

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЛИТЕЛЬНОГО ТРЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОГО ПОРОШКА

УДК 614.847

Е. В. Черненко, Н. И. Ваганова, Л. Ф. Афанасьева

Институт структурной макрокинетики,
142432 Черноголовка

Предложена математическая модель процесса разогрева и воспламенения порошкового материала при фрикционном воздействии. Проведены численные расчеты при различных теплофизических и геометрических характеристиках трущего тела, подложки и порошкового материала. Обсуждение полученных результатов и их сопоставление с результатами ранее проведенных экспериментов показали приемлемость предложенной модели.

Цель настоящей работы — изучение процессов разогрева и воспламенения химически активных порошковых материалов при длительном фрикционном воздействии. Предполагается, что фрикционное воздействие осуществляется до тех пор, пока в подвергнутом трению образце не установится стационарный температурный профиль либо не произойдет его воспламенение.

Причиной воспламенения химически активных материалов при внешнем трении является разогрев материала при механическом воздействии. Если трению подвергается монолитное тело, то тепловыделение происходит на плоскости фрикционного контакта. Задача о воспламенении монолитного тела при фрикционном воздействии решалась в работах [1–3] в предположении выделения энергии от трения по всей поверхности или только в пятнах фактического контакта, а также в случае, когда очаг разогрева движется по поверхности активного материала, т. е. пятна контакта на поверхности трущего тела шероховатые. В случае, когда трению подвергается порошкообразный материал, тепловыделение происходит в некоторой узкой области этого материала, расположенной вблизи трущего тела. Поскольку порошковый материал — не монолитное тело, выделение энергии от фрикционного воздействия не может происходить на поверхности раздела трущее тело — образец. С другой стороны, он и не жидкость, в которой выделение энергии от фрикционного воздействия происходит в большом объеме материала. В этом плане для целей настоящей работы наиболее близки постановки задач [4–6], где получены критические условия воспламенения плоского идеального П-образного очага разогрева и критические условия распространения горения за пределы воспламенившегося и мгновенно сгоревшего очага, находившегося в бесконечной массе химически активного монолитного материала.

В данном случае задача несколько усложняется. Во-первых, размер области, в которой находится химически активный материал, ограничен. Во-вторых, температура очага устанавливается не мгновенно, а постепенно, за счет постоянного фрикционного воздействия; при этом может происходить и прогрев всей массы химически активного материала. В-третьих, необходимо учесть влияние теплофизических характеристик трущего тела и подложки. В-четвертых, изменение скорости тепловыделения в очаге разогрева возможно при изменении давления прижатия трущего тела к образцу, что должно приводить к изменению плотности порошкового материала и его теплопроводности.

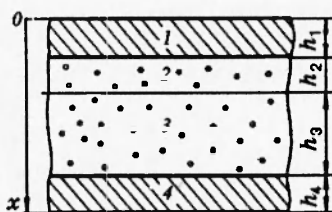


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемого объекта:

1 — тупее тело; 2 и 3 — порошковый материал (2 — область химически активного порошкового материала, в которой происходит выделение тепла при фрикционном воздействии); 4 — подложка

При разработке математической модели процесса длительного трения порошковых материалов сделаны следующие допущения.

1. Плотность и теплопроводность порошкового материала не зависят от времени протекания процесса, т. е. время уплотнения порошкового материала при различных давлениях прижатия тупеющего тела к образцу много меньше времени всего процесса трения.

2. Нет изменений химической активности порошка в процессе трения.

3. Теплофизические параметры очаговой части порошка и всей остальной массы одинаковы.

4. Тепловыделение от фрикционного воздействия происходит равномерно по всему объему очага, постоянно во времени и не зависит от теплофизических характеристик тупеющего тела.

Исходя из вышесказанного, предложена следующая модель. Тело толщиной h_1 (рис. 1) оказывает фрикционное воздействие на порошковый материал. Тепловыделение от трения происходит в очаговой части порошкового материала толщиной h_2 , а оставшаяся часть порошкового материала толщиной h_3 в предвоспламенительный период может прогреваться от очаговой части за счет кондуктивной теплопередачи. Порошок расположен на подложке толщиной h_4 . На поверхности раздела тупеющего тела с порошком и порошка с подложкой заданы условия сопряженного теплообмена, т. е. равенство температур и тепловых потоков. Математическое описание этой модели сводится к системе дифференциальных уравнений переноса тепла с постоянными источниками тепла (результат фрикционного воздействия тупеющего тела на порошковый материал) и источниками, отражающими экзотермическое превращение реагентов в объеме порошкового материала:

тупее тело ($0 \leq x \leq h_1$)

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}, \quad (1)$$

порошковый материал ($h_1 \leq x \leq h_1 + h_2 + h_3$)

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} + \rho_2 Q W_1 + W_2; \quad (2)$$

$$W_1 = \frac{\partial \eta}{\partial t} = K_0 \exp(E/RT_2 - A_\eta) \quad \text{при} \quad \eta = 1, \quad W_1 = 0, \quad (3)$$

$$W_2 = J \quad \text{при} \quad h_1 \leq x \leq h_1 + h_2,$$

$$W_2 = 0 \quad \text{при} \quad h_1 + h_2 \leq x \leq h_1 + h_2 + h_3;$$

подложка ($h_1 + h_2 + h_3 \leq x \leq h_1 + h_2 + h_3 + h_4$)

$$c_3 \rho_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial x}. \quad (4)$$

Начальные и граничные условия:

$$t = 0: \quad T_1 = T_2 = T_3 = T_4, \quad \eta = 0;$$

$$x = 0: \quad -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \alpha_1 (T_1 - T_n),$$

$$x = h_1: \quad \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}, \quad T_1 = T_2,$$

$$x = h_1 + h_2 + h_3: \quad \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial x}, \quad T_2 = T_3,$$

$$x = h_1 + h_2 + h_3 + h_4: \quad -\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial x} = \alpha_2 (T_3 - T_n).$$

Здесь c , ρ , λ , T соответственно теплоемкость, плотность, коэффициент теплопроводности, температура; Q — тепловой эффект химической реакции в порошковом материале; η — глубина выгорания исходного порошка; K_0 , E , R — предэкспоненциальный множитель, энергия активации, универсальная газовая постоянная; A — коэффициент торможения химической реакции продуктами реакции; J — скорость тепловыделения за счет фрикционного воздействия в очаговой части порошкового материала; α_1 , α_2 — коэффициенты теплоотвода с поверхности трущего тела и подложки в окружающую среду; T_n — начальная температура всей системы.

Для получения более наглядных результатов задача рассчитывалась в размерном виде. Теплофизические параметры выбирали следующим образом. Значения c_1 , c_3 , ρ_1 , ρ_3 , λ_1 , λ_3 брали попарно равными и соответствующими значениям для железа и (в отдельных случаях) алюминия, латуни и меди [7], $T_n = 300$ К. Для определения значения ρ_2 воспользовались результатами из [8] по уплотняемости порошкового материала при фрикционном воздействии. В таблице приведены величины плотности ρ_2 и пористости материала Π при различных давлениях трущего тела p . Значения $c_2 = 0,544$ Дж/(г · К), монолитной плотности материала $4,5$ г/см³ (необходимой для определения ρ_2 по степени уплотнения) и $Q = 19000$ Дж/г выбрали соответствующими порошку титана, который вступает в химическую реакцию с кислородом [9]. Зная пористость порошкового материала и используя результаты экспериментов [10], экстраполированные в область малых значений Π , получили значения λ_2 . При больших p уплотняемость материала уже незначительна, поэтому значения ρ_2 , λ_2 , отвечающие $p \geq 8,5$ кг/см², не менялись (см. таблицу).

Для определения J проведены дополнительные экспериментальные исследования на установке по фрикционному воздействию на порошковый материал [8]. Использовались образцы порошка SiO₂ массой 1 г. Получены кривые разогрева образцов от времени при различных значениях p . Так как характерное время тепловой релаксации испытуемых образцов даже при малых p значительно меньше времени проведения эксперимента, то допуская, что теплотой трения прогревается весь образец одновременно, запишем закон сохранения энергии в порошковом материале

$$c \rho v \frac{\partial T}{\partial t} = Q_{\text{тр}} - \alpha S (T - T_0), \quad (5)$$

*Зависимость плотности, пористости, коэффициента теплопроводности
исследуемого образца и скорости тепловыделения в очаговой части
порошкового материала от величины давления
прижатия трущего тела к образцу*

p , кг/см ²	ρ_2 , г/см ³	Π	$\lambda_2 \cdot 10^2$, Вт/(см · К)	J , Дж/(с · см ³)
0,566	1,40	0,689	0,105	1,13
1,132	1,48	0,671	0,110	1,20
1,698	1,54	0,658	0,114	1,58
2,264	1,62	0,640	0,121	3,78
2,829	1,75	0,611	0,138	4,97
3,395	1,85	0,589	0,140	6,04
3,961	1,99	0,558	0,165	6,57
4,527	2,14	0,524	0,190	7,11
5,093	2,38	0,471	0,225	7,55
5,660	2,63	0,416	0,260	8,30
6,225	2,92	0,351	0,330	8,90
6,791	3,23	0,282	0,385	9,59
7,356	3,58	0,204	0,470	10,35
7,922	3,95	0,122	0,575	11,32
8,488	4,40	0,022	1,000	12,46

где c , ρ , v — теплоемкость, плотность и объем порошка SiO_2 ; T — его температура в процессе эксперимента; T_0 — комнатная температура; α — коэффициент теплоотдачи с поверхности образца площадью S . Предполагая, что тепло $Q_{\text{тр}}$, выделяемое при трении, постоянно во времени, после интегрирования (5) получим

$$Q_{\text{тр}} = \alpha S (T_{\text{к}} - T_0), \quad \ln[(T_{\text{к}} - T)/(T_{\text{к}} - T_0)] = -\frac{\alpha S}{c\rho v} t,$$

где $T_{\text{к}}$ — стационарная температура образца, устанавливающаяся в конце проведения эксперимента. Результаты экспериментов с инертным материалом могут быть представлены линейной зависимостью в координатах $\ln[(T_{\text{к}} - T)/(T_{\text{к}} - T_0)]$, t (рис. 2). По тангенсу угла наклона прямой определяем величину αS , а затем и $Q_{\text{тр}}$. Сделав перерасчет на выделение тепла в единице объема очаговой зоны и приняв ее толщину равной 1,5 мм (диаметр пятна, подвергаемого трению, равен 1,6 см), получим $W_2 = J$ (см. таблицу) при различных значениях p . Зная поверхность всего стаканчика, в котором проводились исследования, его массу и теплоемкость, можно оценить α_1 и α_2 ($\approx 0,074$ Дж/(см² · с · К)). Так как при $p > 8,5$ кг/см² эксперименты не проводились, при больших p приняли $W_2 = K_T p$, где $K_T = 1,468$ Дж/(с · см · кг).

Если заранее не оговаривалось, то в задаче принимали $h_1 = h_4 = 1,2$ см, $h_2 = 0,15$ см, так как при проведении экспериментов замечено, что толщина очаговой части (части наиболее уплотненного порошка, под которым находится более рыхлый слой) составляет 0,15 см для порошков с размером частиц < 50 мкм и может несколько возрастать с увеличением размера частиц. Для каждого p значение h_3 принималось из условия, что между трущим телом и подложкой находится 1 г/см² порошка.

В задаче принималось, что экзотермическая реакция в порошковом материале обусловлена окислением титана на воздухе. Кинетический закон окисления порошка титана

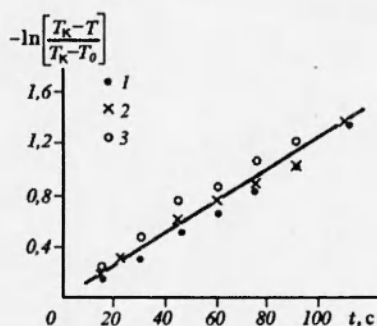


Рис. 2

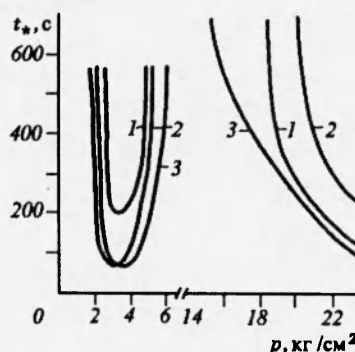


Рис. 3

Рис. 2. Результаты экспериментов с инертным материалом (SiO_2).

p , кг/см^2 : 1 — 6, 2 — 8, 3 — 12

Рис. 3. Зависимость времени задержки зажигания от давления прижатия трущего тела к порошковому материалу.

Теплофизические параметры трущего тела и подложки соответствуют алюминию (1), меди (2) и стали (3)

был получен методом ДТА [11]: $\dot{q} = 1,8 \cdot 10^{13} \exp(49500/(RT)) \exp(1/(0,013q))$ кал/(г·с), где $\dot{q}$ — скорость тепловыделения; q — количество выделившегося в ходе реакции тепла на 1 г металла; R — универсальная газовая постоянная; T — температура порошка титана. Эксперименты проводились при скоростях нагрева исследуемого образца 5–10 К/мин. Температура, при которой происходило заметное тепловыделение, составляла 820 К. Известно [11], что критическая температура воспламенения порошков титана на воздухе < 670 К. Для того чтобы понять это расхождение, проведен химический анализ образцов, нагретых на установке ДТА до 820 К и сразу охлажденных до комнатной температуры. Оказалось, что к моменту достижения температуры 820 К до 15 % массы исходного порошка выгорало. Сделав предположение, что энергия активации и коэффициент торможения химической реакции продуктами не зависят от степени выгорания, рассчитали величину предэкспоненциального множителя при нулевом выгорании материала. Затем, учитывая, что при трении порошкового материала происходит его активация [8], определили энергию активации скорости химической реакции по критическому условию воспламенения [12], полученному из теории стационарного теплового взрыва. За критическую температуру воспламенения принимали 500 К, т. е. оценка проведена по верхнему пределу, так как в экспериментах получено, что температура воспламенения слоя порошкового материала не превышала 470 К.

Итак, для расчета задачи по длительному трению были приняты значения $K_0 = 2,77 \cdot 10^{13}$ 1/с, $E = 45140$ кал/моль, $A = 59$.

Рассмотрим результаты численного счета. На рис. 3 представлена зависимость времени задержки зажигания (t_* — время с момента начала фрикционного воздействия до воспламенения порошкового материала) от давления прижатия трущего тела к порошок для значений $\lambda_1/(\rho_1 c_1) = \lambda_3/(\rho_3 c_3)$, соответствующих стали, алюминию и меди. Масса порошкового материала на единицу поверхности 1 г/см². Видно, что существуют две области, в которых происходит воспламенение материала. Аналогичный эффект наблюдался при экспериментальных исследованиях в [8] и объяснялся изменением соотношения между

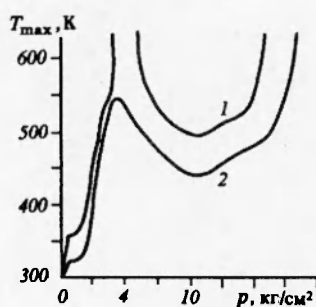


Рис. 4

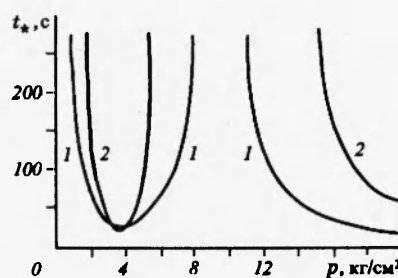


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость максимальной температуры в очаговой части порошкового материала от давления прижатия трущего тела при $h_2 = 0,1$ см и массе порошкового материала 2 (1) и 1 г/см^2 (2)

Рис. 5. Зависимость времени задержки зажигания от давления прижатия трущего тела к порошковому материалу при $h_2 = 0,2$ см и массе материала 2 (1) и 1 г/см^2 (2)

теплоприходом за счет фрикционного воздействия и кондуктивным теплоотводом с изменением p . В области больших давлений при одних и тех же p минимальное t_* наблюдается для $\lambda_1/(\rho_1 c_1)$, соответствующих стали, и максимальное — для соответствующих меди. Это объясняется тем, что при больших p характерные времена прогрева ($t_{*п}$) очаговой области изучаемого материала и окружающей порошок оболочки становятся сравнимы. Чем больше значение $\lambda_1/(\rho_1 c_1)$ окружающего образца материала, тем больше тепла уходит из образца и, следовательно, тем больше t_* .

В области малых p зависимость t_* от $\lambda_1/(\rho_1 c_1)$ окружающего порошок материала имеет ярко выраженный максимум. Здесь $t_{*п}$ изучаемого материала больше, чем у окружающих материалов. Так для меди, алюминия и стали $t_{*п} = 1,28, 1,6$ и $11,5$ с соответственно, а для изучаемого порошкового материала $t_{*п} = 16,3$ с при $p = 1 \text{ кг/см}^2$. Поэтому в очаговой области вблизи трущего тела наблюдаются большие градиенты температур. В случае с медью при нагреве от фрикционного воздействия относительно большое количество тепла на начальном этапе уходит из образца, однако область в очаговой части материала, где зарождается активная химическая реакция, все-таки есть. При этом есть и широкая область неокисленного перед воспламенением слоя порошка. При зарождении химической реакции горение быстро охватывает всю очаговую область за счет отсутствия на начальном этапе торможения продуктами реакции. В расчетах для стали обнаружено, что при прогреве материала температурный профиль в нем значительно ровнее, чем в случае меди. При малых значениях $\lambda_1/(\rho_1 c_1)$ меньшее количество тепла уходит из образца и большее количество материала одновременно вступает в химическую реакцию, что также способствует воспламеняемости. В промежуточной области $\lambda_1/(\rho_1 c_1)$ (алюминий) отсутствуют преимущества, характерные в случае с медью и сталью. Поэтому значения t_* в промежуточной области при одних и тех же p значительно возрастают (см. рис. 3).

На рис. 4 приведены значения максимальных температур в очаговой части материала при $h_1 = 0,6$, $h_2 = 0,1$, $h_4 = 1,1$ см. Из приведенных данных видно, что возможны случаи, когда существует только одна область, где происходит воспламенение порошкового материала (при больших p), при этом на кривой $T_{\max}(p)$ при малых p вместо обла-

сти воспламенения появляется локальный максимум. Аналогичные кривые получены и в экспериментальных исследованиях. При исследовании воспламеняемости порошкового материала [8], при использовании трущихся тел из Ст.3 и алюминия, были обнаружены две области воспламеняемости испытуемого материала, а при использовании трущихся тел из меди и латуни — одна область. Причем в двух последних случаях отчетливо проявились локальные максимумы на кривой $T_{\max}(p)$.

При варьировании толщины трущего тела и подложки отмечено, что значение t_* с увеличением h_1 и h_2 возрастает как в области малых, так и больших p .

Расчеты с различными толщинами очаговой области порошкового материала показали, что с увеличением h_2 при одних и тех же p в обеих областях воспламенения происходит уменьшение t_* . Так, в точке минимума при $p = 4 \text{ кг/см}^2$ значение $t_* = 110$ и 25 с при $h_2 = 0,1$ и $0,2$ см соответственно.

Интересным оказался и результат, полученный при расчетах задачи с различными массами порошкового материала. Как видно из рис. 5, с увеличением массы порошкового материала t_* в основном уменьшается. Однако существует узкая область p , где зависимость противоположная. Расчеты проводились при $h_2 = 0,2$ см, $h_1 = h_4 = 1,2$ см.

Таким образом, в работе впервые предложена качественная модель разогрева и воспламенения порошкового материала при длительном фрикционном воздействии, основным в которой является то, что слой порошкового материала разделен на две части. В первой (очаговой) выделение тепла происходит вследствие фрикционного воздействия и химической реакции, протекающей в объеме порошкового материала. В оставшейся части порошка также может протекать химическая реакция, а предреакционный разогрев осуществляется только за счет кондуктивной теплопередачи от очаговой части.

Теплофизические и кинетические параметры, используемые в задаче, взяты из литературы либо рассчитаны по результатам экспериментальных исследований, проведенных в настоящей работе. Основные результаты работы состоят в следующем. Воспламенение порошкового материала возможно при очень малых давлениях прижатия трущего тела. Существуют реальные условия, при которых воспламенение порошкового материала реализуется в двух областях с разным давлением прижатия трущего тела.

Показана неоднозначная зависимость воспламеняемости порошкового материала от коэффициента температуропроводности окружающей порошок оболочки (трущее тело и подложка) и от массы порошкового материала.

Сопоставление результатов численного счета с ранее полученными экспериментальными результатами свидетельствует о корректности предложенной модели.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту «Физическое воздействие на твердые пламена» (код проекта 93-03-5584).

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем / С. М. Муратов, А. П. Амосов, В. П. Володин и др. Черноголовка, 1977.
2. Амосов А. П., Бостанджиян С. А., Володин В. П. и др. Воспламенение твердых ВВ под действием тепловыделения на пятнах фактического касания при сухом трении // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 114–120.
3. Грядун А. Н., Амосов А. П., Бостанджиян С. А. и др. Критические условия распространения горения при очаговом воспламенении безгазовых систем // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 4. С. 35–40.

4. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т. Задача об очаговом тепловом взрыве // Докл. АН СССР. 1963. Т. 248, № 2. С. 380–383.
5. Мержанов А. Г. Черноголовка, 1968. (Препр. / ОИХФ АН СССР; То8898).
6. Амосов А. П. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243, № 3. С. 773–776.
7. Кошкин Н. И., Ширкевич М. Г. Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1980.
8. Черненко Е. В., Афанасьева Л. Ф., Ваганова Н. И. Исследование воспламеняемости порошковых материалов при фрикционном воздействии // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 6. С. 14–19.
9. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1969.
10. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и материалов. Л.: Энергия, 1974.
11. Черненко Е. В., Грива В. А., Розенбанд В. И. Исследование закономерностей воспламенения порошков титана // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 5. С. 20–26.
12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.

*Поступила в редакцию 2/XII 1994 г.,
в окончательном варианте — 28/IV 1995 г.*
