

релаксируют к установившемуся значению, причем  $T$  — существенно колебательным образом, синфазно с колебаниями скорости горения в переходном режиме (периоды повышенной скорости горения отмечены на оси времени утолщенными линиями).

Рассмотренный характер поведения  $T_{\max}$ ,  $\epsilon$ ,  $H$  сохраняется при смене полярности на электродах.

Увеличение толщины реакционной зоны при практически неизменной температуре (в невозмущенном и установившемся под действием поля режимах) свидетельствует, по нашему мнению, о том, что электрическое поле замедляет скорость химических реакций.

Резкое изменение  $T_{\max}$  и  $\epsilon$  в момент  $\tau_1$  связано, вероятно, с диспергированием вещества с поверхности горения. Напомним, что рис 3, б иллюстрирует профиль поверхности горения, существующий непосредственно после экстремального возрастания этих параметров. Размеры неровностей на поверхности соответствуют размерам крупных кристаллов перхлората аммония. По-видимому, при включении поля происходит дополнительный унос частиц окислителя в газовую фазу. В результате отмеченные резкие изменения  $T_{\max}$  и  $\epsilon$  можно объяснить дополнительной подачей окислителя к продуктам реакции, что должно обеспечить их более полное сгорание, т. е. привести к повышению температуры и увеличению прозрачности пламени.

Ленинградский механический  
институт

Поступила в редакцию  
12/V 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Mayo, L. A. Watermeier, F. J. Weinberg. Proc. Roy. Soc., 1965, A, 1399.
2. R. F. Bestgen, H. E. Wright. AIAA Paper, № 71—174.
3. Е. М. Степанов, Б. Г. Дьячков. Ионизация в пламени и электрическое поле. М., «Металлургия», 1968.
4. Г. Г. Шелухин, В. Ф. Булдаков, В. П. Белов. ФГВ, 1969, 5, 1.

### О ВЛИЯНИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕРВОГО РОДА НА КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

С. Л. Харатян, З. Г. Вакина, Ю. М. Григорьев

Большинство металлов в процессе нагревания претерпевает фазовые превращения первого рода (плавление, изменение кристаллической модификации), сопровождающиеся поглощением тепла. При воспламенении подобных систем поглощение тепла при фазовом переходе может оказать заметное влияние на характеристики воспламенения (периоды индукции, предел воспламенения), что связано с изменением теплового баланса в процессе развития теплового самовоспламенения. В настоящей работе проведен расчет в рамках теории [1] критических условий воспламенения частиц металлов в нагретом газе или нитях, нагреваемых электрическим током в потоке газа [2], для подобных режимов воспламенения при наличии защитных пленок продуктов реакций, образующихся в процессе реагирования металла с окислителем.

### Постановка задачи

При записи исходной системы уравнений, описывающей воспламенение частиц металлов или нитей при наличии фазовых превращений первого рода, будем исходить из следующих физических предпосылок: 1) термической безградиентности процесса; 2) применимости степенных или логарифмических законов окисления и отсутствии смены кинетики при фазовом переходе. В этом случае, в рамках теории [1], исходная система уравнений будет иметь вид

$$c_p \rho \frac{d}{s} \frac{dT}{dt} = \frac{Qk_0 e^{-E/RT}}{\delta^n} e^{-k\delta} - \alpha_R (T - T_0) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) - \frac{L\rho d}{s} \frac{d\eta}{dt},$$

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{k_0 e^{-E/RT}}{\delta^n} e^{-k\delta}, \quad (1)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{s}{L\rho d} \left[ \frac{Qk_0 e^{-E/RT_*}}{\delta^n} e^{-k\delta} - \alpha_R (T_* - T_0) - \varepsilon \sigma (T_*^4 - T_0^4) \right],$$

$$t=0: T=T_n, \delta=\delta_0, \eta=0.$$

Здесь и далее  $T$  — температура,  $T_0$  — температура системы при инертном нагреве,  $T_n$  — начальная температура,  $T_*$  — температура фазового перехода,  $t$  — время,  $c_p$  — теплоемкость металла,  $\rho$  — плотность металла,  $d$  — диаметр,  $s$  — геометрический фактор,  $v$  — скорость потока газа,  $L$  — теплота фазового перехода,  $\varepsilon$  — степень черноты,  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $E$  — энергия активации,  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $Q$  — тепловой эффект реакции,  $\delta$  — толщина пленки продуктов,  $\delta_0$  — начальная толщина пленки продуктов,  $n$  — кинетический параметр,  $\eta$  — доля вещества, претерпевшего фазовое превращение.

Параметр  $m=0$  при температурах, не равных температуре фазового перехода ( $T \neq T_*$ ), и  $m=1$  при  $T=T_*$  и  $0 \leq \eta \leq 1$ . При воспламенении сферических частиц (параметр симметрии области  $s=6$ )  $T_0$  представляет собой температуру нагретого газа. При воспламенении нитей ( $s=4$ ), нагреваемых электрическим током в потоке окислителя, под  $T_0$  подразумевается температура, до которой нагревается нить при заданных условиях теплообмена под действием джоулева тепла при отсутствии гетерогенной химической реакции [2].

Для степенных законов окисления  $k=0$ ,  $n=0; 1; 2$ , для логарифмических —  $n=0$ ,  $k \neq 0$ .

В безразмерном виде система имеет вид:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{\Omega}{z^n} e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} e^{-\bar{k}z} - \theta - \bar{\varepsilon} [(1 + \beta\theta)^4 - 1] - m\bar{L} \frac{d\eta}{d\tau},$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \frac{\Omega}{z^n} e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} e^{-\bar{k}z}, \quad (2)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{1}{\bar{L}} \left\{ \frac{\Omega}{z^n} e^{\frac{\theta_*}{1+\beta\theta_*}} e^{-\bar{k}z} - \theta_* - \bar{\varepsilon} [(1 + \beta\theta_*)^4 - 1] \right\},$$

$$\tau=0: \theta=\theta_0, z=z_0, \eta=0.$$

Здесь безразмерные переменные:  $\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0)$  — температура,

$\tau = \frac{s\alpha_R}{c_p \rho d} t$  — время,  $z = \frac{sQE}{c_p \rho RT_0^2} \frac{\delta}{d}$  — толщина пленки продуктов. В за-

дачу вошли параметры:

$$\Omega = \frac{Qk_0 E e^{-E/kT_0}}{\alpha_K R T_0^2} \left( \frac{sQE}{c_p R T_0^2} \right)^n, \quad \theta_* = \frac{E}{RT_0^2} (T_* - T_0), \quad \bar{L} = \frac{LE}{c_p R T_0^2}, \quad \beta = \frac{RT_0}{E},$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon \sigma T_0^2 E}{\alpha_K R}, \quad \bar{k} = k \frac{c_{n,0} R T_0^2}{sQE}.$$

Величину предела воспламенения можно характеризовать значением параметра  $\Omega = \Omega_{кр}$ , который является функцией остальных величин

$$\Omega_{кр} = \Omega_{кр}(\theta_*, \bar{L}, \beta, \bar{\varepsilon}, n, \bar{k}, \theta_0, z_0). \quad (3)$$

Степень влияния фазового перехода на предел воспламенения определяется значениями параметров  $\theta_*$  (безразмерная температура фазового перехода) и  $\bar{L}$  (безразмерная теплота фазового перехода).

Система (2) решалась на ЭВМ с целью нахождения функциональной зависимости  $\Omega_{кр}(\theta_*, \bar{L})$ , а также установления закономерностей развития теплового самовоспламенения при наличии фазового превращения для различных законов взаимодействия металла с газом.

### Результаты расчетов на ЭВМ

В процессе развития теплового самовоспламенения протекание фазового перехода и его длительность  $\tau_*$  существенным образом зависят от температуры фазового превращения  $\theta_*$ . Для иллюстрации на рис. 1

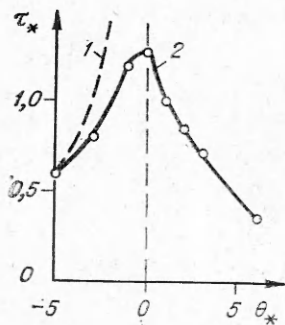


Рис. 1. Зависимость  $\tau_*(\theta_*)$  в критических условиях воспламенения ( $\Omega/\Omega_{кр} = 1$ ) при  $n=2$ ,  $\bar{k}=0$ ,  $\bar{L}=3$ ,  $\beta=0,01$ ,  $\bar{\varepsilon}=0,1$ ,  $\theta_0=-10$ ,  $z_0=0,001$ . 1 — расчет по (4); 2 — расчет на ЭВМ.

приведена зависимость  $\tau_*(\theta_*)$  для кубического закона ( $n=2$ ) в критических условиях воспламенения ( $\Omega = \Omega_{кр}$ ). Здесь можно выделить две характерные области протекания явления: при  $\theta_* \leq 0$  и  $\theta_* > 0$ . В первой области фазовое превращение происходит в результате действия как внешних источников тепла (теплопередача из окружающей среды или джоулев нагрев), так и тепла химической реакции. Во второй — только за счет тепла химической реакции.

Для инертного режима нагрева из системы (3) для времени фазового перехода трудно получить

$$\tau_* = -\bar{L}/\theta_*, \quad (4)$$

т. е.  $\tau_* \rightarrow \infty$  при  $\theta_* \rightarrow 0$ . Как видно из рис. 1, роль химического тепловыделения на длительность фазового перехода заметна лишь вблизи температуры  $\theta_* = 0$ , в результате  $\tau_*(\theta_*)$  имеет максимум при  $\theta_* = 0$  (наибольшая длительность фазового перехода при прочих равных условиях соответствует  $\theta_* = 0$ ). В соответствии с этим максимальное влияние фазового перехода на критические условия воспламенения можно ожидать для  $\theta_*$ , больших на несколько характеристических интервалов значения  $\theta_* = 0$  (вследствие наличия максимумов разогрева вблизи предела воспламенения).

Типичные термограммы процесса воспламенения при наличии фазового превращения, соответствующего различной  $\theta_*$ , представлены на рис. 2, 3, 4. Здесь приведены кривые изменения во времени доли вещества  $\eta$ , претерпевшего фазовое превращение. Анализ подобных результатов позволяет сделать следующие выводы.

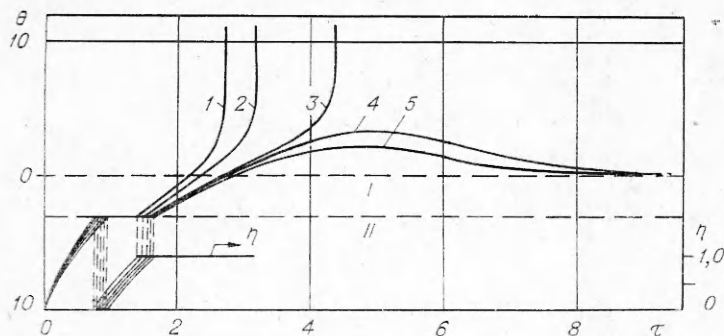


Рис. 2. Зависимости  $\theta(\tau)$  и  $\eta(\tau)$  при  $n=2$ ,  $\beta=0,01$ ,  $L=3$ ,  $\bar{\varepsilon}=0,1$ ,  $\theta_0=-10$ ,  $z_0=0,01$ ,  $\theta_*=-3$ ,  $\bar{k}=0$ .  
 $\Omega$  равно: 1—50, 2—35, 3—21, 4—19, 5—17; I — температура инертного нагрева; II — температура фазового перехода.

1. Для  $\theta_* < 0$  (см. рис. 2) фазовый переход, происходящий в период прогрева системы, не оказывает специфического влияния на характер развития теплового самовоспламенения, и перед взрывом реакция протекает подобно классическому случаю [1].

2. Аналогичный эффект (см. рис. 3) получается при превышении  $\theta_*$  (на пять и более характеристических интервалов) величины  $\theta=0$ . Фазовый переход происходит в период «срыва» теплового равновесия системы, когда реакция протекает в условиях близких к адиабатическим.

3. Качественно по-иному происходит развитие теплового самовоспламенения, когда  $\theta_*$  сравнима с величиной максимального разогрева системы  $\theta_{\max}$  (см. рис. 4).

Под пределом воспламенения ( $\Omega < \Omega_{\text{кр}}$ ) в зависимости от  $\theta_{\max}$ , развиваемой системой, могут реализоваться три типа кривых  $\theta(\tau)$ : а)  $\theta_{\max} < \theta_*$  — изометрическая стадия отсутствует (см. рис. 4, 1); б)  $\theta_{\max} = \theta_*$  (см. рис. 4, 2) — длительность изотермической стадии обусловлена протеканием фазового перехода в прямом и обратном направлениях. Здесь возможны случаи не 100%-го фазового превращения вещества; в)  $\theta_m > \theta_*$  (см. рис. 4, 3—5). Существуют два изотермических участка, появление которых вызвано протеканием фазового перехода как в прямом, так и в обратном направлении вследствие уменьшения интенсивности химической реакции во времени.

Наличие изотермических участков на кривых температура — время в условиях воспламенения приводит к увеличению длительности индук-

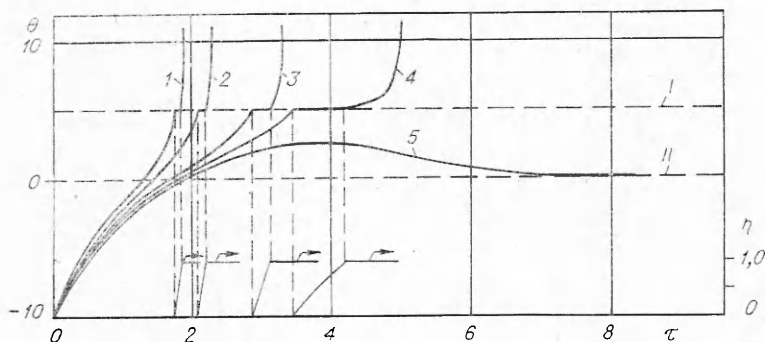


Рис. 3. Зависимости  $\theta(\tau)$  и  $\eta(\tau)$  при  $n=2$ ,  $\beta=0,01$ ,  $\theta_*=-5$ ,  $L=3$ ,  $\bar{\varepsilon}=0,1$ ,  $\theta_0=-10$ ,  $z_0=0,001$ ,  $\bar{k}=0$ .  
 $\Omega$  равно: 1—49, 2—35, 3—21, 4—18, 5—16; I — температура фазового перехода; II — температура инертного нагрева.

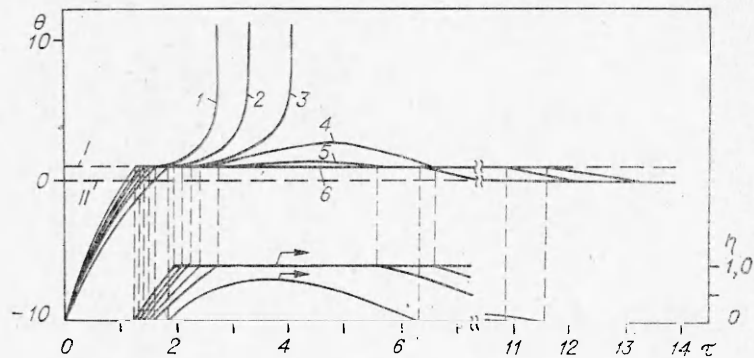


Рис. 4. Зависимости  $\theta(\tau)$  и  $\eta(\tau)$  при  $n=2$ ,  $\beta=0,01$ ,  $\theta_*=1$ ,  $L=3$ ,  $\bar{\varepsilon}=0,1$ ,  $\theta_0=-10$ ,  $z_0=0,001$ ,  $k=0$ .  
 $\Omega$  равно: 1—80, 2—70, 3—63, 4—60, 5—50, 6—35; I — температура фазового перехода; II — температура инертного нагрева.

ционного периода, а для металлов, обладающих защитными пленками продуктов реакций, — к смещению предела воспламенения, обусловленного изотермическим уменьшением скорости реакции в процессе фазового перехода (диффузионное торможение реакции вследствие накопления слоя продуктов). Результаты расчета критических условий воспламенения для параболического ( $n=1$ ) закона приведены на рис. 5. Видно, что зависимость  $\Omega_{кр}(\theta_*)$  имеет максимум при  $\theta_*=1$ , т. е. максимальное влияние изотермического уменьшения скорости реакции в процессе фазового перехода на предел воспламенения при прочих равных условиях имеет место для  $\theta_*$ , превышающей температуру системы при инертном нагреве на один характеристический интервал. При  $\theta_*$ , заметно отличающихся от значения  $\theta_*=1$ , влияние фазового перехода на предел воспламенения резко уменьшается. Появление максимума на кривой  $\Omega_{кр}(\theta_*)$  связано с тем, что при малых значениях  $\theta_*$  ( $\theta_* \ll 1$ ) интенсивность химической реакции при  $\theta_*$  невелика, а при  $\theta_* \gg 1$  протекание фазового перехода осуществляется в процессе «срыва» теплового равновесия. С ростом  $L$  значение  $\Omega_{кр}$  увеличивается.

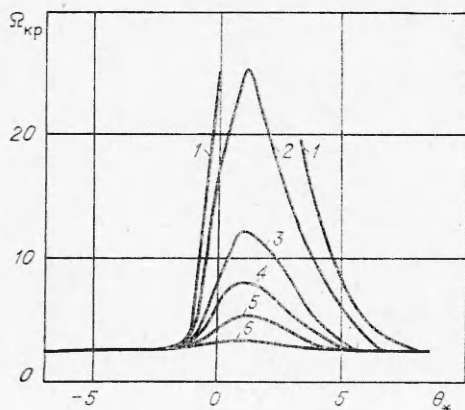


Рис. 5. Зависимости  $\Omega_{кр}(\theta_*, L)$  для параболического закона при  $\beta=0,5$ ,  $\bar{\varepsilon}=0,1$ ,  $\theta_0=-10$ ,  $z_0=0,001$ ,  $k=0$ .  
 $L$  равно: 1—30, 2—20, 3—10, 4—6, 5—3, 6—1.

Аналогичный характер зависимости  $\Omega_{кр}(\theta_*, L)$  имеет место для кубического и логарифмического законов.

При аппроксимации расчетных данных по пределам воспламенения выражение для критических условий можно представить в виде

$$\Omega_{кр} = \Omega_{кр}^0 f, \quad (5)$$

где  $\Omega_{кр}^0$  — параметр, характеризующий предел воспламенения системы в классическом случае [1];  $f$  — функция, учитывающая смещение предела воспламенения вследствие фазового превращения.

Обработкой результатов численного счета найдено<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> Для линейного закона окисления ( $n=0$ )  $f=1$ .

а) параболический закон

$$f = 1 + 0,39 \cdot L [1 - 0,29 |\theta_* - 1|], \quad |\theta_* - 1| \leq 3,4; \quad (6)$$

б) кубический закон

$$f = 1 + 0,817 \cdot L [1 - 0,29 |\theta_* - 1|], \quad |\theta_* - 1| \leq 3,4; \quad (7)$$

в) логарифмический закон

$$f = 1 + 0,3 \cdot L^2 [1 + 0,4 (\theta_* - 1)], \quad -1 \leq \theta_* \leq 1; \quad (8)$$

$$f = 1 + 0,3 \cdot L^2 [1 - 0,2 (\theta_* - 1)], \quad 1 \leq \theta_* \leq 3. \quad (9)$$

Сопоставление результатов расчетов на ЭВМ и по формулам (6)–(9) приведено в табл. 1. Из анализа формул (6)–(9) следует, что по мере увеличения степени диффузионного торможения реакции (роста кинетического параметра  $n$ ) влияние фазового перехода на критические условия воспламенения возрастает.

Таким образом, в общем случае процессы фазового превращения первого рода могут оказывать существенное влияние на критические условия воспламенения металлов и этот эффект необходимо учитывать при проведении практических расчетов. Максимальное смещение предела воспламенения наблюдается в случаях, когда критическая температура самовоспламенения (функция условий теплообмена, состава и природы среды, геометрических размеров и т. п.) сравнима с температурой фазового перехода. Поэтому для одной и той же реагирующей пары (металл—окислитель) в зависимости от величины  $T_{0кр}$  влияние фазового перехода может быть различным.

### Анализ экспериментальных данных

Представляет интерес проанализировать с позиций полученных результатов некоторые опытные данные по пределам воспламенения металлов. В табл. 2 приведены значения критических температур самовоспламенения нитей  $T_{0кр}$  различных металлов, найденных в [3, 4] электротермографическим методом [2] в различных условиях эксперимента. Анализ табл. 2 показывает, что

1) при воспламенении Al в O<sub>2</sub> разница между температурой фазового

Таблица 1  
Результаты расчетов функции  $f$  на ЭВМ и по формулам (6)–(9) при  $\theta_0 = -1,0$ ,  $z_0 = 0,001$ ,  $\varepsilon = 0,1$

Тип кинетического закона	$\theta_*$	$L$	$\beta$	$\bar{k}$	Расчет $f$		$\Delta \cdot 100 \%$
					на ЭВМ	по (6)–(9)	
Параболический	-1	1	0,05	0	1,11	1,17	6
	0	6	0,05	0	2,47	2,66	8
	0	10	0,05	0	3,11	3,77	21
	0	20	0,05	0	6,04	6,54	8
	1	3	0,05	0	2,06	2,17	5
	1	6	0,05	0	3,13	3,34	7
	1	10	0,05	0	4,43	4,9	11
	3	3	0,05	0	1,45	1,49	4
	3	6	0,05	0	2,02	1,98	-2
	3	10	0,05	0	2,92	2,64	-10
Кубический	-1	0,1	0,01	0	1,02	1,04	2
	-1	1,0	0,01	0	1,27	1,34	5
	-1	3,0	0,01	0	1,85	2,03	10
	0	0,1	0,01	0	1,05	1,06	1
	0	1,0	0,01	0	1,50	1,58	5
	0	3,0	0,01	0	2,90	2,74	-5
	1	0,1	0,01	0	1,05	1,08	3
	1	1,0	0,01	0	1,61	1,82	13
	1	3,0	0,01	0	3,53	3,45	-2
	2	0,1	0,01	0	1,05	1,06	1
2	1,0	0,01	0	1,49	1,58	6	
2	3,0	0,01	0	2,96	2,74	-7	
Логарифмический	-1	1	0,01	0,3	1,21	1,06	-12
	1	1	0,01	0,3	1,62	1,30	-19
	3	1	0,01	0,3	1,36	1,18	-12
	0	3	0,01	0,3	2,92	2,62	-11
	1	3	0,01	0,3	3,62	3,70	+2
	3	3	0,01	0,3	2,53	2,62	+4

Т а б л и ц а 2

Реагирующая пара	$v$ , см/с	$d$ , мкм	$T_{0\text{кр}}$ , °C	Возможные фазовые переходы и их температуры, °C	$\Delta T = T_* - T_{0\text{кр}}$	
					плав-ление	полиморф-ный пере-ход
Al+O <sub>2</sub>	0	30	1900	Плавление Al ( $T_*=660$ )	-1240	—
	4,9	30	1710		-1050	—
	50	30	1580		-920	—
	70,6	30	1560		-900	—
Zr+O <sub>2</sub>	1,3	150	810	$\alpha$ -Zr $\rightarrow$ $\beta$ -Zr ( $T_*=862$ )	1035	52
	25	150	815		1030	47
	76	150	825		Плавление Zr ( $T_*=1845$ )	1020
Ti+N <sub>2</sub>	6,5	150	1776	$\alpha$ -Ti $\rightarrow$ $\beta$ -Ti ( $T_*=882$ )	108	-894
	18	150	1880		212	-998
	33	150	1875	Плавление Ti ( $T_*=1668$ )	207	-993
	69	150	1910		242	-0028

перехода и критической температурой составляет  $\sim 1000^\circ$ , а фазовый переход происходит в период прогрева вещества. Оценка значений  $\theta$ , и  $L$  для данного случая (на основании известных кинетических и теплофизических данных), а также величины  $f$  дает:  $L \approx 1$ ,  $\theta \approx 3$ ,  $f \approx 1,1$ , т. е. плавление металла не оказывает влияния на критические условия воспламенения Al в O<sub>2</sub>. При оценках принималось:  $n=1$  [3],

$E=17000$  кал/моль [3],  $c_p=0,189$  кал/(г·град) [5],  $L=96,7$  кал/г [5];

2) значения критических температур при самовоспламенении Zr в O<sub>2</sub> находятся в окрестности температуры полиморфного превращения  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\beta$ -Zr и существенно меньше температуры плавления металла. Здесь при всех разумных значениях энергии активации следует ожидать большого влияния на предел воспламенения полиморфного перехода и отсутствия роли плавления Zr;

3) воспламенение Ti в N<sub>2</sub> происходит при температурах, значительно превышающих температуру полиморфного перехода  $\alpha$ -Ti  $\rightarrow$   $\beta$ -Ti и его влияние на критические условия мало вероятно. Плавление Ti, по-видимому, оказывает большое влияние на предел воспламенения.

Иллюстрацией этого положения могут служить термограммы нагрева нитей Ti в N<sub>2</sub> [4], которые находятся в полном соответствии с характером кривых  $\theta(\tau)$ , приведенных на рис. 4.

Авторы признательны А. Г. Мержанову и А. И. Вольперту за обсуждение работы и программы расчетов на ЭВМ.

Отделение ИХФ АН СССР,  
Черноголовка

Поступила в редакцию  
2/II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4.
2. А. Г. Мержанов, Ю. А. Гальченко и др.—В сб.: Труды 3-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1972.
3. Ю. М. Григорьев, Ю. А. Гальченко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 2.
4. С. Л. Харатян, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1975, 11, 1.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, т. II. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.