

**Калинчак В.В., Черненко А.С., Шанюк С.А., Михалев В.В.**

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова*

**Зажигание, высокотемпературное окисление и самопроизвольное погасание металлических частиц при последовательном образовании плотного и пористого конденсированных оксидов.**

*Для определения критических условий зажигания в воздухе комнатной температуры металлических частиц, на поверхности которых образуется плотный окисел и его последовательное доокисление до пористого окисла, предложен метод, основанный на рассмотрении условия нарушения квазистационарности температуры частицы в начальный момент времени. Впервые получены выражение для массовой скорости стефановского потока и проанализировано его влияние наряду с учетом теплопотерь на излучение, массопереноса и образования пористого оксида на тепловой и массовые потоки, а также критические условия и области зажигания частицы. Обоснован выбор условия самопроизвольного погасания частицы, которое соответствует практически резкому уменьшению скорости увеличения толщин оксидных слоев.*

В настоящее время в экологии и энергетике актуальными остаются задачи обеспечения пожаровзрывобезопасности от воздействий нагретых до высокой температуры окисляющихся металлических частиц [1], а также эффективного использования металлических частиц и их оксидов в аэрозольном катализе [2].

При описании критических условий зажигания и дальнейшего протекания высокотемпературного окисления частиц переходных металлов возникает вопрос о механизме одновременного возникновения плотного и пористого окислов, несмотря на то, что часто учитывают лишь образование одного, преобладающего в общем оксидном слое, оксида [3].

При окислении железа с кислородом выше 843К образуется преимущественно слой вюстита FeO и относительно тонкие пленки магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и гематита (наиболее тонкий) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4]. Тогда как увеличение плотного слоя вюстита FeO (критерий Пиллинга-Бедворса равен 1.78) протекает по параболическому закону, утолщение слоев Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> линейно зависит от времени, что объясняется их пористостью. Именно диффузия анионов (кислорода) через полупроводники Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> допускает дополнительное место в решетках (поры), несмотря на то, что критерий Пиллинга-Бедворса (соответственно, 2.09 и 2.14) указывает на плотность окисла. Обработка кинетических кривых нарастания окислов [4] позволила получить значения энергий активации реакций образования пористого окисла Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (119 кДж/моль) и плотного FeO (124 – 130 кДж/моль), что согласовывается со значением энергии активационной диффузии (124 кДж/моль) иона железа через FeO.

В [5] принималась схема параллельного образования плотного окисла FeO и пористого Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (толщина верхнего слоя Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мала). Хотя существуют данные, что образование пористого окисла происходит в результате доокисления окисла FeO до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[4]. Последовательное возникновение плотного и пористого окислов наблюдается и при окислении вольфрама WO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> [6].

**Постановка задачи.** В случае окисления железа или вольфрама образуются плотный и пористый оксиды (FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>). Образование плотного оксиды на поверхности металла может происходить вследствие диффузии через слой ионов металла (железо) или кислорода (вольфрам). Пористый оксид образуется на поверхности плотного оксиды вследствие реакции его доокисления.

В этих случаях скорость окисления металлической частицы по окислителю W<sub>o</sub> равна сумме скоростей образования плотного и пористого оксидов:

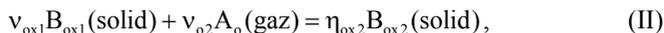
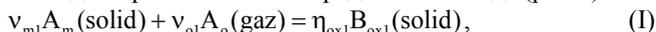
$$W_o = -\frac{1}{S} \frac{\partial m_o}{\partial t} = W_{o1} + W_{o2}. \quad (1)$$

Каждая из этих скоростей пропорциональна поверхностной концентрации кислорода:

$$W_{o1} = k_1 \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad W_{o2} = k_2 \rho_{gs} C_{O_2s},$$

где 
$$k_1 = \frac{D_v}{h_1} = \frac{D_{v0}}{h_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right).$$

Формально уравнения химических реакций образования плотного окисла и последующего доокисления до пористого окисла представим в виде (рис.1):



Последовательное образование окислов на примере железа происходит следующим образом. В результате диффузии катионов железа через плотный слой вюстита FeO, плотно прилегающего к поверхности частицы железа, происходит образование вюстита



А при последующем доокислении вюстита образуется магнетит:



На основе стехиометрических уравнений (I) и (II) через скорости химических реакций по окислителю (W<sub>o1</sub> и W<sub>o2</sub>) (1) выразим скорость уменьшения объема металлической частицы W<sub>m</sub>:

$$W_m = -\frac{\rho_m}{S} \frac{\partial V_m}{\partial t} = \frac{v_{m1}M_m}{v_{o1}M_o} W_{o1}, \quad V_m = \frac{4\pi r_m^3}{3}.$$

Таким образом, исходя из закона сохранения массы, уменьшение размера металлического ядра:

$$-\frac{\partial r_m}{\partial t} = \frac{v_{m1}M_m}{v_{o1}M_o} \frac{\rho_{gs}}{\rho_m} k_1 C_{O_2s}, \quad r_m(t=0) = r_{mb}, \quad (2)$$

Скорость увеличения объема плотного оксида определяется конкуренцией реакции окисления железа (I) и реакции окисления вюстита (II):

$$W_{\text{ox1}} = W_{\text{o1}} \frac{n_{\text{ox1}} M_{\text{ox1}}}{v_{\text{o1}} M_{\text{o}}} - W_{\text{o2}} \frac{v_{\text{ox1}} M_{\text{ox1}}}{v_{\text{o2}} M_{\text{o}}} = \frac{\rho_{\text{ox1}}}{S} \frac{\partial V_{\text{ox1}}}{\partial t}, \quad V_{\text{ox1}} \approx 4\pi r_s^2 h_1.$$

Следовательно, толщина слоя вюстита увеличивается согласно уравнению

$$\frac{\partial h_1}{\partial t} = \left( \frac{n_{\text{ox1}} M_{\text{ox1}}}{v_{\text{o1}} M_{\text{o}}} k_1 - \frac{v_{\text{ox1}} M_{\text{ox1}}}{v_{\text{o2}} M_{\text{o}}} k_2 \right) \frac{\rho_{\text{gs}}}{\rho_{\text{ox1}}} C_{\text{O}_2\text{s}}, \quad h_1(t=0) = h_{b1}, \quad (3)$$

Аналогично, скорость увеличения объема пористого оксида магнетита определяется скоростью доокисления вюстита (II):

$$W_{\text{ox2}} = W_{\text{o2}} \frac{n_{\text{ox2}} M_{\text{ox2}}}{v_{\text{o2}} M_{\text{o}}} = \frac{\rho_{\text{ox2}}}{S} \frac{\partial V_{\text{ox2}}}{\partial t}, \quad V_{\text{ox2}} \approx 4\pi r_s^2 h_2.$$

Откуда скорость нарастания пористого магнетита описывается как

$$\frac{\partial h_2}{\partial t} = \frac{n_{\text{ox2}} M_{\text{ox2}}}{v_{\text{o2}} M_{\text{o}}} \frac{\rho_{\text{gs}}}{\rho_{\text{ox2}}} k_2 C_{\text{O}_2\text{s}}, \quad h_2(t=0) = h_{b2} \quad (4)$$

Здесь  $r_s = r_m + h_1 + h_2$ ,  $S = 4\pi r_s^2$ ,  $d = 2r_s$ ,  $d_m = 2r_m$ .

Концентрация окислителя на поверхности частицы  $C_{\text{O}_2\text{s}}$  определяется плотностью массового потока окислителя на поверхности частицы. В результате окисления металла при образовании конденсированных окислов вблизи поверхности частицы возникает стефановское течение, которое направлено к поверхности частицы, в связи с тем, что только один газообразный компонент реакций (кислород), расходуется на образование оксидов. Стефановский поток в данном случае уменьшает диффузионное сопротивление движению кислорода в газе к поверхности частицы и, таким образом, влияет на концентрацию компонентов в газе вблизи поверхности. Скорость стефановского потока такова, что в любой точке газообразной среды общее давление и суммарная массовая концентрация остаются постоянными. Совместное рассмотрение массовых потоков компонентов газа (кислорода и азота) [3] дает возможность получить выражение для массовой скорости стефановского течения у поверхности частицы:

$$U_s = (k_1 + k_2) C_{\text{O}_2\text{s}}$$

Концентрацию кислорода у поверхности частицы с достаточной точностью можно определить из равенства плотности массового потока кислорода к поверхности частицы совместно со стефановским течением

$$j_{\text{O}_2\text{s}} = \beta \rho_g (C_{\text{O}_2\infty} - C_{\text{O}_2\text{s}}) + U_s \rho_{\text{gs}} C_{\text{O}_2\text{s}}$$

и суммы скоростей химических реакций по кислороду  $W_{\text{o1}}$  и  $W_{\text{o2}}$  [3]:

$$C_{\text{O}_2\text{s}} = C_{\text{O}_2} (1 + \text{Se})^{-1}, \quad \text{Se} = d \frac{(k_1 + k_2) \rho_{\text{gs}}}{D_g \text{Nu} \rho_g} (1 - C_{\text{O}_2\infty}),$$

$$D_g = D_{g0} \left( \frac{T_*}{T_0} \right)^{n+1}, \quad \rho_{\text{gs}} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \quad \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left( \frac{T_*}{T_0} \right)^n, \quad T_* = \frac{T + T_g}{2}.$$

Для воздуха  $n = 0.75$ .

Пренебрегая градиентом температуры по частице ( $Bi \ll 1$ ), дифференциальное уравнение, описывающее зависимость окисляющейся металлической частицы от времени, имеет вид:

$$\frac{1}{6} dc_c \rho_c \frac{\partial T}{\partial t} = q_{ch} - q_g - q_w = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (5)$$

$$q_{ch} = (Q_{o1}k_1 + Q_{o2}k_2) \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4).$$

Плотность теплового потока на поверхности частицы определим, используя закон Фурье и модель приведенной пленки. В результате получено

$$q_g = \frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_g) - \left( \frac{D_v}{h_1} + k_2 \right) C_{O_2s} \rho_{gs} c_g T_*.$$

Поправка на использование в уравнении (5) температуры поверхности вместо средней температуры и конечность скорости передачи тепла внутрь частицы при этом мала.

Здесь  $W_o$ ,  $W_m$ ,  $W_{ox1}$ ,  $W_{ox2}$  – скорости израсходования (или образования) окислителя (кислорода), металла, плотного и пористого оксидов, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $Q_{o1}$ ,  $Q_{o2}$  – тепловые эффекты реакции образования плотного и пористого оксидов, рассчитанные на килограмм окислителя (кислорода), Дж/моль;  $k_1$ ,  $k_2$  – константы химических реакций образования окислов, м/с;  $C_{O_2\infty}$  – относительная массовая концентрация кислорода в воздухе;  $E_1$ ,  $E_2$  – энергии активации последовательных реакций, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $\rho_{gs}$ ,  $\rho_g$  – плотность воздуха вблизи поверхности частицы и вдали от частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_c$ ,  $\rho_m$ ,  $\rho_{ox1}$ ,  $\rho_{ox2}$  – плотность частицы, металла, плотного и пористого оксидов, кг/м<sup>3</sup>;  $c_g$  – удельная теплоемкость воздуха, Дж/(кг·К);  $c_c$ ,  $c_m$  – удельные теплоемкости частицы и металлического ядра, Дж/(кг·К);  $T$  – температура частицы, К;  $T_g$  – температура воздуха вдали от частицы, К;  $T_w$  – температура стенок, К;  $d$ ,  $d_m$  – диаметр частицы и металлического ядра, мкм;  $r_s$ ,  $r_m$  – радиус частицы и металлического ядра, мкм;  $h_1$ ,  $h_2$  – толщина плотного и пористого оксидов, мкм;  $D_v$  – коэффициент внутренней диффузии активного компонента через плотный окисел, м<sup>2</sup>/с;  $D_g$  – коэффициент диффузии активного компонента в газе, м<sup>2</sup>/с;  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К);  $Se$  – диффузионно-кинетическое отношение, число Семенова,  $Nu$  – число Нуссельта;  $U_s$  – скорость стефановского течения у поверхности частицы, м/с;  $S$  – площадь поверхности реагирования,  $V_{ox1}$ ,  $V_{ox2}$  – объемы плотного и пористого оксидов,  $V_m$  – объем металлического ядра, м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – коэффициент черноты катализатора;  $\sigma$  – коэффициент Стефана-Больцмана, Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);  $q_{ch}$  – плотность химического тепловыделения, Вт/м<sup>2</sup>;  $q_g$  – плотность теплового потока за счет теплообмена с газом молекулярно-конвективным путем, Вт/м<sup>2</sup>;  $q_w$  – плотность теплового потока теплотерь на излучение, Вт/м<sup>2</sup>.

Таким образом, система дифференциальных уравнений (2) – (5) позволяет описать модель высокотемпературного тепломассообмена и окисления металлической частицы, характеризующую их зажигание, горение и самопроизвольное погасание, при последовательном образовании твердых плотного и порис-

того окислов, учитывающая стефановское течение и теплототери на излучение. Проведем анализ полученных результатов при различных начальных температурах и размерах частицы.

**Определение условий зажигания металлических частиц.** Анализ проводился по уравнениям (2) – (5) в качестве примера для стальной частицы при следующих параметрах:  $Q_{01} = 16.50$  МДж/кгO<sub>2</sub>,  $Q_{02} = 20.17$  МДж/кгO<sub>2</sub>,  $E_1 = 130000$  Дж/моль;  $D_{v0} = 0.118$  м<sup>2</sup>/с;  $E_2 = 119000$  Дж/моль;  $k_{02} = 300$  м/с;  $C_{O_2-\infty} = 0.23$ ,  $\varepsilon = 0.89$ ,  $c_m = 450$  Дж/(кг·К),  $\rho_m = 7900$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{ox1} = 5700$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{ox2} = 5200$  кг/м<sup>3</sup>,  $\lambda_{g0} = 0.024$  Вт/(м·К),  $\rho_{g0} = 1.293$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_{g0} = 1005$  Дж/(кг·К),  $D_{g0} = 0.178 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с,  $T_0 = 273$  К,  $Nu = 2$ ,  $n = 0.75$ . Начальные толщины окислов взяты 0.1 мкм. Предположим, что толщины окислов незначительны по сравнению с радиусом всей частицы, поэтому  $c_c = c_m$  и  $\rho_c = \rho_m$ .

При начальной температуре частицы меньшей некоторого критического значения ( $\partial T/\partial t|_{t=0} < 0$ ,  $q_{\text{eff}}|_{t=0} < 0$  и  $\partial T/\partial t|_{T_b < T_{b,cr}} > 0$ ), ее температура с течением времени монотонно уменьшается (рис.2а, кривая 4), и частица ведет себя практически как инертная ( $\partial h/\partial t \rightarrow 0$ ,  $Se \rightarrow 0$ ).

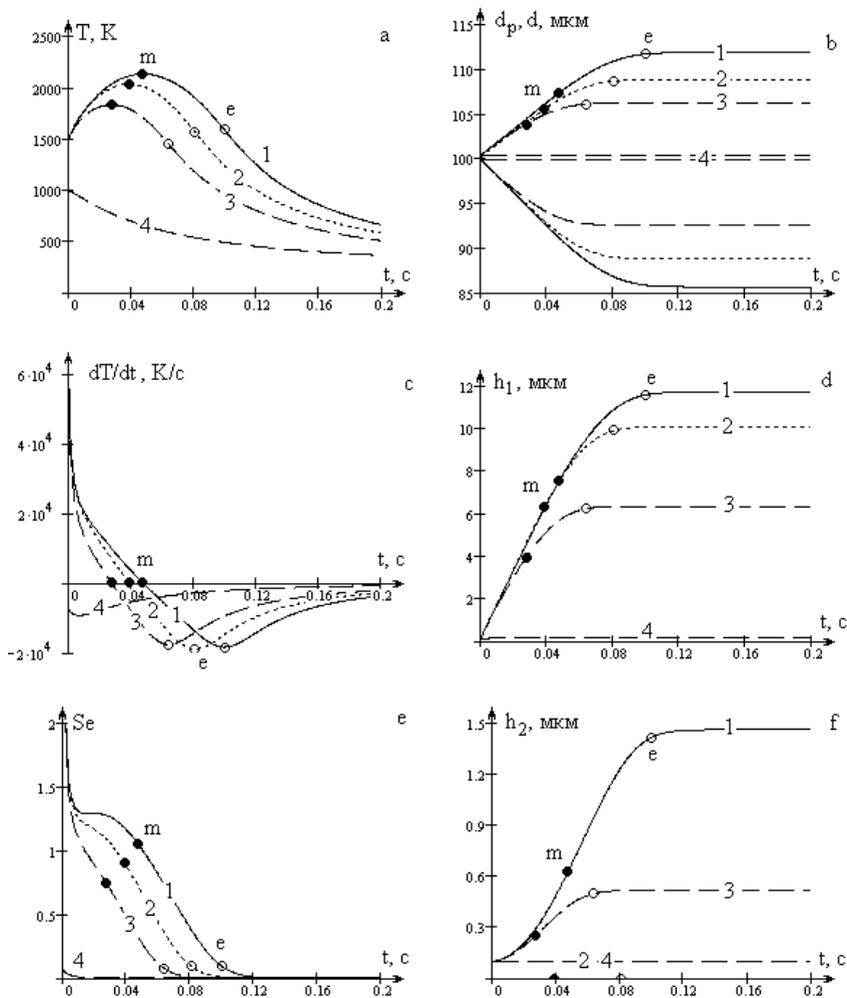
Если начальную температуру частицы взять больше критического значения (рис.2а, кривые 1-3) то на начальном этапе ее температура с течением времени увеличивается ( $\partial T/\partial t|_{t=0} > 0$ ,  $q_{\text{eff}}|_{t=0} > 0$  и  $\partial T/\partial t|_{T_b > T_{b,cr}} < 0$ ). Очевидно, что за условие вынужденного зажигания металлической частицы нужно принимать условие равенства временной производной по температуре нулю (условие стационарности) в начальный момент времени

$$\partial T/\partial t|_{t=0} = 0, q_{\text{eff}}|_{t=0} = 0 \text{ и } \partial T/\partial t|_{T_b = T_{b,cr}} = 0. \quad (6)$$

Таким образом, для определения направления изменения температуры металлической частицы с конденсированными окислами в режиме её зажигания необходимо оценить в **начальный момент времени** критическое значение начальной температуры частицы. Анализ стационарных состояний температуры направлен только на приближенное определение тех критических условий (диаметр и температура частицы, толщина окисла, температура газа, концентрация кислорода), при изменении которых в **начальный момент времени** возможен рост температуры частицы со временем, то есть ее зажигание в азотно-кислородной смеси комнатной температуры. Говорить, что при критической начальной температуре частицы будет наблюдаться ее устойчивое стационарное состояние будет в корне неверно. Оно неустойчиво так, как и в момент достижения максимальной температуры (рис.2а).

И это несмотря на то, что во многих, уже классических работах [7-9], которые посвящены высокотемпературному окислению металлов с параболическим законом окисления, отмечается, что постоянное нарастание оксидной пленки исключает возможность стационарных состояний по температуре частицы.

Исключением можно считать только те случаи, когда характерное время изменение толщины оксидного слоя мало по сравнению со временем релаксации температуры, что выполняется при малых значениях величин  $\gamma$ :



**Рис. 2.** Временные зависимости температуры частицы железа  $d_b=100$  мкм (а), ее диаметра (б), временной производной температуры (с); толщин окислов (д) и (ф), диффузионно-кинетического отношения (е) при образовании на ее поверхности двух  $FeO$  и  $Fe_3O_4$  (кривая 1  $U_{sf} \neq 0$ , кривая 3  $U_{sf} = 0$ ) или одного  $FeO$  (кривая 2,  $U_{sf} \neq 0$ ) или в воздухе комнатной температуры  $T_g = T_w = 293$  К,  $h_{b1} = h_{b2} = 0.1$  мкм,  $C_{O_\infty} = 0.23$ ,  $T_b = 1500$  К и при  $T_b = 1000$  К (кривая 4).

$$\gamma = \frac{1}{6} \frac{d_b}{h_b} \frac{RT_g^2 c_g}{EQ},$$

справедливое для мелких частиц с достаточно толстым слоем окисла. Для характерных размеров фрикционных искр (движущихся накаливаемых частиц) 50-100 мкм при толщинах  $h > 5$  мкм величина  $\gamma < 0.1$ .

Проанализируем все стационарные состояния по температуре частицы в начальный момент времени в виде зависимости диаметра частицы от стационарной температуры  $d(T)$ , применив условие стационарности  $q_{\text{eff}}(T) = 0$ , в виде:

$$d = h_{b1} \frac{Nu}{2} \cdot \frac{D\rho_g}{Q_{o1}D_{v0} \left(1 + \frac{Q_{o2}k_2h_{b1}}{Q_{o1}D_v}\right) C_{O_2\infty}\rho_{gs}} \cdot \left( \frac{c_g(T - T_g)}{A \pm \sqrt{A^2 - A_g A_w}} \right) \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (7)$$

$$A = \frac{1}{2} \left(1 - A_g(1 - C_{O_2\infty}) - A_w + A_{st}\right), \quad A_g = \frac{c_g \left(\frac{D_v}{h_1} + k_2\right) (T - T_g)}{\left(Q_{o1} \frac{D_v}{h_1} + Q_2 k_2\right) C_{O_2\infty}}$$

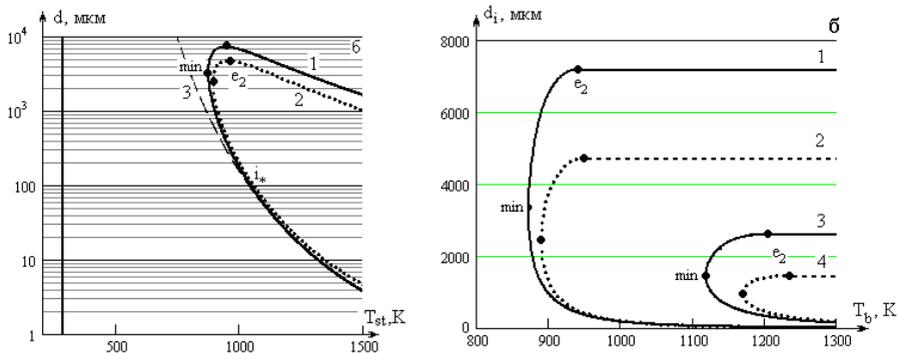
$$A_w = \frac{\varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4)}{\left(Q_{o1} \frac{D_v}{h_1} + Q_2 k_2\right) C_{O_2\infty}\rho_{gs}}, \quad A_{st} = \frac{c_g T_* \left(\frac{D_v}{h_1} + k_2\right)}{\left(Q_{o1} \frac{D_v}{h_1} + Q_2 k_2\right)}$$

Из рис. 3 видно, что в случае холодного воздуха, для размеров частиц, лежащих в интервале  $(d_{e1}, d_{e2})$ , существуют три значения стационарной температуры. Наименьшее значение соответствует устойчивому низкотемпературному, а среднее – критическому значению начальной температуры частицы, при бесконечно малом увеличении которой наблюдается высокотемпературный режим окисления, а при уменьшении – низкотемпературный. Критические значения диаметра частицы  $d_{e1} < d_1 < d_{\text{min}}$  при вынужденном зажигании от ее начальной температуры определяются выражением

$$d_1 = h_{b1} \cdot \frac{D\rho_g Nu/2}{Q_{o1}D_{v0} \left(1 + \frac{Q_{o2}k_2h_{b1}}{Q_{o1}D_v}\right) C_{O_2\infty}\rho_{gs}} \cdot \left( \frac{c_g(T_b - T_g)}{A + \sqrt{A^2 - A_g A_w(1 - C_{O_2\infty})}} \right) \exp\left(\frac{E}{RT_b}\right). \quad (8)$$

В большей степени благодаря экспоненте, критическое значение начальной температуры увеличивается с уменьшением диаметра, что связано с относительным увеличением теплопотерь с газом (рис. 3а).

Для больших частиц, лежащих в интервале  $d_{\text{min}} < d < d_{e2}$ , основную роль в препятствии зажигания играют теплопотери излучением, для которых зависимость критического значения диаметра частицы при вынужденном зажигании от ее начальной температуры имеет вид



**Рис. 3.** а) Стационарная зависимость диаметра металлической частицы от стационарной температуры;

1 –  $U_s \neq 0, q_w \neq 0$ , 2 –  $U_s = 0, q_w \neq 0$ , 3 –  $U_s \neq 0, q_w = 0$ .

б) Зависимость критического значения диаметра от начальной температуры, определяющие зажигание, при  $T_{g\infty} = T_w = 293 \text{ K}$ ,  $C_{O_2\infty} = 0.23$  :

1, 3 –  $U_s \neq 0$ ; 2, 4 –  $U_s = 0$ ; 1, 2 –  $h_b = 0.1 \text{ мкм}$ ; 3, 4 –  $h_b = 1 \text{ мкм}$ .

$$d_i = \frac{Nu}{2} \cdot \frac{D\rho_g Q_{O_1} \left(1 + \frac{Q_{O_2} k_2 h_{bl}}{Q_{O_1} D_v}\right) C_{O_2\infty}}{\left(1 + \frac{k_2 h_{bl}}{D_v}\right) (1 - C_{O_2\infty})} \cdot \left( \frac{A + \sqrt{A^2 - A_g A_w (1 - C_{O_2\infty})}}{\varepsilon \sigma (T_b^4 - T_w^4)} \right). \quad (9)$$

Для таких частиц увеличение диаметра способствует относительному росту теплопотерь на излучение по сравнению с теплопотерями с газом молекулярно-конвективным путем. В тоже время к единице поверхности частицы приносятся меньше кислорода. Это приводит к уменьшению химического тепловыделения. Поэтому для зажигания частицы большого диаметра ( $d_{\min} < d < d_{c2}$ ) необходимо поднять начальную температуру частицы (рис. 3б). Именно учет теплопотерь на излучение приводит к появлению верхнего предела области зажигания по диаметру (рис. 3б).

Анализ роли массопереноса в точках, соответствующих критическим значениям начальной температуры, показал, что величина числа Семенова  $Se$  для частиц размерами 10 – 1000 мкм с начальной толщиной 0.1 мкм, находится в пределах 0.26 – 0.36, а для частиц с толщиной окисла 1 мкм – 0.43 – 0.73. Такое увеличение числа Семенова в критических точках с ростом толщины связано с увеличением критического значения начальной температуры частицы. Влиянием стефановского течения на критическое значение начальной температуры в широком диапазоне размеров мелких частиц железа можно пренебречь (рис. 3а).

В области больших размеров частиц ( $d_{\min} < d < d_{c2}$ ) влияние стефановского течения на критическое значение начальной температуры значительно. Для этой области размеров диффузионно-кинетическое отношение в критических

точках  $Se > 1$ , что говорит о важной роли массопереноса кислорода к поверхности. Стефановское течение способствует дополнительному притоку кислорода к единице поверхности частицы и уменьшению теплоотдачи от частицы. Это приводит к понижению для данного диаметра критического значения начальной температуры, а также к увеличению до 1.5 раз критического диаметра  $d_{e2}$ , определяющего верхний предел по диаметру области вынужденного зажигания металлической частицы в воздухе комнатной температуры.

**Анализ временных зависимостей.** На первой стадии (высокотемпературной стадии) толщины оксидных слоев практически линейно растут со временем (рис. 2б). Средняя скорость нарастания окислов существенна и имеет порядок 10-100 мкм/с. С нарастанием оксидной пленки растет диффузионное сопротивление движению ионов через оксидный слой. Температура частицы достигает максимального значения ( $t. M$ ) и начинает уменьшаться. Длительность этой стадии (время высокотемпературного окисления) рассчитывается до  $t.e$ . Точка  $e$  характеризует минимум на зависимости временной производной температуры от времени:

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{t=t_e} < 0, \left. \frac{d^2T}{dt^2} \right|_{t=t_e} = 0, \left. \frac{d^3T}{dt^3} \right|_{t=t_e} > 0.$$

Скорость роста окислов после точки  $e$  резко уменьшается на несколько порядков, что является признаком самопроизвольного погасания. Окисление металла продолжает протекать в кинетической области ( $Se \ll 1$ ) и толщины окислов практически изотермически медленно растут.

Увеличение начальной температуры частицы при  $T_b > T_{b,cr}$  приводит к росту максимальной температуры высокотемпературного окисления, толщины слоя окисла и диаметра всей частицы, которая наблюдается в эксперименте [10]. Да, высокая начальная температура частицы инициирует значительную скорость химической реакции, тепловыделение от которой дольше поддерживает окисление. С ростом начального диаметра частицы химическое тепловыделение уменьшается, что отражается на снижении температуры горения и скорости окисления, а, следовательно, к росту времени горения и снижению толщины окисла после погасания. Анализ проводился для характерных диаметров нагретых стальных частиц 50-200 мкм.

За счет образования второго окисла  $Fe_3O_4$  химическое тепловыделение на порядок меньше, чем при образовании вюстита ( $FeO$ ). Это и объясняет изменение характеристик высокотемпературного теплообмена при учете образования двух оксидов. При сравнительно высоких начальных температурах частицы ее температура горения с учетом теплотерь на излучение может возрасти на 50К и выше, а время горения на 15%. Толщина более толстого слоя  $FeO$ , на порядок превышающая толщину слоя  $Fe_3O_4$ , при потухании частицы возрастает до 20 %. С понижением начальной температуры частицы (уже ниже 1300 К) влияние образования второго оксида на характеристики высокотемпературного окисления и самопроизвольного потухания становится незначительным.

**Таблица.** Влияние стефановского течения на характеристики высокотемпературного окисления и самопроизвольного потухания металлической частицы с учетом теплопотерь на излучении при  $T_g = T_w = 293 \text{ K}$ ,  $h_{b1} = h_{b2} = 0.1 \text{ мкм}$ .

$T_b, \text{ K}$	$d_b, \text{ мкм}$		точка m			точка e			
			$T_m, \text{ K}$	$t_m, \text{ мс}$	$Se_m$	$h_{e1}, \text{ мкм}$	$h_{e2}, \text{ мкм}$	$t_e, \text{ мс}$	$Se_e$
1500	50	с учетом стеф. теч.	2695	19	1.72	12.8	1.5	44	0.12
		без учета стеф. теч.	2060	13	0.81	5.7	0.4	26	0.09
	100	с учетом стеф. теч.	2140	47	1.05	11.6	1.4	99	0.10
		без учета стеф. теч.	1840	27	0.74	6.2	0.5	64	0.08
	200	с учетом стеф. теч.	1760	73	0.80	8.9	1.0	188	0.08
		без учета стеф. теч.	1680	52	0.77	6.9	0.6	154	0.08
1300	50	с учетом стеф. теч.	1340	2	0.28	0.6	0.1	7	0.03
		без учета стеф. теч.	1330	1	0.33	0.6	0.1	7	0.03
	100	с учетом стеф. теч.	1365	7	0.34	1.3	0.1	28	0.03
		без учета стеф. теч.	1350	6	0.35	1.2	0.1	26	0.04
	200	с учетом стеф. теч.	1365	23	0.39	2.3	0.2	94	0.04
		без учета стеф. теч.	1350	19	0.42	2.1	0.2	86	0.04

Стефановское течение способствует подходу кислорода с газа до поверхности частицы и уменьшает ее теплообмен с газом. Таким образом, стефановское течение приводит к существенному увеличению максимальной температуры горения, скорости химической реакции, времени высокотемпературного окисления, критических значений толщин окислов после самопроизвольного погасания. Влияние стефановского течения тем больше, чем большая начальная температура и меньше диаметр частицы (см. табл.).

Экспериментально наблюдаемые времена высокотемпературной стадии окисления частиц [10] согласуется с расчетными значениями. Так для частицы 50 мкм расчетные времена горения при изменении начальной температуры от 1300 К до 1500 К изменялись от 7 до 50 мс. Частицы получаются черного цвета, именно поэтому в качестве их коэффициента черноты выбран коэффициент излучательной способности оксида  $Fe_2O_3$  равный 0.89. Меньшее значение коэффициента черноты дало бы завышенные значения максимальной температуры и времени высокотемпературного окисления металлической частицы, что рассогласуется с экспериментальными данными.

В тоже время небольшие изменения кинетических параметров, например энергии активации (до 5 %), что характерно для частиц различных сталей, при-

водит к существенным изменениям температур и времен горения металлических (стальных) частиц.

Таким образом, в работе предложен метод определения критических условий зажигания металлических частиц в воздухе комнатной температуры, основанный на рассмотрении условия квазистационарности температуры частицы в начальный момент времени. Обоснован выбор условия самопроизвольного погасания частицы с практически резким уменьшением скорости нарастания оксидного слоя.

#### Литература:

1. *Буркина Р.С., Микова Е.А.* Высокотемпературное зажигание реакционноспособного вещества горячей инертной частицей с конечным запасом тепла // Физика горения и взрыва. – 2009. – Т.45, № 2. – С. 40–47.
2. *Гликин М. А.* Аэрозольный катализ // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30. №4. – С. 430–434.
3. *Калинчук В.В., Черненко А.С.* Высокотемпературный тепломассообмен и стефановское течение на поверхности предварительно нагретой металлической частицы в холодном воздухе // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т.47, № 3. – С. 1–10.
4. *Хауфф К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности / пер. с нем. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – Ч.2. – 276с.
5. *Калинчук В.В., Черненко А.С.* Влияние образования двух оксидов на характеристики высокотемпературного тепломассообмена металлической частицы с учетом стефановского течения // Современные проблемы химической и радиационной физики. М., Черноголовка: ОИХФ РАН. 2009. – С. 225–228.
6. *Кофстад П.* Высокотемпературное окисление металлов / пер. с англ. М.: Мир, 1969. – 392с.
7. *Филимонов В.Ю.* Критерии тепловой устойчивости гетерогенных систем, окисляющихся по параболическому закону // Физика горения и взрыва. – 2006. – № 3. – С. 53–56.
8. *Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г.* Теория теплового взрыва: от Н.Н. Семенова до наших дней // Химическая физика. – 1996. – Т.15, №6. – С.3–44.
9. *Хайкин Б.И., Блошенко В.Н., Мержанов А.Г.* О воспламенении частиц металлов // Физика горения и взрыва. – 1970. – Т.6, №4. – С.474– 484.
10. *Леонова Л.Ю., Курятников В.В., Спиридонов Я.Н.* Определение температуры и кинетических характеристик частиц стали, диспергированной фрикционным способом // Физика аэродисперсных систем. – 1981. – Т.21. – С.80–84.

**Калінчак В.В., Черненко О.С., Шанюк С.О., Міхальов В.В.**

**Запалювання, високотемпературне окислення і самовільне погасання металевих частинок**

**АНОТАЦІЯ**

*Для определения критических условий зажигания в воздухе комнатной температуры металлических частиц, на поверхности которых образуется плотный окисел и его последовательное доокисление до пористого окисла, предложен метод, основанный на рассмотрении условия нарушения квазистационарности температуры частицы в начальный момент времени. Впервые получено выражение для массовой скорости стефановского потока и проанализировано его влияние наряду с учетом теплотерь на излучение, массопереноса и образования пористого оксида на критические условия и области зажигания частицы. Обоснован выбор условия самопроизвольного погасания частицы, которое соответствует практически резкому уменьшению скорости увеличения толщин оксидных слоев.*

**Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Shanyuk S.A., Mihalyov V.V.**

**Ignition, high temperature oxidation and extinction of metal particles**

**SUMMARY**

*The metal particle ignition at room temperature in air with succeeding formation of solid and porous oxides scales is studied. To define the particle ignition critical conditions quasi-stationary state deviation at initial time is considered. For the first time an expression for Stefan flow mass velocity is obtained and its effect on the particle ignition conditions is analyzed with account of radiation heat loss, mass transfer and porous oxide scale formation. The particle extinction condition is suggested which corresponds to abrupt decrease of oxide scale growth rate.*