

# 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    |

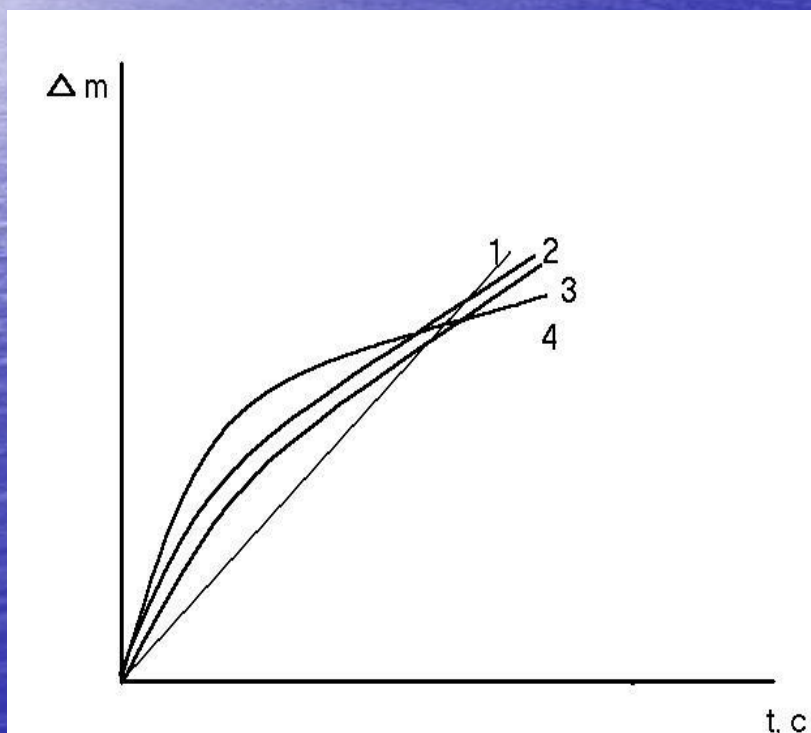
## Свойства нелетучих горючих металлов и их оксидов

| Металлы                     | Температура, °С |         |               | Оксиды металлов | Температура, °С |         |
|-----------------------------|-----------------|---------|---------------|-----------------|-----------------|---------|
|                             | плавления       | кипения | воспламенения |                 | плавления       | кипения |
| <b>Нерастворимые оксиды</b> |                 |         |               |                 |                 |         |
| алюминий                    | 600             | 2500    | 1000          | $Al_2O_3$       | 2050            | 3527    |
| кремний                     | 1412            | 3309    | -             | $SiO_2$         | 1610            | 2727    |
| <b>Растворимые оксиды</b>   |                 |         |               |                 |                 |         |
| 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;  $\delta_x$  – 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  $\geq 1$ , 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  $\alpha$  в  $\beta$  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).

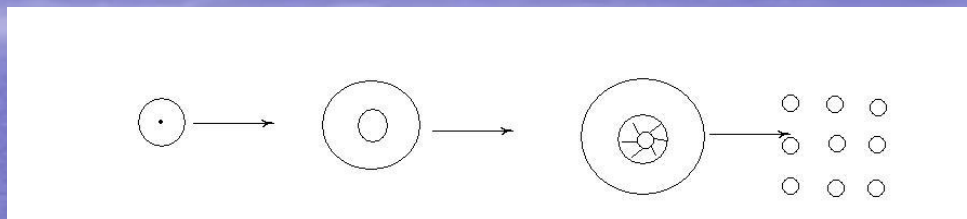


Схема разрушения оксидной пленки.



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.

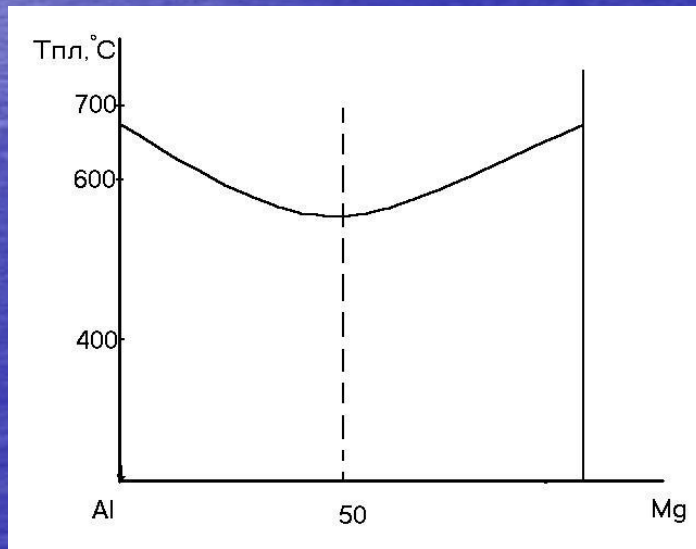


Диаграмма состояния сплава *Al - Mg*