

5. F. A. Williams. AIAA J., 1966, 4, 8.
 6. А. М. Гришин, Н. А. Игнатенко. ФГВ, 1971, 7, 4.
 7. В. И. Розенбанд, Т. М. Мартемьянова. ФГВ, 1977, 13, 1.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ТЕПЛОВОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПЛАСТИН ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

В. Н. Ковалев, В. К. Мельников

(Рига)

Высокотемпературное окисление металлов протекает, как правило, в существенно неизотермических и нестационарных условиях. Поэтому широкое распространение получили неизотермические методы исследования кинетики процесса [1], причем в качестве объекта исследования обычно используются мелкие металлические тела (проволочки, частицы) [2, 3]. Однако последнее обстоятельство затрудняет изучение широкого круга явлений, связанных с химическими реакциями, в частности изменение излучательной способности окисляющейся поверхности [4, 5].

В данной работе разработана методика экспериментального исследования высокотемпературного окисления пластин металлов при нестационарном нагреве в атмосфере окислителя. Изучена кинетика тепловыделения при окислении пластин титана и циркония, а также режимы нагрева, приводящие к воспламенению пластин. Проведено количественное сравнение экспериментальных результатов с теорией теплового воспламенения [6], обобщенной на случай воспламенения металлических тел больших размеров [7].

Методика эксперимента

Экспериментальная установка позволяла проводить измерения в режиме нестационарного нагрева пластин с температурой металла от 300 до 1800 К. Высокотемпературный поток химически чистого аргона марки А создавался дуговым плазмотроном постоянного тока (рис. 1). В смесительную камеру посредством кольцевого коллектора вводился кислород с расходом, составляющим 4% от общего расхода

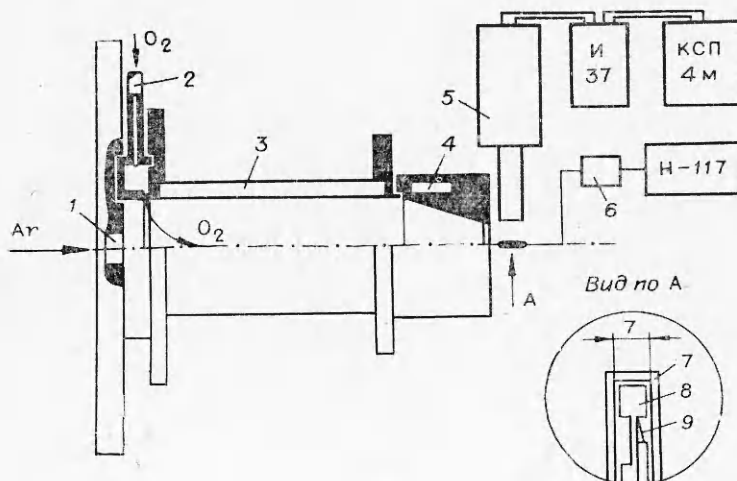


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — анод плазмотрона; 2 — коллектор ввода кислорода; 3 — смесительная камера; 4 — сопло; 5 — радиометр направленного излучения; 6 — термостат; 7 — рамка; 8 — изучаемый образец; 9 — термопара.

газа. Для формирования струи устанавливалось охлаждаемое сопло с диаметром выходного отверстия 20 мм. Длина начального участка струи с равномерным профилем скоростей и температур составляла 1,5—2 калибра. Температура газа могла устанавливаться в пределах 1800—3500 К. Посредством специального устройства исследуемые образцы мгновенно вводились в начальный участок потока газа.

Образцы готовились в форме пластин из титана и циркония технической чистоты с содержанием основного элемента 99,6 и 99,0% соответственно. Размеры пластин Ti составляли $6 \times 6 \times 1$ мм³, Zr — $6 \times 6 \times 1,5$ мм³. С целью уменьшения градиента температуры вдоль пластины, обтекаемой потоком газа, была изготовлена специальная водоохлаждаемая рамка, устраняющая набегающий поток на торцевую поверхность. Разность температур на передней и задней кромке пластины при этом не превышала 10 К. С другой стороны, малая толщина пластины позволяла пренебречь градиентом температуры поперек пластины (число $Bi < 0,01$).

Температура пластин измерялась платино-платинородиевыми термопарами с диаметром термоэлектродов 0,1 мм. Для этого в каждой пластине со стороны торцевой поверхности сверлились отверстия диаметром 0,5 и глубиной 4 мм. Горячие спаи термопар зачеканивались в отверстие в центре пластины, а холодные — термостатировались при 0°C. Термо-ЭДС регистрировалась на шлейфовом осциллографе Н-117 с точностью 1%. Одновременно с температурой посредством зеркального радиометра регистрировалось собственное интегральное излучение, направленное нормально к поверхности пластины. Радиометр визирувался на одну из боковых поверхностей пластины с диаметром визируемого участка 4 мм. Постоянная времени по каналу радиометра с усилителем И-37 и электронным потенциометром КСП-4М составляла 0,2 с, в связи с этим вводилась коррекция на сигнал с радиометра.

При обработке экспериментальных зависимостей использовалась следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} \rho c(T) V \cdot dT/dt &= (q_x + \alpha(T) (T_0 - T) - q_p) S, \\ q_x &= \frac{k_0}{Q_x^n} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \\ t=0: T &= T_n, Q_x = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь T и T_0 — температура металла и газового потока; ρ — плотность металла; $c(T)$ — удельная теплоемкость металла [8]; V и S — объем и площадь поверхности пластины; q_x и q_p — соответственно скорость тепловыделения от реакции и скорость теплопотерь излучением, отнесенные к единице площади поверхности; t — время; $\alpha(T)$ — коэффициент теплоотдачи от набегающего потока к пластине; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; n — кинетический параметр; R — универсальная газовая постоянная; Q_x — полное тепловыделение от химической реакции за время t ; T_n — начальная температура.

Принималось, что теплообмен излучением между пластиной и окружающими телами отсутствует, а поверхность излучает диффузно; последнее имеет место даже при небольших толщинах окисной пленки [9]. Не учитывалось незначительное изменение геометрических и теплофизических параметров при нарастании окисной пленки, так как толщина последней δ не превышала 20 мкм. $\alpha(T)$ определялась экспериментально по нагреву пластин в потоке аргона без добавки кислорода. По регистрируемым зависимостям $T(t)$, $q_p(t)$ и уравнению баланса энергии рассчитывались зависимость $q_x(t)$ и ее интеграл $Q_x(t)$. Из второго уравнения системы (1) определялись кинетические константы.

Продукты реакции идентифицировались посредством рентгеновского фазового анализа.

Результаты экспериментов

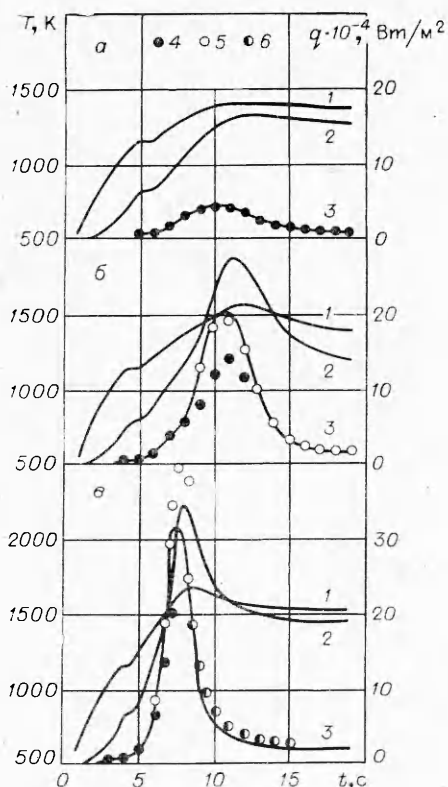


Рис. 2. Окисление пластин титана в потоке $\text{Ar}+4\%\text{O}_2$ с температурой газа 1990 (а), 2200 (б) и 2470 К (в). 1 — $T(t)$; 2 — $q_p(t)$; 3 — $q_x(t)$; 4, 5, 6 — результат расчета $q_x(t)$ по данным табл. 1.

— $3k_0 \exp(-E/RT)$ окисления пластин Ti и Zr в разных температурных диапазонах. В табл. 1 собраны значения кинетических констант n , k_0 и E , полученных из экспериментальных данных. Отметим следующие особенности изученных реакций.

1. Окисление Ti в первой области (1250—1400 К) сопровождалось образованием на поверхности металла гомогенной пленки белого цвета, состоящей из TiO_2 в форме рутила. Пленка обладала хорошей адгезией к металлу. Растрескивание и отслаивание чешуек окисла наблюдались только при длительном (несколько минут) окислении. На рис. 2, а приведены временные зависимости для режимов нагрева, при которых окисление Ti целиком протекает в первой области.

2. Повышение скорости нагрева приводило к тому, что при $T = 1400$ —1430 К наблюдалось резкое увеличение q_x (см. рис. 2, б). При этом K_n возрастала почти в 2 раза и окисление переходило во вторую область (1430—1600 К). Установлено, что смена кинетических законов вызывалась необратимым изменением механизма роста окисной пленки. При $T > 1430$ К характерно образование на поверхности Ti многослойной окалины. Наружный слой представлял собой компактную окалину, состоящую из рутила и находящуюся в сильно напряженном механическом состоянии. Охлаждение пластин приводило к растрескиванию и скалыванию окалины. Под ней находился прочно связанный с металлом тонкий слой нерегулярной структуры из низших окислов TiO и Ti_2O_3 .

На рис. 2 приведены зависимости отдельных составляющих уравнения энергии от времени при нагреве пластин титана в потоке окислителя различной температуры. Из графиков видно, что при температуре фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в металле [8] $T(t)$ и $q_p(t)$ проходят через плато. В этой области скорость тепловыделения q_x мала и равна $\sim 0,5 \cdot 10^4$ Вт/м². Начиная с 1200 К q_x быстро возрастает, проходит через максимум и по мере торможения реакции слоем окисла уменьшается, стремясь к нулю при $t \rightarrow \infty$. Дополнительный тепловой поток приводит к перегреву пластин и прохождению $q_p(t)$ через максимум, обусловленный одновременным ростом температуры и интегральной излучательной способности ϵ в процессе окисления. Аналогичный характер зависимостей $T(t)$, $q_p(t)$ и $q_x(t)$ наблюдался при окислении пластин Zr .

По кривым разогрев—время, полученным при различных T_0 , определялись константы скорости реакции по известной методике [1]. На рис. 3, 4 представлены экспериментальные результаты определения констант параболического $K_n = 2k_0 \cdot \exp(-E/RT)$ и кубического $K_n =$

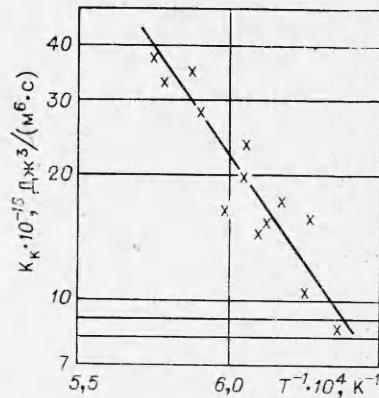
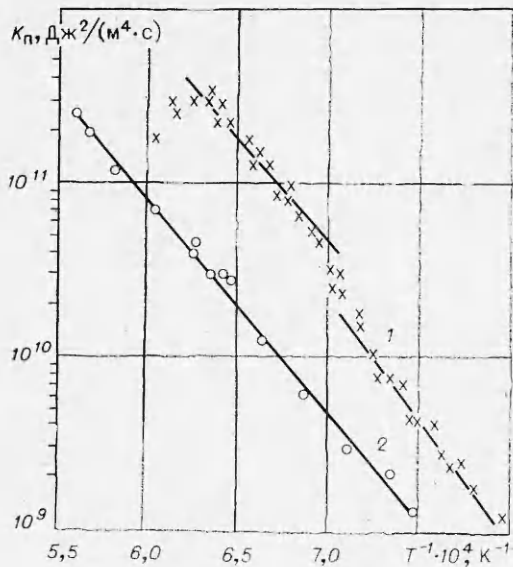


Рис. 4. Константа скорости кубического окисления Ti.

Рис. 3. Константа скорости параболического окисления Ti (1) и Zr (2).

3. При $T > 1600$ K наблюдалось быстрое уменьшение K_p (см. рис. 4). Оказалось, что зависимость $q_x(Q_x, T = \text{const})$ становится более крутой и лучше описывается кубическим законом (см. табл. 1). В данной области окисление титана по-прежнему сопровождалось образованием многослойной окалины. Однако здесь ясно проявлялся процесс зарождения и роста зерен в окалине, достигавших к концу реакции размера ~ 15 мкм. Обычно данный процесс приводит к окислению с убывающей параболической скоростью [10]. Разновидностью последнего при очень высоких температурах может быть окисление Ti, трактуемое приблизительно как кубическое. На рис. 2, в приведены данные для режима нагрева, при котором окисление Ti проходит последовательно через три стадии. Точками нанесены результаты расчета $q_x(t)$ по данным табл. 1. Совпадение расчетных и экспериментальных значений q_x находилось в пределах 10—15%.

4. Окисление циркония в исследованном диапазоне температур (см. рис. 3, 2) подчинялось параболическому закону и сопровождалось образованием пленки ZrO_2 , прочно связанной с металлом. Образования многослойной окалины не наблюдалось.

5. Нестационарное высокотемпературное окисление в ряде случаев приводило к тепловому воспламенению пластин Ti и Zr. Критерием, определяющим тепловое воспламенение, служило скачкообразное изменение параметров процесса при увеличении температуры газа T_0 до некоторого критического значения. На рис. 5 приведены экспериментальные данные по $q_{x \text{ max}}$ для пластин Ti и Zr, нагревавшихся в потоке газа с различной T_0 и имевших разные значения равновесной температуры

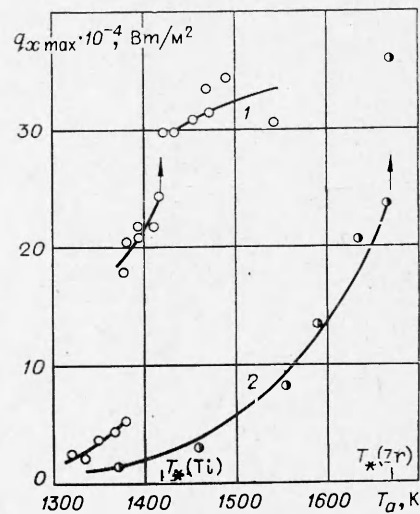


Рис. 5. Зависимость максимального значения скорости тепловыделения от равновесной температуры пластин Ti (1) и Zr (2).

Т а б л и ц а 1

Металл	T, K	n	k_0	$E, \text{ кал/моль}$
Ti	1250—1400	1	$0,38 \cdot 10^{20} \text{ Дж}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$	62500
	1430—1600	1	$0,30 \cdot 10^{19} \text{ Дж}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$	53000
	1600—1800	2	$0,11 \cdot 10^{24} \text{ Дж}^3/(\text{м}^6 \cdot \text{с})$	47000
Zr	1350—1800	1	$0,67 \cdot 10^{18} \text{ Дж}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$	55000

T_a . Первое скачкообразное изменение параметров (см. рис. 5, 1) при окислении Ti вызывалось необратимым переходом окисления во вторую область (см. рис. 3, 1) с началом роста многослойной окалины. Дальнейшее повышение T_0 (и, как следствие, T_a) приводило ко второму скачку, обусловленному срывом теплового равновесия — воспламенением. Для пластин Zr (см. рис. 5, 2) тепловое воспламенение прослеживалось более четко.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные по воспламенению пластин Ti и Zr совместно с данными по кинетике окисления, полученные независимо друг от друга, позволяют провести количественную проверку теории теплового воспламенения применительно к большим металлическим телам. В данном случае специфика процесса состоит в необходимости учета значительных теплотерь излучением в общем тепловом балансе (см. рис. 2). В работах [11, 12] теплотери излучением учтены в качестве поправочного множителя для мелких металлических частиц. В [7] получено более общее условие теплового воспламенения, пригодное для широкого диапазона размеров металлических тел при условии $\varepsilon = \text{const}$. Однако реальные процессы нестационарного окисления характеризуются значительно большим многообразием параметров, в частности сложным изменением ε в динамике окисления. Поэтому целесообразно обобщить алгоритм, предложенный в [7], на случай произвольного числа независимых параметров, определяющих процесс.

Запишем в общем виде систему дифференциальных уравнений, описывающих нагрев металлического тела в среде окислителя в безразмерных переменных теории теплового взрыва

$$\begin{aligned} d\theta/d\tau &= d\eta/d\tau - 1/\Omega \cdot f(\theta, \beta, \chi, K_1, \dots, K_p), \\ d\eta/d\tau &= 1/\eta^n \cdot \exp[\theta/(1+\beta\theta)], \\ \tau=0: \quad \eta &= \eta_0, \quad \theta = \theta_0. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{E}{RT_a^2} (T - T_a); \quad \tau = \left(\frac{SE}{Vc\rho RT_a^2} \right)^{n+1} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right); \\ \eta &= \frac{SQE}{Vc\rho RT_a^2} \delta; \quad \beta = \frac{RT_a}{E}; \quad \chi = \frac{\varepsilon(T_a) c_0 E T_a^2}{\alpha R}; \\ \Omega &= \left(\frac{SE}{Vc\rho RT_a^2} \right)^{n+1} \frac{c\rho V}{\alpha S} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right), \end{aligned}$$

где Q — теплота образования единицы объема окисла; K_1, \dots, K_p — параметры, определяемые спецификой задачи; η_0 и θ_0 — начальные зна-

чения (в дальнейшем полагаем $\eta_0=0$); T_a — масштабная температура, равная равновесной и определяемая из условия

$$f(\theta, \beta, \chi, K_1, \dots, K_p) = 0. \quad (3)$$

Следуя [7], производим замену переменных $\theta = \theta$ и $\eta^n = z^n \Omega$ и делим первое уравнение системы (2) на второе

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega^{1/n}} \frac{d\theta}{dz} &= 1 - z^n \exp\left(-\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) f(\theta, \beta, \chi, K_1, \dots, K_p) = \\ &= F(\theta, z, n, \beta, \chi, K_1, \dots, K_p), \end{aligned} \quad (4)$$

$z=0: \theta = \theta_0.$

Определим числа θ_k и z_k , как корни системы нелинейных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} \partial/\partial\theta \cdot F(\theta, z, n, \beta, \chi, K_1, \dots, K_p) &= 0, \\ F(\theta, z, n, \beta, \chi, K_1, \dots, K_p) &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

В качестве θ_k берется наименьший действительный корень первого уравнения системы (5). Тогда в переменных $\tilde{\theta}$, \tilde{z} , определяемых преобразованием

$$\theta = \tilde{\theta}\theta_k, \quad z^n = \tilde{z}^n z_k^n e^{-1},$$

уравнение (4) с достаточной точностью аппроксимируется уравнением вида

$$\begin{aligned} \frac{1}{a^n} \frac{d\tilde{\theta}}{d\tilde{z}} &= 1 - \tilde{z}^n \tilde{\theta} \exp(-\tilde{\theta}), \\ \tilde{z} &= 0: \tilde{\theta} = \tilde{\theta}_0, \end{aligned} \quad (6)$$

где a — обобщенный определяющий критерий, равный

$$a = \Omega \frac{z_k^n}{e^{\theta_k^n}}. \quad (7)$$

Обозначим через a_* критическое значение параметра a для задачи (6). Тогда из (7) следует обобщенное условие, выражающее функциональную связь между различными параметрами на пределе воспламенения

$$\Omega_* = a_* e^{\frac{\theta_k^n}{z_k^n}} = \Phi(\beta, \chi, n, K_1, \dots, K_p). \quad (8)$$

Для наиболее важных случаев значения a_* рассчитывались численным интегрированием (6) по схеме Рунге—Кутта на ЭВМ и приводятся в табл. 2. Отметим, что обобщенное условие (8) одинаково применимо для всех степенных законов ($n \geq 0$) как для больших, так и мелких металлических тел. Применительно к воспламенению пластин Ti и Zr необходимо в (8) учесть зависимость от β , χ и параметров, отображающих изменение ε . На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости $\varepsilon(T)$ для режимов нагрева, близких к воспламенению. Так как основные процессы, определяющие химическое взаимодействие, протекают вблизи $T_a = T_*$, достаточно учесть зависимость $\varepsilon(T)$ около T_* . Из рис. 6 видно, что в этом случае $\varepsilon(T)$ является приближенно линейной функцией

$$\varepsilon(T) = K_1 + K_2 T.$$

Т а б л и ц а 2

n	$ \tilde{\theta}_0 \gg 1$	$ \tilde{\theta}_0 = 0$
0	0,368	0,363
1	2,12	1,35
2	15,1	4,75

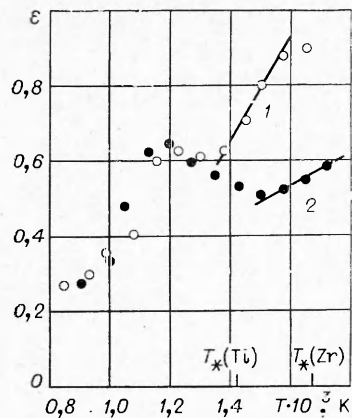


Рис. 6. Зависимость ε от T для окисляющихся пластин Ti (1) и Zr (2).

Полагаем $n=1$ и определяем в соответствии с (3) T_a

$$(K_1 + K_2 T_a) \sigma_0 T_a^4 = \alpha (T_0 - T_a).$$

Тогда из (4) получим

$$F(\theta, z, \beta, \chi, K_1, \dots, K_p) = \\ = 1 - z \exp \cdot [-\theta / (1 + \beta\theta)] \cdot \\ \cdot [\chi - \theta - \chi(1 + \beta\theta)^4 \cdot (1 + m\beta\theta)], \quad (10)$$

где $m = K_2 T_a / (K_1 + K_2 T_a)$ — безразмерный параметр, учитывающий зависимость $\varepsilon(T)$. Знание $F(\theta, z, \beta, \chi, m)$, в явном виде позволяет найти из (5) θ_k и z_k . Учитывая малость параметра β , получим

$$\theta_k = 1 + \frac{2\beta + (20 + 10m)\chi\beta^2}{1 + (4 + m)\beta\chi}, \\ z_k^n = \frac{\exp\left(\frac{\theta_k}{1 + \beta\theta_k}\right)}{\theta_k - \chi + \chi(1 + \beta\theta_k)^4(1 + m\beta\theta_k)}. \quad (11)$$

Из экспериментальных данных (см. рис. 5, 6) определялись значения параметров β , χ и m для предельных режимов нагрева, приводящих к воспламенению (табл. 3). Используя их значения, по формуле (8) с учетом (11) рассчитывалось критическое Ω_{*r} . С другой стороны, на основе экспериментальных данных рассчитывалось Ω_{*s} по определению (2). Результаты приведены в табл. 3. Там же для сравнения при-

Таблица 3

Металл	β	χ	m	Ω_s	Ω_r	Ω_{ch}
Zr	0,061	11,3	1,20	16,2	15,5	16,4
Ti	0,041	15,5	2,85	17,4	16,4	16,15

водятся Ω_{*s} , полученные численным интегрированием исходной системы уравнений (2) при указанных значениях β , χ и m (полагалось $|\bar{\theta}_0| \gg 1$). Кинетические константы для Zr брались из табл. 1 и из осредненной константы скорости реакции — для Ti.

Хорошее совпадение Ω_{*s} , полученных различным способом, показывает, что тепловая теория воспламенения может применяться не только для мелких металлических частиц, но и для сравнительно больших металлических тел. При этом число независимых параметров, определяющих процесс, как правило, увеличивается. Функциональная связь между ними на пределе воспламенения с достаточной для практики точностью может быть рассчитана на основе предложенного выше алгоритма.

Поступила в редакцию
7/X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1, 4.
2. Ю. М. Григорьев, Ю. А. Гальченко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 2, 191.
3. Ю. А. Гальченко, Ю. М. Григорьев. ФГВ, 1974, 10, 2, 245.
4. М. В. Заке, В. К. Мельников, В. Н. Ковалев. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ и техн. наук, 1975, 2, 48.

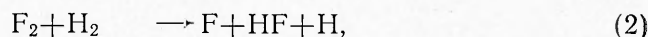
5. Л. К. Аузиня, М. В. Заке и др. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1973, 4, 53.
6. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
7. В. Н. Ковалев. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1976, 5.
8. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. 3. М., «Наука», 1963.
9. М. А. Брамсон. Инфракрасное излучение нагретых тел. М., «Наука», 1964.
10. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
11. В. Н. Блошенко, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1975, 11, 5, 738.
12. А. И. Григорьев, И. Д. Григорьева. ФГВ, 1976, 12, 2, 208.

ТРЕТИЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В РЕАКЦИИ ФТОРА С ВОДОРОДОМ

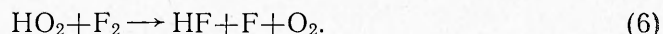
В. Ч. Бокун, А. М. Чайкин

(Черноголовка)

Согласно [1, 2], реакция фтора с водородом, ингибированная кислородом, в условиях, далеких от области воспламенения, удовлетворительно описывается следующим механизмом:

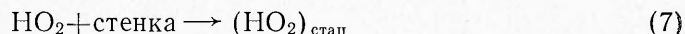


Образующийся в процессе (5) радикал HO_2 может вступать в реакцию продолжения цепи

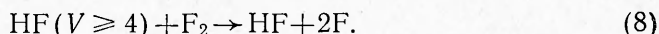


По оценке, приведенной в [3], энергия активации реакции (6) составляет 5—6 ккал/моль.

В [4] показано, что введение реакции (6) и конкурирующей с ней гибели HO_2 в процессе



приводит к принципиальной возможности существования третьего цепного предела воспламенения в реакции фтора с водородом. В качестве реакции разветвления при этом принималась реакция



(Здесь V — номер колебательного уровня молекулы.) Другие реакции HO_2 , которые могут приводить к образованию инертных продуктов, в механизм не вводились.

Над вторым пределом воспламенения стационарные концентрации атомов фтора и водорода много меньше стационарной концентрации радикалов HO_2 . Поэтому реакции F и H с HO_2 можно не учитывать по сравнению с реакцией



константа скорости которой $k_9 \approx 1,7 \cdot 10^{-11} \exp(-1000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (согласно [5]). Из механизма (1)—(9) для отношения скоростей