

поджигаемой системы совпадают с пределом по горению воспламенителя, а в режиме «сжигания» предел по зажиганию поджигаемой системы настолько превышает предел по ее горению, насколько больше предел по горению воспламенителя относительно предела по горению поджигаемой системы.

2. При разных теплофизических параметрах соотношение между предельными коэффициентами теплоотдачи почти не меняется в случае, если поджигаемая система хуже проводит тепло, чем воспламенитель. Если поджигаемая система — лучший проводник тепла, чем воспламенитель, то предел по зажиганию может стать меньше предела по горению, характерного для этой системы.

3. Временные характеристики процесса зажигания безгазовой системы волной горения чувствительны к изменению теплофизических параметров лишь в случае, когда поджигаемая система лучше проводит тепло, чем воспламенитель.

4. С увеличением коэффициента теплоотдачи в индукционном режиме зажигания возрастает в основном время задержки зажигания, а в режиме «сжигания» — время установления стационарного горения поджигаемой системы.

5. При режиме «сжигания» для различных соотношений теплофизических параметров и коэффициентов теплоотдачи, больших предела по горению поджигаемой системы, имеет место режим периодически затухающего горения.

*Поступила в редакцию  
16/V 1977*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Струнина, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
2. А. Г. Мержанов, А. Э. Аверсон. Combust. Flame, 1971, 16.
3. С. С. Новиков, П. Ф. Похил и др. Докл. АН СССР, 1968, 180, 1391.
4. О. И. Нефедова, С. С. Новиков и др. ПМТФ, 1970, 2, 85.
5. В. С. Берман, С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. Докл. АН СССР, 1973, 211, 5.
6. P. H. Thomas, P. C. Bowes. Trans. Faraday Soc., 1961, 57, 2001.
7. В. В. Барзыкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1966, 169, 6.
8. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
9. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин. — В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.

#### О ВЛИЯНИИ ПЛЕНКИ ОКИСЛА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

*М. А. Гуревич, Е. С. Озеров, А. А. Юринов*

*(Ленинград)*

В работе [1] на установке с «плоскопламенной» газовой горелкой найдено, что предельная для воспламенения частиц алюминия температура газа близка к температуре плавления окиси алюминия и практически не зависит от размера частиц. В работе [2] также экспериментом установлено, что предельная температура в зависимости от размера частицы имеет минимум и может быть значительно ниже температуры плавления окисла. Последнее обнаружено также в [3, 4]. Возможно, что причина расхождения состоит в том, что авторы [1] не измеряли температуру газа, а считали ее равной теоретической темпера-

туре горения газовой смеси. Настоящие измерения на установке, похожей на использованную в [1], показали, что температура продуктов сгорания быстро уменьшается по мере удаления от горелки и в месте воспламенения частиц заметно ниже теоретической.

В [5] высказано предположение, что количественное и качественное расхождение результатов работ [1, 2] объясняется влиянием примесей в алюминии, испытанном авторами [2]<sup>1</sup>. Добавка к алюминию других металлов ведет к облегчению воспламенения, но одновременно ослабляет зависимость скорости предпламенного окисления от массы образованного окисла. Например, в настоящих опытах частицы сплавов алюминия с магнием (в том числе и при малом содержании магния) воспламенялись тем легче, чем крупнее размер, причем для частиц  $> 15$  мкм предельная температура была ниже, чем для алюминия. (Все описанные ниже опыты проведены на установках с силитовыми стержнями (до 1420 К [7]) или с газовой горелкой (до 2100 К [6]).)

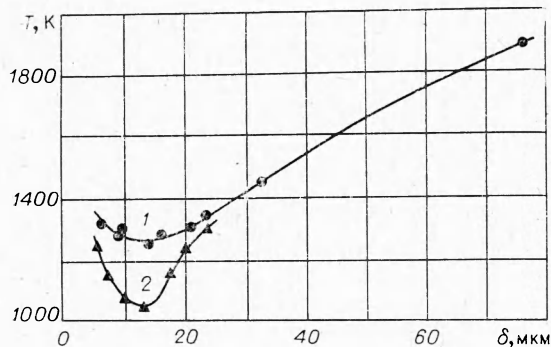
В работах [8, 9] получены расчетные зависимости предельной температуры от размера частицы, сходные с результатами опытов [2]. Авторы этих работ использовали предположение об определяющей роли кристаллизации окисла в ускорении реакции на начальной стадии и резком замедлении окисления в конце процесса кристаллизации. Это предположение опиралось на данные о характере процесса беспламенного окисления, сопровождающегося кристаллизацией аморфного окисла в  $\gamma$ -структуру [10, 11]. Предполагалось, что при этом структурном переходе, а также при более высокотемпературном переходе  $\gamma \rightarrow \alpha$  возрастает концентрация дефектов структуры в защитном слое окисла и увеличивается диффузионная проницаемость последнего на незакристаллизованных участках. Судя по опытным данным [10], с самого начала процесса кристаллизации и почти до его завершения скорость окисления (изменения массы образца) практически не зависит от массы образованного окисла. Поэтому в расчетных схемах [8, 9] не учитывалась зависимость скорости окисления от толщины окисного слоя. В [12] использовалась отличная от [8, 9] модель процесса кристаллизации: изменялась не поверхность реагирования, а коэффициент диффузии окислителя и учитывался рост толщины окисного слоя. Результаты расчетов по такой модели также близки к опытным данным [2].

Авторы работы [13] показали, что опытные зависимости [2] могут быть получены расчетом и с использованием модели, в которой не учитывается явно кристаллизация окисла, но используется сильная (экспоненциальная) зависимость скорости окисления от толщины окисного слоя.

В [14] эксперимент проводился с алюминиевыми проволоками, нагреваемыми электрическим током. Найдено, что предварительное прокаливание их до завершения процессов кристаллизации оказывает слабое влияние на предел воспламенения. На этом основании отрицалась определяющая роль процесса кристаллизации окисла в развитии предпламенных процессов. Нами была проделана аналогичная проверка для частиц алюминия, покрытых аморфным исходным окислом. После прокаливания порошка в чистом аргоне при температуре 870 К завершался переход аморфного окисла в  $\gamma$ -структуру и предел воспламенения частиц оптимального размера ( $5 \div 7$  мкм в воздухе и  $12 \div 14$  мкм в водяном паре) увеличивался от  $\sim 1000$  до  $\sim 1270$  К в воздухе и от  $\sim 1030$  до  $\sim 1250$  К в водяном паре.

На рисунке показаны опытные зависимости предельной температуры от размера частицы в водяном паре: 1 — для частиц, покрытых  $\gamma$ -окислом, и 2 — для частиц, покрытых аморфным окислом (данные из работы [2]). Видно, что справа от минимума различие между предела-

<sup>1</sup> В [2] приведены данные для алюминия высокой чистоты.



ми воспламенения частиц с различной структурой исходного окисла уменьшается (и становится сравнимым с доверительным интервалом для опытных величин). Таким образом, для крупных частиц (как и для проволок, испытанных в [2]) предварительная кристаллизация окисла до  $\gamma$ -структуры слабо влияет на предел воспламенения.

Однако остается еще второй структурный переход  $\gamma \rightarrow \alpha$ , влиянием которого можно объяснить появление минимума на кривой зависимости предела воспламенения от размера частиц, вначале покрытых  $\gamma$ -окислом. Проверить это предположение пытались предварительным прокаливанием порошка в аргоне при температуре 1520 К. При этом порошок спекался или сплавлялся. Спеченные образцы измельчались до одиночных частиц или конгломератов, размеры которых примерно совпадали с размерами частиц исходного порошка. При испытании полученных таким образом частиц на трековой установке предел воспламенения не был достигнут до  $T=1400$  К. Напомним, что для частиц, покрытых  $\gamma$ -окислом, минимальная предельная температура была 1270 К. Эти результаты дают надежду на правильность первоначального предположения о заметном влиянии процесса кристаллизации на скорость предпламенного окисления алюминия.

Нужно обратить внимание и на следующее обстоятельство. В настоящих опытах наблюдалось два вида треков горящих частиц: ярко-красные длинные с четкими границами и ярко-белые короткие с размытыми границами. Первые, вероятно, соответствуют режиму «медленного» поверхностного горения (высокотемпературное окисление), вторые — режиму «быстрого» парофазного горения. В обоих случаях в продуктах горения содержались частицы окисла (при парофазном горении — и полые оболочки), но при гетерогенном горении в продуктах всегда содержался металл.

Температуры среды, предельные для развития поверхностного и парофазного горения заметно отличались друг от друга. Например, в опытах по воспламенению в водяном паре частиц алюминия фракции  $33 \div 77$  мкм красные треки наблюдались при  $T > 1170$  К, а белые — при  $T > 1420$  К. В интервале температур (1420–1900) К наблюдались треки обоих типов и лишь при  $T > 1900$  К все частицы горели парофазно. Следуя [1, 8], можно предположить, что парофазное воспламенение и сравнительно быстрое горение обеспечиваются только после расплавления пленки окисла ( $T_{пл} \sim 2300$  К). Значительная длительность поверхностного горения и сравнительно небольшое отличие температуры газа от  $T_{пл}$  окисла позволяют предположить, что такое горение представляет собой «докритические» режимы высокотемпературного окисления (см. [8]). При этом скорость окисления определяется диффузионной проницаемостью твердого окисного слоя, слабо зависящей от его толщины (например, в соответствии с [15] — по параболическому закону).

Таким образом, при описании процессов предпламенного окисления и воспламенения частицы нужно учитывать ненулевую скорость окисления металла, покрытого кристаллическим окислом. Нетрудно представить (см. [9]), что в этом случае с ростом размера частиц влияние процесса кристаллизации будет ослабевать, и для крупных частиц (как и для сравнительно толстых проволок, испытанных в [14, 15]), предел воспламенения не будет зависеть от структуры исходной окисной пленки.

В динамическом режиме предпламенного прогрева частицы ее температура достигает значений, при которых становится возможным структурный переход окисла  $\gamma \rightarrow \alpha$  еще до того, как завершился процесс преобразования аморфного окисла в  $\gamma$ -окисел. Вследствие этого механизм и константы скоростей процессов, характеризующие окисление алюминия в стационарных условиях, могут не соответствовать процессам в динамическом режиме. Поэтому для количественного описания процессов воспламенения можно воспользоваться одной из упомянутых расчетных схем, обеспечив ее соответствующими суммарными кинетическими константами. Учитывая приближенный характер расчетной схемы, можно не считаться с влиянием испарения металла, стефановского потока и внешнего диффузионного сопротивления на скорость предпламенного окисления частицы. Вычислениями проверено, что такие упрощения слабо сказываются на соответствии расчетных зависимостей [9] опытным данным [2].

В то же время нужно учесть конечную скорость окисления на участках поверхности, покрытых кристаллическим окислом. Будем считать, что скорость окисления на этих участках обратно пропорциональна толщине окисного слоя и количественно соответствует кинетическому уравнению, приведенному в [15]. В таком случае уравнения, описывающие предпламенные разогрев и окисление частицы алюминия, запишутся в следующем виде:

$$1/6 \cdot \delta c_T \rho_T \cdot dT_s/dt = qk_* \exp(-E/RT_s) \rho n \sigma - Nu \lambda / \delta \cdot (T_s - T_v) + q(1 - \sigma) \cdot D_* \rho n / h \cdot \exp(-E_1/RT_s), \quad (1)$$

$$d\sigma/dt = -\sigma_* \rho n \sigma \exp(-E/RT_s), \quad (2)$$

$$dh/dt = D_* \rho n / \beta \rho_{ок} h \cdot \exp(-E_1/RT_s), \quad \beta = 2\mu_{Al_2O_3} / 3\mu_{O_2}, \quad (3)$$

$$T_s(0) = T_0, \quad \sigma(0) = 1, \quad h(0) = h_0. \quad (4)$$

Здесь  $T_s, T_v$  — температуры частицы и окружающего газа;  $\delta$  — размер частицы;  $\rho, \rho_T$  — плотности газа и частицы;  $c_T$  — теплоемкость материала частицы;  $\lambda$  — теплопроводность газа;  $n$  — относительное содержание окислителя в газе;  $h$  — толщина окисного слоя;  $\sigma$  — доля поверхности частицы, свободная от кристаллического окисла;  $E, E_1$  — энергии активации;  $k_*, D_*, \sigma_*$  — предэкспоненты;  $q$  — тепловой эффект реакции, отнесенный к единице массы окислителя;  $\mu$  — молекулярный вес. Интегрирование задачи (1)–(4) дает зависимость температуры частицы от времени. Конечно, эта температура проходит через максимум. Критическим условием воспламенения частицы считается равенство максимальной температуры частицы температуре плавления окисла ( $T_{пл}^*$ ) [1, 2, 8]

$$\left. \frac{dT_s}{dt} \right|_{T=T_{пл}^*} = 0. \quad (5)$$

Это условие опирается на известный факт резкого увеличения диффузионной проницаемости окисла при его расплавлении (коэффициенты диффузии в жидкостях на несколько порядков выше, чем в твердых телах).

При нахождении критических режимов воспламенения путем численного интегрирования задачи (1)–(5) использовались физические и кинетические константы, приведенные в работе [9], с одним уточнением. Предэкспонент  $k_*$  уменьшали таким образом, чтобы добавление последнего слагаемого в уравнении (1) (в сравнении с соответствующим уравнением в [9]) не изменило расчетных значений  $T_{кр}$  в окрест-

ности минимума зависимости  $T_{кр}(\delta)$ : для кислорода вместо  $k_* = 1,8 \times 10^4$  м/с [9] бралось  $k_* = 10^4$  м/с. Значения констант для скорости диффузии окислителя через кристаллический окисел взяты из [15]:  $D_* = 1,9 \cdot 10^4$  м/с,  $E/R = 8500$  К. В результате расчета получено лучшее соответствие с экспериментом для воспламенения частиц больших размеров. Ниже приведены опытные [2] и расчетные значения  $T_{кр}$  в среде, содержащей 20% кислорода.

$\delta$ , мкм	$T_{кр}$ , К (опыт)	$T_{кр}$ , К (расчет)
6	995	1000
20	1580	1300
30	1800	1800
40	2100	2000

Таким образом, изложенная здесь схема расчета дает удовлетворительное согласие с экспериментами [2] и [15]. К сожалению, не удалось провести сопоставление для воспламенения алюминия в водяном паре, так как для этого случая неизвестны константы скорости окисления алюминия, покрытого пленкой  $\alpha$ -оксида.

Такой расчет позволяет также удовлетворительно вычислить время индукции, которое отсчитывается до момента достижения частицей температуры плавления оксида. Например, для воспламенения частиц алюминия в водяном паре при температуре среды 2050 К даже без учета окисления на закристаллизованной части поверхности расчетные значения времени индукции оказываются близкими к опытным:

$\delta$ , мкм	$t_{и}$ , мс (опыт)	$t_{и}$ , мс (расчет)
20	1,5	2,1
55	7,5	10,4
75	13,8	19,1
80	16,5	23,0
120	32,0	44,0

В расчете использовались константы из работы [9], кроме  $\sigma_*$ , уточненной по пределу воспламенения частицы размером 130 мкм ( $T_{кр} = 2050$  К,  $\sigma_* = 2,15 \cdot 10^2$  м<sup>2</sup>/кг). Учитывалось также время плавления алюминия. Оно находилось из условия, что при температуре плавления алюминия все тепло, подводимое из среды и выделенное в химической реакции, расходуется на плавление. Расчеты показали, что в процессе плавления металла изменения толщины и структуры пленки оксида незначительны. Поэтому в расчете предельных условий воспламенения необязательно учитывать процесс расплавления металла.

Поступила в редакцию  
6/IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Friedman, A. Mašek. Comb. and Flame, 1962, 6, 9.
2. М. А. Гуревич, К. И. Лапкина, Е. С. Озеров. ФГВ, 1970, 6, 1, 52.
3. В. А. Федосеев.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 3. Киев, «Наукова думка», 1970.
4. Д. А. Гордон.— В сб.: Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М., «Мир», 1963.
5. Б. И. Хайкин, В. Н. Bloshenko, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 1, 34.
6. В. П. Грачуха, Е. С. Озеров, А. А. Юринов. ФГВ, 1971, 7, 2.
7. М. А. Гуревич и др. ФГВ, 1969, 5, 3.
8. Т. И. Алексеева, М. А. Гуревич, Е. С. Озеров. Тр. ЛПИ имени М. И. Калинина, № 280. 1967.
9. М. А. Гуревич, Г. Е. Озеров, А. М. Степанов. ФГВ, 1970, 6, 3.
10. D. W. Aylmore, S. J. Gregg, W. B. Jepson. J. Inst. Met., 1960, 88, 1.
11. P. E. Doherty, R. S. Davis. J. Appl. Phys., 1963, 34, 3.

