задача фактически аналогична тому, что на внутреннюю сферу радиуса r_M (металлическое ядро) одевают внешнюю окисную сферу с внутренним радиусом $r_{OK} < r_M$, предварительно разогрев ее. Затем при охлаждении внутренний радиус окисной сферы сокращается, и между сферами возникает контактное давление p_K . При этом радиус внутренней сферы сократится, и точки на контактной поверхности получат отрицательное смещение u_1 . Внутренний радиус внешней сферы увеличится, и здесь возникнет положительное смещение u_2 . Величина $u_2 + (-u_1) = u_2 - u_1$ равна натягу $\Delta = r_M \Delta T (\alpha_M - \alpha_{OK})$, где ΔT — разогрев частицы выше 20°C . Определим u_1 и u_2 из (5), при этом для перемещения u_1 сделаем в (5) предельный переход к сплошной сфере, положив $p_b = p_K$, $p_a = 0$, $a = 0$, $b = r_M$:

$$u_1 = - \frac{p_K r_M (1 - 2\mu_M)}{E_M}, \quad (6)$$

$$u_2 = \frac{p_K r_M}{(r_H^3 - r_M^3)} \left[\frac{(1 - 2\mu_{OK})}{E_{OK}} r_M^3 + \frac{(1 + \mu_{OK})}{2E_{OK}} r_H^3 \right], \quad (7)$$

$r_H = r_M + \delta$ — наружный диаметр окисной пленки. Из условия $\Delta = u_2 - u_1$ получим окончательно

$$p_K = \frac{r_M \Delta T (\alpha_M - \alpha_{OK})}{\frac{r_M}{(r_H^3 - r_M^3)} \left[\frac{(1 - 2\mu_{OK})}{E_{OK}} r_M^3 + \frac{r_H^3 (1 + \mu_{OK})}{2E_{OK}} \right] + \frac{r_M (1 - 2\mu_M)}{E_M}}. \quad (8)$$

Из (3), (4) при $r = r_M$ следует

$$\sigma_r = -p_K, \quad (9)$$

$$\sigma_\varphi = \sigma_\chi = \frac{p_K (2r_M^3 + r_H^3)}{2(r_H^3 - r_M^3)}. \quad (10)$$

и тогда эквивалентное напряжение на границе раздела металл — окисел с учетом (8)

$$\sigma_s = \sigma_\varphi - \sigma_r = \frac{3r_H^3 \Delta T (\alpha_M - \alpha_{OK})}{2 \left[r_M^3 \left(\frac{1 - 2\mu_{OK}}{E_{OK}} - \frac{1 - 2\mu_M}{E_M} \right) + r_H^3 \left(\frac{1 - 2\mu_M}{E_M} + \frac{1 + \mu_{OK}}{2E_{OK}} \right) \right]}. \quad (11)$$

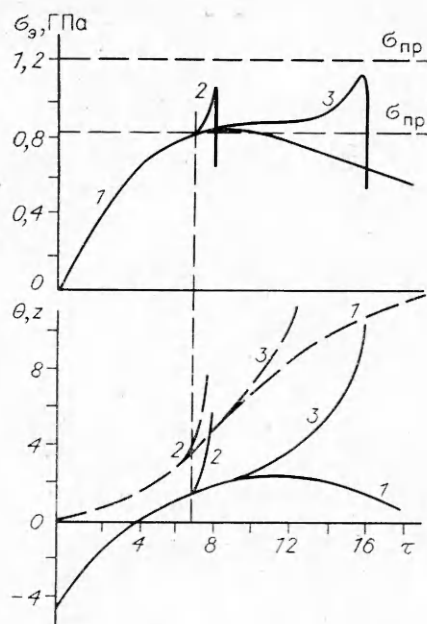


Рис. 2. Зависимость σ_a , Θ (сплошные линии) и z (штриховые линии) от времени в режиме обычного теплового воспламенения (1, 3) и при нарушении защитных свойств окисной пленки (2).
 Ω : 1 — 2,75, 2, 3 — 2,5; $\sigma_{пр}$, ГПа: 1, 3 — 1,2, 2 — 0,84.

Здесь в первом приближении считаем, что температурное расширение металла и окисла не меняет геометрических размеров частицы, сказываясь только на возникающих на границе раздела напряжениях, т. е. $r_m = r_0 - \delta$; $r_n = r_0$.

Система уравнений (1), (2), (11) решалась численно в безразмерном виде для получения качественной картины развития процесса как в режиме обычного теплового воспламенения, так и в режиме воспламенения, когда сначала нарушается прочность окисной пленки при выполнении условия $\sigma_a \geq \sigma_{пр}$. На рис. 2 для параболического закона окисления приведены зависимости от времени безразмерных температуры частицы Θ , толщины окисной пленки z и величины σ_a . Здесь

$$\Theta = \frac{E_{a1}(T - T_0)}{RT_0^2}, \quad z = \frac{3\Theta E_{a1}\delta}{r_0 c RT_0^2},$$

$$\tau = \frac{9Q^2 E_{a1}^2 K_1 \exp(-E_{a1}/RT_0) t}{c^2 R^2 T_0^{4,2}},$$

$$\Omega = \frac{3Q^3 E_{a1}^2 \rho K_1 \exp(-\frac{E_{a1}}{RT_0})}{c \lambda R^2 T_0^4}.$$

Режим, в котором будет протекать процесс, определяется решением системы уравнений (1), (2), (11). Однако ее анализ позволяет провести некоторые приближенные оценки. Так, исходя из предположения, что в процессе воспламенения частицы выполняется условие $\delta/r_0 \ll 1$, можно из (11) в первом приближении оценить тот критический разогрев ΔT_* , достижение которого необходимо для нарушения прочности окисной пленки. Считая, что $(r_0 - \delta)^3 \approx r_0^3 - 3r_0^2\delta$, из (11) получим

$$\Delta T_* \approx \frac{\sigma_{кр}(1 - \mu_{ок})}{E_{ок}(\alpha_m - \alpha_{ок})}. \quad (12)$$

При этом для возможности осуществления в докритической области режима незащитного окисления необходимо выполнение для максимального разогрева ΔT_{max} условия $\Delta T_{max} \geq T_*$, где с достаточной точностью [4]

$$\Delta T_{max} = (T_0 - T_n) + 2,49 \frac{Q^2 E_{a1} \rho K_1 \exp(-\frac{E_{a1}}{RT_0})}{\lambda c RT_0^2}. \quad (13)$$

В табл. 1 для ряда металлов приведены значения T_* , рассчитанные по (12). Здесь же указаны необходимые для расчетов физико-меха-

Таблица 1

Ме- талл	$\sigma_{пр}$, МПа	$E_{ок}$, ГПа	μ	$\alpha_m \cdot 10^6$, град ⁻¹	$\alpha_{ок} \cdot 10^6$, град ⁻¹	κ	T_* , °C
Al	2940	340	0,27	22,9	10,6	1,28	533
Mg	1372	295	0,34	27,5	13,8	0,81	244
Ti	245	289	0,30	9,2	8,95	1,73	2400
Zr	146	169	0,32	5,9	8,2	1,56	276

нические величины, взятые из [7, 8]. В первом приближении не учитывается их зависимость от температуры. Значения T_* для Mg и Al лежат ниже критических температур воспламенения, приведенных на рис. 1, что позволяет сделать вывод о воспламенении этих металлических порошков при уже незащитном законе окисления. Это согласуется с приведенными в [9] данными по окислению Al и Mg, согласно которым у Al при $T > 500^\circ\text{C}$, а у Mg при $T > 200^\circ\text{C}$ наблюдается линейный закон окисления. Величина T_* для Ti существенно выше $T_{кр}$, что свидетельствует о воспламенении порошка титана по обычному тепловому механизму. В случае Zr величина T_* достаточно хорошо совпадает с температурным плато на рис. 1. Это позволяет объяснить наличие такого плато с позиций воспламенения, обусловленного резкой интенсификацией процесса окисления при нарушении защитных свойств окисной пленки. Дополнительным подтверждением сказанного служит то, что для другого, более трудно воспламеняющегося порошка циркония (марки М-41) $T_{кр} = 290^\circ\text{C}$, практически совпадая с температурным плато на рис. 1.

Расчитанные по (12) значения T_* получены без учета изменения δ . С одной стороны, с ростом толщины окисной пленки повышается ее механическая прочность. Однако с другой стороны, из-за разницы объемных плотностей металла и окисла с образованием окисной пленки возрастают напряжения на границе раздела металл — окисел, которые могут привести к растрескиванию пленки. Этот фактор (критерий Пиллинга — Бедуорта κ) широко используется в феноменологической теории гетерогенного окисления и воспламенения металлов [9, 10]. Величина κ , представляющая собой отношение объема окисла к объему металла, израсходованного на его образование, приведена в табл. 1. Если $\kappa > 1$, то объем полученного при реакции окисла больше объема вступившего в реакцию металла, и на образовавшуюся окисную пленку со стороны металлического ядра будет оказываться сжимающее напряжение. При $\kappa < 1$ окисная фаза будет как бы растягиваться металлическим ядром. При этом на границе раздела создается дополнительный натяг, величина которого $\Delta_1 \approx r_m - (r_0 - \delta)$, где текущий радиус металлического ядра

$$r_m = r_0^3 \sqrt{1 - \frac{1}{\kappa} \left[1 - \frac{(r_0 - \delta)^3}{r_0^3} \right]}. \quad (14)$$

Разлагая выражение под корнем (14) в ряд и пренебрегая членами порядка $(\delta/r_0)^2$, нетрудно получить $\Delta_1 \approx \delta[(\kappa - 1)/\kappa]$.

Таким образом, можно ожидать, что для частиц Al и Ti напряжение, возникающее на границе раздела за счет разности объемных плотностей металла и окисла, будет усиливать напряжение за счет разности коэффициентов теплового расширения, а для частиц Mg и Zr будет частично компенсировать это напряжение. Эквивалентное (11) критическое условие разрыва окисной пленки с учетом напряжений, возникающих из-за несоответствия объемных плотностей металла и окисла, имеет вид

$$\sigma_{пр} = \frac{\Delta T_* (\alpha_m - \alpha_{ок}) + \frac{\delta}{r_0 - \delta} \left[\frac{\kappa - 1}{\kappa} \right]}{\frac{1 - \mu_{ок}}{E_{ок}} - \frac{2\delta}{r_0} \left(\frac{1 - 2\mu_{ок}}{E_{ок}} - \frac{1 - 2\mu_m}{E_m} \right)}. \quad (15)$$

Уравнение (15) позволяет в первом приближении оценить зависимость $T_*(\delta)$. Из него следует, что роль окисной пленки неоднозначна. С одной стороны, увеличение δ в ходе процесса приводит к некоторому ее упрочнению, что отражено членом, стоящим в знаменателе. С другой стороны, существенно влияние δ на величину механических напряжений на границе раздела металл — окисел за счет разницы в объемных плотностях металла и окисла. Роль этого фактора отражена членом, стоящим в числителе выражения (15).

Т а б л и ц а 2

δ , м	T_* , °C				
	Al	Mg		Zr	
		сжатие	растяже- ние	сжатие	растяже- ние
10^{-8}	531	246	—	—	291
$5 \cdot 10^{-8}$	520	253	—	—	354
10^{-7}	507	261	—	—	432
$2 \cdot 10^{-7}$	480	278	—	—	589
$5 \cdot 10^{-7}$	400	329	88	—	1059
10^{-6}	263	394	172	—	—
$2 \cdot 10^{-6}$	—	589	346	—	—
$2,5 \cdot 10^{-6}$	—	663	424	—	—
$2,7 \cdot 10^{-6}$	—	697	457	553	—
$3 \cdot 10^{-6}$	—	763	523	1156	—

В табл. 2 для исходных частиц с $r_0 = 10^{-4}$ м для некоторых металлов приведены (при различных δ) значения температур, необходимых для нарушения прочностных свойств соответствующей окисной пленки. Необходимые для расчета физико-механические свойства приведены в табл. 1. Видно, что у частиц Al с ростом δ величина T_* падает, а у частиц Mg растет. Возможно, что именно этим обусловлены высокие температуры растрескивания окисной пленки на образцах магния ($\approx 600^\circ\text{C}$); экспериментально полученные в работе [11]. Общая зависимость T_* (δ) для частиц магния и алюминия приведена на рис. 3.

Надо отметить, что если у металлов напряжения, обусловленные различием в линейных коэффициентах теплового расширения, и напряжения, возникающие за счет разницы в объемных плотностях металла и окисла, противоположного знака, то окисная пленка формально может оказаться как в состоянии растяжения, так и сжатия. Так у частиц циркония ($r_0 = 10^{-4}$ м) при $\delta > 2,4 \cdot 10^{-6}$ м возможен уже режим сжатия окисной пленки, а у магния при $\delta > 10^{-7}$ м — режим растяжения. Расчетные значения T_* в этих альтернативных режимах также приведены в табл. 2. Однако в каком из этих режимов окажется пленка, зависит от значений T и δ , рассчитанных из решения (1), (2), и соответственно от соотношения величин $(r_0 - \delta)(\alpha_m - \alpha_{ок})\Delta T$ и $\delta(\chi - 1)/\chi$ в уравнении (15).

Таким образом, в работе впервые предложена количественная модель гетерогенного воспламенения частиц металлов, основанная на расчете механических напряжений, возникающих на границе раздела металл — окисел из-за несоответствия линейных коэффициентов теплового расширения и объемных плотностей металла и окисла. В качестве необходимого условия потерей окисной пленкой ее защитных свойств рассматривается превышение эквивалентного напряжения предела прочности окисной пленки.

Проведен численный расчет воспламенения одиночной частицы металла с учетом возможного изменения кинетического закона окисления при нарушении защитных свойств окисной пленки. Получены приближенные оценки реакционного разогрева частицы, необходимого для достижения условий нарушения прочности окисного слоя.

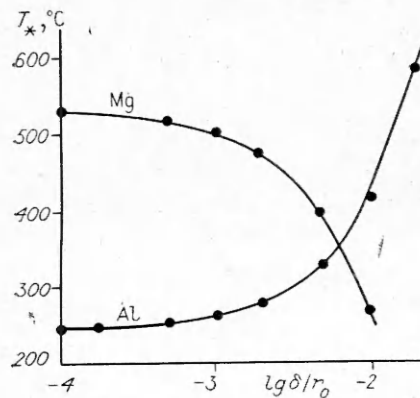


Рис. 3. Изменение температуры нарушения прочности окисной пленки T_* от ее толщины.

Показано, что защитные свойства окисной пленки не определяются однозначно, как это принято считать, величиной коэффициента Пиллинга — Бедуорта, а в действительности зависят от соотношения напряжений, возникающих на границе раздела металл — окисел вследствие различия в линейных коэффициентах теплового расширения и объемных плотностях металла и окисла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайкин Б. И., Блошенко В. И., Мержанов А. Г. О воспламенении частиц металла // ФГВ.— 1970.— 6, № 4.— С. 474.
2. Алдушин А. П., Блошенко В. И., Сепляевский Б. С. О воспламенении частиц металлов при логарифмическом законе окисления // Там же.— 1973.— 9, № 4.— С. 489.
3. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах.— М.: Наука, 1972.
4. Черненко Е. В., Афанасьева Л. Ф., Лебедева В. А. Воспламеняемость смесей окислов металлов с магнием // ФГВ.— 1989.— 25, № 3.— С. 3.
5. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. А. Кинетическая природа прочности твердых тел.— М.: Наука, 1974.
6. Качанов Л. М. Основы теории пластичности.— М.: Наука, 1969.
7. Физико-химические свойства окислов: Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова.— М.: Металлургия, 1969.
8. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.
9. Окисление металлов/Под ред. Ж. Бенара.— М.: Металлургия, 1969.— Т. II.
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов.— М.: Металлургия, 1965.
11. Takeno Tadao, Yuasa Saburo // Combust. Sci. Technol.— 21, N 3, 4.— P. 109—121.

п. Чернооголовка

Поступила в редакцию 21/III 1991

УДК 536.468 : 546.46

А. Е. Валов, Е. И. Гусаченко, В. И. Шевцов

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ CO_2 И ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ В СМЕСЯХ С Ar НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ Mg

Влияние давления среды и концентрации окислителя исследовались с помощью прямых экспериментов по воспламенению одиночных частиц магния с диаметром 70—350 мкм в углекислом газе и его смесях с аргоном. Получены экспериментальные зависимости критической температуры воспламенения от размера частиц. Показано, что использование формальной кинетики позволяет описать каждую такую зависимость парой кинетических констант (энергия активации и предэкспонент), принципиально различных для частиц размером ≤ 140 мкм. Для частиц Mg размером меньше 140 мкм существенным становится процесс выгорания и полученные константы не могут быть использованы в качестве параметров, характеризующих процесс высокотемпературного окисления. Для практических нужд предлагается эмпирическая формула, позволяющая рассчитать скорость окисления магния в углекислом газе при различных давлениях.

Настоящая работа посвящена экспериментальному определению кинетических констант процесса окисления магния из опытов по его воспламенению в углекислом газе и его смесях с аргоном. В работе используется метод, основанный на решении обратной задачи о тепловом срыве [1].

Воспламенение частиц Mg проводилось на установке, подробно описанной в работе [2]. Суть эксперимента заключалась в следующем. Одиночная частица Mg , размер которой предварительно определялся с помощью микроскопа, помещалась на кварцевой подложке в контролируемую по температуре, химическому составу и давлению среду. Процесс воспламенения визуально наблюдался с помощью микроскопической системы. Программируемый нагрев газовой среды во времени и момент вспышки частицы регистрировались платинородиевой термопарой, кото-