

2. Для больших значений параметра ξ (сильно экзотермические реакции с большой энергией активации) смещение предела воспламенения невелико. При уменьшении ξ и возрастании u_∞ указанное смещение увеличивается. Период индукции на пределе воспламенения как первого, так и второго рода без учета выгорания частицы обращается в бесконечность, тогда как с учетом выгорания остается конечным. Влияние выгорания частицы на индукционный период быстро уменьшается по мере отхода от предела воспламенения.

Поступила в редакцию
15/VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. ЖТФ, 1939, 9, 16.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 1941, 30, 8.
3. Н. Я. Бубен. ЖФХ, 1945, 19, 4—5.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
5. В. И. Лисицын, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1971, 7, 1.
6. М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанов. ФГВ, 1971, 7, 4.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1946, 20, 2.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПЛОТНОЙ СОВОКУПНОСТИ ЧАСТИЦ ЦИРКОНИЯ

Г. К. Ежовский, Е. С. Озеров

(Ленинград)

Исследовались закономерности воспламенения свободных засыпок и прессованных образцов порошкообразного циркония в кислородсодержащей среде. В экспериментах использовался металл, получаемый восстановлением двуоксида циркония кальцием в инертной среде. Цирконий содержал около 0,4% примесей (водород, кальций, железо, углерод) и ~2% окисла.

Испытания проводились в проточной печи с тепловой изоляцией и смотровым окном. Небольшая навеска порошка засыпалась в цилиндрическую чашку диаметром 6 и высотой от 0,3 до 1,5 мм в зависимости от требуемой высоты слоя порошка. Чашка, изготовленная из тугоплавкой фольги толщиной 100 мкм, крепилась на тонкой керамической державке (диаметр стержня державки 1,5 мм).

Образцы прессовались в виде цилиндра с диаметром, равным высоте (0,7÷1,5 мм), и крепились в петле из вольфрамовой проволоки диаметром 50 мкм. Петля укреплялась на керамической державке. В опы-

Характеристика образца	Засыпка					Конгломерат	
	Номер образца						
	1	2	3	4	5	6	7
Удельная поверхность, м ² /г	0,1	0,12	0,125	0,14	0,23	0,27	0,23
Пористость.	0,85	0,85	0,85	0,8	0,75	0,7	0,3

тах использовались фракции порошка, дисперсность которых характеризовалась удельной поверхностью. Последняя определялась методом низкотемпературной адсорбции аргона с погрешностью $\pm 10\%$. Характеристики испытанных образцов приведены в таблице.

Во всех опытах температура стенок камеры была равна температуре газа. Теплообмен образца с газом определялся только вынужденной конвекцией, влияние свободной конвекции было пренебрежимо малым. Масса засыпки измерялась с погрешностью не более $\pm 0,2$ мг, размер конгломерата $\pm 5\%$, температура газового потока $\pm 3^\circ$.

Результаты измерений

Предельная температура воспламенения образца определялась как среднее значение между наименьшей температурой газа, при которой образец еще воспламенялся, и наибольшей температурой, при которой образец не воспламенялся. Получено, что предельная температура воспламенения уменьшается с увеличением массы навески и удельной поверхности образца (рис. 1, номер кривой соответствует номеру образца в таблице). Это связано с увеличением общей поверхности S_p , на которой идет реакция ($S_p = mS_{уд}$). Термографирование засыпок в режимах докритического или предпламенного разогрева (рис. 2, сплошные линии) позволило сделать вывод о нелинейном характере закона окисления: появление максимума на термограмме в докритическом режиме свидетельствует о тормозящем воздействии окисной пленки¹. Об этом же свидетельствует и другой опытный факт: порошок ($S_{уд} = 0,27$ м²/г, $m = 34,6$ мг), предварительно прокаленный в среде воздуха в течение 200 с при температуре на 10—15 ниже предельной, воспламенялся при температуре на 56° выше предельной для исходного порошка.

Засыпка	$\delta_n \cdot 10^5, \text{см}$	$T_{кр}, \text{К}$ (опыт)	$T_{кр}, \text{К}$ (расчет)
Исходная . . .	0,15	636	634
Прокаленная . .	0,55	692	686

Зависимости предела воспламенения засыпок и прессованных образцов от содержания кислорода в среде n_k имеют минимум (рис. 3). Указанный характер зависимости хорошо согласуется с данными о том, что скорость окисления циркония в воздухе больше, чем в кислороде

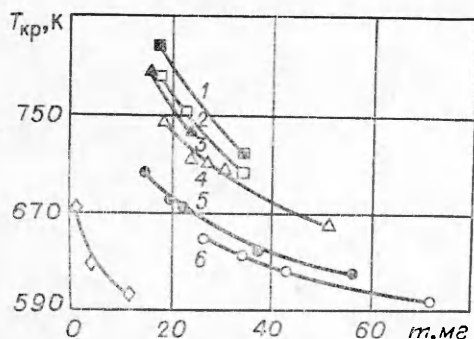


Рис. 1. Зависимость предела воспламенения от массы порошка циркония (\diamond — образец № 7).

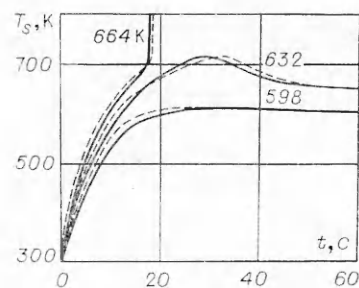


Рис. 2. Кривые разогрева засыпки порошка циркония. Образец № 6, $m = 34,6$ мг.

¹ На аналогичной температурной зависимости для засыпки порошка магния такого максимума нет.

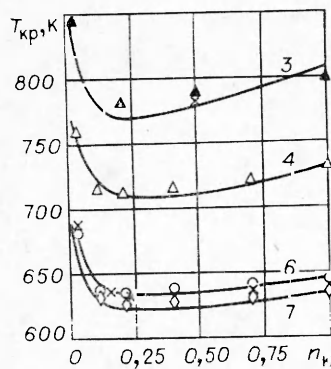


Рис. 3. Зависимость предельной температуры воспламенения от концентрации кислорода. Линии — расчет, номера кривых соответствуют таблице, масса порошка: 16 (3); 27,2 (4); 34,6 (6) и 4,28 мг (7).

[1]. Однако объяснение экстремального характера зависимости растрескиванием защитной пленки при одновременном образовании окисла и нитрида циркония необоснованно. В настоящих опытах для одного из образцов предел воспламенения определялся в среде O_2-N_2 и O_2-Ar (соответственно \circ и \times на кривой 6 рис. 3). Как оказалось, предел воспламенения не зависит от типа инертного газа (азот или аргон).

В работе [2] при испытаниях более крупных образцов, полученных прессованием аналогичного порошка циркония, получено, что предел воспламенения монотонно уменьшается с ростом содержания кислорода. Можно предположить, что в этих опытах реализовались режимы окисления, близкие к внутридиффузионному [3]. В этом случае увеличение концентрации окислителя в среде приводило к увеличению эффективной поверхности реагирования, и влияние такого увеличения, по-

видимому, преобладало над влиянием немонотонности зависимости скорости окисления от концентрации окислителя.

Расчет пределов воспламенения

Приведенные опытные данные вместе с данными о низкотемпературном окислении циркония [1] позволяют предположить, что предпламенное окисление этого металла подчиняется параболическому ($n=1$) или кубическому ($n=2$) закону

$$d\delta/dt = k_0 f(n_k) / \delta^n \cdot \exp(-E/RT_s), \quad t=0, \quad \delta = \delta_n, \quad (1)$$

где δ — толщина слоя окисла; t — время; T_s — температура поверхности горючего; k_0 — предэкспонент; E — энергия активации; R — газовая постоянная; $f(n_k)$ — концентрационный множитель.

Оценки показывают, что характерное время t_1 диффузионного переноса окислителя в слое порошка на глубину h много меньше времени t_2 переноса окислителя через окисную пленку, имеющую начальную толщину δ_n

$$\frac{t_1}{t_2} \sim \frac{h^2 D_{ок}}{\delta_n^2 D} \approx 10^{-2} \div 10^{-4}.$$

Здесь D , $D_{ок}$ — коэффициенты диффузии кислорода в смеси газов и в окиси циркония (значение $D_{ок}$ оценивалось по [4] при температуре $600 \div 800$ K), $\delta_n = z_{ок} / S_{уд} \rho_{ок}$, $z_{ок}$ — относительное содержание окисла в образце и $\rho_{ок}$ — плотность окисла. Таким образом, в условиях опытов процесс предпламенного окисления образцов проходил внутри кинетической области и концентрацию окислителя можно было считать не меняющейся по глубине образца. Из этого следует, что экстремальный характер зависимости $T_{кр}(n_k)$ определяется только немонотонным характером изменения $f(n_k)$ с ростом n_k . Чтобы представить возможный вид зависимости $f(n_k)$, обратим внимание на то, что рост толщины пленки ZrO_2 происходит за счет диффузии кислорода [5]. Диффузия кислорода в окисле обусловлена присутствием в нем дефектов и несовершенств. На основании экспериментально установленного уменьшения объема элементарной ячейки структуры окисла при отклонении его состава от стехиометрического было высказано предположение, что основными дефектами являются кислородные вакансии [6]. Концентрация

кислородных вакансий уменьшается с ростом парциального давления кислорода в среде ($\sim p_{\text{K}}^{-1/6}$ [4]).

На основании сказанного в грубом приближении представим зависимость коэффициента диффузии от содержания окислителя следующим образом:

$$D^* = k_0 (n_{\text{K}}^{-v_2} + a).$$

Концентрационный множитель в выражении для скорости окисления можно записать в виде

$$k_0 f(n_{\text{K}}) = D^* n_{\text{K}}^{v_1} = k_0 n_{\text{K}}^{v_1 - v_2} (1 + a n_{\text{K}}^{v_2}).$$

Имеются некоторые условия, ограничивающие выбор констант,

$$f(n_{\text{K}}) = 0 \text{ при } n_{\text{K}} = 0,$$

$$f(n_{\text{K}}) > 0 \text{ при } n_{\text{K}} > 0,$$

$$\left. \frac{df(n_{\text{K}})}{dn_{\text{K}}} \right|_{n_{\text{K}} = n_*} = 0,$$

где n_* — концентрация кислорода, при которой скорость реакции окисления максимальна (минимум на зависимости предела воспламенения от концентрации соответствует $n_* \approx 0,25$). Из этих условий

$$a = - \left(1 - \frac{v_2}{v_1} \right) n_*^{-v_2}, \quad |a| < 1.$$

Таким образом,

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{1}{\delta^n} k_0 n_{\text{K}}^{v_1 - v_2} \left[1 + \left(\frac{n_{\text{K}}}{n_*} \right)^{v_2} \left(\frac{v_2}{v_1} - 1 \right) \right] \exp \left(- \frac{E}{RT_s} \right).$$

Запишем уравнение теплового баланса образца, пренебрегая неоднородностью поля температур в нем и учитывая потери тепла конвекций, излучением и теплопроводностью по державке (полубесконечный стержень с температурой торца, равной температуре образца),

$$m_1 c \frac{dT_s}{dt} = q \rho_m S_p \frac{d\delta}{dt} - \frac{Nu \lambda}{L} S_T (T_s - T) - \varepsilon \sigma S_T (T_s^4 - T^4) - \left(\frac{Nu_d \varepsilon_d u_d \lambda_d \lambda}{L_d} \right)^{0,5} (T_s - T), \quad t = 0, \quad T_s = T_n. \quad (2)$$

Здесь m_1, c — масса и удельная теплоемкость образца (для засыпки — порошок вместе с чашкой); λ — коэффициент теплопроводности газа; q — тепловой эффект реакции окисления металла на грамм окисла, умноженный на отношение плотностей окисла и металла; ε — степень черноты образца; $\sigma = 5,7 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$; L — характерный размер образца; u_d, s_d, L_d — периметр, площадь поперечного сечения и диаметр державки; λ_d — коэффициент теплопроводности державки; Nu, Nu_d — числа Нуссельта, характеризующие теплообмен образца и державки; $S_p = m \cdot S_{\text{уд}}$ — поверхность реагирования; m, ρ_m — масса металла в образце и плотность компактного металла; S_T — поверхность теплообмена образца; T_s, T — температура образца и газа.

Приведем систему уравнений (1) и (2), описывающих прогрев образца, к безразмерному виду, используя разложение степенной функции T_s^4 вблизи температуры среды,

$$d\theta/d\tau = 1/(1-\eta)^n \cdot \exp \cdot [\theta/(1+\beta\theta)] - \theta/\kappa, \quad (3)$$

$$d\eta/d\tau = 1/(1+\eta)^n \cdot \gamma \exp \cdot [\theta/(1+\beta\theta)], \quad (4)$$

$$\tau = 0, \quad \theta = \theta_n, \quad \eta = 0. \quad (5)$$

Здесь

$$\kappa = \frac{q\rho_m E L S_p k_{of}(n_K) \exp(-E/RT)}{\text{Nu} \lambda S_T R T^2 \delta_n^n (1 + K_r + K_c)}, \quad K_r = \frac{4\epsilon\sigma L T^3}{\text{Nu} \lambda}, \quad K_c = \left(\frac{\text{Nu}_d u_d S_d \lambda_d L^2}{\text{Nu}^2 \lambda L_d S_T^2} \right)^{0,5},$$

$$\gamma = m_1 c R T^2 / \delta_n E q \rho_m S_p, \quad \beta = RT/E,$$

$$\tau = \frac{q\rho_m S_p k_{of}(n_K) E \exp(-E/RT)}{RT \delta_n^n m_1 c} \cdot t,$$

$$\eta = (\delta - \delta_n) / \delta_n, \quad \theta = E/RT^2 \cdot (T_* - T), \quad \theta_n = E/RT^2 \cdot (T_n - T).$$

Поскольку система (3), (4) с начальными условиями (5), записанная в безразмерном виде, формально совпадает с системой уравнений, описывающей прогрев и воспламенение сплошной частицы металла [7], результаты численного расчета, приведенные в [7], могут быть использованы для анализа условий воспламенения засыпок и прессованных образцов. Следуя [7], можно определять критические условия воспламенения образцов по интерполяционной формуле

$$\kappa_{кр} = 1/e + \gamma^n \Omega. \quad (7)$$

Для настоящих условий ($|\theta_n| \gg 1$) константа $\Omega = 2,33$ при $n=1$ и $\Omega = 18$ при $n=2$. Используя (6) и логарифмируя выражение (7), получим

$$\ln A = E/RT_{кр} - \ln k_0 \cdot (E/R)^{n+1},$$

где

$$A = \left(\frac{q\rho_m S_p}{T_{кр}^2} \right)^{n+1} \cdot \frac{L f(n_K)}{\text{Nu} \lambda S_T (m_1 c)^n (1 + K_r + K_c) \left[\Omega + \frac{1}{e} \left(\frac{\delta_n q \rho_m S_p E}{m_1 c R T_{кр}^2} \right)^n \right]}.$$

Экспериментальные результаты по пределам воспламенения представляются прямой линией в координатах $\ln A$; $1/T_{кр}$ (рис. 4). Из параметров прямой могут быть определены значения E/R и k_0 . Поскольку искомая величина E/R входит в выражение для A , ее значение находилось методом последовательных приближений. На основании расчетной обработки экспериментальных данных по пределам воспламенения и термограмм определены кинетический закон предпламенного окисления циркония и соответствующие кинетические константы:

$$n=1, \quad v=0,8, \quad v_2=0,1, \quad k_0=0,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}; \quad E/R=11000 \text{ К}.$$

Расчетные зависимости, полученные с этими константами, представлены на рис. 3 и 4, причем на рис. 4 нанесены все опытные точки, имеющиеся на графиках

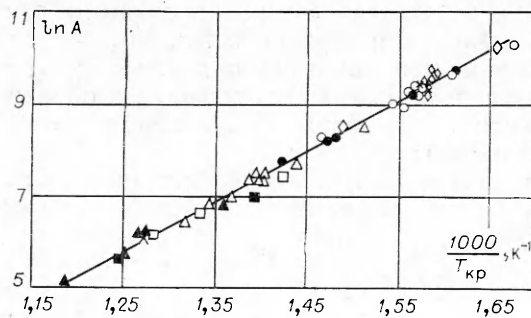


Рис. 4. Спрямление экспериментальных данных по пределам воспламенения порошка циркония.

рис. 1 и 3. На рис. 2 представлены и расчетные термограммы образцов (штриховые линии). Следует отметить, что отклонение расчетных от опытных термографических кривых связано с предположением о квазистационарности поля температур в державке, что приводит к увеличению расчетной скорости прогрева засыпки. Это искажает расчетные значения времени

индукции, но практически не влияет на предел воспламенения. Об этом свидетельствует совпадение расчетных и опытных значений пределов воспламенения конгломератов, для которых теплоотвод по подвеске незначителен ($K_c \ll 1$). Возрастание предельной температуры воспламенения образца после прокалики его в воздухе в течение 200 с при температуре 620—625 К также подтверждено расчетом (см. вывод, значение δ_n получено интегрированием систем уравнений (1) и (2) до $t=200$ с).

Таким образом, испытанный порошок циркония в предпламенном режиме окисляется по параболическому закону. Полученные кинетические константы позволяют оценивать критические условия воспламенения плотной газодисперсной системы, содержащей цирконий и кислород.

*Поступила в редакцию
8/VI 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. Окисление металлов. Под ред. Ж. Бенара. Т. 2. М., «Металлургия», 1969.
2. В. И. Розенбанд, В. А. Чичев, Л. Ф. Афанасьева. ФГВ, 1976, 12, 1.
3. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л., «Химия», 1972.
4. П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М., «Мир», 1975.
5. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
6. R. Ruh, H. J. Garrett. J. Am. Ceram. Soc., 1967, 50, 257.
7. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ ТИТАНА В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

В. П. Грачухо, М. А. Гуревич, М. И. Савельев

(Ленинград)

Интерес к титану обусловлен широким применением его как конструкционного материала во многих областях техники. Элементы конструкций из титана часто работают в высокотемпературных коррозионных средах. Для расчета безаварийных режимов работы этих конструкций необходимо знать кинетику предпламенного окисления металла. Наиболее разработанной является методика, использующая результаты экспериментов по воспламенению образцов металлов.

В настоящей работе исследовалось воспламенение образцов титана марки ВТ-1 в смесях кислорода с азотом. Опыты проводились на установке с силитовой печью, которая позволяла получить температуру газа 1600÷1700 К. Конструкция печи исключала контакт газообразного окислителя с силитовыми стержнями (КЭНБ 320×12) для того, чтобы избежать неконтролируемых примесей, связанных с газовыделением с поверхности стержней при высоких температурах. Регулируемые расходы газообразных компонентов окислителя измерялись с помощью реометров, а концентрация кислорода контролировалась прибором ОРС. Температура потока измерялась платино-платинородиевой термопарой, включенной в цепь потенциометра ПП-63 (класс прибора 0,05).

Испытывались образцы в виде сфер, цилиндров (с высотой, близкой к диаметру) и квадратных пластин. Сферические частицы разделялись с помощью микрометра на фракции. В пределах каждой фракции размеры частиц различались не более чем на 0,05 мм. Предельная для воспламенения температура газа приписывалась среднему размеру фракции.