

В. И. Болобов, К. М. Макаров, А. С. Штейнберг, П. Ф. Дрожжин

О ВОЗГОРАНИИ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ПОЯВЛЕНИИ ЮВЕНИЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Представлены экспериментальные данные о температурах воспламенения компактных образцов железа «Армо» и стали 12Х18Н10Т, подвергнутых механическому разрушению в продуктах разложения закиси азота при давлении 3,5—4,9 МПа. Рассчитаны кинетические параметры высокотемпературного окисления ювенильной поверхности железа в предположении, что гетерогенная реакция окисления протекает в кинетической области по линейному временному закону, а ее скорость пропорциональна парциальному давлению кислорода в газовой фазе.

Согласно экспериментальным данным [1, 2], возгорание компактных образцов различных металлических конструкционных материалов в кислороде ($p \leq 70$ МПа) происходит, как правило, лишь при температурах, приближающихся к температуре начала плавления $T_{пл}$ соответствующих материалов. Отсутствие заметного саморазогрева и воспламенения компактных образцов при высоких температурах свидетельствует, что образующаяся в процессе высокотемпературного окисления окисная пленка обладает достаточно высокими защитными свойствами и образует диффузионный барьер для взаимодействия металла с кислородом, в том числе и высокого давления. Возгорание в таком случае становится возможным только при уменьшении диффузионного сопротивления окисной пленки, которое может произойти вследствие какого-либо фазового превращения в металле или окисле.

Как показывает анализ значений температур воспламенения, таким фазовым превращением для большинства металлических конструкционных материалов является их плавление. При достижении $T_{пл}$ металла окисная пленка подвергается механическому разрушению, кислород получает доступ к ювенильной металлической поверхности, процесс взаимодействия переходит в кинетическую область и создаются условия для теплового воспламенения [1]. (Такой механизм процесса принято относить к воспламенению по модели Фридмана — Мачека [3].) Поскольку $T_{пл}$ металлов (сплавов) от давления заметным образом не зависит, практически не изменяется с увеличением давления кислорода и температура воспламенения компактных образцов большинства металлических конструкционных материалов.

Возможность возгорания ювенильной поверхности металла сохраняется, если $T < T_{пл}$ соответствующих материалов, о чем свидетельствуют факты (например, [1, 4]) возгорания компактных металлических образцов при их механическом разрушении в кислороде. Здесь для каждого материала существует критическая температура T_s^* , начиная с которой появление образующейся при разрыве ювенильной поверхности приводит к ее воспламенению. Величина T_s^* , как правило, существенно снижается с ростом давления кислорода p_0 [1, 4], что свидетельствует о том, что и скорость окисления образующейся ювенильной поверхности есть функция давления окислительной среды. По мнению авторов, отмеченная закономерность может выполняться только тогда, когда процесс окисления лимитируется не диффузией компонентов через окисел, скорость которой от давления не зависит или зависит слабо (пропорционально корню шестой степени) [5], а скоростью прямого взаимодействия между твердой фазой и газом. В этом случае скорость окисления должна подчиняться линейной временной зависимости и быть пропорциональна (для двухатомного газа) корню квадратному давлению [5], а условия воспламенения ювенильной поверхности определяться критическими условиями теории теплового взрыва при гетерогенной реакции [6].

Цель настоящей работы — попытаться использовать положения теории [6] для определения кинетических параметров окисления ювениль-

ной поверхности металла из экспериментальной зависимости температуры воспламенения образцов, разрушаемых в окислительной среде, от давления. Для экспериментов выбраны железо, информация о кинетике самого начального периода окисления (в воздушной атмосфере) которого имеется в литературе, и нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т, как система железа с легирующими элементами. В качестве окислительной среды использовались продукты разложения закиси азота ($N_2 \sim 66$, $O_2 \sim 30$, $N_2O_4 + NO_2 \sim 4\%$ по объему), по составу приближающиеся к воздуху.

Образец материала в виде цилиндрического стержня (диаметр $d = 3$ мм, длина $l = 70$ мм) с выточкой ($d_s = 1$ мм, $l_s = 10$ мм) в средней части нагревался переменным электрическим током в потоке горячих продуктов разложения закиси азота ($T_r \approx 1310$ К, $v \approx 0,05$ мм/с) заданного давления ($p_{N_2O} = 3,5 \div 4,9$ МПа) и постоянного состава. В экспериментах с использованием хромель-алюмелевой термопары регистрировалась температура поверхности образца T_s в месте выточки. Для уменьшения систематической погрешности, возникающей при контактном методе измерения T_s вследствие отвода тепла по термоэлектродным проводам с $d = 0,2$ мм, последние приваривались к поверхности образца на расстоянии 3 мм друг от друга. Систематическая погрешность ($\Delta T \approx \pm 16$ К), имеющая место при указанном способе крепления, учитывалась [7] при установлении истинной температуры поверхности.

При достижении заданной T_s ток, протекающий через образец, отключался, и образец специальным устройством разрывался. Для каждого давления среды определялась минимальная температура, при которой на поверхности разрушения обнаруживались следы обгара; указанная температура принималась за температуру воспламенения ювенильной поверхности металла T_s^* . Температурный интервал экспериментов ограничивался предельной температурой использования термопары (1570 К).

Установлено, что в исследованном интервале давлений окислительной среды при T_s^* до 1570 К разрыв образцов стали 12Х18Н10Т к воспламенению металла не приводит, а образцы железа «Армко» подвергаются возгоранию. Величина T_s^* для железа существенно снижается с ростом p_{N_2O} :

p_{N_2O} , МПа	3,5	3,9	4,0	4,1	4,6	4,9
T_s^* , К	1559	1539	1519	1509	1489	1454

Расчет проводился в предположении, что гетерогенная реакция окисления ювенильной поверхности железа протекает в кинетической области, а ее скорость не зависит от толщины образующейся окисной пленки и пропорциональна парциальному давлению кислорода в газовой фазе. Использовалось выражение критерияльного уравнения критических условий воспламенения поверхности [6]

$$\delta_{кр} = \frac{Q}{\alpha} \frac{E}{RT_0^2} k_0 p_0^m \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) = \frac{1}{e}, \quad (1)$$

где Q — тепловой эффект реакции окисления на единицу приращения массы металла; T_0 — температура окружающей среды в момент образования ювенильной поверхности, соответствующая критическим условиям (принималось $T_0 = T_s^*$); α — суммарный коэффициент теплоотдачи при разогреве ювенильной поверхности за счет конвекции, лучеиспускания и теплопроводности в холодные части образца (по аналогии с [6] предполагалось, что представление суммарной кривой теплоотвода в виде линейной зависимости от температуры не внесет существенных изменений в полученные результаты); k_0 — предэкспонент уравнения Аррениуса температурной зависимости константы скорости окисления ювенильной поверхности железа на воздухе; p_0 — относительное давление (отношение парциальных давлений кислорода в продуктах разложения N_2O)

и воздухе); m — порядок реакции по кислороду (в предположении о прямом взаимодействии между твердой фазой и двухатомным газом принимался равным 0,5).

После логарифмирования и группировки переменных уравнение (1) преобразовывались к виду

$$0,5 \ln p_0 - 2 \ln \frac{1}{T_0} - \frac{B}{T_0} + A = 0, \quad (2)$$

$$B = E/R, \quad A = \ln(Qk_0e \cdot E/R \cdot \alpha).$$

Выражение (2) после подстановки переменных p_0 , T_0 (при $p_0 = 1,65 p_{N_2O}$, $T_0 = T_s^*$) решалось по методу наименьших квадратов относительно постоянных A и B . Оказалось $A = 16,9 \pm 0,7$, $B = (6,6 \pm 1,1) \cdot 10^3$ К, откуда $E = 55 \pm 9$ кДж/моль ($13,1 \pm 2,2$ ккал/моль).

При оценке величины суммарного коэффициента теплоотдачи от ювенильной поверхности оказалось, что вследствие высокой температуры газа и низкой скорости потока вклад конвекции как и излучения в общий тепловод незначителен (2 и 1,5 % соответственно). Поэтому значение α определяется в основном кондуктивной составляющей α_λ в холодные части образца. α_λ рассчитывалась для квазистационарных условий в предположении о параболическом распределении температуры по длине образца в районе выточки по формуле $\alpha_\lambda = 4\lambda/l_n$, где λ — коэффициент теплопроводности металла.

После определения α_λ получено $\alpha \approx \alpha_\lambda = 10$ кВт/(м² · К), откуда для формулы (2) $k_0 = 0,4$ кг/(м² · с) (расчет производился из условия образования FeO при $Q = 3,34 \cdot 10^7$ Дж/кг).

Как следует из результатов кинетических исследований [8, 9], проведенных с использованием гравиметрического метода при $T = 1073 \div 1323$ К и высокотемпературном окислении железа на воздухе, в начале реакции существует короткий период (~20 с), в течение которого скорость поглощения кислорода постоянна и не зависит от каких бы то ни было диффузионных процессов. Этот период продолжается до тех пор, пока истинная скорость реакции остается меньше скорости диффузии.

По мере увеличения толщины слоя окисла скорость диффузии падает и в какой-то момент (при определенной толщине слоя) делается равной истинной скорости реакции. После этого начинается период, когда окисление следует параболическому закону. В [8, 9] значения кинетических параметров k_0 , E начальной стадии окисления железа при высоких температурах не приводятся, но дана графическая зависимость константы линейной скорости окисления от температуры.

Оценка кинетических параметров по этой зависимости приведена ниже

Работа	E , кДж/моль	E , ккал/моль	k_0 , кг/(м ² · с)
[8]	49	11,7	0,3
[9]	58	13,8	0,8
Настоящая	55 ± 9	—	0,4

Видна удовлетворительная сходимость результатов, что подтверждает справедливость предпосылок, на основании которых авторы проводили расчет.

Более высокие значения температуры воспламенения ювенильной поверхности нержавеющей стали ($T_s^* > 1573$ К) по сравнению с железом могут быть объяснены увеличением диффузионного сопротивления окисного слоя в начальный период с укорочением периода линейного окисления вследствие иного фазового состава окисной пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болобов В. И., Березин А. Ю., Дрожжин П. Ф. и др. Воспламенение компактных образцов нержавеющей стали в кислороде высокого давления // ФГВ.— 1991.— 27, № 3.— С. 3—7.

2. Дрожжин П. Ф., Штейнберг А. С., Болобов В. И. и др. Исследование условий воспламенения меди в кислороде // Докл. Первого Всесоюз. симп. по макроскопической кинетике и химической газодинамике.—Черноголовка, 1984.—Т. 1, ч. 2.
3. Мержанов А. Г. Тепловая теория воспламенения частиц металлов // РТК.—1975.—13, № 2.—С. 106—112.
4. Несговоров Л. Я., Прозоров Ю. А., Холин В. Г. Экспериментальное определение температур возгорания металлических материалов в среде газообразного кислорода // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук.—1968.—№ 1.—С. 70—74.
5. Кубашевский О., Гонкин Б. Окисление металлов и сплавов.—М.: Металлургия, 1965.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.—М.: Наука, 1987.
7. Гордов А. Н. Точность контактных методов измерения температуры.—М.: Изд-во стандартов, 1976.
8. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности.—М.: ИЛ, 1963.—Ч. 2.
9. Benard J., Telbot J. Compt. rend.—1948.—226, N 11.—P. 912—914.

г. Санкт-Петербурга

*Поступила в редакцию 13/XI 1991,
после доработки — 18/II 1992*

УДК 662.612.12

А. Н. Афанасенков, Л. И. Котова, Ф. П. Музляев, К. К. Шведов

О ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВВ

Предложена методика определения воспламеняемости промышленных ВВ, по которой опыты проводят в стальной замкнутой трубе диаметром 38 мм с внутренним объемом 1 л. Воспламеняемость характеризуют минимальной массой навески черного пороха, поджигающей заряд ВВ. Приведены результаты опытов для некоторых промышленных ВВ на основе гранулированной аммиачной селитры.

Безопасность работы и обращения со взрывчатыми веществами (ВВ) во многом определяется знанием их чувствительности к внешним воздействиям. Одно из таких воздействий, которое часто встречается в практике работы с ВВ — это тепловой импульс. Сложилось так, что чувствительность ВВ к тепловому импульсу характеризуют тремя параметрами: термостойкостью, температурой вспышки и воспламеняемостью. Для бризантных и порошкообразных промышленных ВВ разработано довольно большое число методик для определения этих параметров [1, 2], но ни одна из них не была стандартизована в нашей стране. Большинство из разработанных методик оказалось не пригодным к новым пизкочувствительным промышленным ВВ (водосодержащим, гранулированным, эмульсионным), которые вошли в практику взрывных работ в последние 10—15 лет. Практически чувствительность к тепловому воздействию промышленных ВВ перестали определять, особенно это касается воспламеняемости.

Как в научно-технической [2], так и в справочной литературе [3, 4] сведений о воспламеняемости промышленных ВВ не приводится. В то же время анализ причин ряда взрывов ВВ, повлекших за собой большие материальные разрушения и человеческие жертвы (Павлоград, Арзамас, Кохтла-Ярве) показал, что часть из них вызвана воздействием на ВВ теплового импульса (горячие выхлопные газы, разогретые части погружных устройств, искры горящего топлива). Каждый взрыв (авария) показывает, что безопасность была и остается тем главным фактором, которым должны руководствоваться при работе с ВВ. И для правильной ее оценки необходимо знать, наряду с другими параметрами, чувствительность ВВ к тепловому воздействию, определять ее, но ни в коем случае не пренебрегать ею, даже если ВВ относится к классу пизкочувствительных.

По заданию Госгортехнадзора СССР ряду отраслевых и научных организаций была поставлена задача по разработке комплекса методик определения чувствительности промышленных ВВ к внешним воздей-