

*С. Г. Орловская, В. В. Калинчак, Т. В. Грызунова*

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова*

## **Высокотемпературное окисление вольфрамового проводника с учетом теплообмена излучением и испарения окисной пленки с его поверхности**

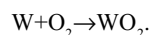
Изучено влияние теплообмена излучением и фазовых переходов на зажигание и потухание вольфрамового проводника, нагреваемого электрическим током. Показано, что испарение окисла приводит к появлению максимума на временной зависимости толщины окисной пленки, образуемой на поверхности проводника. Доказано, что начиная с некоторого диаметра проводника, неучет теплопотерь излучением к стенкам реакционной установки приводит к исчезновению критического значения силы тока, характеризующего его потухание.

### **Введение**

Применение вольфрама в медицине, производстве, ракетной и ядерной технике связано с изучением его высокотемпературного окисления [1, 2, 3]. На кинетику окисления существенное влияние могут оказывать фазовые переходы, протекающие с повышением температуры на поверхности тел [4]. В данной работе изучены процессы высокотемпературного окисления, зажигание и потухание вольфрамовой проволоки, нагреваемой электрическим током в окислительной среде, определены критические параметры, характеризующие переходы на высокотемпературный и низкотемпературный режимы окисления с учетом теплообмена излучением и испарения окисла с ее поверхности.

### **Постановка задачи**

Предположим, что на поверхности вольфрамового проводника, нагреваемого электрическим током в воздухе, протекает химическая реакция с образованием твердой окисной пленки согласно уравнению:



Скорость химической реакции описывается параболическим законом окисления [1]:

$$w_{\text{O}_2} = \frac{k_0}{h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) n_{\text{O}_2, \text{S}} \rho_g, \quad (1)$$

где  $h$  — толщина оксидной пленки, м;  $n_{O_2s}$  — относительная массовая концентрация кислорода на поверхности металла;  $\rho_g$  — плотность воздуха,  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ;  $W_{O_2}$  — скорость окисления по кислороду,  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$ ;  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ ;  $E$  — энергия активации,  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $T$  — температура проволоки, К.

Концентрация кислорода на поверхности металла  $n_{O_2s}$  определяется выражением:

$$n_{O_2s} = n_{O_2\infty} \left( 1 + \frac{k}{h\beta} \right)^{-1}, \quad \beta = \frac{ShD}{d}, \quad (2)$$

где  $n_{O_2\infty}$  — относительная массовая концентрация в среде;  $d$  — диаметр проводника, м;  $\beta$  — коэффициент массообмена,  $\frac{\text{м}}{\text{с}}$ ;  $Sh$  — критерий Шервуда;  $D$  — коэффициент диффузии кислорода в воздухе,  $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ .

Тогда плотность химического тепловыделения реакции окисления вольфрама определим в виде:

$$q_{ch} = Q \cdot W_{O_2} = Q \cdot \frac{k}{h} \rho_g n_{O_2\infty} \left( 1 + \frac{k}{h\beta} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Здесь  $Q$  — тепловой эффект реакции,  $\frac{\text{Дж}}{\text{кгO}_2}$ .

Теплообмен нагретой проволоки с воздухом и со стенками реакционной установки описываются соответственно законами Ньютона–Рихмана, Кирхгофа и Стефана-Больцмана:

$$q_c = \alpha(T - T_g), \quad \alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_g}{d}, \quad q_r = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \quad (4)$$

где  $q_c$ ,  $q_r$  — плотности теплового потока молекулярно-конвективным путем и излучением,  $\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}$ ;  $T_g$  — температура газа, К;  $\alpha$  — коэффициент теплооб-

мена,  $\frac{Bm}{M^2 \cdot K}$ ;  $\lambda_g$  — коэффициент теплопроводности газа,  $\frac{Bm}{M \cdot K}$ ; Nu — критерий Нуссельта,  $Nu = 1.18(Gr Pr)^{\frac{1}{8}}$  [5]; Gr — число Грасгофа; Pr — число Прандтля;  $\varepsilon$  — степень черноты оксидной пленки;  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана;  $T_w$  — температура стенок реакционной установки, К. Предполагается, что  $T_w = T_g$ .

Теплопотери проволочки через ее концы к токоподводящим проводам определяются выражением:

$$q_L = \frac{3\lambda_m(T - T_g)}{L} \left( \frac{d}{L} \right), \quad (5)$$

$q_L$  — плотность теплового потока теплопроводностью,  $\frac{Bm}{M^2}$ ;  $\lambda_g$  — коэффициент теплопроводности газа,  $\frac{Bm}{M \cdot K}$ ; L — длина проводника, м.

Выражение для плотности джоулевого тепловыделения в результате нагрева проводника электрическим током запишем в следующем виде

$$q_j = \frac{4I^2\eta_0(1 + \gamma(T - T_0))}{\pi^2 d^3}, \quad (6)$$

где I — сила тока, А;  $\eta_0$  — удельное сопротивление вольфрама при температуре  $T_0 = 273$  К, Ом·м;  $\gamma$  — температурный коэффициент сопротивления,  $K^{-1}$ .

Скорость испарения оксида с поверхности проводника найдем следующим образом:

$$W_v = \frac{Sh \cdot D_{WO_2} \rho_g}{d} (n_{WO_{2n}} - n_{WO_{2\infty}}), \quad (7)$$

где  $D_{WO_2}$  — коэффициент диффузии  $WO_2$  в воздухе,  $m^2/c$ ;  $n_{WO_{2n}}$ ,  $n_{WO_{2\infty}}$  — относительные массовые концентрации паров  $WO_2$  вблизи поверхности и на бесконечном удалении от неё ( $n_{WO_{2\infty}} = 0$ ).

Тогда для плотности теплового потока, затрачиваемого на испарение оксида, с учетом зависимости давления насыщенных паров  $WO_2$  от температуры имеем:

$$q_v = L_v \frac{Sh \cdot D_{WO_2} M_{WO_2} P_a}{\rho_g d RT} \exp \left[ \frac{L_v M_{WO_2}}{R} \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (8)$$

где  $L_v$  — удельная теплота испарения, Дж/кг;  $T_k$  — температура кипения  $WO_2$ , К;  $P_a$  — атмосферное давление, Па;  $M_{WO_2}$  — молекулярная масса  $WO_2$ , кг/кмоль.

Запишем уравнение теплового баланса проводника с учетом описанных выше физических и химических процессов, протекающих на его поверхности

$$c_w \rho_w \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{4}{d} (q_{ch} - q_c - q_r - q_v - q_L + q_j), \quad T(t=0) = T_b, \quad (9)$$

где  $c_w, \rho_w$  — удельная теплоемкость и плотность вольфрама,  $\frac{Дж}{кг \cdot К}$ ,  $\frac{кг}{м^3}$ ;  $T_b$  — начальная температура проводника, К.

Оксидная пленка на поверхности вольфрамового проводника увеличивается за счет реакции окисления вольфрама и уменьшается в результате испарения окисла:

$$\rho_{WO_2} \frac{\partial h}{\partial t} = \Omega \frac{k}{h} \rho_g n_{O_2 S} - W_v, \quad h(t=0) = h_b, \quad (10)$$

где  $h_b$  — начальная толщина оксидной пленки,  $\Omega = \frac{M_{WO_2}}{M_{O_2}}$ ;  $M_{O_2}$  — молярная масса кислорода, кг/кмоль.

Уравнения (9), (10) с учетом формул (2) — (8) описывают высокотемпературный тепломассообмен и кинетику окисления вольфрамового проводника, нагреваемого электрическим током в газообразной среде, с учетом теплообмена излучением с холодными стенками реакционной установки и испарения окисла с его поверхности.

### Результаты

На рис. 1 представлены зависимости  $T(t)$  и  $h(t)$ , рассчитанные по указанным формулам для вольфрамового проводника, нагреваемого электрическим током в среде кислорода, с учетом ( $q_v \neq 0$ ) и без учета ( $q_v = 0$ ) испарения окисла. Полученные результаты представлены в сравнении с экспериментальными данными [3] при различных мощностях нагрева ( $P$ ) вольфрамового проводника. Расчеты проводились при следующих параметрах:  $E = 100480$  Дж/моль,  $k_0 = 1.3 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с [1].

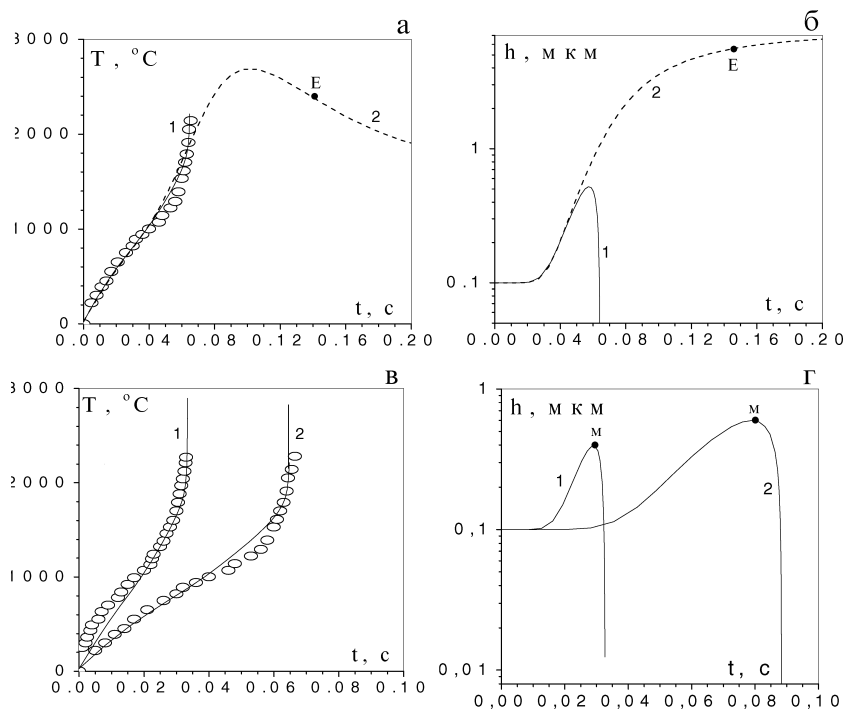


Рис. 1. Временные зависимости температуры вольфрамового проводника и толщины окисла на его поверхности.  $d=50$  мкм,  $L=7$  см,  $n_{O_{2\infty}}=1$ ,  $v=0.13$  м/с; а), б):  $1-q_v \neq 0$ ,  $2-q_v=0$ ,  $P=106,4$  Вт/см<sup>2</sup>; в), г):  $q_v \neq 0$ ,  $1-P=194.4$  Вт/см<sup>2</sup>,  $2-P=91.3$  Вт/см<sup>2</sup>;  $\circ\circ\circ$  — экспериментальные данные [3];  $v$  — скорость обдува проводника.

Кривая 2 описывает зависимости  $T(t)$  и  $h(t)$  без учета теплотерь на испарение. Высокотемпературное состояние характеризуется максимальным значением температуры, которая затем уменьшается по мере роста толщины оксидного слоя. При достижении толщиной окисла критического значения  $h_E$  происходит затухание реакции окисления на поверхности проводника, вследствие уменьшения плотности химического тепловыделения.

С учетом испарения окисла с поверхности проводника толщина оксидной пленки увеличивается (кривая 1), достигает максимального значения, а затем убывает, т.к. скорость испарения ее при высоких температурах больше скорости образования окисла. Результаты расчетов по физико-математической модели с учетом испарения хорошо согласуются с эксперименталь-

ными данными [3]. С уменьшением мощности электрического тока, нагревающего проводник, увеличивается время высокотемпературного окисления проводника и максимальное значение толщины оксидной пленки, т.к. при более низких температурах скорость испарения окисла меньше.

Рассмотрим стационарные режимы тепломассообмена и кинетики окисления нагреваемого в воздухе вольфрамового проводника, с учетом теплообмена излучением к стенкам установки и испарения окисла с его поверхности.

Используя условие стационарности

$$q_{ch} + q_j = q_c + q_r + q_L + q_v,$$

найдем зависимость силы тока от стационарной температуры проводника, которая определяет устойчивые и критические высоко- и низкотемпературные состояния:

$$\begin{aligned} I^2 = & \frac{\pi^2 d^3}{4\eta_0 (1 + \gamma(T - T_g))} \left[ \alpha(T - T_g) + \varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4) - \right. \\ & - Q \frac{k}{h_b} \rho_g n_{O_2\infty} \left( 1 + \frac{k}{\beta h_b} \right)^{-1} + L_V \frac{Sh \cdot D_{WO_2} M_{WO_2} \cdot P_a}{dRT} \times \\ & \left. \times \exp \left( \frac{L_V M_{WO_2}}{RT} \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T} \right) \right) + \frac{3\lambda m(T - T_g)}{L} \cdot \left( \frac{d}{L} \right) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

**Полученные результаты.** Рассчитанные по формуле (11) зависимости  $I(T)$  для вольфрамового проводника с учетом и без учета испарения оксидной пленки с его поверхности представлены на рис. 2.

Экстремумы на кривой  $T(I)$  характеризуют критические режимы зажигания проволоочки (т.И-максимум) и потухания (т.Е — минимум) при соответственно критических значениях силы тока  $I_I$  и  $I_E$ . Кривая до т.И определяет низкотемпературные устойчивые стационарные режимы — окисление, кривая после т.Е — устойчивые высокотемпературные режимы — горение [6]. В интервале значений  $I_I > I > I_E$  наблюдается гистерезисное поведение температуры проводника в зависимости от силы тока. В этом интервале для реализации высокотемпературных устойчивых состояний необходимо увеличить начальную температуру проводника выше значения, лежащего на ветви  $I_I$   $I_E$  для соответствующего значения силы тока. Низкие температурные устойчивые состояния реализуются для начальных температур, лежащих ниже ветви  $I_I$   $I_E$ .

Из рис. видно, что учет испарения окисла приводит к увеличению критического значения силы тока  $I_E$ , характеризующего потухание проводника, и

уменьшению температуры в устойчивом высокотемпературном состоянии (рис.2, кривая 2). Рост  $I_E$  объясняется увеличением плотности химического тепловыделения при уменьшении толщины испаряющегося окисла. Следовательно, для сохранения условия стационарности силу тока нужно увеличить. Теплотери на испарение окисла приводят к понижению температуры в режиме высокотемпературного окисления. Испарение окисла не влияет на режимы низкотемпературного теплообмена и критические параметры зажигания проводника  $I_1$ , т.к. при этих температурах скорость испарения невелика.

Кружочками на рис.2 представлены экспериментальные данные, полученные нами для вольфрамовой проволоки тех же геометрических размеров [6, 7]. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных стационарных низкотемпературных режимов теплообмена. Определено критическое значение силы тока, при котором происходит скачкообразный переход в высокотемпературное состояние проводника. При достижении силой тока критического значения  $I_1 \approx 1.03$  А проволока быстро накаляется и перегорает. Так как в центре проволоки температура максимальна (края проволоки охлаждаются за счет теплового потока к токоподводящим проводам), то ее перегорание наблюдается именно в этом месте. Происходящие на поверхности проволоки процессы плавления и испарения оксида приводят к уменьшению толщины оксидной пленки и, следовательно, к увеличению скорости химической реакции, что ведет к резкому увеличению температуры и разрушению проволоки.

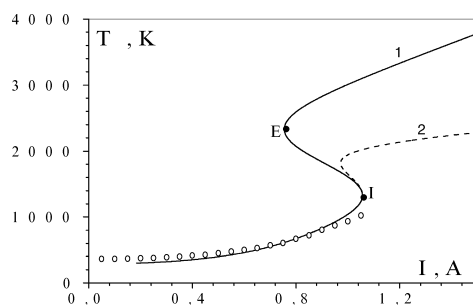


Рис. 2. Зависимость  $T(I)$  для вольфрамового проводника  $d=70$  мкм,  $L=10$  см,  $T_g=T_w=288$  К;  $h_b=0.4$  мкм; 1 — без учета испарения, 2 — с учетом испарения  $WO_2$ .

На рис. 3 представлены зависимости  $I(T)$  для вольфрамового проводника с учетом ( $q_r \neq 0$ ) и без учета теплотерь излучением ( $q_r = 0$ ) к стенкам реакционной установки. Из рис.3 а видно, что теплотери к стенкам реак-

ционной установки приводят к увеличению критических значений силы тока, характеризующих зажигание и потухание проводника. При некотором диаметре проводника (рис.3 б, кривая 1) критический режим, определяющий потухание (т.Е), исчезает. Погасить вольфрамовый проводник данного диаметра уменьшением силы тока становится невозможным.

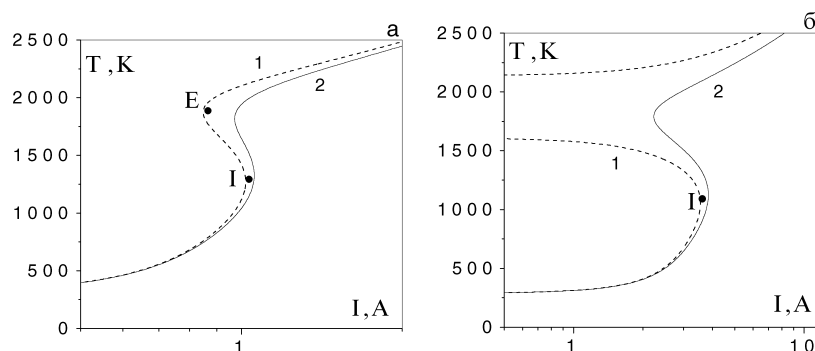


Рис. 3. Влияние теплообмена излучением на устойчивые и критические режимы окисления вольфрамового проводника;  $T_w = T_g = 288$  К,  $n_{02\infty} = 0.23$ ,  $L = 10$  см; а)  $d = 70$  мкм, б)  $d = 250$  мкм; 1 —  $q_r = 0$ , 2 —  $q_r \neq 0$

На рис. 4 показано влияние испарения оксидной пленки на критические значения силы тока и температур вольфрамового проводника, при которых происходит его зажигание ( $I_1, T_1$ ) и потухание ( $I_E, T_E$ ), в зависимости от диаметра (рис.4 а, б) и толщины оксида на его поверхности (рис.4 в, г). Учет теплопотерь на испарение оксидной пленки приводит к повышению критических значений силы тока, при которых реализуются высокотемпературные состояния. С увеличением  $d$  скорость испарения уменьшается, поэтому степень влияния этого процесса на  $I_E, T_E$  уменьшается (рис.4 а, б, кривые 1 и 2). При некоторых малом  $d_{\gamma_1}$  и большом  $d_{\gamma_2}$  диаметрах проводника наблюдается вырождение критических режимов зажигания и потухания (т.  $\gamma_1, \gamma_2$ ) (рис.4 а, б).

Кривые  $I_1(d)$  и  $I_E(d)$ ,  $I_1(h_b)$  и  $I_E(h_b)$  ограничивают три области параметров  $I$  и  $d$ ,  $I$  и  $h$ , при которых процессы теплообмена и окисления протекают с различной интенсивностью:

1. Область, которая находится выше кривых  $I_1(d)$ ,  $I_1(h_b)$  — область свободного перехода проводника в высокотемпературное состояние независимо от начальной температуры.

2. Область, ограниченная кривыми  $I_1$  и  $I_E$  — область гистерезиса процессов теплообмена и кинетики окисления. Переход в высокотемператур-



ный режим возможен при увеличении начальной температуры проводника в интервале  $T_1 < T_b < T_E$  для соответствующей толщины оксидной пленки из интервала  $h_1 < h_b < h_E$ .

3. Область, расположенная ниже кривых  $I_E(d)$  и  $I_E(h_b)$  — низкотемпературная область окисления. Переход проводника при  $I_b < I_E$  в высокотемпературное состояние невозможен ни при каких начальных температурах проводника.

Проанализируем влияние начальной толщины оксидной пленки на критические режимы высокотемпературного окисления. Рост начальной толщины оксидной пленки приводит к увеличению критических значений  $I_1$  и  $I_E$  (рис.4, в), так как при этом понижается плотность химического тепловыделения. Причем критическое значение силы тока  $I_1$ , характеризующее зажигание, растет слабее, чем  $I_E$ , что связано с большим влиянием на  $q_{ch}$  скорости подвода кислорода к поверхности проволоочки в случае потухания. С ростом  $h_b$  уменьшается различие между экстремальными значениями  $I_1$  и  $I_E$ , и при некотором значении  $h_{by}$  происходит вырождение критических условий зажигания и потухания проволоочки. При  $h_b > h_{by}$  наблюдаются бескризисные переходы в высокотемпературные состояния.

Уменьшение начальной толщины оксидной пленки может привести к исчезновению критического режима потухания. Существует такой интервал толщин оксида  $0 < h_b < h_b^*$ , для которого перевести проволоочку в низкотемпературное состояние становится невозможным при уменьшении силы тока (рис. 4 в, г).

Рис.5 иллюстрирует влияние теплообмена излучением на критические значения силы тока и температуры проводника, при которых происходит его зажигание и потухание. Точки  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  характеризуют вырождение критических режимов зажигания и потухания вольфрамового проводника в области больших и малых его диаметров. Видно, что в случае отсутствия теплообмена излучением со стенками реакционной установки (кривые 2) существует интервал диаметров проводника  $[d_1^*, d_2^*]$ , для которого невозможен переход из высокотемпературного состояния в низкотемпературный уменьшением значения силы тока.

Из рис.5 видно, что для некоторых значений силы тока наблюдается несколько критических диаметров, соответствующих потуханию, например,  $I=0.8A$  (т.  $e_1, e_2, e_3$ ) (табл.).

Анализ отношения константы скорости химической реакции и коэффициента массообмена показывает, что переход проводника на высокотемпературный режим происходит в кинетическом режиме (т.  $i$ ), как и потухание при небольших диаметрах проводника (т.  $e_1$ ). В точке потухания  $e_2$  режим протекания реакции переходной, а в т.  $e_3$  — диффузионный, что объясняется уменьшением коэффициента массообмена за счет увеличения диаметра про-

водника. Из сравнения плотностей тепловых потоков в критических режимах зажигания и потухания следует, что при сравнительно небольшом диаметре проводника и температурах ( $t_i$ ) велики теплотери молекулярно-конвективным путем, теплотери на испарение и через токоподводящие провода малы. С увеличением температуры проводника возрастает роль теплотери на испарение оксида с поверхности ( $t, \epsilon_1, \epsilon_2$ ). Отношение  $\frac{q_v}{q_L}$  показывает, что потухание проводника при больших его диаметрах и силах тока определяется в основном теплотерями через токоподводящие провода.

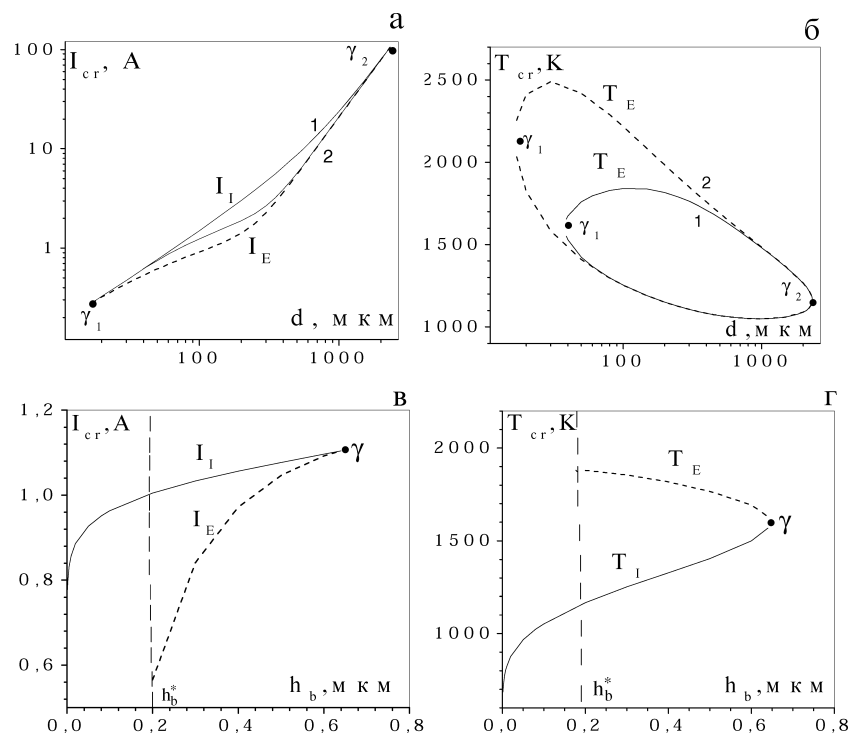


Рис. 4. Влияние диаметра проводника и толщины оксидной пленки на критические значения силы тока и температуры, характеризующие зажигание ( $I_i, T_i$ ) и потухание ( $I_E, T_E$ ) проводника; а), б) 1 — с учетом испарения  $WO_2$ , 2 — без учета испарения  $WO_2$ ,  $h=0.4$  мкм; в), г) с учетом испарения  $WO_2$ ,  $d=70$  мкм.

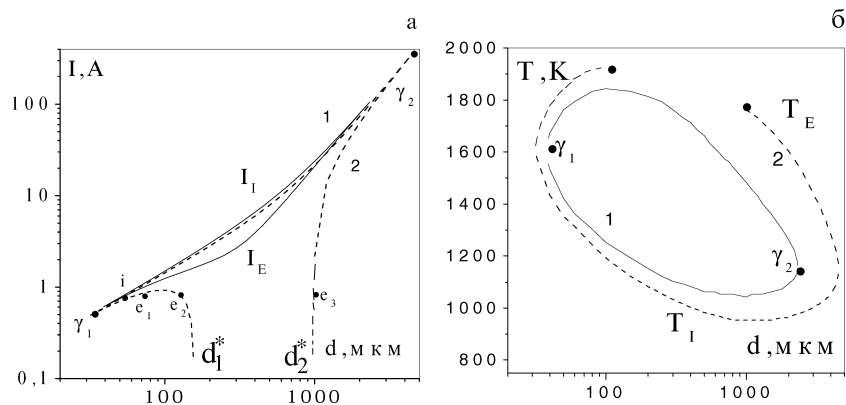


Рис. 5. Влияние теплообмена излучением на критические режимы зажигания и потухания вольфрамового проводника различных диаметров;  
 $L=10$  см.  $T_w=T_g=288$  К; а)  $T_{cr}(d)$ , б)  $I_{cr}(d)$ ; 1-  $q_r \neq 0$ ; 2 —  $q_r=0$ ;  
 $h_b=0.4$  мкм.

Таблица

**Анализ режимов протекания реакции окисления и относительной роли тепловых механизмов при зажигании и потухании вольфрамового проводника в отсутствие теплообмена излучением.  $L=10$  см,  $T_w=T_g=288$  К**

$q_r=0$						
экстремумы	T, К	d, мкм	$k/h\beta$	$q_e/q_v$	$q_l/q_L$	$q_l/q_L$
т. i	1335	54.1	0.03	1140	249	0.22
т. e <sub>1</sub>	1858	62.4	0.3	10	231	23
т. e <sub>2</sub>	1913	127	0.7	7	57	8
т. e <sub>3</sub>	1762	993	3.6	19	0.88	0.05
$q_r \neq 0$						
т. i	1425	53	0.05	390.5	271	0.69
т. e <sub>1</sub>	1825	55	0.24	12.4	294	23.7

### Литература

1. Кофстад П.А. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969. — 392 с.
2. Деревяга М.Е., Стесин Л.Н., Федорин Э.А. Воспламенение и горение тугоплавких металлов (Вольфрам, Молибден, Бор) // ФГВ. — 1979. — Т.15, №4. — С.17-23.
3. Мержанов А.Г. Тепловая теория воспламенения частиц металлов // Ракетная техника и космонавтика. — 1975. — Т.13, №2. — С.106-112.

4. Полищук Д.И., Золотко А.Н., Шевчук В.Г. О воспламенении частиц бора. // *Archiwum Termodynamiki i Spalania*. –1976. –V.7, №1. — P.82-87.
5. Краснощеков Е.А., Сукомел А.С. Задачник по теплопередаче. — М.: Энергия, 1980. — 288 с.
6. Калинин В.В., Орловская С.Г., Грызунова Т.В. Устойчивые и критические режимы высокотемпературного окисления вольфрамового проводника в воздухе // *Теплофизика высоких температур*. — 2003. — Т.41, №3. — С. 465-469.
7. Орловская С.Г., Калинин В.В., Грызунова Т.В., Каримова Ф.Ф., Черных К.В. Влияние фазовых переходов на критические и устойчивые режимы окисления вольфрамового проводника в воздухе // *Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ*. — Одесса: Астропринт, 2002. — С. 215-216.

*С. Г. Орловська, В. В. Калінчак, Т. В. Грызунова*

**Високотемпературне окислення вольфрамового провідника з врахуванням теплообміну випромінюванням та випаровування окисної плівки з його поверхні**

**АНОТАЦІЯ**

Вивчено вплив теплообміну випромінюванням та фазових переходів на запалення та потухання вольфрамового провідника, що нагрівається електричним струмом. Показано, що випар окисної плівки приводить до появи максимуму на часовій залежності товщини окисної плівки, що формується на поверхні дротику. Доказано, що починаючи з деякого діаметру провідника, знехтування тепловтратами випромінюванням приводять до зникнення критичного значення сили струму, що характеризує його потухання.

*Orlovskaya S. G., Kalinchak V. V., Gryzunova T. V.*

**High-temperature oxidation of tungsten filament with account of radiation heat transfer and phase transitions on its surface**

**SUMMARY**

Influence of radiation heat transfer and phase transitions on tungsten filament ignition and extinction is studied. It is shown that radiation heat loss leads to non-monotonous temporal dependence of oxide film thickness on filament surface. Critical values of electric current corresponding to tungsten filament ignition and extinction increase due to radiation heat loss account.