

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В КИСЛОРОДЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Е. В. Черненко, В. И. Розенбанд, В. В. Барзыкин

(Черноголовка)

В [1, 2] изучалось воспламенение циркония в кислороде при атмосферном давлении. Исследовалось влияние на воспламенение температуры и состава газообразного окислителя, некоторых свойств воспламеняемых образцов (размер, пористость, начальная температура), а также предварительной обработки образцов (начальная окисная пленка, содержание растворенного кислорода в металле и т. д.). Полученные закономерности типичны для воспламенения переходных тугоплавких металлов в газообразном окислителе. Однако применяемая в этих работах методика эксперимента не позволяла рассмотреть влияние давления и связанной с ним фильтрации окислителя. В отличие от хорошо изученного теоретически и экспериментально [3—5] горения металлов в газе, роль давления и фильтрации окислителя при воспламенении металлов изучена мало. С практической точки зрения эти вопросы представляют интерес для противопожарной безопасности производства и хранения металлических порошков, а также в связи с развивающимся в последнее время методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких неорганических соединений [6].

Для изучения закономерностей воспламенения циркония в кислороде под давлением применялась следующая методика эксперимента. Образцы для исследования прессовались из порошка циркония М-41, ЦМТУ-3145-52 (фракция < 45 мкм). Образцы диаметром 10 и высотой 10 мм, запрессованные в асбоцементное кольцо, вставлялись в шток ввода заподлицо с нижним торцом. Среда газа определенной температуры и давления создавалась в камере, нагреваемой обмоткой из нихрома. Камера имела отверстия для визуального наблюдения за поверхностью образца, установки вводного устройства, а также для ввода и вывода газа. Температура в объеме измерялась хромель-копелевой термопарой, смонтированной в камеру и находящейся в непосредственной близости от поверхности образца, температура которого измерялась дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой. Конструкция камеры позволяла получать температуру до 600°C и давление до 75 атм.

Устройство ввода состояло из корпуса, поршня, штока. Под действием давления воздуха, подаваемого из баллона через отверстие в корпусе вводного устройства, происходит перемещение поршня, и шток, жестко скрепленный с поршнем, прорывая медную мембрану, изолирующую образец от нагретого газа в камере, вводит образец в камеру. Чтобы образец не нагревался, перед вводом в камеру на корпусе вводного устройства установлен холодильник. Время ввода образца $\sim 0,2$ с, что значительно меньше времени изучаемого процесса. Гидродинамические возмущения в камере, вызванные вводом образца, незначительны, так как отношение поперечных сечений штока и камеры $\sim 0,5\%$.

Время воспламенения определялось по появлению интенсивного свечения на поверхности образца или по срыву температуры, регистрируемому термопарой, находящейся на поверхности образца. Типичные термопарные кривые, полученные при давлениях 50(1) и 1 атм (2) при температуре газа 450°C в камере, приведены на рис. 1. Видно, что вследствие большей объемной теплоемкости газа при повышенных давлениях происходит более интенсивный нагрев образца, приводящий к уменьшению времени задержки его воспламенения. На рис. 2

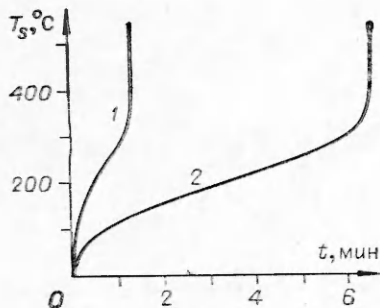


Рис. 1.

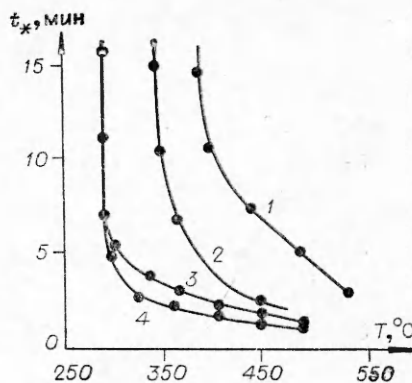


Рис. 2.

приведена зависимость времени задержки воспламенения t_* таблеток циркония плотностью 4 г/см^3 от температуры кислорода при давлении газа в камере 1 (1), 15 (2), 30 (3) и 50 атм (4). С ростом температуры и давления t_* уменьшается, однако при достаточно больших давлениях ~ 30 атм дальнейшее его увеличение не влияет заметно на t_* .

Аналогичный результат получен и для зависимости критической температуры воспламенения T_* от давления газа в камере (рис. 3). Здесь T_* — наименьшая температура газа в камере, при которой возможно воспламенение образца; при $T < T_*$ вследствие теплоотдачи и торможения скорости реакции нарастающей защитной окисной пленки возможны перегревы таблетки выше температуры газа, но без воспламенения. Критическая температура с увеличением давления падает; в области низких давлений это падение значительно, в области же $p > 30$ атм T_* почти не меняется с увеличением давления.

Полученные результаты можно объяснить увеличением с ростом давления влияния находящегося в порах образца окислителя на процесс его воспламенения. Действительно, оценки показывают, что для случая окисления циркония адиабатические разогревы, обусловленные реакцией с содержащимся в порах окислителем, равны, например (при пористости $\sim 30\%$) 120, 350, 600 и 1200°C для давлений 10, 30, 50 и 100 атм соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что при $p \approx 30 \div 50$ атм находящегося в порах образца кислорода достаточно для его воспламенения. На стадии воспламенения фильтрация газа из объема в поры при этих давлениях незначительна и становится определяющей только при развитии процесса горения и выработки внутреннего окислителя.

В табл. 1 приведены данные по влиянию плотности воспламеняемых таблеток циркония на t_* при различных температурах и давлениях кислорода. Увеличение плотности образцов сказывалось на процессе

Таблица 1

Относительная плотность	Время задержки воспламенения (мин) при различных температурах и давлениях кислорода			Относительная плотность	Время задержки воспламенения (мин) при различных температурах и давлениях кислорода		
	450°C, 1 атм	450°C, 50 атм	325°C, 50 атм		450°C, 1 атм	450°C, 50 атм	325°C, 50 атм
0,60	5,7	1,3	2,7	0,80	11,2	1,3	2,7
0,70	7,8	1,3	2,7	0,85	—	1,4	3,2
0,75	8,7	1,3	2,7	0,90	—	1,6	4,2

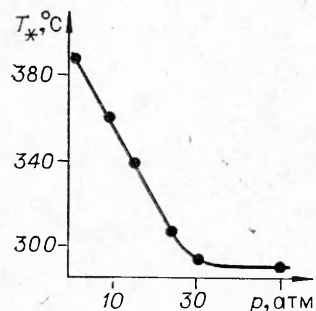


Рис. 3.

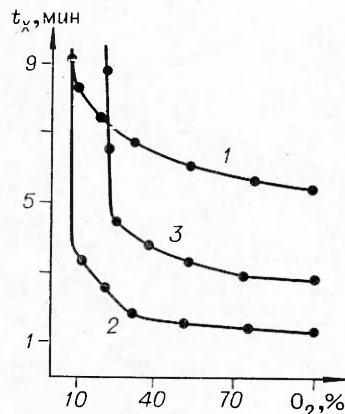


Рис. 4.

воспламенения неоднозначно, приводя, с одной стороны, к увеличению суммарной поверхности реакции на единицу объема, а с другой — к уменьшению количества находящегося в порах окислителя и затруднению его подвода из объема вследствие худшей газопроницаемости более плотных образцов [1]. Оценки показывают, что для используемых в экспериментах образцов с относительной плотностью $> 0,6$ влияние последних факторов более существенно, вследствие чего (см. табл. 1) с увеличением плотности время задержки возрастает. При этом чем больше давление в камере и больше окислителя в порах образца, тем при больших плотностях начинает заметно возрастать время задержки зажигания. С уменьшением температуры при том же давлении окислителя заметное изменение времени задержки имеет место при более низких плотностях. Сильная чувствительность t_* к изменению относительной плотности при уменьшении температуры связана с тем, что при более низких температурах процесс протекает в околокритической области (см. рис. 2), где t_* сильно зависит от изменения параметров, характеризующих условия зажигания.

Изучение влияния состава окислительной среды на воспламенение образцов циркония проводилось при разбавлении кислорода в камере аргоном. На рис. 4 приведены зависимости времени задержки зажигания циркония от относительной концентрации кислорода в камере при давлениях 1 (1) и 50 атм (2, 3) и температурах 450 (1, 2) и 325°С (3). При более низком давлении газа влияние разбавления становится существенным раньше, чем в случае высоких давлений газа в камере.

В работе [5] обнаружено, что при горении циркония в азоте даже незначительное разбавление газа аргоном приводило к резкому уменьшению скорости горения, а при содержании аргона $\sim 25\%$ — к полному прекращению горения. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в отличие от горения воспламенение может иметь место при очень большом ($\sim 95\%$) содержании аргона в смеси, что является следствием более низких температур воспламенения и поверхностного характера самого процесса. При этом при постоянной температуре газа величина критической концентрации окислителя (минимальная относительная концентрация кислорода, при которой возможно воспламенение) практически не зависит от давления. Так, при $T = 450^\circ\text{C}$ и $p = 1$ и 50 атм относительная критическая концентрация кислорода составляла 6%. С уменьшением температуры газа величина относительной критической концентрации кислорода возрастает.

В табл. 2 приведены зависимости критической температуры воспламенения от процентного содержания кислорода в смеси. Разбавле-

Т а б л и ц а 2

O ₂ , %	T*, °C при давлении (атм)		O ₂ , %	T*, °C при давлении (атм)	
	1	50		1	50
100	378	290	40	388	311
80	380	296	20	405	326
60	382	302	6	450	450

ние кислорода аргоном приводит к сильному увеличению критической температуры воспламенения (на 160° при разбавлении смеси Ar до 94% и $p=50$ атм). В отличие от процесса воспламенения циркония в чистом кислороде, для которого характерна яркая вспышка с последующим прекращением горения из-за спекания непрореагировавшего металла, при сильном разбавлении кислорода аргоном светимость торца таблетки во время зажигания уменьшена и, как следствие более низких температур реакции, имеет место достаточно длительное тление образца. При этом образующийся на поверхности слой окисла очень рыхлый, что обусловлено наличием в порах образца большого количества аргона и его интенсивным выходом наружу вследствие температурного расширения при реакции.

Поступила в редакцию
14/XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Розенбанд, В. А. Чичев, Л. Ф. Афанасьева. ФГВ, 1976, 12, 1.
2. У. И. Гольдшлегер, Е. А. Макарова, В. И. Розенбанд. ФГВ, 1977, 13, 2.
3. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1974, 215, 3.
4. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. С. Сеплярский. ФГВ, 1976, 12, 3.
5. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 4.
6. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ СО СЛОЖНЫМ СТРОЕНИЕМ ОКАЛИНЫ

Ю. М. Григорьев, А. А. Саркисян
(Черноголовка)

Теория воспламенения металлов применительно к термически безградиентным режимам нагрева базируется на совместном рассмотрении уравнений теплового баланса с источниками тепла и кинетического. Вид последнего определяется морфологией и свойствами пленок продуктов реакций, образующихся в процессе реагирования металла с газом. При образовании пористых (рыхлых) пленок выполняется линейный закон окисления, для защитных (компактных) пленок — параболический, кубический и другие. Применительно к первому случаю теория воспламенения металлов сводится к элементарной теории теплового взрыва [1], во втором — развита в [2—6].