

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  $\delta_{\text{н}}$  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 газовой выделением 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.

Цилиндрические образцы всех размеров готовились из одной бухты проволоки диаметром 2 мм. Проволока обдиралась при комнатных условиях до диаметра на  $0,15 \div 0,2$  мм больше желаемого, дальнейшая обработка проводилась в боксе, заполненном технически чистым аргоном (содержание кислорода — 0,001%, влаги — 0,0008%, других примесей — 0,008%). Образцы нарезались из проволоки в боксе с помощью специального резака.

После изготовления образцы хранились до испытаний либо в боксе с аргоном (образцы, лишенные окисной пленки), либо при комнатных условиях не менее суток (образцы с естественной окисной пленкой).

Частицы вносились в печь на державке. В экспериментах использовались две конструкции державок. Первая конструкция: фарфоровые трубки диаметром 1,5 мм вставлялись в трубку большего диаметра. На большей трубке закреплялось стопорное кольцо. Свободные концы тонких трубок затачивались так, что образовывались тонкие лопасти, между острыми кромками последних зажималась частица. Сделаны расчеты по определению количества тепла, теряемого частицей конвекцией и излучением, и тепла, отводимого по фарфоровым трубкам державки. В расчетах использовалось решение стационарной задачи теплообмена тонкого стержня со средой. Оказалось, что во всех существенных режимах тепло, отводимое по подвеске, в  $\sim 200$  раз меньше, чем тепло, теряемое излучением и конвекцией.

Кроме того, сравнение термограмм прогрева никелевой бусинки, введенной в печь на проволочках хромель-алюминиевой термопары ( $d_{пр} = 0,2$  мм) и на державке, показало, что державка не играет существенной роли в теплообмене частицы с газом. Расчетные оценки показали, что влияние термопары в этих опытах не могло быть подавляющим.

Вторая конструкция державки была следующей. В отверстие в стержне из нержавеющей стали впрессовывалась фарфоровая трубка диаметром 1,5 мм. В нее вставлялись петли из вольфрамовой проволоки диаметром 50 мкм, между которыми зажималась частица. Контрольные опыты показали, что предельная температура газа в случае фарфоровой державки была несколько выше, но эта разница никогда не была больше  $10^\circ$ . Это примерно совпадало с ошибкой в определении предельной для воспламенения температуры газа из-за невоспроизводимости условий испытаний.

Время индукции в опытах составляло несколько секунд и измерялось секундомером при визуальной регистрации момента воспламенения. Проводилась киносъемка процесса воспламенения и горения частиц титана (кинокамера СКС-1 с объективом ТАИР-11, пленка А-2, скорость съемки  $100 \div 300$  кадр/с).

Визуальные наблюдения и киносъемка позволили обнаружить заметную разницу в процессе разогрева частиц различной формы. Сферические и цилиндрические частицы в докритическом (но близком к критическому) режиме заметно перегревались по отношению к температуре среды; яркость их значительно превышала яркость стенок канала. В экспериментах с квадратными пластинами перегрев не наблюдался.

Установлено, что к моменту развития пламени все частицы расплавились, это особенно легко наблюдалось на частицах несферической исходной формы. При горении свечение локализовано вблизи поверхности частицы. Размер расплавленной частицы пульсирует с периодом порядка 0,01 с и медленно возрастает. По окончании горения остается примерно сферическая оболочка окисла. Время горения частицы при исходном диаметре 1,2 мм в воздухе было  $\approx 10$  с. Если кислорода в газе больше 40%, то после горения на державке оставался белый налет (анализу не подвергался).

Поверхность, $10^{-6}$ м <sup>2</sup>	Сфера			Цилиндр			Пластина		
	$d \cdot 10^3$ , м	$S_{уд} \cdot 10^{-3}$ , м <sup>-1</sup>	$T_{пр}$ , К	$d \cdot 10^{-3}$ , м	$S_{уд} \cdot 10^{-3}$ , м <sup>-1</sup>	$T_{пр}$ , К	$d \cdot 10^{-3}$ , м	$S_{уд} \cdot 10^{-3}$ , м <sup>-1</sup>	$T_{пр}$ , К
1,36	0,675	8,9	1500*	0,53	11,3	1493	0,77	38,50	1376
3,02	0,975	6,16	1506	0,80	7,5	1501	1,7	35,65	1336
4,72	1,225	4,9	1591	1,00	6,0	1503	2,1	35,20	1338
18,84	—	—	—	2,00	3,0	1573	—	—	—

\* Предельная температура определена экстраполяцией зависимости предельной температуры от размера для сферических частиц (см. рис. 1).

Исследовано влияние формы образца на предельную для воспламенения температуру газа (см. таблицу). Опыты проводились с образцами, имеющими естественную окисную пленку; концентрация кислорода в газе составляла 21%. Использовались державки первого типа. Кроме сферических в экспериментах испытывались цилиндрические образцы и квадратные пластины из фольги толщиной 0,06 мм. Размеры образцов различной формы выбирались такими, чтобы поверхности их были равны. Предел воспламенения образцов в виде пластин оказался нечувствительным к способу крепления пластины в державке: за ребра или за плоскости пластины. Анализ результатов экспериментов показывает, что с увеличением удельной поверхности предельная температура снижается. Значительное увеличение удельной поверхности в случае пластинчатых образцов приводит к изменению качественного характера зависимости предельной температуры от размера — с увеличением размера образца предел воспламенения падает.

Снижение предельной температуры при переходе к образцам несферической формы может быть объяснено за счет локального воспламенения. Его не удалось надежно наблюдать визуально или съемкой. Если снижение, особенно значительное при использовании пластин, отнести за счет разницы в удельных поверхностях, то оно свидетельствует в пользу существенно нестационарного механизма воспламенения. По удельной поверхности испытанные пластины соответствуют сферам диаметром ~150 мкм, т. е. таким, для которых можно ожидать срывного механизма воспламенения [1]. Как сказано выше, для пластин действительно не наблюдались существенные докритические перегревы над температурой среды.

На рис 1 представлена зависимость предельной температуры газа от размера сферического образца в воздухе. Частицы диаметром более 1,35 мм имели дефекты на поверхности и отклонения от сферической формы. Видимо, за счет увеличения удельной поверхности и наблюдалось для них некоторое снижение предельной температуры. Эксперименты с более мелкими подвешенными частицами не были проведены из-за трудности крепления их на державке. Между тем представляло интерес определить хотя бы порядок диаметра частицы, оптимального в смысле воспламенения. Две фракции сферического порошка были выделены и испытаны на пределы воспламенения на воздухе в трековой установке<sup>1</sup> [2]:

$d_{0,05} \cdot 10^6$ , м	$d_{0,95} \cdot 10^6$ , м	$T_{пр}$ , К
56	75	1110
72	102	1240

<sup>1</sup> Авторы благодарны А. С. Мочаловой, любезно предоставившей возможность проведения этих экспериментов на ее опытной установке.

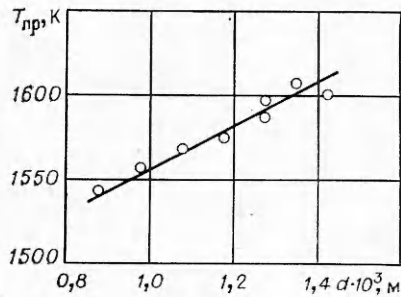


Рис. 1. Зависимость предельной температуры воспламенения от размера сферического образца с естественной пленкой окисла.

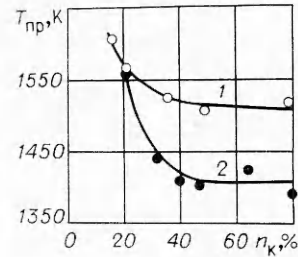


Рис. 2. Зависимость предела воспламенения от содержания кислорода в среде (проценты объемные, естественная окисная пленка).

1 — сферические образцы,  $d_{\text{эКВ}} = 1,025 \times 10^{-3}$  м; 2 — цилиндрические образцы,  $d_{\text{эКВ}} = 1,26 \cdot 10^{-3}$  м ( $d_{\text{эКВ}}$  — диаметр, эквивалентной по объему сферы).

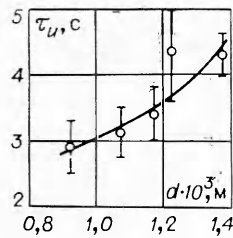


Рис. 3. Зависимость времени индукции от размера сферического образца (температура среды 1637 К,  $T_{\text{пр}} = 1610$  К для  $d = 1,375 \cdot 10^{-3}$  м,  $T_{\text{пр}} = 1585$  К для  $d = 1,225 \cdot 10^{-3}$  м).

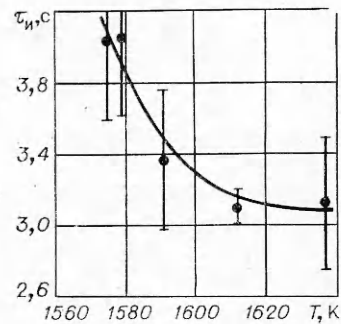


Рис. 4. Зависимость времени индукции от температуры среды ( $d = 1,075 \cdot 10^{-3}$  м,  $T_{\text{пр}} = 1568$  К).

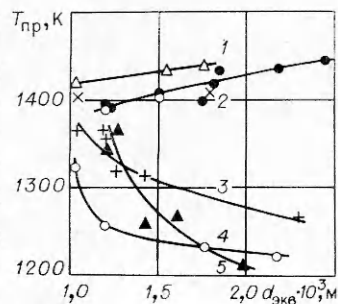


Рис. 5. Зависимость предельной температуры воспламенения от размера цилиндрического образца: 1, 2 —  $T_{\text{н}} \approx 300$  К, концентрация кислорода 74 и 82% соответственно, образцы с естественной окисной пленкой; 3 —  $T_{\text{н}} \approx T_{\text{ср}}$ , образцы с естественной окисной пленкой,  $n_{\text{к}} = 71\%$ , содержание кислорода в аргоне  $n_{\text{к}}(\text{Ar}) = 0,001\%$ ; 4 —  $T_{\text{н}} \approx T_{\text{ср}}$ , образцы, лишенные окисной пленки,  $n_{\text{к}} = 70\%$ ,  $n_{\text{к}}(\text{Ar}) = 0,001\%$ ; 5 —  $T_{\text{н}} \approx T_{\text{ср}}$ , образцы, лишенные окисной пленки,  $n_{\text{к}} = 80\%$ ,  $n_{\text{к}}(\text{Ar}) = 2\%$ .

Здесь  $d_{0,05}$ ,  $d_{0,95}$  — диаметры частиц при соответствующих значениях интегральной функции распределения частиц по размерам.

Эти результаты не могут быть строго поставлены в соответствие с результатами, представленными на рис. 1, из-за различия в условиях обтекания частиц и теплообмена излучением. Но они позволяют заключить, что упомянутый минимум температур относится к размерам, много меньшим, чем показаны на рис. 1.

Зависимость предельной для воспламенения температуры газа от содержания кислорода в среде для сферических и цилиндрических образцов изображена на рис. 2. Предельная температура существенно зависит от содержания кислорода в среде в области малых концентраций. Концентрацию кислорода более 80% получить не удалось из-за подсоса окружающего воздуха в реакционный канал.

На рис. 3 и 4 представлены результаты измерений времени задержки воспламенения (времени индукции) в зависимости от температуры среды и размера частиц в воздухе. Доверительные интервалы определены с надежностью 0,95. Обработка данных на рис. 3 методом наименьших квадратов привела к зависимости времени индукции от размера

$$\tau_u = Cd^n,$$

где  $n = (1,2 \pm 0,1)$ . Все изложенное выше относится к частицам с естественной окисной пленкой.

Сравнительно простая технология изготовления цилиндрических образцов позволила подробнее исследовать пределы их воспламенения. Изучалось влияние исходного состояния окисной пленки и начальной температуры частицы на предельную температуру воспламенения. Основные результаты представлены на рис. 5. Кривые 1 и 2 получены в результате испытания частиц, имеющих естественную окисную пленку, с начальной температурой, равной комнатной («холодные» частицы). Естественная окисная пленка, видимо, не влияла на воспламенение частиц, так как предельная температура оставалась практически неизменной независимо от времени хранения образцов на воздухе.

Были найдены пределы для частиц с эквивалентными диаметрами 1,2 и 1,5 мм после предварительной термической обработки. Эти образцы выдерживались 2 ч в печи, продуваемой слабым потоком воздуха при температуре 600 К. В этих условиях, согласно [3], на частицах толщина окисной пленки увеличивается примерно на 200 Å (толщина естественной окисной пленки 50—200 Å [4]), т. е. возростала в 2—5 раз. Пределы воспламенения таких частиц практически совпали с пределами воспламенения исходных частиц (светлые точки на кривой 2). Если частицы вступают в контакт с окислителем при начальной температуре, близкой к температуре горячего газа («горячие» частицы), предельные температуры значительно снижаются, причем меняется характер зависимости предела воспламенения от размера образца (см. рис. 5, 3).

Эксперименты с «горячими» частицами проводились следующим образом. Частицы, лишенные окисной пленки или с естественной окисной пленкой, крепились в боксе с аргоном на державке второго типа, закрывались колпачком из никелевой или титановой трубочки. Колпачок предварительно продувался аргоном. Место стыка колпачка и державки заливалося парафином. Державка вводилась в печь, выдерживалось определенное время, после чего колпачок снимался с державки. Необходимое время выдержки определено с помощью специальных опытов, в которых под колпачком в печь вводилась термopара с размером спая, близким к размеру испытываемых частиц (время дости-

жения термпарой стационарного значения температуры, близкой к температуре среды). Время выдержки было выбрано одинаковым для всех частиц (100 с), исходя из условия, что недогрев частицы до температуры среды не должен превышать 5—10 К.

Получено, что частицы, лишенные окисной пленки, воспламеняются тем легче, чем больше размер образца (см. рис. 5, 4), однако пределы воспламенения этих частиц на  $30 \div 40^\circ$  меньше, чем для частиц с естественной окисной пленкой (кривая 3). Несмотря на то, что парафин сгорал значительно раньше, чем снимался колпачок, была проделана следующая проверка. Частицы, лишенные окисной пленки, смачивались расплавленным парафином и после остывания последнего испытывались без предварительного прогрева; предел воспламенения не снижался.

Другой причиной, которая приводила к значительному снижению предела воспламенения для «горячих» частиц, могли быть какие-либо физико-химические превращения (например, растворение окисного слоя), происходящие с металлом или окисной пленкой в процессе предварительного нагрева. Частицы с «естественной» окисной пленкой в среде аргона закупоривались в предварительно прокаленную титановую капсулу, затем выдерживались в печи при 1430 К более 5 минут. Печь продувалась аргоном. Затем капсула охлаждалась в точке аргона. Прокаленные частицы с размерами 1 и 1,8 мм хранились в течение суток при комнатных условиях в среде, содержащей 80% кислорода. Затем проводились испытания без предварительного разогрева. Предельные температуры составили 1403 и 1408 К соответственно (точки X на рис. 5). Это показывает, что если с металлом или окислом частицы за время прогрева в нейтральной среде и происходят какие-либо необратимые физико-химические превращения, то они не приводят к существенному изменению предельной температуры.

По нашему мнению, значительная разница в пределах воспламенения «горячих» и «холодных» частиц обусловлена тем, что за время прогрева частицы в потоке окислителя до температуры газа нарастает окисная пленка, заметно влияющая на скорость реакции. Это соображение подтверждается визуальными наблюдениями процесса воспламенения «горячих» частиц. Если при испытании «холодных» частиц наблюдались режимы перегрева частиц над температурой среды (о чем упоминалось выше), т. е. реакция прекращалась из-за сильного торможения окисной пленкой, то «горячие» частицы в критических условиях вспыхивали без заметной (с точностью 0,1 с) задержки воспламенения. В докритических условиях заметного перегрева «горячих» частиц над температурой почти не наблюдалось.

Независимо от частных и высказанных ниже сомнений в доказательности некоторых данных сравнение кривых 2 и 3 рис. 5 в правой их части позволяет утверждать, что в условиях настоящих опытов начальная температура частицы существенно влияет на предел ее воспламенения.

В [5] исследовалось воспламенение конгломератов частиц титана, в частности при предварительном разогреве в токе аргона, и также наблюдалось резкое снижение времени индукции, но изменения пределов воспламенения не замечено. Однако, едва ли эти результаты противоречат друг другу. Конгломераты имеют сильно развитую поверхность реагирования, а из рис. 5 видно, что в области малых размеров (большой удельной поверхности) даже для монокристаллических образцов разница в пределах воспламенения «горячих» и «холодных» частиц сильно уменьшается.

Из данных рис. 5 следует, что начальное состояние окисной пленки (в тех пределах, в которых оно изменялось в опытах) не оказывало значительного (кривые 3, 4) или вообще заметного влияния (светлые точки на кривой 2) на предел воспламенения. Это, конечно, нельзя рас-



пространять на любую толщину пленок. Были испытаны сферические частицы с диаметрами от 0,9 до 1,2 мм, предварительно прокаленные в воздухе в течение часа при температуре 1100 К. После этого их не удалось воспламенить при температурах воздуха до 1700 К. Определенная по микротвердости толщина окисной пленки составляла  $\sim 30$  мкм.

Результаты этих экспериментов (см. рис. 5) позволяют заключить, что начальный разогрев частицы ведет не только к снижению предела воспламенения, но и к качественному изменению зависимости предельной температуры от размера частицы. Возникает, однако, подозрение, что этот результат может определяться условиями эксперимента, а не собственно свойствами частиц. Действительно, в колпачке, закрывающем частицу, содержится остаточный кислород. Если считать (в предельном случае), что он нацело расходуется на образование дополнительного окисла на частице за время предварительного разогрева, то, конечно, пленка на крупных частицах окажется тоньше, чем на мелких. При концентрации кислорода 0,001% и использованных колпачках толщина пленок на частице диаметром 2,1 мм составляет 7—9 Å, а на частицах диаметром 1,26 мм—25—30 Å при толщине естественной окисной пленки 50—200 Å [4]. Возможность такого истолкования показывает кривая 5 рис. 5: крутизна линии сильно возросла. Для крупных же образцов образовавшаяся окисная пленка значительно тоньше естественной даже при концентрации кислорода под колпачком 2%, а для мелких — толщина ее порядка естественной окисной пленки (см. рис. 5, 3—5). Естественно допустить, что при содержании кислорода под колпачком около 0,001% этот эффект гораздо слабее, и поэтому, по крайней мере, для образцов с естественной пленкой факт падения предельной температуры с увеличением размера предварительно разогретого образца можно считать установленным.

*Поступила в редакцию 20/VII 1976,  
после доработки — 20/X 1976*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Алдушин, В. Н. Блошенко, Б. С. Семплярский. ФГВ, 1973, 9, 4.
2. М. А. Гуревич, Г. В. Игнатов и др. ФГВ, 1969, 5, 3.
3. В. В. Андреева, Е. А. Алексеева. Докл. АН СССР, 1960, 134, 1.
4. Окисления металлов. Под ред. Ж. Бернара. Т. I. М., «Металлургия», 1968.
5. В. И. Розенбанд, В. А. Чичев, Л. Ф. Афанасьева. ФГВ, 1976, 12, 1.

#### О КРИТИЧЕСКОМ ДИАМЕТРЕ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИТНОГО ПОРОХА

*А. А. Зенин, О. И. Лейпунский,  
Б. В. Новожилов, В. М. Пучков*

*(Москва)*

Экспериментальная проверка теорий критического диаметра [1, 2], проведенная в работе [3] для баллиститного пороха Н, показала существенное количественное расхождение полученных результатов с теоретическими предсказаниями. В теории [1] не учитывается переменность температуры поверхности  $T_n$ . Однако учет переменности  $T_n$  в теории [2] не позволил получить согласие теории и эксперимента для пороха