

УДК 536.46 : 546.46

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

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ МАГНИЯ

Получены экспериментальные зависимости критической температуры воспламенения от размера частиц. Показано, что использование формальной кинетики позволяет описать каждую такую зависимость двумя парами констант (энергия активации и предэкспонент), принципиально различных при температурах среды выше или ниже температуры плавления магния. Для практических нужд предлагаются эмпирические зависимости, позволяющие рассчитать условия воспламенения при различных парциальных давлениях кислорода.

Для расчета воспламенения частиц высокоэнергетических металлов, таких, как Al, Mg, Be и др., необходима информация о кинетике их окисления в различных средах и при различных условиях. Попытки использовать для расчета условий воспламенения данные по кинетике высокотемпературного окисления этих металлов, известные из литературы, не увенчались успехом. В связи с этим многие исследователи пришли к мысли о существовании какой-то особой «предвоспламенительной» кинетики окисления. Мы считаем, что подобный вывод не обоснован, а расхождение между расчетами воспламенения и экспериментальными результатами обусловлено следующими причинами.

Во-первых, как показано ранее для магния и бериллия [1, 2], кинетика окисления измеряется в недостаточно широком диапазоне температур, что приводит к большому разбросу кинетических констант и практически исключает возможность их экстраполяции в область температур воспламенения. Во-вторых, для воспламенения представляет интерес кинетика окисления в начальный момент, а не через часы или тем более дни и недели, как это обычно имеет место. Кроме того, не исключен разброс в чистоте исследуемого металла, а также отклонение формы истинного кинетического закона от его формальной записи и т. п.

Во всяком случае, наиболее объективным на сегодняшний день способом определения кинетических констант в условиях воспламенения признан метод, основанный на решении обратной задачи, т. е. на анализе экспериментов по воспламенению и условий теплового срыва [3].

Известно, что скорость окисления таких металлов, как Mg [1] и Be [2], чувствительна к давлению газовой среды и концентрации окислителя в ней, следовательно, от этих же параметров должны зависеть и условия воспламенения. В связи с этим влияние давления среды и концентрации окислителя на условия воспламенения решено исследовать с помощью прямых экспериментов по воспламенению одиночных частиц, а кинетические константы получить из решения обратной задачи.

Суть эксперимента заключалась в следующем. Одиночная частица Mg (рис. 1) известного размера помещалась на подложку из кварца в контролируемую по температуре, химическому составу и давлению среду и через микроскопическую систему наблюдался процесс ее воспламенения. Программируемый нагрев среды во времени и момент вспышки частиц регистрировались термопарой, расположенной рядом с частицей,

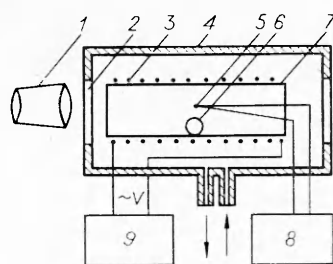


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.
1 — микроскопическая система, 2 — смотровые окна, 3 — нагреватель, 4 — камера, 5 — термopара, 6 — исследуемая частица, 7 — кварцевая трубка, 8 — потенциометр ЭПЦ, 9 — блок управления температурой.

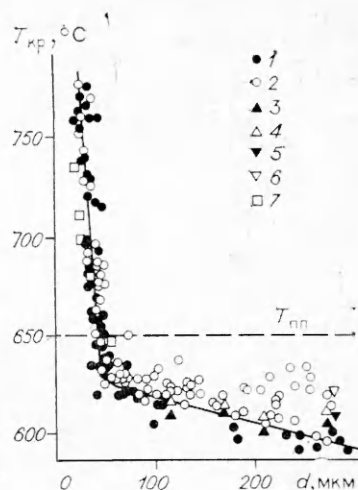


Рис. 2. Зависимость критической температуры воспламенения от размеров частиц магния в воздухе при 1 атм.
Подложка: 1, 2 — кварцевая, 3, 4 — медная, 5, 6 — серебряная; 7 — [5, 6]. Темные точки — нет воспламенения, светлые — есть.

и записывались на ЭПЦ. Условия проведения опыта можно считать квазистационарными, так как время выхода на режим постоянной температуры среды было много меньше времени индукции.

Внешний процесс воспламенения происходил следующим образом. Если температура среды была ниже критической, то частица, постепенно окисляясь, превращалась в рыхлое образование серовато-белого цвета с неровной внешней поверхностью. Если же температура была выше критической, то через какое-то время (от нескольких секунд до минут) частица плавилась, начинала быстро раздуваться. При этом также наблюдалось наличие окисла на поверхности частицы и, наконец, происходила световая вспышка, которая, как правило, сопровождалась прорывом стенки образовавшейся окисной оболочки, а подложка вокруг оболочки покрывалась тонким слоем окиси магния в виде белого налета. Сама оболочка представляет из себя полую сферу из MgO белого цвета с шероховатой наружной и гладкой внутренней поверхностями.

В момент вспышки за счет интенсивного нагрева среды на термограмме отмечался достаточно интенсивный всплеск. Только в этом случае считалось, что воспламенение произошло. Минимальная температура среды, при которой наблюдалась вспышка, принималась за критическую температуру воспламенения $T_{кр}$.

Зависимость $T_{кр}$ от размера частиц d для магния представлена на рис. 2. Снижение $T_{кр}$ с ростом d , согласно [4], указывает на существование линейного, а по нашему мнению, незащитного окисления магния в исследованном диапазоне.

В связи с тем, что в настоящем эксперименте частица имела точечный контакт с подложкой, проверено влияние материала подложки на условия воспламенения, т. е. влияние теплоотвода. Эти эксперименты проводили с подложками из трех различных материалов: кварца, меди и серебра, коэффициенты теплопроводности которых различаются более чем на два порядка. Оказалось, что разница в теплопроводности материалов подложки не повлияла на величину $T_{кр}$. Более того, как видно из рис. 2, результаты по воспламенению, полученные в горелках [5, 6], т. е. с частицами, не контактирующими со стенками реакционного сосуда, хорошо согласуются с нашими экспериментами. Следовательно, условия проведения опыта были таковы, что наличие подложки не вносило погрешности в измерения.

Влияние давления среды на зависимость $T_{кр}(d)$ представлено на рис. 3. Видно, что характер зависимостей сохранился: такие же убы-

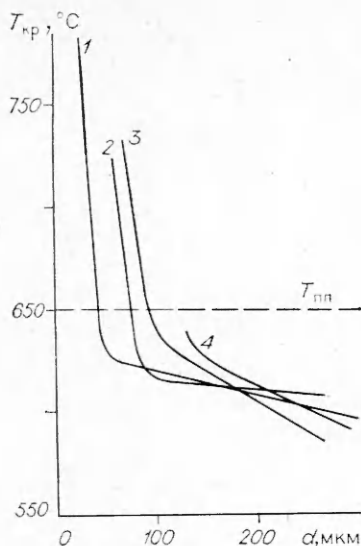


Рис. 3. Зависимость $T_{кр}(d)$ в воздухе при $p = 760$ (1), 40 (2), 4 (3) и 0,4 мм рт. ст. (4).

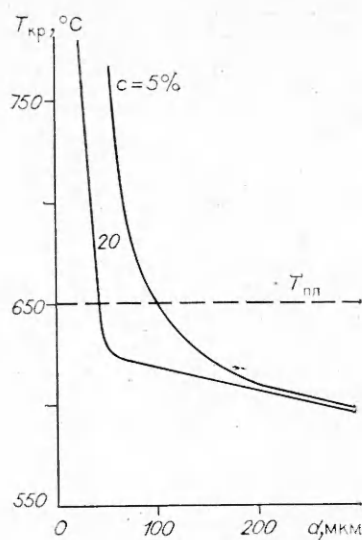


Рис. 4. Зависимость $T_{кр}(d)$ в смеси кислорода с азотом.

вающие кривые, сдвигающиеся по оси абсцисс вправо по мере уменьшения p . Температура воспламенения относительно мелких частиц ($d < 100 - 120$ мкм) с уменьшением p заметно возрастает, в то время как крупные частицы (> 120 мкм) в пределах точности измерений воспламеняются практически при одинаковой температуре. При $p = 0,4$ мм рт. ст. удалось наблюдать картину воспламенения только для частиц с $d > 130$ мкм из-за того, что более мелкие частицы в результате интенсивного газовыделения перемещаются по кварцевой подложке и исчезают из поля зрения. С уменьшением p окисная оболочка становится более рыхлой, размер ее увеличивается. Так, например, частица Mg с $d = 600$ мкм, сгоревшая при 1 атм, превращается в частицу окиси с размерами, по порядку величины совпадающими с размерами исходной частицы металла. В то же время при $p = 4$ мм рт. ст. объем частицы окисла после сгорания составляет 20—30 объемов исходной частицы металла.

Влияние концентрации c кислорода на процесс воспламенения выяснилось при полном давлении среды 760 мм рт. ст. и содержании кислорода в $c = 20, 5$ и 1 %. Визуально процесс воспламенения для этих смесей происходит так же, как в воздухе, с той лишь разницей, что при $c = 1$ % вспышки нет. На рис. 4 видно, что уменьшение c привело к такому же эффекту, как и снижение общего давления газовой среды при постоянной величине c , а именно, к сдвигу кривой вдоль оси абсцисс, и, следовательно, к росту температуры воспламенения частиц с $d < 150$ мкм.

Таким образом, как снижение общего давления среды p при постоянной концентрации окислителя c , так и снижение c при постоянном p влияют на $T_{кр}$ одинаково. Следует отметить, что при снижении p удавалось воспламенить по крайней мере крупные частицы при парциальном давлении кислорода $\sim 8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., в то время как при уменьшении c , но сохранении $p \approx 1$ атм, частицы магния не воспламеняются даже при парциальном давлении ~ 8 мм рт. ст., т. е. в 100 раз большем. Этот факт объясняется тем, что при падении общего давления среды допустимый диффузионный подвод кислорода сохраняется, а теплоотвод уменьшается, в то время как уменьшение только концентрации кислорода приводит к снижению подвода кислорода при сохранении величины теплоотвода.

Обработка описанных выше результатов в предположении формальной кинетики и теплового срыва позволяет описать каждую из кривых парами кинетических констант, принципиально различающимися при

p, мм рт. ст.	k, кг/(м ² ·с)			k ₁ /k ₃	E, ккал/моль	
	k ₁	k ₂	k ₃		E ₁	E ₂
152	5,44	3,37·10 ¹⁷	1,33	4,4	11,5	87
38	1,41	2,04·10 ⁵	3,48·10 ⁻¹	4,0	9,8	34,4
8	1,41·10 ⁻¹	9,2·10 ⁹	6,39·10 ⁻²	2,2	9,8	57,1
0,8	7,04·10 ⁻²	1,76·10 ⁻¹	5,55·10 ⁻²	1,3	9,7	10,2
0,08	—	5,4·10 ⁻²	—	—	—	9,4

температуре среды выше и ниже точки плавления, величины которых представлены в таблице. Используются следующие обозначения: k_1 , E_1 и k_2 , E_2 — значения предэкспонента и энергии активации при температуре среды соответственно выше и ниже $T_{пл}$, рассчитанные по формальной кинетике с использованием условий теплового срыва.

Казалось бы, можно действительно говорить о наличии двух кинетик окисления, а именно, твердо- и жидкофазной, как это и сделано в работе [7]. На основе результатов наблюдения процесса воспламенения с учетом физико-механических свойств металла и окисла был сделан вывод о том, что во всех проведенных экспериментах вспышка происходила лишь после расплавления частицы и, следовательно, во всех случаях воспламенение возникало при наличии жидкофазной реакции. Вместе с тем, полагая, что в основном реакция окисления идет по трещинам в окисной оболочке, а при плавлении площадь трещин увеличивается в несколько раз, можно ожидать, что в процессе плавления реагирующая поверхность увеличится во столько же раз. При формальном описании кинетики это означает, что значение предэкспонента увеличится в несколько раз при неизменной энергии активации. Полагая, что на низкотемпературной ветви энергия активации также равна E_1 , а условием воспламенения является равенство температуры частицы температуре плавления, из уравнения баланса тепла вычисляем k_3 . Как видно из таблицы, значения k_1 и k_3 при такой обработке действительно стали различаться только в 1,3—4,4 раза, что соответствует изменению площади трещин при плавлении (полном или частичном).

При учете влияния растрескивания, плавления и парциального давления кислорода кинетику окисления Mg в предвоспламенительный период можно описать единой формулой, но это требует решения нестационарной задачи и выходит за рамки настоящей статьи. В связи с этим для практических нужд предлагаются несколько эмпирических формул для высокотемпературного окисления магния, позволяющих с квазистационарных позиций рассчитать условия воспламенения частиц Mg при $p \geq 8$ мм рт. ст.

$$W = \begin{cases} 1,2 \cdot 10^{-2} p^{1,25} \exp(-10650/RT), & d \leq d_0, \\ 8,1 \cdot 10^{-3} p \exp(-10650/RT), & d > d_0, \end{cases}$$

при $p < 8$ мм рт. ст.

$$W = \begin{cases} 7,6 \cdot 10^{-2} p^{0,3} \exp(-9700/RT), & d \leq d_0, \\ 5,6 \cdot 10^{-2} \exp(-9700/RT), & d > d_0, \end{cases}$$

где $d_0 = 107 - 27,4 \lg p$, [мкм]; W — скорость образования окисла, [кг/(м²·с)]; p — парциальное давление кислорода, [мм рт. ст.]. Для частиц с $d < d_0$ температуру воспламенения рассчитывают по теории теплового срыва, а в случае $d > d_0$ условие воспламенения — это равенство температуры частиц температуре плавления магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевцов В. И., Фурсов В. П. Исследование механизма окисления магния // ФГВ.— 1983.— 19, № 4.— С. 99.
2. Папиров И. И. Окисление и защита бериллия.— М.: Металлургия, 1968.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.
4. Похил П. Ф., Беляев А. Ф. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах.— М.: Наука, 1972.
5. Cassel H. M., Liebman J. // Combust. Flame.— 1959.— 3, N 4.— P. 467.
6. Cassel H. M., Liebman J. // Combust. Flame.— 1963.— 7, N 1.— P. 79.
7. Блошенко В. Н., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. К вопросу об определении кинетических параметров высокотемпературного окисления магния // ФГВ.— 1976.— 12, № 5.— С. 682.

п. Чернооголовка

*Поступила в редакцию 20/VI 1990,
после доработки — 24/X 1990*

УДК 536.46

И. Г. Дик, Е. А. Саженова, А. М. Селиховкин

РОЛЬ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПЕРЕХОД В ГОРЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ЗАЖИГАНИИ РАДИАЦИОННЫМ ПОТОКОМ

Дана модель зажигания и перехода в горение конденсированного вещества импульсом лучистого потока. Учитываются химические реакции по обе стороны раздела фаз. Показано, что учет теплофизических и химических свойств фаз существенным образом сказывается на пределах устойчивого зажигания. Выявлена динамика основных характеристик процесса при импульсном нагреве газифицирующегося конденсированного вещества.

Зажигание большинства конденсированных веществ обычно связывают с тепловым разгоном химических реакций в поверхностном слое твердой фазы [1], хотя момент зажигания чаще всего фиксируют по появлению вспышки в газе [2]. Сама вспышка, как известно, еще не означает гарантированного перехода к стационарному горению после изоляции в этот момент источника нагрева (см., например, [3—5]). В [3, 4] экспериментально изучались закономерности устойчивого зажигания П-образным импульсом лучистого потока (т. е. зажигания, после которого возможно самоподдерживающееся горение) нитроглицеринового пороха, пироксилина, октогена. Показано, что в некотором диапазоне интенсивности потока $q_{\infty} < q < q_0$ (q_{∞} и q_0 индивидуальны для каждого вещества) его отсечка после вспышки не всегда ведет к установлению горения. Если время экспозиции потока $t_a > t_{a*}(q)$, то после прекращения внешнего подогрева наблюдается потухание. В плоскости переменных t_a, q имеет место полуостров устойчивого зажигания, причем $t_{a*}(q_{\infty}) = \infty$, так что при $q < q_{\infty}$ после вспышки всегда обеспечен переход к стационарному горению. При $q > q_0$ волну горения импульсной подачей лучистого потока возбудить нельзя.

Таким образом, описание зажигания как процесса переходного от стадии возбуждения химических реакций к послойному горению должно содержать и реалистическую модель стационарной волны горения [5]. Для многих веществ, включая и указанные выше, процессы, идущие в газовой фазе, имеют большое значение для характеристик стационарного горения и давно включаются в теоретические исследования [6—8]. Обширный экспериментальный материал по характеристикам горения нитроглицериновых порохов изложен в [9], где указывается, что эффективные энергии активации реакций зажигания и горения сильно разнятся и это может быть связано с переходом ведущей роли химических реакций в ходе зажигания из одной фазы в другую.