

чем эта последовательность наблюдается как при подводе азота через несгоревшую часть образцов, так и через продукты горения (см. рис. 3, 4).

В заключение отметим, что экспериментальные данные по закономерностям фильтрационного горения хорошо согласуются с теоретическими результатами работ [4—6], а примененная в работе методика не только позволяет избежать трудностей, возникающих при изучении механизма горения образцов с открытой боковой поверхностью, но и выделять нитрид $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}_{\text{гек}}$ при соответствующем подборе условий, что расширяет ассортимент соединений, получаемых методом СВС.

Поступила в редакцию
25/IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мережанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. № 255221, 1967; Бюл. изобр., 1971, 10.
2. А. Г. Мережанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1973, 206, 4.
3. А. Г. Мережанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и синтез нитридов. Отчет ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1971.
4. А. П. Алдушин, А. Г. Мережанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1974, 215, 3.
5. А. П. Алдушин, Т. П. Ивлева.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
6. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Теория фильтрационного горения пористых металлических образцов. Препринт, Черноголовка, 1977.
7. И. П. Боровинская, А. Г. Мережанов и др.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
8. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.
9. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
10. А. А. Вассерман, Я. З. Казавчинский, В. А. Рябинович. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
11. Д. С. Циклис, Е. В. Поляков. Докл. АН СССР, 1967, 176, 308.
12. G. Höglz. Vorabdrucke der 9. Plansee Seminar. Reutte, 1977.
13. Е. П. Кирпичев, Ю. И. Рубцов и др. ЖФХ. 1976, 6.
14. R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier. J. Gatterer. Mh. Chem., 1971, 102, 2.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ (ВОЛЬФРАМ, МОЛИБДЕН, БОР)

М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин
(Черноголовка)

Исследуемые в работе металлы относятся к группе тугоплавких, которые при высокотемпературном окислении образуют жидкие окислы на поверхности. С точки зрения рассматриваемых процессов наиболее изучен бор. Ряд экспериментальных исследований его воспламенения и горения позволил создать некоторые представления о физической природе и характере протекания этих процессов [1—5].

В настоящей работе исследования проведены на молибдене и вольфраме и проанализированы литературные данные по бору. При этом ставилась задача выяснения общих закономерностей воспламенения и горения металлов данной группы. Значительное внимание уделялось

Металлы и их окислы	Плотность, г/см ³	Температура, К		Теплота, ккал/моль	
		плавления	кипения	сгорания	образования
W	19,3	3650	6170	200,5	—
Mo	10,2	2890	5830	180,3	—
B	2,32	2450	3900	146,0	—
WO ₃	7,4	1740	3950	—	-200,5
WO ₂	10,9	1850	—	—	-139,7
MoO ₃	4,69	1068	1730	—	-180,3
B ₂ O ₃	2,0	723	2316	—	-292,0

выяснению специфики процессов в случаях молибдена и вольфрама, которые широко применяются в практике при высоких температурах.

Основные свойства рассматриваемых металлов и их окислов представлены в таблице. Для исследования применялись цилиндрические образцы молибдена (чистота 99,97%) диаметром (*d*) 6 и 3 мм и высотой (*h*) 7 и 3 мм, вольфрама (чистота 99,85%), *d*=6 и 3 мм, *h*=8 и 4 мм.

В опытах непрерывно измерялась температура образцов с помощью вольфрам-рениевых термопар (толщина 0,35 мм), сигнал с которых записывался на шлейфовом осциллографе. Каждый электрод термопары отдельно заделывается в образец по образующей цилиндра. Для защиты от воспламенения наружная часть электродов покрывалась окисью алюминия. Ошибка измерения температуры составляла $\pm 10^\circ$. Образец разогревался индуктивным способом [6], для чего подвешивался в вертикально расположенной стеклянной трубке, помещенной в индуктор. Через трубку продувалась смесь аргона с кислородом комнатной температуры при атмосферном давлении. Поток газа был направлен против силы тяжести перпендикулярно образующей цилиндрического образца. Все опыты проведены при постоянной скорости обдува 40 см/с (выбрана произвольно). Время горения измерялось с помощью фотоэлемента. Киносъемка процесса горения производилась кинокамерой «Конвас».

Визуальные наблюдения и анализ результатов киносъемки процесса горения образцов молибдена и вольфрама показали, что картина горения этих металлов различна. Это, очевидно, обусловлено существенным различием температур плавления и летучести их окислов. Так, в случае молибдена образующаяся при окислении трехокись имеет низкую температуру плавления и высокую упругость насыщенных паров, что приводит к интенсивному ее испарению и образованию вокруг образца зоны конденсации. Образующаяся зона светится, и тем ярче, чем выше температура образца, при этом яркость ее свечения всегда существенно ниже яркости свечения образца. Светимость зоны, по-видимому, обусловлена рассеянием света, исходящего от образца, малыми частицами окиси. По виду погашенных образцов можно заключить, что они горят в твердом состоянии и наиболее интенсивное горение происходит в лобовой части. В чистом кислороде молибден горит устойчиво и имеет конечную скорость горения.

При разогреве образца вольфрама его поверхность покрывается кристаллами, которые расплавляются при достижении температуры плавления трехокиси вольфрама, и жидкую окись стекает в нижнюю (лобовую) часть образца, формируясь в каплю, которая затем отрывается от образца. Вместе с плавлением окисного покрытия начина-

ется быстрый саморазогрев образца с выходом на режим горения. Вольфрам горит в твердом состоянии. В отличие от молибдена при горении вольфрама наблюдается очень слабая зона конденсации вокруг образца, что обусловлено низкой упругостью паров его окиси. На погашенных образцах, в местах образования капель окиси, наблюдается небольшое углубление, которое, очевидно, связано с растворением вольфрама в окиси. Образцы вольфрама больше выгорают с тыльной стороны, где толщина окисной пленки наименьшая.

В опытах проводились количественные измерения температур самовоспламенения и самоподдерживающегося горения. Для определения этих значений образец разогревался до определенной температуры, а затем индукционный нагрев выключался. По сигналу с термопары на экране шлейфового осциллографа определялось, происходит ли остывание или саморазогрев образца. Минимальная температура образца, с которой начинался саморазогрев, принималась за температуру самовоспламенения. Установившаяся температура после саморазогрева принималась за температуру самоподдерживающегося горения.

Результаты этих измерений для образцов молибдена в зависимости от объемного содержания кислорода в потоке (C) представлены на рис. 1. Видно, что температуры горения снижаются при уменьшении концентрации кислорода в потоке. Одновременно происходит увеличение температур воспламенения, в результате кривые температуры воспламенения и горения сближаются. Отсюда следует, что при некоторой концентрации кислорода в потоке станет невозможным воспламенение и горение образца. Действительно, разогрев образцов молибдена с $d=6$ мм до 2100 К при $C=0,7$ не приводит к устойчивому горению. После выключения индукционного нагрева температура снижается и горение прекращается.

Результаты аналогичных измерений температур самовоспламенения и самоподдерживающегося горения для образцов вольфрама представлены на рис. 2. Здесь также имеется граничная концентрация, ниже которой воспламенение и горение образцов вольфрама невозможно в данных условиях. Нагрев образцов с $d=6$ мм при $C=0,7$ до 2300 К не приводил к устойчивому горению. После выключения индукционного нагрева температура образцов снижалась и горение прекращалось.

Как следует из рис. 2, температуры самовоспламенения для образцов с $d=6$ мм практически совпадают с температурой плавления окисного покрытия. Очевидно после расплавления окиси сильно увеличивается скорость диффузии кислорода через жидкую пленку. Но толщина окисного слоя, как отмечалось выше, играет существенную роль. У образцов с $d=3$ мм образующаяся капля окиси закрывает относительно большую часть поверхности, снижая общее тепловыделение, поэтому у меньшего образца температуры воспламенения выше, а температуры горения ниже. Отсюда следует, что при дальнейшем уменьшении размера, начиная с некоторого размера, горения не будет даже в чистом кислороде.

Действительно, в опытах образцы вольфрама никогда не сгорали до конца. Когда их диаметр уменьшался до 1,5—2,0 мм происходило потухание. Потухшие образцы были покрыты толстым слоем окиси.

Предельный размер связан не только с соотношением свободной и закрытой каплей поверхностей, а и с тем, что окись вообще не может стекать с малого образца в результате действия сил поверхностного напряжения. Следовательно, описанный выше механизм горения вольфрама имеет нижнюю границу по размеру образца ($d \sim 1,5$ мм при $C=1$).

В экспериментах определялась также удельная массовая скорость горения (\dot{m}) образцов вольфрама и молибдена. Прекращая подачу кислорода, можно было погасить горящий образец в любой момент времени и произвести его взвешивание и измерения. Для каждого ме-

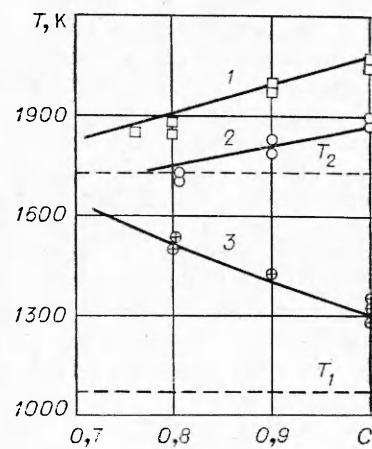


Рис. 1. Зависимость температур горения (1, 2) и воспламенения (3) молибдена от концентрации кислорода в потоке; T_1 — температура плавления, T_2 — температура кипения MoO_3 . Сплошные линии — расчет.

1, 2 — $d=6$ мм; 3 — $d=3$ мм.

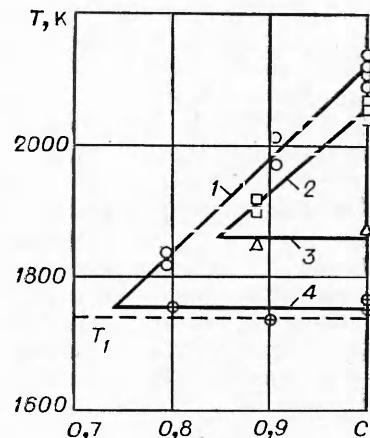


Рис. 2. Зависимость температур горения (1, 2) и воспламенения (3, 4) вольфрама от концентрации кислорода в потоке; T_1 — температура плавления WO_3 .

1, 4 — $d=6$ мм; 2, 3 — $d=3$ мм.

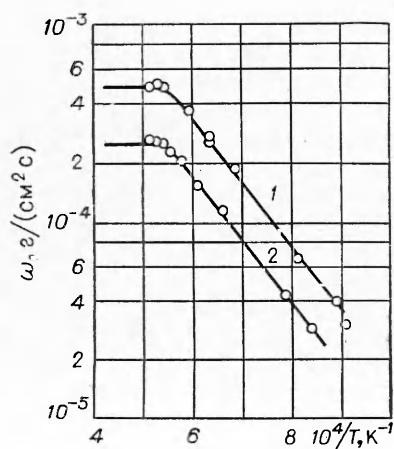


Рис. 3. Зависимость удельной массовой скорости окисления молибдена с $d=6$ мм от температуры образца.

1 — $C=0,5$; 2 — $C=0,25$.

татла построены зависимости оставшейся массы m от произведения времени горения τ на концентрацию кислорода $m=f(\tau \cdot C)$. Аналогичная процедура производилась для определения поверхности $S=\varphi(\tau \cdot C)$. Опыты при различных концентрациях кислорода в таких координатах удовлетворительно описываются единой кривой. Значение \dot{m} в различные моменты времени находится после графического дифференцирования кривой $m=f(\tau \cdot C)$ в ряде точек и деления полученных производных на соответствующие этим точкам поверхности.

Для удобства рассмотрения полученных результатов использовалось сферическое приближение, т. е. в выбранных точках по известной поверхности цилиндра вычислялся диаметр эквивалентной сферы (d_k). Поскольку скорость обдува известна, то для каждого диаметра вычислялось число Рейнольдса. Для горения молибдена и вольфрама брались коэффициенты кинематической вязкости, соответственно равные 1,4 и 1,5 см²/с [7].

Общая зависимость \dot{m} от других параметров имеет вид [8]

$$\dot{m} = \rho_t / 4 d_k \cdot k C (1 + \beta \sqrt{Re}), \quad (1)$$

где ρ_t — плотность образца; k — константа скорости горения в чистом неподвижном кислороде; β — коэффициент; Re — текущее значение числа Рейнольдса.

Для определения k и β строилась зависимость $\dot{m} d_k = f(\sqrt{Re})$. Она оказалась линейной и искомые величины имели следующие значения: $k = 9,5 \cdot 10^{-4}$ см²/с, $\beta = 0,43$ для молибдена и $k = 14,7 \cdot 10^{-4}$ см²/с, $\beta = 0,28$ для вольфрама. Чтобы найти время горения образцов молибдена и вольфрама можно проинтегрировать уравнение (1), но при этом получается громоздкое выражение.

Из кривой $S=\varphi(\tau \cdot C)$ можно получить эмпирические выражения для вычисления времен горения образцов этих металлов. При этом дифференцирование в отдельных точках не производилось, а для каждого диаметра находилась средняя константа скорости горения, которая характеризовала наклон прямой, соединяющей начало и конец горения образца. Используя найденные константы и начальные значения чисел Рейнольдса (Re_0), времена горения можно выразить через исходные величины

$$\tau = \frac{d_0^2}{k C (1 + \alpha \sqrt{Re_0})}, \quad (2)$$

где d_0 — начальный диаметр сферического образца, вычисленный из начальной поверхности цилиндра. Для молибдена $\alpha = 0,26$, а для вольфрама $\alpha = 0,19$. Способ обработки результатов, когда используется Re_0 , обычно применяется при исследовании горения углеродных капель. Поскольку экспериментальные данные по горению образцов вольфрама и молибдена описываются зависимостями (1) и (2) без учета температуры горящего образца, можно полагать, что они будут справедливы при горении этих металлов в горячей окислительной атмосфере.

Для более детального понимания процессов воспламенения и горения молибдена и вольфрама проведены опыты по окислению¹ их образцов в аналогичных условиях при более низких концентрациях кислорода, когда самоподдерживающееся горение не наблюдалось. Температура образца в процессе окисления поддерживалась с помощью индукционного нагрева. Предварительный разогрев проводился в потоке аргона, в который затем добавлялся кислород. Время окисления составляло 50—100 с. Образцы молибдена с $d=6$ мм окислялись при

¹ Термины «окисление» и «горение» здесь принципиально не отличаются.

концентрациях кислорода $C = 0,25$ и $0,5$ в интервале температур $1100—1950$ К. Результаты представлены на рис. 3. Здесь удельная массовая скорость окисления ω нанесена в зависимости от обратной температуры образца. В интервале температур $1100—1700$ К скорость окисления для обеих концентраций выражается общей зависимостью:

$$\omega = 0,6 \cdot C \cdot \exp[-14800/RT] \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}), \quad (3)$$

где R — газовая постоянная; T — температура образца. При дальнейшем повышении температуры скорость окисления достигает максимального значения, которое не зависит от температуры. Это значение соответствует вычисленному по уравнению (1), на основании которого и проведен горизонтальный участок кривых.

Наблюдаемый излом кривых скорости окисления получен в [9] при тех же температурах образца. Согласно [10], имеет место еще один излом вблизи температуры плавления окиси, характеризующий более резкое снижение скорости окисления при снижении температуры (твердая окись на поверхности).

Полученный излом кривых находится вблизи температуры кипения трехокиси молибдена. В связи с этим закономерно полагать, что на горизонтальном участке кривых окисная пленка отсутствует на поверхности образцов, так как температура образца превосходит температуру ее кипения, а на наклонном участке она присутствует и, очевидно, создает активационный барьер для подвода кислорода к поверхности металла. Согласно рис. 1, все измеренные температуры горения образцов молибдена лежат выше температуры кипения окиси, т. е. в области, где отсутствует зависимость скорости окисления от температуры, поэтому в соотношение (1) не входит температура образца.

Исследование окисления образцов вольфрама с $d=6$ мм проводилось при двух концентрациях кислорода в потоке ($0,3$ и $0,6$) в интервале температур $1820—2350$ К. Здесь так же, как и в случае горения, окись стекает с образца, а скорость окисления не зависит от температуры и соответствует значению, вычисленному из (1), т. е. контролируется подводом окислителя из окружающей среды. Аналогичный результат получен при окислении вольфрама в чистом кислороде [11] при 1 атм в интервале температур $2170—3440$ К. В связи с этим полученная выше скорость горения крупных образцов не зависит от их температуры.

Процесс окисления (горения) является диффузионным, если его скорость полностью контролируется подводом окислителя из окружающей среды. Если же процесс окисления имеет энергию активации, т. е. его скорость зависит от температуры образца, то условно будем называть его кинетическим, хотя при этом его скорость может лимитироваться диффузией реагентов через окисную пленку или скоростью реакции металла с кислородом.

Изложенный экспериментальный материал дает возможность выделить основные характеристики процессов воспламенения и горения образцов молибдена и вольфрама. Из наблюдения за яркостью зоны конденсации и поверхности образца молибдена, основываясь на том, что температура образца при горении всегда превосходит температуру кипения окиси, можно заключить, что основное тепловыделение при окислении молибдена происходит на поверхности. При этом воспламенение реализуется в условиях, когда на образце присутствует окисная пленка, создающая активационный барьер для диффузии кислорода к поверхности металла, а горение — в отсутствие этой пленки. Области температур воспламенения и горения (области кинетического и диффузионного режимов окисления) разделяются граничной температурой (T_{gr}), которая для молибдена близка к температуре кипения его трехокиси.

При окислении вольфрама на больших образцах жидкую окисную пленку практически не влияет на скорость окисления, а накопление окиси на малых образцах существенно снижает ее. Согласно [12], коэффициент диффузии в жидкостях экспоненциально зависит от температуры и имеет низкие значения энергии активации. Кроме того, важна и длина пути переноса вещества (толщина пленки), обуславливающая величину градиента концентрации. При окислении больших образцов, когда окись хорошо стекает с поверхности, толщина окисной пленки мала и ее диффузионное сопротивление не является лимитирующим в процессе окисления. При утолщении окисной пленки ее диффузионное сопротивление возрастает и начинает оказывать существенное влияние на скорость окисления.

При воспламенении и горении вольфрама реакция протекает на поверхности образца. В обоих случаях на образце присутствует жидкую окисную пленку. Переход от кинетического к диффузионному режиму взаимодействия на крупных образцах осуществляется вблизи температуры плавления трехокиси вольфрама. Эту температуру (для данного случая) можно рассматривать в качестве граничной. В то же время, согласно [9], скорость окисления вольфрама перестает зависеть от температуры в среде CO_2 при ~ 2700 К, а в парах воды при ~ 2300 К. Очевидно, скорость диффузии молекул H_2O и CO_2 через жидкую пленку ниже, чем молекул кислорода, и переход к диффузионному режиму осуществляется при более высоких температурах образца.

На основе экспериментальных результатов по скоростям окисления проведен расчет температур горения и воспламенения в предположении, что тепловыделение происходит на поверхности образца. Температура горения рассчитывалась из уравнения теплового баланса

$$\dot{m}(Q - v_{ok}L) = \varepsilon \sigma_0 T^4 + \alpha(T - T_c), \quad (4)$$

где Q — теплота сгорания металла; L — теплота испарения или плавления окисла; v_{ok} — стехиометрический коэффициент, характеризующий отношение веса окисла к весу израсходованного металла; T_c — температура среды; ε — коэффициент излучательной способности поверхности; σ_0 — постоянная Стефана — Больцмана; α — коэффициент теплоотдачи. При расчетах учитывалось увеличение коэффициента излучательной способности реагирующей поверхности. Степень увеличения определялась по изменению температуры разогретых образцов в опытах по окислению при замене инертной среды на окислительную. Коэффициенты излучения в инертной среде заимствованы из [13]. Для поверхности образцов молибдена, покрытой окисной пленкой, получено $\varepsilon = 0,55$ — $0,48$, а при более высоких температурах (выше температуры кипения окиси) $\varepsilon \approx 0,7$. Найденные значения ε для поверхности образцов вольфрама, покрытых окисной пленкой, находятся в пределах $0,6$ — $0,45$.

Расчет температур горения образцов молибдена по уравнению (4) для $d=6$ и 3 мм хорошо согласуется с экспериментом при $\varepsilon=0,7$ (см. рис. 1). Для вольфрама расчетная кривая совпадает с экспериментальной для $d=6$ мм (см. рис. 2, 1), если ε уменьшается от 0,55 до 0,4 при повышении температуры. Такой характер поведения ε для окислов типичен.

Смысл температуры воспламенения, измеряемой в данной работе, не соответствует ее определению в стационарной теории теплового взрыва. Из двух условий, накладываемых теорией (равенство теплоприхода q_1 и теплоотвода q_2 , а также их производных по температуре), в рассматриваемом случае выполняется только первое. Согласно диаграмме Семенова, эта температура соответствует верхней точке пересечения кривых теплоприхода и теплоотвода, в которой $\frac{dq_1}{dT} > \frac{dq_2}{dT}$.

Соответствие с теорией теплового взрыва наблюдается, когда индукционный нагрев не выключается. В этом случае индукционный тепло-приход аналогичен теплоприходу от горячей газовой среды. Значения температур воспламенения, полученные этими способами, отличаются. Экспериментальное определение обеих температур воспламенения может быть использовано для нахождения кинетических характеристик процесса окисления в области температур воспламенения. Применение изотермических методов исследования окисления в этой области затруднено из-за неустойчивости в ней теплового равновесия.

Сопоставим величины экспериментально найденных температур воспламенения образцов молибдена с $d=6$ мм с соответствующими значениями, вычисленными на основании результатов по скоростям окисления. Для этого в уравнение теплового баланса (4) вместо \dot{m} подставляется ω , определяемое уравнением (3). В этом случае использовалась $\varepsilon=0,5$. Как видно из рис. 1, 3, расчетная кривая соответствует экспериментальным точкам. Таким образом, использование представлений о гетерогенной поверхностной реакции дает удовлетворительную количественную взаимосвязь экспериментальных величин.

В горячей среде возможны случаи, когда свойства металла и среды не позволяют образцу разогреться до температур, соответствующих области диффузионного горения, и установившаяся температура лежит в области кинетического режима, где скорость окисления достаточно высока и сопоставима со скоростью диффузионного окисления. Такой режим горения (окисления) можно назвать кинетическим. Из опытов по окислению молибдена, где теплоприход от окружающей среды заменяет индукционное тепло, можно получить выражение для константы скорости кинетического горения. Учитывая, что при $T=T_{rp}$ $\dot{m}=\omega$,

$$k'=kA \exp [-14800/RT], \quad (5)$$

где $A=\exp [14800/RT_{rp}]$.

Подстановка k' вместо k в (2) приводит к экспоненциальному увеличению времени горения при снижении температуры образца. Такой режим горения может реализоваться и при горении малых частиц в интервале температур частицы между температурой плавления окиси и T_{rp} .

Проанализируем возможные изменения механизма горения рассматриваемых металлов при уменьшении размера образцов до малых частиц. Для малых частиц молибдена механизм горения, по-видимому, такой же, как и для крупных образцов, так как не видно причин, в результате которых он может претерпевать изменения при уменьшении размера.

Как следует из настоящих экспериментов, при уменьшении размеров образцов вольфрама до $\sim 1,5$ мм их горение прекращается, поскольку толщина накапливающегося окисного слоя так возрастает, что начинает тормозить процесс окисления. Горение таких образцов, по-видимому, возможно при более высоких температурах среды, когда окись удаляется с поверхности путем испарения. В то же время, если частица вольфрама мала настолько, что в процессе превращения ее основной массы окисный слой на поверхности не достигает толщин, при которых его диффузионное сопротивление начинает лимитировать скорость окисления, то частица сгорит в диффузионном режиме. В этом случае окисел с поверхности не удаляется и, следовательно, не требуются высокие температуры окружающей среды.

Для расчета основных характеристик процесса диффузионного поверхностного горения молибдена и вольфрама (в области $T>T_{rp}$) можно предложить простую модель, где предполагается, что реакция протекает на поверхности сферического образца. Температура на поверхности максимальна и равна температуре образца. Концентра-

ция кислорода на поверхности равна нулю. Продукты окисления в виде паров улетучиваются с поверхности и конденсируются на некотором расстоянии (молибден), либо стекают с поверхности (крупные образцы вольфрама) и не влияют на скорость подвода кислорода к поверхности. Учитывается только способ их удаления (с точки зрения количества тепла, затрачиваемого на этот процесс). При испарении учитывается тепло испарения окиси, а при стекании — теплота плавления окиси. Нет принципиальной разницы, где происходит реакция при горении вольфрама — на поверхности жидкой пленки или на поверхности металла.

Запишем удельную массовую скорость подвода кислорода к поверхности образца

$$\dot{m}_r = N_{u_d} \cdot D_r \cdot \rho_r / d_k \cdot C, \quad (6)$$

где D_r , ρ_r — коэффициент диффузии и плотность окисляющего газа; N_{u_d} — диффузионное число Нуссельта, которое выразим с помощью формулы Маршала — Ранца и введем обозначения

$$N_{u_d} = 2(1 + 0,276 Re_0^{1/2} Sc^{1/3}) = 2f(Re_0). \quad (7)$$

Здесь Sc — число Шмидта. Предполагается, что справедливо следующее равенство:

$$\dot{m} = v_r \dot{m}_r, \quad (8)$$

где v_r — стехиометрический коэффициент, характеризующий отношение массы металла к массе кислорода, необходимого для его полного окисления.

Для капли

$$\dot{m} = \frac{1}{nd_k^2} \frac{d}{d\tau} \left(\frac{1}{6} n d_k^3 \hat{\rho}_T \right) = \frac{1}{2} \rho_T \frac{d(d_k)}{d\tau}. \quad (9)$$

Подставляя в (8) значения из (6) и (9) с учетом (7) и интегрируя, получим выражение для времени горения

$$\tau = \frac{d_k^2}{k \cdot C \cdot f(Re_0)}, \quad (10)$$

где

$$k = 8D_r \rho_r v_r / \rho_T. \quad (11)$$

В выражении (10), аналогичном эмпирическому соотношению (2), k — константа горения в чистом неподвижном кислороде.

Удельная массовая скорость горения капли с учетом (11) имеет вид

$$\dot{m} = 2D_r \rho_r v_r / d_k \cdot C \cdot f(Re_0). \quad (12)$$

Температура капли при горении вычисляется из уравнения теплового баланса (4).

Полученные соотношения (10) — (12) справедливы при $T > T_{rp}$. Это ограничение можно выразить через параметры горения, относящиеся к окружающей среде. Чтобы в определенных условиях образец достиг T_{rp} , необходима соответствующая скорость горения \dot{m}_{rp} , которая определяется по уравнению теплового баланса (4), где температура капли заменяется на T_{rp}

$$\dot{m}_{rp} = \frac{\varepsilon \sigma_0 (T_{rp}^4 - T_n^4) + \alpha (T_{rp} - T_c)}{(Q - v_{ok} L)}. \quad (13)$$

Здесь T_n — температура излучающих поверхностей в горячей среде.

Из (13) следует, что \dot{m}_{rp} возрастает с увеличением лучистых и конвективных теплопотерь и убывает с ростом температуры среды и теплоты сгорания топлива. Поскольку \dot{m}_{rp} можно выразить с помощью (12), то оно совместно с (13) дает взаимосвязь основных параметров горения

$(C, d_k, T_c, f(Re_0))$ на границе рассматриваемого режима горения. Например, граничная концентрация кислорода C_{rp} следующим образом выражается через другие параметры:

$$C_{rp} = \frac{d_k [\varepsilon \sigma_0 (T_{rp}^4 - T_n^4) + \alpha (T_{rp} - T_c)]}{2D_r \rho_r v_r (Q - v_{ok} L) \cdot f(Re_0)}. \quad (14)$$

Из (14) следует, что C_{rp} возрастает с увеличением диаметра капли, луцистых и конвективных теплопотерь и убывает с увеличением температуры среды, теплоты сгорания топлива и скорости обдува.

Рассчитаем значения некоторых величин по приведенным выше формулам и сравним со значениями, найденными экспериментально. Прежде всего рассчитаем константу скорости горения по (11). Коэффициент диффузии, определенный с помощью Леннарда — Джонса для системы кислород — азот, соответствует выражению

$$D_r = 0,174 (T/273)^{1.7} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (15)$$

Без большой ошибки его можно использовать для системы кислород — аргон. Если продукты окисления молибдена и вольфрама состоят из MoO_3 и WO_3 , то $v_r = 2$ и $3,84$ соответственно. Для молибдена расчет дает значение $k = 10,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, которое удовлетворительно согласуется с экспериментальным, а для вольфрама $k = 10,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, что существенно отличается от экспериментального. Если предположить, что продуктом окисления вольфрама является WO_2 , тогда $v_r = 5,75$ и расчет дает $k = 15,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$. Это значение близко к экспериментальному. Состав жидкого окисла на вольфраме, близкий к WO_2 , по-видимому, обусловлен растворением металла в окисле, что отмечалось выше при описании экспериментов. При вычислениях выбирались D_r и ρ_r при $(T+T_c)/2$. Следует отметить, что произведение $D_r \cdot \rho_r$ учитывает влияние температуры на скорость горения. Поскольку $D_r \sim T^{1.7}$, а $\rho_r \sim T^{-1}$, то $k \sim T^{0.7}$.

Вычислим C_{rp} по формуле (14) для образцов молибдена и вольфрама с $d=6$ мм. В расчетах использовался диаметр сферы, определенный из начальной поверхности цилиндра. Для образцов молибдена он равен 7,75 мм, а для вольфрама — 8,2 мм. Остальные величины в случае горения молибдена имеют следующие значения: $T_{rp} = 1730$ К, $\varepsilon = 0,7$, $T_c = 300$ К, $\alpha = 1,14 \cdot 10^{-3}$ кал/(см²·с·град), $v_r = 2$, $v_{ok} = 1,49$, $Q = 1880$ кал/г, $L = 486$ кал/г, $D_r = 1,7 \text{ см}^2/\text{с}$, $\rho_r = 0,39 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$, $f(Re) = 3,14$. При горении вольфрама $T_{rp} = 1740$ К, $\varepsilon = 0,55$, $T_c = 300$ К, $\alpha = 1,16 \cdot 10^{-3}$ кал/(см²·с·град), $v_r = 5,75$, $v_{ok} = 1,18$, $Q = 760$ кал/г, $L = 76$ кал/г, $f(Re) = 1,89$, $D_r = 1,7 \text{ см}^2/\text{с}$, $\rho_r = 0,39 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$. Вычисленное значение C_{rp} для образцов молибдена составляет 0,82, а для образцов вольфрама — 0,72. Эти значения согласуются с экспериментальными (см. рис. 1 и 2).

Таким образом, предлагаемая модель поверхностного диффузионного горения дает правильные количественные результаты по скоростям горения и границам существования рассматриваемого режима горения образцов молибдена и вольфрама. Можно полагать, что если при горении частиц вольфрама средних размеров, когда окись не стекает с поверхности и должна удаляться испарением, конечным продуктом окисления будет не WO_2 , а WO_3 , так как испаряющиеся молекулы WO_2 диффундируют навстречу молекулам кислорода и вероятность образования WO_3 непосредственно у поверхности велика. В этом случае для расчетов приближенно можно использовать представления, развитые для чисто поверхностной реакции. На основе представлений, полученных при исследовании молибдена и вольфрама, проанализируем основные данные по бору, имеющиеся в литературе, и сопоставим их с выводами настоящей работы качественно и количественно.

Экспериментальное исследование воспламенения и горения частиц и образцов бора проводилось как в горячих [2, 3], так и холодных (комнатной температуры) [1, 4, 5] окислительных атмосферах. В этих работах обнаружено, что температура воспламенения частиц бора высока и в зависимости от диаметра и окружающих условий может достигать температуры кипения B_2O_3 . Время горения примерно пропорционально квадрату диаметра и обратно пропорционально концентрации кислорода в окислительной среде.

Как в холодной, так и в горячей окислительной атмосфере качественная картина горения аналогична. Трек горящей частицы состоит из двух частей, имеющих различную яркость свечения. В связи с этим время горения разделялось на участки с низкой τ_1 и с высокой τ_2 яркостью. В зависимости от окружающих условий и диаметра частиц τ_1 может быть больше или меньше τ_2 . В [3—5] величиной τ_1 пре-небрегалось на основании предположения, что на этом участке мала интенсивность реакции и последующий анализ проводился для τ_2 . На основе такого анализа экспериментальных результатов создано несколько теоретических моделей горения частиц бора, например, [14, 15]. Все модели предполагают наличие реакций как на поверхности частицы, так и в окружающем ее объеме. Высокотемпературная модель [14] дополнительно учитывает растворение металла в его окислах, а в [15] рассмотрен механизм превращения бора в B_2O_3 через образование промежуточных газообразных продуктов окисления.

В некоторых случаях эти модели дают удовлетворительное согласие расчетных значений времен горения с экспериментальными, отождествляемыми с τ_2 . В то же время ни одна из них не охватывает всей совокупности результатов, полученных на частицах бора. Согласно [1], жидккая пленка окиси бора создает активационный барьер для диффузии кислорода к поверхности и присутствует на металле вплоть до температуры ее кипения, которую можно рассматривать в качестве T_{gr} .

Наблюдаемая аналогия с молибденом позволяет применить к бору чисто гетерогенную модель горения. Пля количественных оценок проведен анализ результатов работ [3—5]. Следует считать необоснованным исключение из рассмотрения участка горения τ_1 , так как предполагаемая малая интенсивность реакции на этом участке привела бы к потуханию частицы в холодной атмосфере после прохождения луча лазера. Кроме того, для τ_1 , так же как и для τ_2 , наблюдается корреляция (хотя и с большим разбросом) с диаметром частиц, температурой среды и концентрацией кислорода в ней.

В связи с возрастанием \dot{m} по мере уменьшения диаметра температура частицы к концу горения увеличивается [8], а поскольку яркость свечения пропорциональна T^4 , то становится понятным наличие на треках участков с различной яркостью свечения. В то же время повышение температуры частицы при $T > T_{gr}$, согласно настоящим экспериментам на молибдене и вольфраме, не приводит к существенному изменению \dot{m} (при $d = \text{const}$). Теоретически зависимость \dot{m} от температуры учитывается произведением $D_{gr} \rho_r$. Но эта зависимость слабая, поэтому учесть влияние температуры можно выбором величин D_r и ρ_r при некоторой средней температуре частицы. По изложенным соображениям для дальнейшего анализа бралось общее время горения частиц $\tau = \tau_1 + \tau_2$.

Для количественного сопоставления расчетных значений времен горения с экспериментальными использовались результаты [5], где сфероидализированные частицы бора горели в холодной атмосфере, и результаты по горению частиц неправильной формы в сухой горячей атмосфере [3]. При этом учитывалось общее объемное содержание кислорода в смеси, так как исключение из рассмотрения CO_2 и H_2O в [3] необоснованно.

Для расчета времени горения использовалась формула (11), при этом предполагалось, что $f(Re_0) = 1$, поэтому вводилась зависимость $f(Gr)$ [7]

$$f(Gr) = 1 + 0,3Gr^{1/4}Sc^{1/3}, \quad (16)$$

где Gr — число Грасгофа. При вычислении $f(Gr)$ температура частицы приравнивалась температуре кипения бора (3900 К). Оказалось, что отличие в произведениях $D_r \cdot \rho_r \cdot f(Gr)$ невелико и среднее значение составляет $1,2 \cdot 10^{-3}$ г/(см·с). Это позволяет сопоставить расчетные и экспериментальные данные по временам горения графически в координатах

$\frac{d^2}{\tau} = f(C)$. Формула (10) преобразуется к виду

$$\frac{d_0^2}{\tau} = \frac{8v_r}{\rho_r} C \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (17)$$

При окислении бора до B_2O_3 $v_r = 0,456$, а $\rho_r = 2,32 \text{ г}/\text{см}^3$.

Результаты сопоставления представлены на рис. 4, где сплошная линия характеризует расчет по (17), а точки относятся к экспериментальным значениям. Наблюдаемые отклонения экспериментальных точек от расчетной кривой существенно превосходят различие в произведениях $D_r \cdot \rho_r \cdot f(Gr)$. Есть основания предполагать, что они связаны в основном с ошибкой в определении диаметра. Изменение диаметра в 1,33 раза приводит к изменению времени горения в 2 раза.

За эквивалентный диаметр сферической частицы в [3] принималось среднее значение размеров ячеек двух сит, через которые просеивали порошок. Такой выбор может приводить как к завышению диаметра, так и к его занижению в зависимости от формы и размеров кристаллов. Судя по расположению точек на рис. 4 значение диаметров в [3], очевидно, занижено в среднем на 14%. В то же время экспериментальные точки со сфероидализированными частицами располагаются вблизи расчетной кривой.

При исследовании горения частиц бора ($37 \div 124 \text{ мкм}$) в холодной среде [5] получено, что при $C = 0,1$ они не воспламеняются. Этую концентрацию авторы назвали пределом горения. В то же время при $C = 0,21$ и давлении 1 атм в этих же условиях воспламенялись все частицы указанных размеров.

По уравнению (14) можно рассчитать концентрацию кислорода (C_{rp}), ниже которой горение рассматриваемых частиц бора невозможно в холодной среде, предполагая, что $T_p^4 \ll T_{rp}^4$, $f(Re_0) = 1$, $\varepsilon = 1$, $Nu = 2$, $T_c = 300 \text{ К}$, и выбирая коэффициент теплопроводности газа λ [7] и D_r (формула (15)) при $T = 1/2(T_{rp} + T_c)$. Для бора $T_{rp} = 2350 \text{ К}$, $Q = 14100 \text{ кал}/\text{г}$, $L = 1260 \text{ кал}/\text{г}$, $v_r = 0,456$, $v_{ok} = 3,22$. В результате расчета получаем, что при изменении диаметра от 37 до 124 мкм C_{rp} увеличивается от 0,11 до 0,17. Эти данные соответствуют экспериментальным значениям, приведенным выше, что подтверждает правильность выбора T_{rp} для бора.

Проведенные расчеты показывают, что введенное в данной работе понятие границ режимов весьма реально и требует к себе внимательного отношения при экспериментальном исследовании и при практичес-

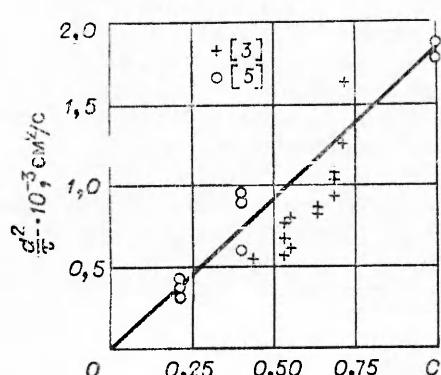


Рис. 4. Зависимость отношения квадрата диаметра к полному времени горения частиц бора от концентрации кислорода в среде.

ком использовании металлов. Предлагаемая модель горения удовлетворительно описывает экспериментальные результаты и по горению бора (с учетом корректировки), полученные в существенно различных условиях, а следовательно, может быть использована для практических расчетов.

Теоретические разработки моделей воспламенения частиц бора проанализированы в [15]. Анализ проведен для выяснения лимитирующей стадии скорости окисления. При этом имелись в виду следующие стадии:

- 1) взаимодействие кислорода с металлами;
- 2) диффузия кислорода через жидкую пленку;
- 3) диффузия кислорода из окружающей среды.

Авторы не пришли к определенному заключению, ссылаясь на недостаточность экспериментальных данных.

Из представленных в настоящей работе экспериментальных результатов, а также результатов по окислению молибдена и вольфрама [9—11] следует, что активационный барьер для проникновения кислорода к поверхности металла создает жидккая окисная пленка, при этом энергии активации различны в неодинаковых средах. В связи с этим имеет смысл рассматривать только две последние стадии, степень влияния которых можно определить через величину энергии активации окисления в данной среде. Низкое значение энергии предполагает участие обеих стадий, а высокое исключает третью.

Поступила в редакцию
22/V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Талли.— В сб.: Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М., ИЛ, 1963.
2. М. А. Гуревич, И. М. Кирьянов, Е. С. Озеров. ФГВ, 1969, 5, 2, 217.
3. A. Maćek, J. M. Semple. Combust. Sci. Technology, 1969, 1, 3, 181.
4. A. Maćek, J. M. Semple. Thirteenth Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, 1971, p. 859.
5. A. Maćek. Fourteenth Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, 1973, p. 1401.
6. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1976, 12, 4, 544.
7. С. С. Кутателадзе, В. М. Боришанский. Справочник по теплопередаче. М.—Л., ГЭИ, 1959.
8. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1978, 14, 5, 3.
9. Г. Г. Андреев, А. К. Рудько, Э. П. Юкина.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1977.
10. E. S. Bartlett, D. N. Williams. Trans. AIME, 1958, 212, 280.
11. R. W. Bartlett. Trans. AIME, 1964, 230, 1097.
12. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1975.
13. Излучательные свойства твердых материалов. Справочник: М., «Энергия», 1974.
14. G. Mohan, F. A. Williams. AIAA, J., 1972, 10, 6, 776.
15. Л. А. Клячко, Д. И. Полищук и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1977.