

Горение металлов

Лекция 9 по теории горения и
взрыва для гр. ДБЖ-09

На способность металлов возгораться и гореть большое влияние оказывают химические и физические свойства металлов и их оксидов.

Свойства летучих горючих металлов и их оксидов

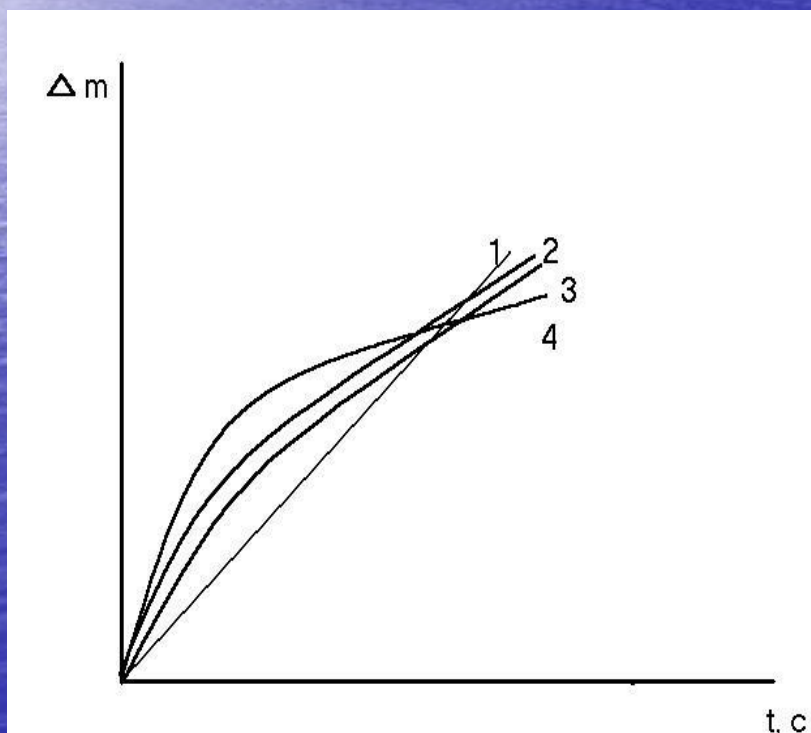
| Металлы | Температура, °С | | | Оксиды металлов | Температура, °С | |
|---------|-----------------|---------|---------------|-----------------|-----------------|---------|
| | плавления | кипения | воспламенения | | плавления | кипения |
| калий | 64 | 760 | 69 | K_2O | 527 | 1477 |
| натрий | 98 | 883 | 114 | Na_2O | 920 | 1277 |
| литий | 179 | 1370 | 190 | Li_2O | 1610 | 2500 |
| магний | 651 | 1107 | 623 | MgO | 2800 | 3600 |
| кальций | 851 | 1482 | 550 | CaO | 2585 | 3527 |

Свойства нелетучих горючих металлов и их оксидов

| Металлы | Температура, °С | | | Оксиды металлов | Температура, °С | |
|-----------------------------|-----------------|---------|---------------|-----------------|-----------------|---------|
| | плавления | кипения | воспламенения | | плавления | кипения |
| Нерастворимые оксиды | | | | | | |
| алюминий | 600 | 2500 | 1000 | Al_2O_3 | 2050 | 3527 |
| кремний | 1412 | 3309 | - | SiO_2 | 1610 | 2727 |
| Растворимые оксиды | | | | | | |
| титан | 1677 | 3277 | 300 | TiO_2 | 1855 | 4227 |
| цирконий | 1852 | 4477 | 500 | ZrO_2 | 2687 | 4927 |

Рассмотрим кинетические законы окисления и механизм самовоспламенения одиноких частиц металла. В преднагревательном периоде (от T_0 до T_1) ведущая роль отводится процессу окисления металла. При окислении частиц образуется твердый оксид металла и поглощается большое количество тепла, которое препятствует горению. Большое влияние оказывает также толщина оксидной пленки и ее дисперсность. Пирофорные металлы – это металлы без оксидной пленки.

Стадия образования оксидной пленки – диффузионное препятствие для процессов горения и взрывов, при этом увеличивается плотность кристаллической решетки оксидной пленки.



Зависимость скорости окисления от времени;

1 – линейная; 2 – параболическая;
3 – кубическая; 4 – логарифмическая

Кинетические законы

Пусть: масса оксида – x ; константа скорости окисления – k , время – t

1. Линейный закон

$$x = k_1 \cdot t \rightarrow \frac{x}{t} = k_1$$

Скорость окисления не зависит от толщины оксидной пленки, и оксидная пленка не является защитной. Скорость окисления пропорциональна времени нарастания оксидной пленки, этот закон характеризует окисление щелочных и щелочноземельных металлов.

2. Параболический закон

$$x^2 = k_2 \cdot t \rightarrow \frac{x}{t} = \frac{k_2}{x}$$

Скорость окисления обратно пропорциональна толщине оксидной пленки; оксидная пленка замедляет процессы окисления.

3. Кубический закон

$$x^3 = k_3 \cdot t \rightarrow \frac{x}{t} = \frac{k_3}{x^2}$$

Скорость окисления обратно пропорциональна квадрату толщины оксидной пленки.

4. Логарифмический закон

$$x = k_4 \cdot \lg(c_1 \cdot t + 1) \rightarrow c_1 - const$$

5. Обратнологарифмический закон

$$\frac{k_5}{x} = c_2 - \lg t$$

Закон окисления с учетом зависимости константы скорости реакции от температуры:

$$\frac{dm}{dt \cdot S_x} = \frac{B \cdot e^{-E/RT}}{\delta_x \cdot x^n}$$

где $\frac{dm}{dt \cdot S_x}$ – скорость окисления определяется экспериментально; δ_x – толщина оксидной пленки в данный момент времени; x^n – показатель закона окисления; S_x – удельная площадь поверхности.

$$S_x = S_0 \cdot \left(\frac{R_x}{R_0}\right)^2$$

где R_x – текущий радиус частицы, который приблизительно равен сферическому; R_0 – начальный радиус частицы. Массу окисляемого металла рассчитывают по уравнению:

$$\frac{m \cdot A \cdot y}{M_0 \cdot z} = m \cdot k$$

где A – атомная масса металла; y – число атомов металла в молекуле оксида; M_0 – атомная масса кислорода; z – число атомов кислорода в молекуле оксида.

Масса оксида – $m(k+1) Me_y O_z$.

Число частиц в 1 грамме вещества

$$\frac{1}{\frac{3}{4} \cdot \pi \cdot R_0^3 \cdot \rho_{Me}}$$

Объем оксида приходящего на 1 часть исходного вещества

$$\frac{m \cdot (k+1) \cdot \frac{3}{4} \cdot \pi \cdot R_0^3 \cdot \rho_{Me}}{\rho_{Me, O_2}} = \frac{3}{4} \pi \cdot (R_x + \delta_x)^3 - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_x^3$$

Толщина оксидной пленки в определенный момент времени будет равна:

$$\delta_x = \sqrt[3]{\frac{\rho_{Me}}{\rho_{Me, O_2}} \cdot R_0^3 \cdot m(k+1) + R_x^3}$$

Масса металла, оставшегося неокисленным в каждой отдельной частице:

$$\frac{(1 - mk) \cdot \frac{3}{4} \pi \cdot R_0^3 \cdot \rho_{Me}}{\rho_{Me}} = \frac{3}{4} \pi \cdot R_x^3$$

Выражаем значение:

$$R_x = R_0 \sqrt[3]{1 - mk}$$

Подставим R_x в выражение для нахождения удельной площади поверхности и толщины оксидной пленки, получаем:

$$F = \ln\left(\frac{dm \cdot \delta_x^n}{dT \cdot S_x}\right)$$

Классификация металлов по механизму горения: летучие (кальций, магний) – горящие в паро-фазном режиме; нелетучие: с растворимой оксидной пленкой (в самом расплавленном металле – цирконий); с нерастворимой, но легкокипящей пленкой (бор) воспламенение протекает уже сложнее; с нерастворимой и трудно- кипящей пленкой (алюминий, кремний) воспламенение этих металлов наиболее сложное.

Процессы горения металла не зависят от первоначальной формы металла, металлы горят в шарообразной форме, поэтому ошибки в вычислениях почти нет. Если объем оксидной пленки больше объема металла, то оксидная пленка покрывает весь металл и является защитной; если объем оксидной пленки меньше объема металла, то оксидная пленка не является защитной.

$$k_{\text{ПБ}} = \frac{M_{\text{ок}} \cdot \rho_{\text{Мг}}}{\rho_{\text{ок}} \cdot A \cdot n} \geq 1$$

$k_{\text{ПБ}}$ – коэффициент Пиминга-Бевордса, если этот коэффициент ≥ 1 , то оксидная пленка защитная. Например, Mg $k_{\text{ПБ}} = 0,8$, Ca $k_{\text{ПБ}} = 0,6$.

При исследованиях было выявлено несколько механизмов потери защитных свойств оксидной пленки:

общий механизм: у оксидной пленки и металлического ядра различные коэффициенты термического расширения (у оксидной пленки этот коэффициент меньше), при увеличении температуры возникают напряжения, которые ведут к растрескиванию оксидной пленки;

растворение пленки в металле; при нагревании частички титана и циркония в вакууме или в атмосфере аргона, извлекают в среду и поджигают, при этом увеличивается воспламеняемость (кислород из поверхности частично диффундирует внутрь ядра);

фазовые и агрегатные переходы в оксидной пленке и в металле; испарение (Mg), плавление (Al) металла – пленка лопается объем жидкости больше чем объем твердого вещества – пленка разрушается; при плавлении оксида увеличивается способность кислорода диффундировать через пленку внутрь металла; например, испарение оксида молибдена при переходе из α в β модификации (модификационный переход) изменяется объем оксидной пленки;

химические превращения; в состав оксидной пленки входят гидроксиды, карбонаты; при достижении температуры распада, защитные свойства пленки теряются (рис. 36). Схема разрушения оксидной пленки.

Инертные примеси; некоторые резко увеличивают скорость окисления и снижают температуру самовоспламенения; те добавки, которые дают с оксидом сплавы с низкой температурой плавления (сплав алюминия с фторидами).

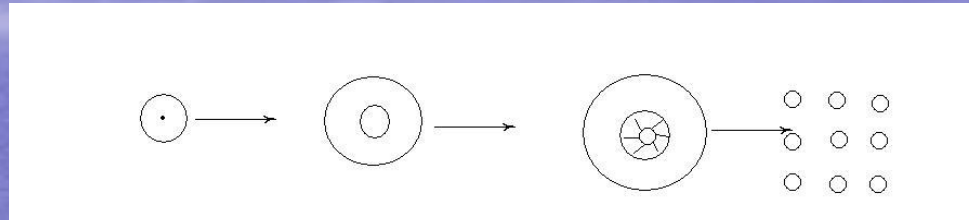


Схема разрушения оксидной пленки.

Для сплавов получены корреляционные зависимости между положениями линий солидуса на диаграмме состояния и характеристиками воспламеняемости (то есть, чем ниже точка солидуса, тем ниже температура самовоспламенения и ниже НКПР и выше давление взрыва). Например, сплав Al-Mg, область более низкой температуры самовоспламеняемости соответствует соотношениям компонентов (50%-50%), ниже чем температура самовоспламенения чистых металлов (алюминий и магний); сплав наиболее взрывоопасен, вследствие появления жидкой фазы происходит нарушение свойств оксидной пленки.

Кислород диффундирует к атомам металла и происходит образование оксидов, также наблюдается и диффузия металла через оксидную пленку к кислороду. Вся температура сосредоточена в слое оксида, затем она распределяется по всему объему. Реальная температура образования оксида проходит через всю диаграмму состояния.

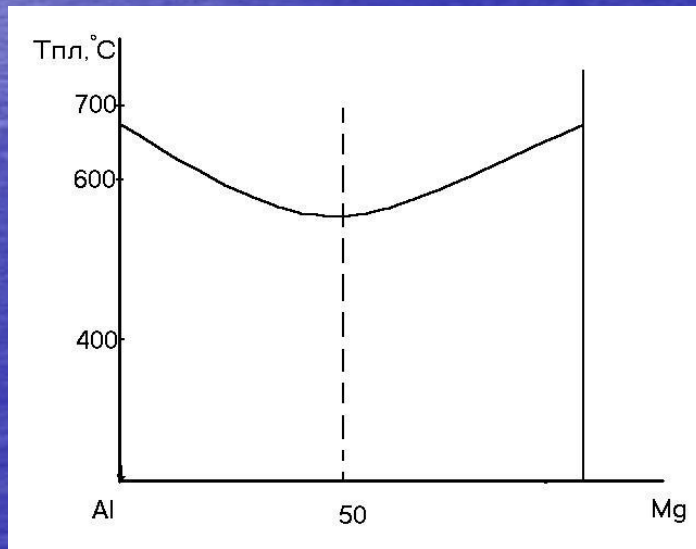


Диаграмма состояния сплава $Al - Mg$