

7. В. И. Головичев, В. А. Ясаков. ФГВ, 1972, 8, 1.
8. В. Р. Кузнецов, А. Б. Лебедев и др. Изв. АН СССР, МЖГ, 1977, 1.
9. Г. П. Абрамович, С. Ю. Крашенинников, А. Н. Секундов. Турбулентные течения при воздействии объемных сил и неавтомоделности. М., Машиностроение, 1975.
10. E. Krause, F. Mauger, H. Pfeiffer. ICAS Paper, 1972, 72—21.
11. Г. Моретти. РТК, 1965, 3, 2.
12. Г. Н. Абрамович. Теория турбулентных струй. М., Физматгиз, 1960.
13. P. J. Morris. AIAA J., 1976, 14, 10.
14. В. И. Расщупкин, А. Н. Секундов. Изв. АН СССР, МЖГ, 1976, 5.
15. В. Н. Острась, В. И. Пензин. Уч. записки ЦАГИ, 1972, 4.
16. R. C. Ort, F. S. Billig, S. E. Crenleski.—In: Instrumentation for Air Breathing Propulsion. V. 34, 1974.
17. S. H. Weinbaum, R. W. Garvine. J. Fluid Mech., 1969, 39, 1.
18. В. Е. Козлов, В. А. Сабельников. Тр. ЦАГИ, № 1982, 1979.
19. H. Rearson, I. Holliday, S. F. Smith. J. Roy. Aeron. Soc., 1958, 62, 746.
20. А. А. Самарский. Теория разностных схем. М., Наука, 1977.
21. В. Л. Зимонт, В. М. Левин, Е. А. Мещеряков. ФГВ, 1978, 14, 4.
22. J. E. Drewry, M. E. Neer. AIAA Paper, 1973, 73—1320.
23. В. Н. Строкин. ИФЖ, 1972, XXII, 3.
24. R. A. Cookson, P. Flanagan, G. S. Penny. 12-th Int. Symp. Comb. 14—20/VII 1968, 1969.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик

(Черноголовка)

Молибден широко применяется в практике в качестве конструкционного материала, поэтому необходимо знать закономерности его окисления в агрессивных средах в различных условиях. Кроме того, он представляет большую группу тугоплавких металлов, которые при высокотемпературном окислении образуют жидкие окислы на поверхности. В связи с этим полученные на молибдене физические представления могут быть использованы для анализа процессов окисления и горения других металлов из этой группы. Систематические исследования окисления тугоплавких металлов при давлениях выше атмосферного и высоких температурах практически отсутствуют [1].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния давления окислительной газовой среды на процесс окисления молибдена при высоких температурах. Давление в опытах изменялось в пределах 1—20 атм. Применялись цилиндрические образцы молибдена (чистота 99,97%) диаметром 6 и высотой 7 мм. Образцы разогревались индукционным способом. Схема применяемой методики (рис. 1) — модернизированный вариант описанной ранее схемы [2]. Образец 1, подвешенный на термопаре, помещался в соленоид 4, который питался от высокочастотной установки ЛЗ-13. Образец изолировался от атмосферы с помощью трубки из кварцевого стекла 5, через которую продувалась смесь аргона с кислородом комнатной температуры. Трубка зажималась струбциной между двумя крышками 2. В крышках предусмотрены каналы для входа и выхода газа, а также для герметичного ввода термопар. С помощью вентилей 3, 6, 7 регулировались состав, давление и скорость движения газа в стеклянной трубке. Давление измерялось образцовым манометром М. Состав и скорость движения газа контролировались газосчетчиком ГС (ГСБ-400). В опытах непрерывно измерялась температура образцов с помощью вольфрам-рениевых термопар (толщина 0,35 мм), сигнал с

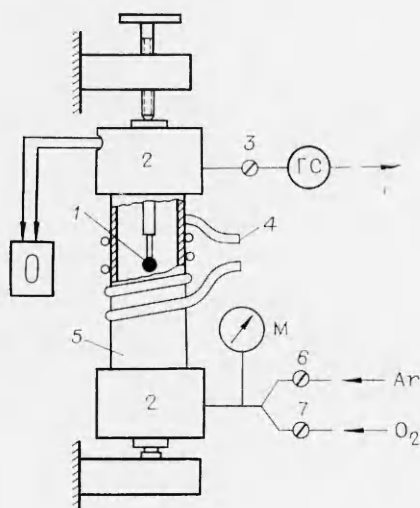


Рис. 1. Схема эксперимента.

которых записывался на шлейфовом осциллографе О. Ошибка измерения температуры составляла $\pm 1\%$. Скорость потока определялась с точностью $\pm 0,5\%$, а состав смеси $\pm 1\%$.

Температура образцов в процессе окисления поддерживалась с помощью индукционного нагрева. При окислении молибдена выше температуры плавления его окиси масса и размер образцов убывают [3], поскольку окись испаряется с поверхности. Время окисления подбиралось так, чтобы диаметр образца уменьшался примерно на 0,3 мм. Вычитая оставшуюся массу образца из исходной, получали массу окислившегося металла. Разделив эту массу на время окисления и среднюю поверхность образца, находим удельную массовую скорость окисления ω . Средняя поверхность определяется как среднеарифметическая между начальной и конечной.

Полученные зависимости скорости окисления от температуры представлены на рис. 2. Скорость набегающего потока уменьшалась обратно пропорционально давлению. При $p = 1$ атм она составляла 152 см/с. В этом случае при повышении давления число Рейнольдса не изменялось. Кривая 6 ($p = 1$ атм) качественно и количественно соответствует аналогичным кривым, полученным в [3]. Здесь также имеются горизонтальный и наклонный участки кривой. При повышении давления скорость окисления возрастает на обоих участках. Увеличение скорости окисления при повышении давления на горизонтальном участке описывается выражением, аналогичным полученному в [3] для расчета скорости самоподдерживающегося горения (m')

$$m' = \omega = \rho_{\tau} / 4 d_k k c f(\text{Re}^*), \quad (1)$$

где ρ_{τ} — плотность металла; $k = 9,5 \cdot 10^{-4}$ см²/с — константа скорости горения в чистом неподвижном кислороде; d_k — диаметр эквивалентной сферы, вычисленной по поверхности цилиндра. Однако $f(\text{Re}^*)$ здесь имеет другой вид

$$f(\text{Re}^*) = 1 + 0,336 \sqrt{\text{Re}^*},$$

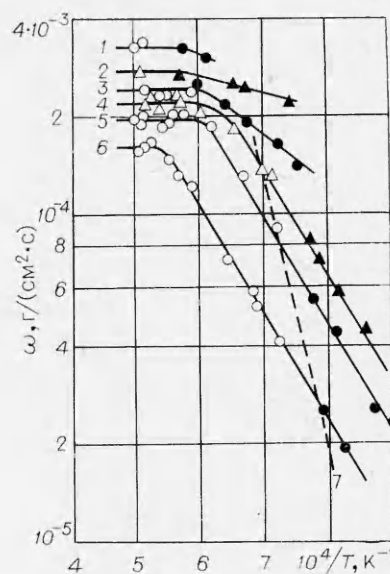


Рис. 2. Зависимость скорости окисления молибдена от температуры образца при различных давлениях окислительной среды и объемной доли кислорода $C = 0,11$.

Давление, атм: 1 — 20; 2 — 15; 3 — 10; 4 — 5; 5 — 3; 6 — 1; 7 — расчетная скорость испарения MoO_3 .

где Re^* вычисляется по формуле Кришера [4] ($Re^* = Re + \sqrt{1/2 \cdot Gr}$); Re , Gr — числа Рейнольдса и Грасгофа. При вычислении чисел Re и Gr коэффициенты кинетической вязкости брались из [5] по температуре, равной полусумме температур образца и среды.

Выражение (1) количественно описывает также и результаты, полученные ранее [3], где было показано, что на горизонтальном участке скорость окисления определяется диффузией окислителя из окружающей среды к поверхности металла. Таким образом, на рассматриваемом участке кривых увеличение скорости окисления при повышении давления полностью объясняется изменением скорости свободной конвекции окисляющего газа.

Из рис. 2, 4—6 следует, что температура перехода с горизонтального участка на наклонный (которую назовем граничной $T_{гр}$) снижается по мере повышения давления. Ранее [3] предполагалось, что граничная температура связана с температурой кипения окисла и наклонный участок обусловлен диффузионным барьером, созданным окисной пленкой для диффузии кислорода к поверхности металла. Полученные результаты не подтверждают это предположение. Наклонные участки кривых 4—6 описываются следующей зависимостью:

$$\omega = 0,15C\sqrt{p} f(Re^*) \exp[-14800/RT] \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)}. \quad (2)$$

Если ω пропорционально $\sqrt{p}$, то процесс окисления лимитируется адсорбцией кислорода на поверхности металла [1]. Для подобного случая существует адсорбционная модель Эрлиха, которая основана на предположении об адсорбционном равновесии между хемисорбированными атомами и физически адсорбированными молекулами кислорода. В соответствии с этой моделью скорость окисления

$$\omega = k_1 K_p \sqrt{p}, \quad (3)$$

где k_1 — константа скорости химической реакции между хемисорбированными атомами кислорода и металлом; K_p — эффективная константа равновесия физической и химической адсорбции. Величина k_1 экспоненциально увеличивается, а K_p экспоненциально уменьшается с повышением температуры. Таким образом, наличие наклонных участков на рассматриваемых кривых обусловлено, по-видимому, адсорбированными факторами.

После окисления и остывания образца его поверхность в различных случаях была светлой (как у исходного образца) или черной. Эти случаи на рис. 2 обозначены соответственно светлыми и темными точками. Согласно цветовой классификации [6], черный цвет имеет окись Mo_2O_3 . Однако окись, которая испаряется с поверхности и осаждается на различных поверхностях вне образца, во всех случаях белая с зеленоватым оттенком, что по той же классификации соответствует MoO_3 . Граница между светлыми и темными точками на рис. 2 указывает температурные области, в которых окисление протекает с наличием или отсутствием окисной пленки на поверхности.

Если окисление протекает с наличием окисной пленки на поверхности, то в нижней части образца образуются наплывы. Они особенно значительны при высоких давлениях (10—20 атм), когда скорость окисления велика. Под окисным наплывом металл вырабатывается меньше, и на образце обнаруживается выступ. Однако при низких давлениях (1, 3, 5 атм) и температурах, когда скорость окисления ниже, такие выступы отсутствуют (темные и светлые точки лежат на одной кривой). Отсюда следует, что жидкая окисная пленка тормозит процесс окисления только тогда, когда она достигает значительной толщины.

Из условия равенства скорости окисления и скорости испарения трехокси молибдена вычислялась температура, при которой происходит пе-

реход от окисления с окисной пленки к окислению без нее (T_n). Скорость испарения рассчитывалась по формуле Стефана

$$W = 2D_{\text{ок}} p M f(\text{Re}^*) / d_k R T \ln [p / (p - p_n)], \quad (4)$$

где M — молекулярный вес; p_n — давление насыщенных паров MoO_3 . Коэффициент диффузии трехокси молибдена $D_{\text{ок}}$ вычисляется с использованием потенциала Ленарда — Джонса

$$D_{\text{ок}} = 6,05 \cdot 10^{-2} (T/273)^{1,8} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (5)$$

В [6] приведен ряд зависимостей p_n от температуры, которые существенно отличаются друг от друга. В настоящей работе использовалось выражение

$$4,576 \lg p_n = 47,48 - 35200/T, \quad (6)$$

где p_n в Па. В результате расчета T_n получена кривая 7 на рис. 2. Видно, что при низких давлениях наблюдается некоторая корреляция экспериментальных и расчетных значений, а при давлении 10 атм в эксперименте происходит существенное смещение T_n в более высокотемпературную область. Такое смещение не может описать ни одна зависимость для p_n , приведенная в [6]. Снижение скорости испарения при давлении 10 атм и выше может объясняться изменением состава продуктов, испаряющихся с поверхности. Известно [4], что с поверхности вольфрама в определенных условиях испаряются полимерные образования $(\text{WO}_3)_n$.

Результаты опытов по самоподдерживающемуся горению таких же образцов молибдена приведены на рис. 3. Здесь в зависимости от давления при $C = 0,42$ приведена скорость горения и температура образца при горении. Скорость обдува при 1 атм равнялась 80 см/с. Образец разогревался индукционным методом. Во время саморазогрева индукционный нагрев выключается. Установившиеся температуры при горении нанесены на график. Скорость горения определялась так же, как скорость окисления. Образец гасился прекращением подачи кислорода через 10—15 с после начала горения. На рис. 3 светлые и темные точки соответствуют случаям, когда горение происходит без окиси и с окисью на поверхности. Увеличение скорости горения при повышении давления количественно описывается выражением (1), включая давление до 10 атм. Выше 10 атм скорость горения возрастает более сильно, чем предсказывает зависимость (1). Такое отклонение связано с наличием при $p = 15$ —20 атм черной окиси на образце, которая во время горения стекает в нижнюю (лобовую) часть и отрывается от него в виде капель. Поскольку она состоит из нижнего окисла, то на единицу массы кислорода расходуется больше металла, чем в случае образования высшего окисла. С повышением давления количество стекающего окисла увеличивается в связи с понижением скорости испарения. Одновременно снижается и температура образца.

Горение со стеканием окисла с поверхности наблюдалось у вольфрама [3] при 1 атм. В то же время известно [4], что при давлениях ниже атмосферного в процессе окисления на поверхности вольфрама отсутствует окись.

Таким образом, в определенных условиях наблюдается аналогия процессов окисления молибдена и вольфрама. Эти условия

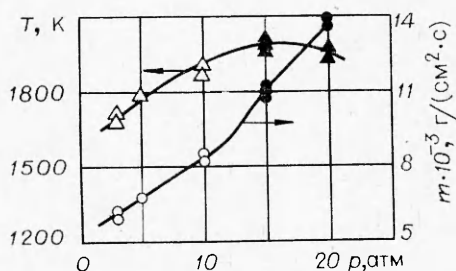


Рис. 3. Зависимость температуры и скорости самоподдерживающегося горения образцов молибдена от давления в окислительной среде.

отличаются из-за существенного различия в летучести MoO_3 и WO_3 . Очевидно, что явление стекания окисла с поверхности характерно для крупных образцов. При размерах образцов менее ~ 1 мм стекание невозможно, и окись будет накапливаться на поверхности. Если образец настолько мал, что в процессе превращения его основной массы окисный слой на поверхности не достигает толщины, при которой он начинает лимитировать скорость горения, то образец сгорит в диффузионном режиме. Если же окисный слой начнет тормозить скорость горения, то возможно погасание образца, а следовательно, недогорание металла.

Поступила в редакцию
12 / III 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., Мир, 1969.
2. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1976, 12, 4, 544.
3. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1979, 15, 4, 17.
4. А. В. Лыков. Теплообмен. Справочник. М., Энергия, 1972.
5. С. С. Кутателадзе, В. М. Боришанский. Справочник по теплообмену. М.—Л., ГЭИ, 1959.
6. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Изд. 2-е. М., Metallurgia, 1978.

РАСТЯЖЕНИЕ НЕАДИАБАТИЧЕСКОГО ПЛАМЕНИ ПРИ ГОРЕНИИ ПЕРЕМЕШАННЫХ ГАЗОВ И ЛЕТУЧИХ ВВ

В. Н. Лебедев, А. М. Климов
(Черноголовка)

1. Действие гидродинамической деформации на ламинарное пламя отклоняет его структуру от структуры нормального пламени [1]. При этом возможен срыв горения даже в адиабатических условиях. Например, при растяжении плоского слоя продуктов сгорания, заключенного между двумя фронтами пламени, горение возможно, лишь когда отношение характерного времени нормального горения к характерному времени гидродинамической деформации не превышает определенного значения ($\gamma = \tau_0/\tau_1 \sim 1$). Это явление играет значительную роль при горении в турбулентном потоке [1, 2], где турбулентная дисперсия приводит к переплетению слоев свежей смеси и продуктов сгорания со статистическим преобладанием растяжения таких слоев.

В ряде случаев существенны тепловые потери. Если в турбулентную зону горения попадает относительно холодный инертный газ (например, охладившиеся от стенок продукты сгорания), то моделью локальных явлений (на уровне макромасштаба турбулентности) будет растяжение фронта пламени, разделяющего свежую смесь и холодный инертный газ. Возникающие при этом локальные срывы горения могут стать причиной незавершенности химического превращения в пределах камеры сгорания.

Близкое к этому явление имеет место при горении летучих ВВ в поле перегрузок [3]. Наблюдаемое при достаточно большой перегрузке погасание пламени объяснено охлаждающим влиянием развивающейся конвекции. Необходимо, однако, конкретизация картины этого процесса. Представляется, что происходит следующее: прилегающие к стенке пробы относительно холодные слои газа опускаются к поверхности горящего образца, создавая в угловой области течение типа течения в кри-