

прессе. Взрывы возникают как при повышении, так и при резком сбросе давления. (По-видимому, возникновение взрыва на стадии падения давления возможно и при ударе). Наряду со взрывами (так же, как при ударе) наблюдается разрушение таблетки ВВ, не сопровождающееся его разложением. Пластичные ВВ или вещества, содержащие небольшое количество легкоплавких примесей, взрыва при медленном сжатии не давали.

Высказано предположение о сходстве механизмов разрушения и взрыва при ударном и статическом нагружении. Не исключено, что аналогичный механизм разогрева возможен и при более высокой скорости воздействия (распространение и передача детонации, прострел пульей и т. д.).

Поступила в редакцию
13/VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Б. Харитон. Сборник статей по теории взрывчатых веществ. Под ред. К. К. Андреева и Ю. Б. Харитона. М., Оборонгиз, 1940.
2. Н. А. Холево. Сб. «Физика взрыва», № 3. М., Изд. АН СССР, 1955; Сб. «Теория взрывчатых веществ». М., Оборонгиз, 1963.
3. К. К. Андреев. Сб. «Теория взрывчатых веществ». М., Оборонгиз, 1963.
4. E. K. Rideal, A. J. B. Robertson. Proc. Roy. Soc., 1948, A195, 12.
5. Л. Г. Болховитинов. Канд. дисс. М., 1960; Докл. АН СССР, 1959, 125, 3. 1961, 136, 3; Докл. АН СССР, 1961, 136, 6.
6. Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев, Л. Г. Болховитинов. Докл. АН СССР, 1960.
7. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. Оборонгиз, 1960.
8. К. К. Андреев, Ю. А. Терехина. Сб. «Теория взрывчатых веществ». Оборонгиз, 1963.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
10. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
11. Ф. Боуден, А. Иоффе. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах. М., ИЛ, 1955.

УДК 536.468

ГЕТЕРОГЕННОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОЙ ЧАСТИЦЫ В КИСЛОРОДЕ И ВОДЯНОМ ПАРЕ

М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанов
(Ленинград)

Опытом установлено [1], что предельная для воспламенения алюминиевой частицы температура среды с увеличением размера частицы сначала уменьшается, а затем возрастает, приближаясь к температуре плавления окисла. Последнее обстоятельство не может быть объяснено только на основании элементарной теории теплового взрыва, из которой следует, что температура среды на пределе самовоспламенения частицы падает с ростом размера частицы. Необходимо, следовательно, учесть дополнительно какой-то фактор, сильно влияющий на процесс

тепло- и массообмена частицы со средой. Из анализа экспериментальных данных по низкотемпературному окислению образцов алюминия [2, 3] и по воспламенению одиночных алюминиевых частиц [1, 4] можно сделать вывод, что таким важным фактором является пленка окисла, покрывающая частицу.

Расчеты [5] показывают, что газопроницаемость расплавленной пленки окисла на несколько порядков больше, чем твердой. Кроме того, жидкая пленка в большинстве случаев стекает с частицы под действием своей тяжести или разрывается парами металла. Поэтому, начиная с того момента, когда частица алюминия нагреется до температуры плавления окисла, влиянием окисной пленки можно пренебречь.

Итак, предельное условие самовоспламенения частицы:

$$\text{при } Q' = Q'' \frac{dQ'}{dT_s} = \frac{dQ''}{dT_s}, \quad (1)$$

полученное из элементарной теории теплового взрыва без учета диффузионного сопротивления окисной пленки, в данном случае является необходимым, но не достаточным (Q' — тепловыделение за счет химической реакции на поверхности металла; Q'' — теплоотвод от частицы теплопроводностью плюс тепло на испарение металла; T_s — температура частицы). Необходимо еще, чтобы расплавилась пленка окисла.

С другой стороны, если в процессе нагрева частицы учитывать диффузионное сопротивление твердого окисла, покрывающего поверхность металла, то в определенных условиях температура частицы может и не достичь температуры плавления окисла. Попав в горячую среду, частица сначала греется за счет теплообмена; затем температура ее несколько превышает температуру среды за счет тепловыделения от реакции и, наконец, начинает падать, так как растет масса окисленного металла и его диффузионное сопротивление. Условие, которое определяет, достигнет или нет в процессе нагрева температура частицы температуры плавления окисла $T_{\text{ок}}^{\text{пл}}$, можно записать в виде

$$T_s = T_{\text{ок}}^{\text{пл}} \text{ при } \frac{dT_s}{dt} = 0. \quad (2)$$

Это условие тоже не является достаточным для воспламенения алюминиевой частицы. Необходимо еще, чтобы при этом

$$\frac{dQ'}{dT_s} > \frac{dQ''}{dT_s}.$$

Очевидно, что для той области размеров частиц, для которых предельная температура среды растет с увеличением размера частицы, предел воспламенения определяется условием (2), а условие (1) заведомо выполняется.

Пленка окисла, покрывающая частицу алюминия, может оказывать влияние на массообмен частицы с газовой средой в силу, по крайней мере, двух обстоятельств. Во-первых, в процессе окисления металла увеличивается толщина пленки; во-вторых, опытные данные [6, 7] показывают, что по мере нагрева алюминиевого образца в массе аморфного окисла растут кристаллы. И в первом и во втором случае уменьшается диффузионная проводимость окисной пленки, а следовательно, замедляются гетерогенная реакция и процесс испарения металла. Влияние пленки окисла на условие воспламенения алюминиевой частицы было аналитически исследовано в двух предельных случаях [8]:

1. Кристаллическая структура пленки не меняется, а диффузионная проводимость зависит от ее температуры и толщины. При таких предло-

ложениях температура среды на пределе воспламенения, определенная из условия (2), должна падать с ростом размера частицы. Такой вывод противоречит опытным данным [1].

2. Диффузионная проводимость окисной пленки зависит от ее структуры и температуры, но не зависит от толщины. Учитывая влияние пленки окисла на массообмен частиц со средой в таком аспекте, авторы [8] показали, что зависимость предельной температуры среды от размера частицы, определенная из условия (2), качественно совпадает с опытными данными [1].

Таким образом, определяем два значения температуры среды: первое из условия (1), обеспечивающего «тепловой взрыв» частицы; второе из условия расплавления пленки окисла (2). Предельной для воспламенения частицы температурной среды считается большая из этих температур. В соответствии с результатами работы [8] полагаем, что скорость окисления алюминия, покрытого аморфным окислом, определяется кинетикой гетерогенной реакции и не зависит от толщины окисной пленки. Но со временем в массе аморфного окисла растут кристаллы. Поскольку газопроницаемость кристаллического окисла намного меньше, чем аморфного, можно принять, что взаимодействие металла с окислителем происходит только на поверхности, не покрытой кристаллами.

При указанных предположениях рассмотрим квазистационарный тепло- и массообмен сферической частицы алюминия с кислородсодержащей средой. Считается, что перенос массы и тепла вблизи частицы осуществляется в пределах приведенной пленки с радиусом

$$r_1 = r_s \frac{Nu}{Nu - 2}, \quad (3)$$

где Nu — критерий Нуссельта, r_s — радиус частицы.

Если химическая реакция еще не перешла с поверхности металла в паровую фазу (большим препятствием такому переходу является пленка окисла), то распределения температуры и содержаний паров и кислорода вблизи частицы описываются системой уравнений:

$$\begin{aligned} \lambda \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right) - \rho v c_p \frac{dT}{dr} &= 0; \\ \rho D \left(\frac{d^2 n_n}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dn_n}{dr} \right) + \rho v \frac{dn_n}{dr} &= 0; \\ \rho D \left(\frac{d^2 n_k}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dn_k}{dr} \right) - \rho v \frac{dn_k}{dr} &= 0; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\rho v r^2 = \rho_s v_s r_s^2.$$

Здесь n_n и n_k — массовые содержания паров металла и кислорода соответственно; v — стефановская скорость.

Коэффициенты теплопроводности и диффузии, а также удельные теплоемкости паров металла, кислорода и нейтрального газа полагаются одинаковыми. Кроме того, удельная теплоемкость c_p , коэффициент теплопроводности λ и произведение коэффициента диффузии на плотность газа ρD принимаются постоянными в пределах приведенной пленки

($\lambda = \lambda_s$, $\rho D = \rho_s D_s$). Причем $\rho_s T_s = \rho^* T^*$, а $\lambda_s = \lambda^* \left(\frac{T_s}{T^*} \right)^{\gamma}$.

Граничные условия системы уравнений (4) следующие.

1. На поверхности металла пары насыщены, но проникать в объем они могут только через незакристаллизованную поверхность. Поэтому парциальное давление паров вблизи поверхности частицы p_{ns} меньше давления насыщения при температуре частицы. Считаем, что

$$p_{ns} = \sigma p^* \exp\left(-\frac{l}{R T_s}\right), \quad (5)$$

где σ — доля поверхности частицы, свободная от кристаллов; p^* — предэкспонентный множитель; теплота испарения алюминия l полагается не зависящей от температуры.

$$2. \quad T(r_s) = T_s. \quad (6)$$

3. Полный газовый поток у поверхности частицы складывается из потоков кислорода и паров металла:

$$\rho_s v_s = -\rho_s D_s \left(\frac{d n_k}{d r}\right)_{r=r_s} + \rho_s v_s n_{ks} - \rho_s D_s \left(\frac{d n_n}{d r}\right)_{r=r_s} + \rho_s v_s n_{ns}. \quad (7)$$

4. Поток кислорода к поверхности металла равен скорости гетерогенной реакции, идущей, как уже упоминалось, только на незакристаллизованной поверхности:

$$-\rho_s D_s \left(\frac{d n_k}{d r}\right)_{r=r_s} + \rho_s v_s n_{ks} = -\sigma k_s = -\sigma k_s^* \rho_s n_{ks} \exp\left(-\frac{E_s}{R T_s}\right) \quad (8)$$

(E_s — энергия активации, k_s^* — предэкспоненциальный множитель). Принято, что реакция имеет первый порядок по кислороду и подчиняется температурной зависимости Аррениуса.

Во внешней среде содержание кислорода и температура заданы, а паров металла нет:

$$5. \quad n_k(r_1) = n_{k1}; \quad (9)$$

$$6. \quad T(r_1) = T_1; \quad (10)$$

$$7. \quad n_n(r_1) = 0. \quad (11)$$

Вместо искомой скорости испарения частицы $\rho_s v_s$ введем безразмерный параметр

$$\eta_1 = \exp\left(\frac{\rho_s v_s c_p \sigma_0}{\lambda_s \text{Nu}}\right) - 1, \quad (12)$$

где δ_0 — диаметр частицы.

Пусть число Льюиса $Le = \frac{\lambda_s}{c_p \rho_s D_s} = 1$. Тогда, решив задачу (систему уравнений (4) при граничных условиях (5)–(11)) и воспользовавшись соотношением (3), получим равенство для определения параметра η_1 , как функции температуры частицы T_s , величины «свободной» поверхности σ и параметров δ_0 , T_1 и n_{k1} :

$$\begin{aligned} 1 + \frac{\text{Nu} \lambda_s}{\sigma c_p \delta_0 \rho_s k_s^*} \frac{(1 + \eta_1) \ln(1 + \eta_1)}{\eta_1} \exp\left(\frac{E_s}{R T_s}\right) &= \\ &= \frac{n_{k1}}{1 + \eta_1 - \left(1 - \frac{\mu_a}{\mu_k}\right) (n_{k1} + \eta_1)} - \eta_1 \\ &= \frac{\mu_a}{\mu_n} \left[\frac{P}{\sigma p^*} \exp\left(\frac{l}{R T_s}\right) - 1 \right] + \frac{\mu_a}{\mu_k} \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь P — давление во внешней среде; μ_k , μ_n и μ_2 — молекулярные веса соответственно кислорода, паров металла и нейтрального газа.

Полагая, что поля температур и концентраций в приведенной пленке безынерционно следуют за изменением температуры частицы и изменением закристаллизованной поверхности, запишем уравнение нагрева частицы. Ее теплосодержание меняется со временем за счет тепловыделения от поверхностной реакции, теплообмена со средой и тепла, идущего на испарение металла:

$$c_m \rho_m \frac{\pi \delta_0^3}{6} \frac{dT_s}{dt} = q_s c \pi \delta_0^2 k_s^* \rho_s n_{ks} \exp\left(-\frac{E_s}{R T_s}\right) + \lambda_s \left(\frac{dT}{dr}\right)_{r=r_s} \pi \delta_0^2 - l \left[-\rho_s D_s \left(\frac{dn_n}{dr}\right)_{r=r_s} + \rho_s v_s n_{ns} \right] \pi \delta_0^2$$

Здесь c_m и ρ_m — соответственно удельная теплоемкость и плотность частицы; q_s — удельная теплота реакции жидкого металла с кислородом по кислороду при образовании твердого окисла. Считается, что вся частица вследствие своей малости и большой теплопроводности металла мгновенно прогревается до температуры поверхности.

С учетом соотношения (12) и результатов интегрирования уравнений (4) предыдущее равенство принимает вид

$$\frac{c_m \rho_m \delta_0^2}{6 \text{Nu} \lambda_s} \frac{dT_s}{dt} = \frac{\ln(1 + \eta_1)}{\eta_1} \left[T_1 - T_s - \frac{l}{c_p} \eta_1 + \frac{\frac{q_s - l}{c_p} n_{ki}}{1 + \frac{\text{Nu} \lambda_s}{\sigma c_p \delta_0 \rho_s k_s^*} \frac{(1 + \eta_1) \ln(1 + \eta_1)}{\eta_1} \exp\left(\frac{E_s}{R T_s}\right)} \right] \quad (14)$$

Согласно представлениям о механизме роста кристаллов в окисле [9], можно предположить, что скорость, с которой увеличивается площадь, покрытая кристаллами, пропорциональна потоку окислителя, т. е. скорости гетерогенной реакции

$$\frac{d(1 - \sigma)}{dt} = \sigma^* \sigma k_s = \sigma^* \sigma k_s^* \rho_s n_{ks} \exp\left(-\frac{E_s}{R T_s}\right), \quad (15)$$

где σ^* — коэффициент пропорциональности, требующий своего определения. Подставив в это выражение значение n_{ks} , найденное из системы уравнений (4) с использованием граничных условий (5) — (11) и соотношений (3) и (12), получаем

$$-\frac{c_p \delta_0}{\text{Nu} \lambda_s} \frac{d\sigma}{dt} = \frac{\ln(1 + \eta_1)}{\eta_1} \frac{\sigma^* n_{ki}}{1 + \frac{\text{Nu} \lambda_s}{\sigma c_p \delta_0 \rho_s k_s^*} \frac{(1 + \eta_1) \ln(1 + \eta_1)}{\eta_1} \exp\left(\frac{E_s}{R T_s}\right)} \quad (16)$$

при начальном условии $\sigma(0) = 1$.

Итак, изменение температуры частицы и величины свободной поверхности во времени при заданных параметрах σ_0 , n_k , и T_1 можно найти из совместного решения уравнений (14) и (16). При этом надо иметь в виду, что параметр η_1 является функцией двух переменных T_s и σ и определяется из равенства (13). Для расчетов необходимы константы скорости реакции k_s^* и E_s и коэффициент σ^* . Указанные величины, найденные обработкой экспериментальных результатов по низкотемпературному окислению [8], как показали расчеты, не применимы в усло-

виях, близких к предельным для воспламенения, поэтому определим их, используя опытные данные по пределу воспламенения частицы.

Для вычисления k_s^* , E_s и σ^* воспользуемся следующими экспериментальными фактами [1]:

а) для частицы размером $\delta_0' = 20$ мк минимальная для воспламенения температура среды $T_1' = 1620^\circ \text{К}$. Среда в данном случае — воздух ($n_{\text{к}_1} = 0,23$) при атмосферном давлении ($P' = 1$ атм);

б) при том же содержании кислорода в среде ($n_{\text{к}_1}'' = 0,23$) и том же давлении ($P'' = 1$ атм) для частицы диаметром $\delta_0'' = 6$ мк минимальная для воспламенения температура среды $T_1'' = 1000^\circ \text{К}$;

в) в воздухе ($n_{\text{к}_1} = 0,23$) при атмосферном давлении ($P = 1$ атм) оптимальный для воспламенения размер алюминиевой частицы приближенно равен 6 мк. Это значит, что минимум зависимости предельной температуры среды от диаметра частицы находится вблизи точки с координатами ($\delta_0 = 6$ мк, $T_1 = 1000^\circ \text{К}$).

Зная из опыта, что для частиц диаметром больше 6 мк минимальная для воспламенения температура среды увеличивается с ростом размера частицы, связь между параметрами δ_0 , $n_{\text{к}_1}$ и T_1 на пределе воспламенения таких частиц будем определять из условия (2). Естественно, в эту связь войдут и искомые константы k_s^* , E_s и σ^* . Величину незакристаллизованной поверхности частицы на пределе воспламенения $\sigma_{\text{ок}}^{\text{пл}}$ для заданных параметров (δ_0 , $n_{\text{к}_1}$, T_1) и физических постоянных можно найти, положив правую часть уравнения (14) равной нулю, а $T_s = T_{\text{ок}}^{\text{пл}}$. Теперь величина $\sigma_{\text{ок}}^{\text{пл}}$ заменяет в дальнейших расчетах условие максимума на кривой $T_s = T_s(t)$ при температуре плавления окисла. Таким образом, при известных из опыта предельных значениях δ_0 , $n_{\text{к}_1}$ и T_1 требуется отыскать такое соотношение между константами k_s^* , E_s и σ^* , чтобы дифференциальное уравнение

$$-\frac{1}{6} c_m \rho_m \delta_0 n_{\text{к}_1} \sigma^* \frac{dT_s}{d\sigma} = (q_s - l) n_{\text{к}_1} + [c_p (T_1 - T_s) - l \eta_1] \left[1 + \frac{\text{Nu} \lambda_s}{\sigma c_p \delta_0 \rho_s k_s^*} \frac{(1 + \eta_1) \ln(1 + \eta_1)}{\eta_1} \exp\left(\frac{E_s}{R T_s}\right) \right] \quad (17)$$

имело интегральную кривую $T_s(\sigma)$, проходящую через две точки $(1, T_s^0)$ и $(\sigma_{\text{ок}}^{\text{пл}}, T_{\text{ок}}^{\text{пл}})$. Используя вышеуказанные экспериментальные факты, необходимо найти три независимых соотношения между k_s^* , E_s и σ^* , удовлетворяющих краевой задаче (17). Тогда можно рассчитать кинетические константы k_s^* , E_s и коэффициент σ^* .

Способ расчета заключается в следующем. Берем какие-либо значения энергии активации E_s и разные значения множителя k_s^* . Численно интегрируя уравнение (17) при предельных параметрах δ_0 , $n_{\text{к}_1}$ и T_1 , для каждого значения k_s^* подбираем такое значение коэффициента σ^* , при котором выполняются граничные условия: при $\sigma = 1$ $T_s = T_s^0$, а при $\sigma = \sigma_{\text{ок}}^{\text{пл}}$ $T_s = T_{\text{ок}}^{\text{пл}}$. Заметим, что для этой нелинейной краевой задачи при заданных k_s^* и E_s всегда существует единственное собственное число σ^* [10]. Зная опытные значения параметров на пределе воспламенения (δ_0 , $n_{\text{к}_1}$, T_1) и (δ_0'' , $n_{\text{к}_1}'$, T_1'), таким образом находим две кривые зависимости k_s^* от σ^* для заданного E_s . Определив по точке пересечения кривых величину множителя k_s^* и коэффициента σ^* , рассчитываем

две зависимости температуры среды от диаметра частицы для одного и того же содержания кислорода $n_{к_1} = 0,23$: из условия (1) и из условия (2). Как уже было сказано, первая из них графически представляет собой монотонно убывающую кривую, вторая — кривую с минимумом (рис. 1). Поэтому минимум на кривой зависимости предельной температуры среды от размера частицы может получаться двояким способом. Если кривая 1 пересекает только убывающую ветвь кривой 2, минимум предельной кривой лежит в точке *B*, т. е. определяется условием (2); если же кривая 1 пересекается с восходящей ветвью кривой 2, то минимум предельной кривой лежит в точке *A*. В случае воспламенения частицы алюминия в воздухе, как показывает опыт, минимальная предельная температура среды равна приблизительно 1000°K . Если точка *A* — минимум предельной температуры среды, то в ней должны выполняться одновременно и условие теплового взрыва (1) и условие расплавления окисной пленки (2). Температура частицы, вычисленная для точки *A* ($T_1 = 1000^\circ\text{K}$) из условия (1) должна, следовательно, быть больше, чем температура плавления окисла $T_{ок}^{пл}$. Этого, как показывают расчеты (рис. 2), не удастся достичь никаким выбором кинетических констант k_s^* и E_s . Таким образом, кривая 1 не пересекает восходящей ветви кривой 2, минимум кривой зависимости предельной температуры среды от

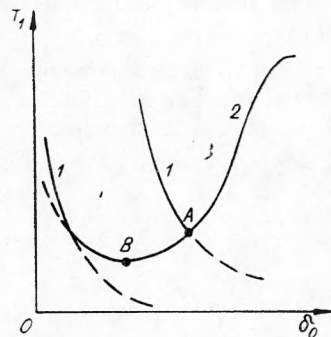


Рис. 1. Минимальная температура среды, обеспечивающая «тепловой взрыв» частицы (1) или расплавление окисной пленки, покрывающей частицу (2).

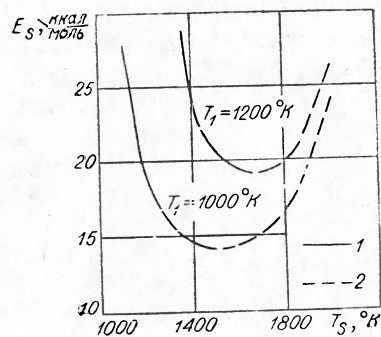


Рис. 2. Зависимость энергии активации гетерогенной реакции от температуры частицы, рассчитанная из предельного условия теплового взрыва. Среда — воздух.

1 — предел воспламенения частицы;
2 — предел погасания частицы.

размера частицы лежит в точке типа *B* (см. рис. 1), т. е. должен быть рассчитан из условия расплавления пленки окисла (2). Задаваясь разными значениями энергии активации E_s и вычисляя по двум экспериментальным точкам $(\delta_0, n_{к_1}, T_1)$ и $(\delta_0^*, n_{к_1}^*, T_1^*)$, как выше указано, соответствующие значения k_s^* и σ^* , определяем из условия (2) положение минимума предельной кривой $T_1 = T_1(\delta_0)$ при $n_{к_1} = 0,23$. Подбираем такое значение E_s и соответствующие ему значения k_s^* и σ^* , чтобы удовлетворить последнему из трех ранее указанных опытных фактов — минимальная предельная температура среды равна 1000°K , а оптимальный для воспламенения диаметр частицы равен $5\text{--}7\text{ мк}$. Таким спосо-

бом получены следующие константы: $E_s = 20$ ккал/моль, $k_s^* = 18 \cdot 10^5$ см/сек, $\sigma^* = 2,56 \cdot 10^4 \frac{\text{см}^2}{2}$.

За развитием процессов одновременно нагрева и кристаллизации частицы алюминия можно проследить по рис. 3. Кривые получены численным интегрированием системы уравнений (14), (16) для предельных условий воспламенения частицы. К моменту расплавления окисной пленки ($T_s = 2300^\circ \text{K}$) частица почти полностью покрывается кристаллами. Из рис. 3 видно, что для данной частицы необходимым и достаточным условием воспламенения является условие расплавления пленки окисла, так как условие теплового взрыва заведомо выполнено (температура частицы в точке перегиба кривой нагрева, выше которой $\frac{dQ'}{dT_s} > \frac{d''}{dT_s}$, меньше температуры плавления окисла). Зависимость предельной температуры среды от размера частицы при содержании кислорода $n_{\text{к}_1} = 0,23$ представлена на рис. 4. Частицы алюминия диаметром меньше $1,19 \mu\text{к}$ не могут воспламениться ни при какой температуре среды. Связь между температурой среды и содержанием кислорода на пределе воспламенения алюминиевой частицы показана на рис. 5.

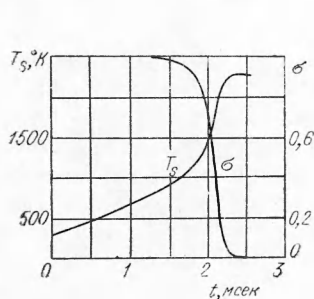


Рис. 3. Изменение со временем температуры T_s и доли незакристаллизованной поверхности σ частицы диаметром $28 \mu\text{к}$.

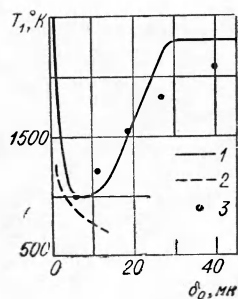


Рис. 4. Зависимость предельной температуры среды (воздуха) от диаметра частицы (1).

2 — температура среды, вычисленная из предельного условия теплового взрыва, 3 — опытные данные [1].

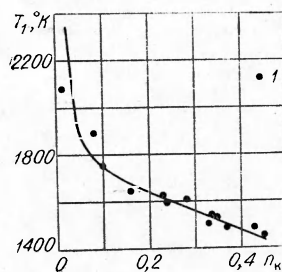


Рис. 5. Зависимость предельной температуры среды от содержания кислорода; диаметр частицы равен $20 \mu\text{к}$. 1 — опытные данные [1].

Представляет интерес сравнение вычисленных констант k_s^* , E_s и σ^* с результатами работ по низкотемпературному окислению алюминиевых образцов [2, 3]. Рассчитаем привес образца, если он очень долгое время находился в среде, содержащей кислород. Температура образца во время опытов не менялась (образец прогревался до температуры среды до начала опыта). Интегрируя уравнение (15), найдем величину поверхности алюминия, свободную от кристаллов окисла. К моменту времени t

$$\sigma = \exp \left[- t \sigma^* k_s^* \rho_s n_{\text{к}_s} \exp \left(- \frac{E_s}{R T_s} \right) \right],$$

а поток кислорода через единицу поверхности металла в единицу времени

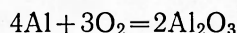
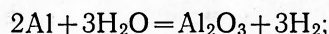
$$\sigma k_s = k_s^* \rho_s n_{ks} \exp\left(-\frac{E_s}{R T_s}\right) \exp\left[-t \sigma^* k_s^* \rho_s n_{ks} \exp\left(-\frac{E_s}{R T_s}\right)\right].$$

Привес образца, рассчитанный на единицу поверхности металла, через очень большое время окисления, следовательно, равен:

$$\int_0^{\infty} \sigma k_s dt = \frac{1}{\sigma^*} = 39 \text{ мкг/см}^2.$$

По опытным данным [2, 3], привес образца алюминия после его окисления в течение 24 час при температурах среды 500—650°С составляет 35—45 мкг/см².

Аналогично тому, как это сделано выше для реакции алюминия с кислородом, можно определить кинетические константы k_s^* , E_s и коэффициент σ^* в случае взаимодействия алюминия с водяным паром. Ввиду недостатка опытных данных по пределам воспламенения частиц алюминия в водяном паре (малый диапазон температур среды) значения энергии активации реакций



были приняты равными $E_s = 20 \text{ ккал/моль}$.

Величины k_s^* и σ^* для первой из этих реакций были рассчитаны так же, как и для второй, исходя из следующих экспериментальных фактов [1]:

а) минимальная температура среды, необходимая для воспламенения в водяном паре частицы диаметром $\delta_0 = 13 \text{ мк}$, равна $T_1 = 1050^\circ \text{К}$, $P = 1 \text{ атм}$;

б) оптимальный для воспламенения в водяном паре при атмосферном давлении размер алюминиевой частицы приблизительно равен 13 мк.

Значения вычисленных констант: $k_s^* = 14 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$, $\sigma^* = 7,36 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$.

Зависимость предельной температуры среды (среда — водяной пар) от диаметра частицы представлена на рис. 6.

Принятые при расчетах значения физических констант [11, 12]: $p^* = 8,465 \text{ атм}$, $l = 2700 \text{ кал/г}$, $c_m = 0,27 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, $\mu_n = 27 \text{ г/моль}$, $\mu_a = 28 \text{ г/моль}$, $\text{Nu} = 2,1$, $\rho_m = 2,5 \text{ г/см}^3$, $T^* = 1273^\circ \text{К}$; если окислитель — кислород, то $c_p = 0,27 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, $\rho^* = 277 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$, $\lambda^* = 196 \cdot 10^{-6} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$, $\gamma = 0,75$, $q_s = 8500 \text{ кал/г}$; если же окислитель — водяной пар, то $c_p = 0,55 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, $\rho^* = 175 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$, $\lambda^* = 35 \cdot 10^{-6} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$, $\gamma = 1,5$, $q_s = 4300 \text{ кал/г}$.

Все вычисления проделаны на БЭСМ-4.

Поступила в редакцию
10/VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Гуревич, К. И. Лапкина, Е. С. Озеров. ФГВ, 1970, 6, 2.
2. D. W. Aylmore, S. J. Gress, and W. B. Jepson. J. Inst. Met. 1960, 88, 1.
3. W. W. Smeltzer. J. Electrochem. Soc. 1956, 103, 4.

- v
4. R. Friedman, A. Masek. Comb. and Flame, 1962, 6, 9.
 5. R. W. Bartlett, J. N. Ong. a.o. Combustion and Flame, 1963, 7, 3.
 6. P. E. Doherty, R. S. Davis. J. Appl. Phys. 1963. 34, 3.
 7. R. W. Bartlett. J. Electrochem. Soc., 1964, 111, 8.
 8. Т. И. Алексеева, М. А. Гуревич, Е. С. Озеров. Тр. ЛПИ им. М. И. Калинина, № 280, 1967.
 9. U. R. Evans. Trans. Faraday Soc., 1945, 41, 361.
 10. Э. Камке. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М., «Наука», 1965.
 11. В. С. Чиркин. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. М., Атомиздат, 1968.
 12. Д. Кэй, Т. Лэби. Справочник физика-экспериментатора. М., ИЛ, 1949.

УДК 536.468

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСИ ЧАСТИЦ МАГНИЯ¹

М. А. Гуревич, В. М. Лыдкин, А. М. Степанов
(Ленинград)

Рассматривается задача о воспламенении и выгорании полифракционной газозвеси частиц магния. Температура и состав газовой среды, а также концентрация частиц одного и того же размера полагаются одинаковыми по всему объему газозвеси. Состав газа в каждый момент времени считается химически равновесным, а парциальное давление газообразного окисла равным давлению насыщенного пара. Температура конденсированного окисла принимается равной температуре газа. Не учитываются теплообмен излучением и тепло- и массообмен с внешней средой.

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН ЧАСТИЦЫ В ГАЗОВЗВЕСИ

Попав в горячий окислитель, частица нагревается за счет теплообмена с окружающей средой и тепловыделения от реакции; одновременно идет процесс ее испарения. Расчетный анализ тепло- и массообмена одиночной частицы магния в кислородсодержащей среде с разными температурой и составом показал, что, пока металл не расплавится, изменением массы частицы и взаимодействием паров магния с кислородом вблизи частицы можно пренебречь. Уравнение нагрева твердой частицы [1]:

$$\frac{c_m \rho_m \delta_0^2}{6Nu \lambda_s} \frac{dT_s}{dt} = \frac{\ln \eta_1}{\eta_1 - 1} \left\{ \frac{q_s}{c_p} [1 - \eta_1 (1 - n_{ns})] + T_1 - T_s - \frac{l_{Mg}}{c_p} n_{ns} \eta_1 \right\}, \quad (1)$$

где T_s — температура частицы (считается, что внутри частицы нет градиента температуры); T_1 — температура газовой среды, c_m и ρ_m — соответственно удельная теплоемкость и плотность частицы; δ_0 — начальный диаметр частицы; λ_s — коэффициент теплопроводности газа у

¹ Статья является изложением доклада на Первом Всесоюзном симпозиуме по горению и взрыву.