

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. СССР № 255221, 1967; Бюллетень изобретений, 1971, 10.
2. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин и др. Авт. свид. СССР № 420394, 1972; Бюллетень изобретений, 1974, 11.
3. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин и др. Изв. вузов СССР. Физика, 1973, 6, 145.
4. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин. ФГВ, 1975, 11, 3.
5. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. М., «Металлургиздат», 1962.
6. В. В. Григорьев, А. К. Байбаков. ЖФХ, 1972, XLVI, 771.
7. Найбороденко, В. И. Итин, К. В. Савицкий. Изв. вузов СССР. Физика, 1968, 10, 27.

УДК 662.58

РОЛЬ ТЕПЛОПТЕРЬ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ПРОЦЕССЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

В. Н.Bloшенко, Б. И. Хайкин

(Москва)

Многие металлы воспламеняются при высоких температурах. В таких условиях теплопотери излучением могут вносить заметный вклад в величину полных потерь тепла от поверхности частицы. Особенно важно учитывать теплопотери излучением при обработке экспериментальных данных по воспламенению частиц с целью определения кинетических параметров. Задача настоящей работы — обобщение результатов по критическим условиям воспламенения частиц металлов, полученных в [1] в предположении кондуктивного механизма теплообмена, на случай заметного влияния теплопотерь излучением.

При анализе процесса воспламенения будем предполагать, что размер частицы много меньше размера камеры (сосуда), с которой происходит теплообмен излучением. Тогда для скорости лучистого теплообмена (в расчете на единицу поверхности частицы) справедливо выражение [2]:

$$q_R = \varepsilon \sigma (T^4 - T_1^4),$$

где T — температура частицы; T_1 — температура стенок камеры; ε — степень черноты поверхности частицы; σ — постоянная Стефана — Больцмана. Для металлов, окисляющихся по степенному закону [3], система уравнений, описывающих процесс воспламенения частицы в предположениях, оговоренных в [1], может быть представлена в виде

$$\frac{1}{6} c \rho d_0 \frac{dT}{dt} = Q_0 \frac{K_n C_\infty^m}{\delta^n} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{\lambda Nu}{d_0} (T - T_\infty) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_1^4), \quad \frac{d\delta}{dt} = \frac{K_n C_\infty^m}{\delta^n} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

$$t=0: \delta = \delta_n, \quad T = T_n,$$

где c — теплоемкость металла; ρ — его плотность; d_0 — размер частицы; Q_0 — тепловой эффект реакции на грамм окисла, умноженный на отношение плотностей окисла и металла; K_n — предэкспонент; C_∞ — концентрация окислителя; E — энергия активизации; λ — коэффициент теплопроводности газа; Nu — число Нуссельта; δ — толщина окисной пленки; T — температура частицы; t — время; m — порядок реакции по окислите-

лю; n — показатель степени в законе окисления металла. Индекс n характеризует значения переменных при $t=0$, ∞ — вдали от поверхности частицы.

В приближении [4] $\left| \frac{T - T_\infty}{T_\infty} \right| \ll 1$ величину $(T^4 - T_1^4)$ можно (для нахождения критических условий) представить в виде

$$(T^4 - T_1^4) = (T^4 - T_\infty^4) + (T_\infty^4 - T_1^4) = (T - T_\infty)(T^3 + T^2 T_\infty + T T_\infty^2 + T_\infty^3) + (T_\infty^4 - T_1^4) \approx 4T_\infty^3(T - T_\infty) + (T_\infty^4 - T_1^4). \quad (2)$$

Если вместо критерия Nu и температуры газа T_∞ ввести эффективные значения этих величин (Nu^* , T_∞^*) с помощью соотношений

$$Nu^* = Nu \left(1 + 4 \frac{\varepsilon \sigma T_\infty^3}{\lambda Nu} d_0 \right),$$

$$T_\infty^* = T_\infty \left[1 - \frac{\varepsilon \sigma d_0 (T_\infty^4 - T_1^4)}{T_\infty (\lambda Nu + 4 \varepsilon \sigma T_\infty^3 d_0)} \right],$$

то с учетом (2) система уравнений (1) преобразуется к виду

$$\frac{1}{6} c \rho d_0 \frac{dT}{dt} = Q \rho \frac{K_n C_\infty^m}{\delta^n} e^{-\frac{E}{RT}} -$$

$$- \frac{\lambda Nu^*}{d_0} (T - T_\infty^*), \quad \frac{d\delta}{dt} = \frac{K_n C_\infty^m}{\delta^n} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3)$$

$$t=0: \delta = \delta_n, T = T_n.$$

Система (3) формально совпадает с системой уравнений, которая рассматривалась в [1] при анализе критических условий воспламенения частиц металлов в случае чисто кондуктивного механизма теплопередачи. Поэтому при расчете критических условий воспламенения с учетом излучения можно непосредственно воспользоваться соотношениями, полученными в [1], заменяя в последних величину T_∞ на T_∞^* , а критерий Нуссельта на Nu^* ¹.

В частности, если воспламенение частиц происходит без потери окисной пленкой защитных свойств², то согласно [1], критические условия воспламенения можно представить в приближенном виде

$$(\Omega_*)_{кр} \approx \frac{1}{e \gamma_*^n} + \Omega_{кр}, \quad (4)$$

$$\text{где } \gamma_* = \gamma \left[1 - \frac{\beta K_R (1-b)}{1 + 4\beta K_R} \right]^2; \quad \gamma = (d_0 c R T_\infty^2 / 6 \delta_n Q E);$$

$$\Omega_* = \Omega \frac{(1 + 4\beta K_R)^{2n+1}}{[1 + \beta K_R (3+b)]^{2n+2}} \exp \left[- \frac{K_R (1-b)}{1 + \beta K_R (3+b)} \right];$$

$$\beta = \frac{RT_\infty}{E}; \quad b = T_1^4 / T_\infty^4; \quad \Omega = (6QE / cRT_\infty^2)^{n+1} \times$$

$$\times (c \rho K_n C_\infty^m / 6 \lambda Nu d_0^{n-1}) \exp \left(- \frac{E}{RT_\infty} \right); \quad K_R = \frac{\varepsilon \sigma E T_\infty^2}{R \lambda Nu} d_0.$$

¹ С помощью аналогичной замены переменных легко учесть роль излучения не только в случае сферической симметрии, но и для плоской и цилиндрической симметрии.

² В [1, 5] рассматривались два различных механизма воспламенения частиц металлов: за счет срыва теплового равновесия, происходящего без потери окисной пленкой своих защитных свойств (первый механизм), и за счет срыва теплового равновесия, который происходит в докритических (по первому механизму) условиях, в результате потери окисной пленкой защитных свойств, например из-за плавления (второй механизм).

Константа $\Omega_{кр}^{\infty}$ зависит от величин n и T_n . При $n=0$ $\Omega_{кр}^{\infty}=0$; значения $\Omega_{кр}^{\infty}$ при $n \neq 0$ приведены в [1].

Рассмотрим некоторые предельные случаи, которые вытекают из (4) и могут реализоваться в различных экспериментальных условиях.

Пусть температура стенок камеры T_1 близка к температуре газа T_{∞} ($K_R(1-b) \ll 1$). Близкие к этим условия могут реализоваться в трековых установках с непрозрачными стенками, тогда (4) принимает вид

$$\left(\frac{\Omega}{1+4\beta K_R}\right)_{кр} \approx \frac{1}{c\gamma^n} + \Omega_{кр}^{\infty}.$$

Влияние излучения в этом случае сводится лишь к появлению небольшой поправки к числу Nu ($u\beta K_R < 1$ в области реальных размеров частиц и температур) и, следовательно, невелико.

Пусть T_1 заметно ниже T_{∞} ($K_R b \ll 1$). Такие условия реализуются обычно в плазменных и трековых установках с прозрачными стенками. В этом случае влияние излучения сводится не только к изменению числа Nu , но и к изменению эффективной температуры газа, что более существенно. Если дополнительно выполняются неравенства

$$\beta K_R |2n-2+3K_R| \ll 1, \quad 2n\beta K_R \ll 1 \quad (5)$$

(неравенства (5), как правило, достаточно хорошо выполняются для реальных размеров частиц и температур), то в предельном случае $K_R b \ll 1$ критические условия преобразуются к простому виду

$$(\Omega e^{-K_R})_{кр} \approx \frac{1}{c\gamma^n} + \Omega_{кр}^{\infty}.$$

Роль излучения здесь определяется величиной параметра K_R . При малых K_R влиянием излучения можно пренебречь (в соответствии с [1]). Параметр K_R растет с ростом размера частиц. Однако большие значения K_R , заметно превышающие единицу, для реальных систем маловероятны.

Общее выражение для критических условий воспламенения (4) довольно громоздко. Однако при выполнении неравенств

$$u\beta K_R \left| \frac{1-b}{4} (2n+2+3K_R+bK_R) - 1 \right| \ll 1, \quad 2n\beta K_R(1-b) \ll 1, \quad (6)$$

которые выполняются для многих реальных систем, критические условия (4) преобразуются к более простому и удобному для анализа выражению

$$(\Omega e^{-K_R(1-b)})_{кр} \approx \frac{1}{c\gamma^n} + \Omega_{кр}^{\infty}. \quad (7)$$

Теплопотери излучением могут существенно повлиять на характер зависимости $T_{\infty кр}$ от размера частиц d_0 . Например, при параболическом законе окисления ($n=1$) в случае чисто индуктивной теплопередачи ($K_R=0$) температура воспламенения $T_{\infty кр}$ в области малых размеров частиц уменьшается с ростом d_0 , а по мере дальнейшего увеличения d_0 зависимость $T_{\infty кр}(d_0)$ насыщается и $T_{\infty кр}$ перестает зависеть от d_0 . С учетом теплопотерь на излучение ($K_R \neq 0$) зависимость $T_{\infty кр}(d_0)$ имеет минимум при некотором размере частиц $(d_0)_m$. Величина $(d_0)_m$ и крутизна роста кривой $T_{\infty кр}(d_0)$ при $d_0 > (d_0)_m$ зависят главным образом от толщины начальной окисной пленки на частице δ_n (как легко увидеть из анализа выражения (7)). Если $\delta_n \ll \frac{\gamma Nu c}{\varepsilon \sigma Q} \left(\frac{R}{E}\right)^2$, то минимум зависимости $T_{\infty кр}(d_0)$ достигается при очень малых размерах частиц $(d_0)_m \sim$

$\sim \sqrt{\lambda \text{Nu} Q \delta_n / \epsilon \sigma T_{\infty \text{кр}}^4} c$ и рост $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$ при $d_0 > (d_0)_m$ медленный. С увеличением δ_n значение $(d_0)_m$ увеличивается, а рост $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$ при $d_0 > (d_0)_m$ становится все более сильным.

Остановимся подробно на линейном законе окисления $n=0$. Если выполнены неравенства (6), то критическое условие (7) в случае $n=0$ принимает вид

$$Q \rho \frac{E}{R \lambda} K_0 C_{\infty}^m \frac{d_0}{\text{Nu} T_{\infty \text{кр}}^2} e^{-\frac{E}{RT_{\infty \text{кр}}}} \cdot e^{-K_R(1-b)} = \frac{1}{\epsilon}. \quad (8)$$

В условиях, когда влиянием излучения можно пренебречь, величина $T_{\infty \text{кр}}$ монотонно убывает с увеличением размера частиц d_0 [4]. При наличии радиационных теплопотерь зависимость $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$ имеет минимум. Положение его легко найти, продифференцировав (8) по d_0 . В результате получим, что минимум на кривой $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$ определяется условием

$$K_R(1-b) = 1. \quad (9)$$

(Если из (8) и (9) исключить $T_{\infty \text{кр}}$, то получим абсолютный размер частицы, соответствующий точке минимума). Из (9) видно, что минимум на кривой $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$ существует только для случая $T_1 < T_{\infty}$. (Следует отметить, что минимум на некоторых кривых $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$ был ранее обнаружен в [6], где с помощью ЭВМ проводился численный расчет математической модели воспламенения частиц Mg, но в [6] этот вопрос не обсуждался.)

Для выяснения физического смысла минимума на кривой $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$ найдем величину разности температур частицы и газа в критических условиях. Как известно [4, 7], в критических условиях разность между температурой окружающей среды и температурой системы (в рассматриваемом случае разность между температурой частицы и газа) в стационарной теории¹, не учитывающей распределение температуры вдоль системы, составляет один характеристический интервал $RT_{\infty \text{кр}}^2/E$. С учетом излучения при $n=0$ из (9) можно получить (условия касания кривых скоростей теплоотвода)

$$(T - T_{\infty})_{\text{кр}} = \frac{RT_{\infty \text{кр}}^2}{E} [1 - K_R(1-b)]. \quad (10)$$

Из (10) следует, что с ростом K_R (т. е. с ростом размера частиц) разность $(T - T_{\infty})_{\text{кр}}$ уменьшается. В точке, где $K_R(1-b) = 1$ (т. е. в точке минимума кривой $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$), $(T - T_{\infty})_{\text{кр}} = 0$. При дальнейшем увеличении K_R $(T - T_{\infty})_{\text{кр}}$ становится отрицательной. Следовательно, в точке минимума на кривой $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$, определяемой условием (9), знак кондуктивной теплопередачи к частице изменяется: кондуктивный теплоотвод сменяется кондуктивным теплоприходом. Теплопотери от частицы в последнем случае обусловлены только излучением. Заметим, что для параболического закона окисления минимум на кривой $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$ определяется только увеличением роли теплопотерь излучением с ростом d_0 и не связан с изменением знака кондуктивной теплопередачи.

При $n=0$ возрастающая часть кривой $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$ приходится на область очень крупных частиц: $K_R > (1-b)^{-1}$. По этой причине для металлов, окисляющихся по линейному закону, реализовать экспериментально возрастающий участок кривой $T_{\infty \text{кр}}(d_0)$ даже при $T_1 \ll T_{\infty}$, по-видимому, довольно трудно². На падающем участке (в области меньших

¹ В случае $n=0$ (в отличие от случая $n \neq 0$ [1]) для нахождения критических условий может быть применен стационарный подход.

² Для металлов, окисляющихся по параболическому закону $n=1$, как отмечалось выше, минимум приходится на область более мелких частиц и поэтому в ряде случаев, может быть, по-видимому, обнаружен экспериментально.

размеров частиц) крутизна кривой $T_{\infty\text{кр}}(d_0)$ при наличии теплотерь на излучение меньше, чем при $K_R=0$. Это значит, что для произвольно заданных размеров частиц, например d_{01} , d_{02} , величины $T_{\infty\text{кр}}(d_{01})$ и $T_{\infty\text{кр}}(d_{02})$ в этом случае будут меньше отличаться друг от друга, чем в случае $K_R=0$.

Кратко проанализируем схему расчета кинетических параметров из опытов по воспламенению, вытекающую из (8).

Логарифмируя (8), находим

$$\ln\left(\frac{d_0}{\text{Nu}T_{\infty\text{кр}}^2}\right) = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{\infty\text{кр}}} \left[1 + (1-b) \frac{\varepsilon\sigma T_{\infty\text{кр}}^3}{\lambda \text{Nu}} d_0 \right] + \ln \frac{R\lambda}{Q\rho K_0 C_{\infty}^m e}. \quad (11)$$

Пусть имеется экспериментальная зависимость $T_{\infty\text{кр}}(d_0)$, представленная набором точек. Если эту зависимость изобразить графически в координатах

$$\ln\left(\frac{d_0}{\text{Nu}T_{\infty\text{кр}}^2}\right), \quad \frac{1}{T_{\infty\text{кр}}} \left[1 + (1-b) \frac{\varepsilon\sigma T_{\infty\text{кр}}^3}{\lambda \text{Nu}} \cdot d_0 \right], \quad (12)$$

то получится прямая линия, наклон которой определяет значение энергии активации E .

Следует, однако, отметить, что определение энергии активации из опытов по воспламенению при наличии заметных теплотерь на излучение нецелесообразно по двум причинам. Во-первых, для заданного интервала размеров частиц сужается диапазон изменения $T_{\infty\text{кр}}$, что увеличивает относительную ошибку измерения. Во-вторых, при наличии радиационного теплообмена обработку экспериментальных данных необходимо проводить в координатах (12). Для этого необходимо знать степень черноты поверхности ε . Неточность в определении ε при значительном влиянии теплотерь на излучение приводит, как видно из (11), к большим погрешностям при определении энергии активации из экспериментальных данных. Величина ε в области высоких температур, при которых происходит воспламенение металлов, недостаточно известна, кроме того, она зависит от температуры и толщины растущего со временем слоя окисла, что является трудно учитываемым фактором. Поэтому для определения кинетических параметров из опытов по воспламенению эксперимент желательно организовать таким образом, чтобы свести к минимуму влияние радиационной составляющей теплообмена. Влиянием излучения при определении кинетических параметров можно пренебречь, если выполнено условие (6) и

$$K_R(1-b) \ll 1.$$

В общем случае эти условия выполняются для достаточно малых размеров частиц и для больших чисел Nu .

Поступила в редакцию
3/II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 5, 4.
2. С. Н. Шорин. Теплопередача. М., «Высшая школа», 1964.
3. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1965.
4. Д. А. Фрапк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
5. В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. В сб. Теория и технология металлургических процессов. Новосибирск, «Наука», 1974.
6. Л. И. Иванничева, Е. С. Озеров. Физика аэродисперсных систем. Вып. 8. Киев, «Вища школа», 1973.
7. Н. Н. Семенов. ЖРФХО, ч. физ., 1928, 60, 241.