

си с сажей, находящейся дальше от предела устойчивости, малые колебания исходных параметров влияют гораздо слабее.

Таким образом, теория критического диаметра горения [4] сама по себе и с учетом влияния теплодемпфирующего слоя порошкообразной добавки [8] хорошо согласуется с экспериментальными данными. Критический диаметр горения тетрила в смеси его с сажей, рассчитанный по формуле (3), совпадает с полученным на опыте при $n=1$ (характеризующем режим затухания и влияние стабилизатора горения) для чистого вещества и при $n=2$ для смеси с сажей (оба значения отвечают пределу экспоненциальной неустойчивости). Коэффициент a в формуле (3) равен 1, 9, т. е. примерно в 1,5 раза меньше рассчитанного в работе [4].

Поступила в редакцию 15/XII 1977,
после доработки — 18/IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1968, 4, 3.
2. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
3. Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1969, 5, 1.
4. Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов. ФГВ, 1974, 10, 5.
5. А. А. Зенин, О. И. Лейпунский и др. ФГВ, 1976, 12, 2.
6. А. А. Зенин, О. И. Нефедова. ФГВ, 1967, 3, 1.
7. Б. Н. Кондриков. Канд. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972.
8. Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов. ФГВ, 1976, 12, 3.
9. Г. М. Махвиладзе, Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1971, 5, 51.
10. К. К. Андреев. ЖФХ, 1946, 20, 467.
11. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. — В сб.: Теория взрывчатых веществ. М., «Высшая школа», 1967.
12. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 1.
13. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
14. А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашеня. ПМТФ, 1963, 6, 114.
15. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1971, 7, 4.
16. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1948, 22, 1, 91.
17. D. Hewkin, J. Hicks a. o. J. Comb. Sci. and Technol., 1971, 2, 307.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛОГАРИФМИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Ю. М. Григорьев, З. Г. Вакина

(Черноголовка)

Современная теория воспламенения металлов [1, 2] базируется на совместном рассмотрении процессов выделения тепла вследствие гетерогенной реакции окисления и его отвода из зоны реакции. Применительно к термически безградиентным процессам математическая постановка задачи о воспламенении образца металла правильной геометрической формы сводится к уравнениям теплового баланса и кинетики окисления

$$c_p \rho \frac{d}{2(s+1)} \frac{dT}{dt} = q - \alpha (T - T_0), \quad (1)$$

$$q = q(q, T, a_i, b_i), \quad (2)$$

$$t=0 \quad T=T_n, \quad q=0. \quad (3)$$

Здесь T — температура; T_0 — температура окружающей среды; T_n — начальная температура образца; q — количество выделенного тепла; α — коэффициент результирующей теплоотдачи; d — размер образца; c_p — теплоемкость металла; ρ — его плотность; a_i , b_i — некоторые параметры; s — параметр формы ($s=0, 1, 2$ — соответственно плоскопараллельная, цилиндрическая и сферическая симметрия).

В работах [1—3] проведен расчет критических условий воспламенения в рамках модели (1) — (3) для кинетических законов вида

$$q = Q \frac{k_0 \exp(-E/RT)}{\delta^n} e^{-m \cdot \delta} \quad (4)$$

$m=0$, $n=0, 1, 2$ — степенные законы окисления, $n=0$, $m=\text{const}$ — логарифмический закон (Q — тепловой эффект реакции окисления, δ — толщина окисной пленки).

Экспериментальные исследования кинетики взаимодействия металлов с газами показывают [4—6], что наряду с (4) результирующее тепловыделение q часто описывается уравнением вида

$$q = K_1(T) e^{-K_2(T) \cdot q}, \quad (5)$$

в котором $K_1(T) = k_{01} \exp(-E_1/RT)$; $K_2(T) = k_{02} \exp(E_2/RT)$. Особенность данного уравнения — уменьшение с ростом температуры константы K_2 , характеризующей степень диффузионного торможения реакции по мере ее протекания в изотермических условиях. Для тонких ($\delta < 10^4 \text{ \AA}$ [7]) однослойных пленок причиной логарифмического закона окисления может быть перенос реагентов через окисную пленку под действием электрического поля (теория Мотта [8], Эванса [9]), для толстых многослойных окалин уравнение (5) отражает брутто-процесс реакционной диффузии, сопровождаемой одновременно протекающими структурно-кристаллическими изменениями в пленках продуктов и металле [10].

Исходная система уравнений, описывающая процесс воспламенения металла с учетом кинетического уравнения (5), в безразмерной форме имеет вид

$$d\Theta/d\tau = e^{\Theta/(1+\beta\Theta)} \exp(-\chi \cdot e^{-\sigma\Theta/(1+\beta\Theta)}) - \Theta/\Omega, \quad (6)$$

$$d\chi/d\tau = \gamma e^{\Theta/(1+\beta\Theta)} \exp(-\chi e^{-\sigma\Theta/(1+\beta\Theta)}), \quad (7)$$

$$\tau=0, \quad \Theta=\Theta_n, \quad \chi=0. \quad (8)$$

Безразмерные переменные: $\Theta = \frac{E_1}{RT_0^2} (T - T_0)$, $\tau = \frac{2(s+1) E_1 k_{01} c^{-E_1/RT_0}}{c_p \rho d R T_0^2} \times$
 $\times t$, $\chi = k_{02} e^{E_2/RT_0} \cdot q$. Параметры: $\Omega = \frac{E_1 k_{01} \exp(-E_1/RT_0)}{\alpha R T_0^2}$, $\gamma = \frac{c_p \rho d R T_0^2}{2(s+1) E_1} \times$
 $\times k_{02} e^{E_2/RT_0}$, $\sigma = \frac{E_2}{E_1}$, $\beta = \frac{R T_0}{E_1}$, $\Theta_n = \frac{E_1}{R T_0^2} (T_n - T_0)$. Задача, рассмотренная в (3), вытекает из (6) — (8) при $\sigma=0$.

В критических условиях воспламенения имеем

$$\Omega_{кр} = \Omega_{кр}(\gamma, \sigma, \beta, \Theta_n). \quad (9)$$

Цель настоящей работы — нахождение этой функциональной зависимости¹, а также анализ закономерностей процесса. Исследуем возможность самоускорения реакции (необходимое условие воспламе-

¹ Параметры β и Θ_n оказывают слабое влияние на величину предела воспламенения [11] и их учет носит поправочный характер.

ния) при ее протекании в адиабатическом режиме ($\Omega \rightarrow \infty$). В этом случае при $\beta \rightarrow 0$ из (6), (7) получаем

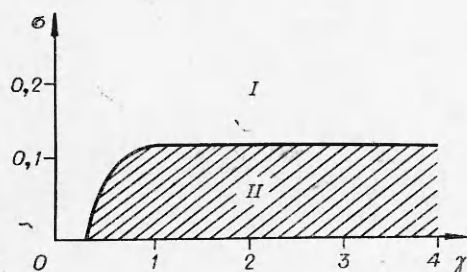
$$d\Theta/d\tau = e^{\Theta} \cdot \exp(-\gamma\Theta e^{-\sigma\Theta}). \quad (10)$$

Следствием самоускорения реакции в адиабатических условиях является прогрессивный рост температуры системы, т. е. $d^2\Theta/d\tau^2 > 0$. Это неравенство эквивалентно условию

$$(1-h)e^{-h} < \gamma^{-1}, \quad (11)$$

где $h = \sigma \cdot \Theta$. Из (11) видно, что при $\gamma \leq 1$ $d^2\Theta/d\tau^2 > 0$ при всех значениях $\Theta \geq 0$. При $\gamma \geq 1$ самоускорение процесса возникает лишь при достижении некоторого значения температуры $0 < \Theta < \sigma^{-1}$, которое тем выше, чем больше параметр γ . Для рассматриваемого кинетического уравнения в адиабатических условиях воспламенение будет иметь место при любых значениях параметра γ . Отметим, что для рассмотренных ранее в теории теплового взрыва [12] и воспламенения металлов [1], [3] несамоускоряющихся в изотермических условиях реакций область самовоспламенения ограничивалась условием $\gamma < 1$. Данное обстоятельство есть следствие резкого (экспоненциального) уменьшения степени автоторможения реакции по мере увеличения температуры системы.

Наличие теплопотерь из зоны реакции ($\Omega \neq \infty$) приводит к сужению области параметров, в которой имеют место процессы самовоспламенения. Проведенные численные расчеты показывают, что в зависимости от параметров процесса могут иметь место как нормальные режимы воспламенения (по мере увеличения параметра Ω при некотором его значении $\Omega = \Omega_{кр}$ происходит «скачкообразное» увеличение разогрева системы), так и вырожденные [13], для которых разогрев системы монотонно увеличивается с ростом Ω . Вырождение процесса воспламенения связано с уменьшением скорости реакции по мере ее протекания в изотермических условиях. В поставленной задаче автоторможение реакции зависит от параметров σ и γ . При увеличении γ торможение возрастает, при увеличении σ резко уменьшается. В соответствии с этим область нормальных режимов воспламенения зависит от σ и γ . На рисунке на основе результатов численного интегрирования системы (6)–(8) построена граница области нормальных режимов воспламенения. Принципы ее построения описаны в теории вырожденного теплового взрыва [13]. Видно, что по мере увеличения параметра σ происходит увеличение предельного значения γ , при котором наступает вырождение воспламенения. При $\sigma > 0,12$ область нормальных режимов резко расширяется вследствие температурной зависимости степени автоторможения реакции ($\sigma \neq 0$).



Граница области нормальных режимов воспламенения в параметрической плоскости $\sigma - \gamma$.

I — нормальные режимы воспламенения; II — вырожденные режимы воспламенения.

σ	γ	$\Omega_{кр}$		$\Delta \cdot 100\%$
		ЭВМ	формулы (12), (13)	
1	0,5	0,70	0,66	6
	1,0	1,10	1,11	1
	3,0	3,70	3,30	11
	5,0	10,20	9,93	3
0,5	0,1	0,550	0,457	17
	1,0	2,08	1,92	7
	3,0	16,30	14,8	9
	5,0	103,00	114,00	10
0,1	0,2	0,950	0,876	8
	0,3	1,350	1,32	2
	0,4	1,950	1,99	2
	0,7	6,500	6,8	5

Для расчета критических условий нормальных режимов воспламенения из обработки результатов численного счета получены аппроксимационные формулы

$$\Omega_{кр} = \frac{1+\beta}{e} \exp \left[\left(8,1 - \frac{\sigma}{0,012 + 0,13\sigma} \right) \gamma \right] = \varphi_1(\sigma, \gamma, \beta); \quad \gamma \leq 1. \quad (12)$$

$$\Omega_{кр} = \varphi_1(\sigma, 1, \beta) \exp[0,55(\gamma-1)\sigma^{-0,89}]; \quad \gamma \geq 1. \quad (13)$$

Расчет $\Omega_{кр}$ по формулам (12), (13) сопоставлен с результатами решения на ЭВМ системы (6)—(8) в таблице при $\beta=0,05$, $\Theta_n=0$. Погрешность формул не превышает 20%.

Поступила в редакцию
14/II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
2. A. G. Merzhanov. AIAA J., 1975, 13, 2, 209.
3. А. П. Алдушин, В. Н. Блошенко, Б. С. Сеплярский. ФГВ, 1973, 9, 4, 489.
4. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев и др. ФГВ, 1975, 11, 4, 563.
5. С. Л. Харатьян, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 3, 178.
6. В. И. Розенбанд, Е. А. Макарова. ФГВ, 1976, 12, 5, 669.
7. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
8. N. F. Mott. Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 1175.
9. U. R. Evans. The Corrosion and Oxidation of Metals. Edward Arnold, London, 1960.
10. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев и др.—В сб.: Горение конденсированных систем. М., «Наука», 1977.
11. Ю. М. Григорьев, Ю. А. Гальченко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 2, 191.
12. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 35, 4, 656.
13. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 3, 639.

О САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ Zr и Ti, ПОДВЕРГНУТЫХ ВАКУУМНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев

(Черноголовка)

Тонкие металлические порошки переходных металлов IV группы обладают высокой реакционной способностью и, следовательно, повышенной пожаро- и взрывоопасностью. Однако при практическом применении этих материалов часто возникает необходимость их термической обработки при пониженных давлениях (сушка, спекание и т. п.). Выяснению влияния вакуумного отжига на реакционные свойства получаемых изделий и посвящена настоящая работа, в которой проведено изучение самовоспламенения спрессованных из порошков компактных цилиндрических образцов Zr и Ti в зависимости от температуры и длительности отжига при пониженных давлениях.

Эксперимент проводился следующим образом. Таблетка исходного металла подвешивалась на тонкую молибденовую нить и помещалась