

РАСЧЕТНЫЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ И ФОЛЬГИ В КИСЛОРОДЕ

В. И. Болобов, Н. А. Подлевских

РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург

С использованием модифицированных уравнений и безразмерных параметров тепловой теории воспламенения частиц металлов проанализированы условия воспламенения компактных образцов и фольги из железа, никеля, меди и нержавеющей стали в кислороде при давлении $0,1 \div 70$ МПа. Расчетные данные сопоставлены с результатами эксперимента.

В настоящее время кислород широко применяется в различных областях науки и техники, где он используется при высоких температурах и давлениях. Это требует установления предельных температурных режимов безопасной эксплуатации используемых конструктивных материалов, что нельзя осуществить без выяснения механизма воспламенения соответствующих металлов и сплавов, находящихся в виде компактных изделий, и изучения влияния давления кислорода на температуру их воспламенения T_{exp}^* . Решению указанной задачи посвящен ряд экспериментальных работ, например [1–7], в которых, в частности, показано, что такие широко используемые материалы, как нержавеющая сталь [4], медь и медные сплавы [5], никель и никелевые сплавы [6], железо и углеродистая сталь [7], в виде компактных образцов воспламеняются в кислороде в условиях естественной конвекции лишь при достижении температуры плавления (T_m) металла или основного компонента оксидной пленки. Причем давление окислительной среды (до 70 МПа) практически не влияет на значение T_{exp}^* [4–7]¹.

В настоящей работе критические параметры воспламенения вышеуказанных материалов исследуются расчетным путем для условий экспериментов [4–7]; анализируется возможность использования для данных расчетов безразмерных параметров тепловой теории воспламенения частиц металлов [8].

ВЫБОР КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

Как показал обзор литературных данных, информация о кинетике предвоспламенительного окисления металлических конструктивных материалов в кислороде при повышенном давлении практически отсутствует. В связи с этим для проведения расчетов были выбраны установленные в [9] кинетические константы высокотемпературного окисления железа, нержавеющей стали и никеля в продуктах разложения N_2O (состава $0,33 O_2 - 0,67 N_2$, $p = 1,5$ МПа) в условиях, близких к условиям экспериментов [4–7]. (В работе [9] фиксировали приращение диаметра средней части цилиндрического стержня после его окисления в среде при нагреве за счет джоулева тепла. Было обнаружено, что изменение толщины оксидной пленки во времени для всех материалов описывается уравнением параболы; по значениям константы скорости окисления K_T , установленным при температурах $T = 1415 \div 1570$ К, рассчитаны значения энергии активации E и предэкспонента K_0 в уравнении Аррениуса). Для меди были использованы кинетические параметры [10] высокотемпературного ($T = 823 \div 1173$ К) окисления материала в воздушной среде, полученные гравиметрическим методом. С целью оценки влияния на результаты расчета различий в значениях кинетических констант, установленных различными авторами, задачу о воспламенении железа повторно решали с использованием данных [10] по кинетике роста оксидной пленки материала в воздухе.

Что касается различия в кинетике окисления металлов в кислороде различного давления и в смеси $O_2 - N_2$, то в его оценке авторы руководствовались тем, что для металлов

¹ Согласно [3] образцы молибденсодержащих сплавов воспламеняются при $T < T_m$ в результате разрушения оксидной пленки парами MoO_2 и MoO_3 , при этом $T_{exp}^* = f(p_{O_2})$.

Таблица 1

Результаты рентгенофазовых и гравиметрических испытаний образцов в кислороде
и выбранные значения кинетических констант

Материал	Состав окалины при $p_{O_2} = 0,2$ и 20 МПа	δ , мкм, при p_{O_2}		K_0 , м ² /с	E , кДж/моль	m	Q , МДж/кг
		0,2 МПа	20 МПа				
Медь	0,95Cu ₂ O–0,05CuO	360	370	$5,9 \cdot 10^{-5}$ [10]	158 [10]	0	0,8
Железо	0,85FeO–0,15Fe ₃ O ₄	80	110	$6,1 \cdot 10^{-4}$ [10] $9,5 \cdot 10^{-4}$ [9]	170 [10] 190 [9]	0	3,0
Никель	NiO	–	–	$7,8 \cdot 10^{-4}$ [9]	225 [9]	0,17	2,5
Сталь 12Х18Н10Т	(Cr,Fe) ₂ O ₃	6,2	5,0	0,14 [9]	290 [9]	0	4,2

и сплавов, на которых оксидные пленки обладают защитными свойствами (что имеет место в нашем случае), скорость высокотемпературного окисления лимитируется скоростью диффузии анионов и катионов через слой твердых оксидов и от парциального давления газообразного окислителя (при значениях p выше давления диссоциации оксидов, которое существенно меньше 0,1 МПа) зависит незначительно ($v \sim K_p^m$ ($m \approx 0,17$) для никеля) или не зависит совсем (для железа, стали, меди) [10]. По этой же причине процессы окисления таких металлов в воздухе (смеси азота и кислорода) и кислороде различного давления проходят одинаково, и их нельзя отличить ни по кинетике, ни по строению окалины [11].

Справедливость указанного заключения, подтвержденная в [9] при сопоставлении толщин и фазовых составов оксидных пленок на металлах после их окисления в смеси O₂–N₂ ($p = 1,5$ МПа) и воздухе ($p = 0,1$ МПа), проверяли в настоящей работе гравиметрическим методом при выдержке образцов железа, нержавеющей стали и меди в кислороде при давлении 0,2 и 20 МПа [5] и температуре 1273 К, предшествующей воспламенению металлов, в течение времени $t = 3600$ с.

Оказалось, что повышение давления на два порядка практически не сказывается на скорости предвоспламенительного окисления анализируемых материалов, а фазовый состав окалины в кислороде различного давления близок к составу пленок, образующихся на данных материалах в продуктах разложения N₂O [9] и воздухе [10, 11]. Экспериментально установленные значения приращения массы m образцов, пересчитанные на толщину δ окалины с

учетом ее фазового состава, представлены в табл. 1. Там же приведены значения выбранных для расчетов из [9, 10] кинетических параметров реакции окисления металлов и тепловых эффектов Q [12], рассчитанных с учетом фазового состава окалины.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА

Исходя из допущения справедливости основных положений теории воспламенения частиц [8] для расчета условий воспламенения конструкций больших размеров исследовалась возможность воспламенения по тепловому механизму [8] железа, никеля, нержавеющей стали и меди, взятых в виде:

— компактных образцов, нагреваемых за счет джоулева тепла в «холодном» кислороде при естественной конвекции (в условиях экспериментов [4–7]);

— нагретой в вакууме фольги при контакте ее с кислородом той же температуры [7].

В первом случае рассматривался тепловой баланс средней части неравномерно нагретого металлического стержня диаметром $d = 3$ мм и длиной рабочей части $L = 40$ мм в кислороде ($p = 0,1 \div 70$ МПа). По сравнению с условиями теплоотвода для частиц [8] или однородно нагретой по длине пластины [13], воспламеняющихся в неподвижной среде при сравнительно низких давлениях и температуре, задача отличалась необходимостью учета теплопотерь в «холодные» торцы образца и за счет излучения, а также зависимостью интенсивности конвективного теплообмена от давления среды, что усложняло ее решение в аналитическом виде с использованием безразмерных параметров [8]. Во втором случае рассчитывали

термограммы саморазогрева вертикально расположенной фольги высотой $H = 5$ мм и толщиной $h = 0,01 \div 0,1$ мм с различной начальной температурой при контакте ее с кислородом ($p = 0,14$ МПа) той же температуры (размеры образцов и давление соответствуют условиям экспериментов [7]).

Задача решалась при допущениях, апробированных в [14] при расчете критических параметров воспламенения компактных образцов металлов во фторе:

- теплообмен со средой близок к квазистационарному;
- радиальным распределением температуры в образце можно пренебречь (критерий Био $Bi \leq 0,01$); для фольги градиенты температуры пренебрежимо малы во всех направлениях;
- температурный профиль вдоль оси образца на его рабочей части близок к параболе;
- температуры газа и торцов образца равны и постоянны во времени, для фольги температура газа равна температуре печи и постоянна во времени;
- из-за низкой температуры стенок реакционной камеры в опытах [4–7] лучистым потоком к образцу можно пренебречь;
- использованные уравнения кинетики окисления металлов справедливы во всем интервале температур, в котором проводится расчет.

С учетом [8] обобщенные уравнения разогрева образца и фольги имеют вид

$$\frac{h_{eff}}{2} c_p \rho \frac{dT}{dt} = q + q_{ch.r} - q_\alpha - q_\varepsilon - q_\lambda; \quad (1)$$

$$q_{ch.r} = Q \rho \frac{d\delta}{dt} = Q \rho \frac{K_0 K_p^m}{\delta^n} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2)$$

Здесь t — время; T — текущая температура центральной части образца; R — универсальная газовая постоянная; δ — толщина оксидной пленки; ρ — плотность металла; c_p — теплоемкость при постоянном давлении; n — показатель степени, характеризующий зависимость скорости окисления от толщины оксидной пленки; h_{eff} — радиус цилиндрического образца или толщина фольги; K_0 — предэкспонент уравнения Аррениуса; K_p — отношение давления, используемого в расчетах, к парциальному давлению кислорода, при котором установлены кинетические параметры окисления; m — экспериментально устанавливаемый

коэффициент, определяемый свойствами оксидной пленки; Q — тепловой эффект реакции на 1 кг оксида, умноженный на отношение плотностей оксида и металла; $q, q_{ch.r}$ — тепловые потоки, подводимые к образцу за счет джоулева тепла и химической реакции окисления металла соответственно, отнесенные к единице поверхности его центральной части (для фольги $q = 0$); $q_\lambda, q_\alpha, q_\varepsilon$ — тепловые потоки за счет теплопроводности к холодным торцам образца, конвекции и излучения, отнесенные к единице поверхности центральной части стержня; $q_\lambda = \lambda_w d(T - T_e)/2a^2$ (для фольги $q_\lambda = 0$); $q_\alpha = \lambda_0(T - T_e)Nu/l$; $Nu = 0,54Ra^{0,25}$ (для естественной конвекции при значениях $Ra > 1$) [15]; $q_\varepsilon = \varepsilon\sigma_0 T^4$ (для фольги $q_\varepsilon = \varepsilon\sigma_0(T^4 - T_e^4)$); где T_e — температура окружающей среды; l — диаметр образца или высота фольги; ε — степень черноты металлов с оксидной пленкой, $\varepsilon \approx 0,8$ [16]; σ_0 — постоянная Стефана — Больцмана; λ_0, λ_w — коэффициенты теплопроводности газа и металла, $\lambda_0 = f(p, (T_e + T)/2)$; a — расстояние от центра стержня до «холодных» зажимов тоководов в экспериментах [4–7], $a = L/2$; Nu, Ra — критерии Нуссельта и Рэлея.

Начальные условия:

$t = 0$: $T = T_e$ (значение T_e постоянно для образца (323 К) и варьируется для фольги); $\delta_0 = 10^{-9}$ м [8].

Уравнения (1), (2) численно интегрировали для возрастающих значений q с целью получения семейства кривых изменения температуры центральной части образца во времени. Для каждой термограммы определяли максимальную температуру T_{max} центральной части образца и конечную стационарную температуру T_{end} , при которой значение $q_{ch.r}$ вследствие роста защитной пленки становилось пренебрежимо малым. Последняя (T_{end}) соответствовала температуре, которую имел бы образец в данных условиях теплообмена без химического взаимодействия со средой. Принимали, что температуре T_{end} условно соответствует температура T_0 начала саморазогрева образца за счет химической реакции на его поверхности. Строили кривые зависимостей $T_{max}, T_{end} = f(q)$, из вида которых определяли критические параметры воспламенения q^*, T_0^* . При этом считали, что критические условия достигаются в случае, когда незначительное изменение теплового потока до критического значения q^* приводит к скачкообразному возрастанию тем-

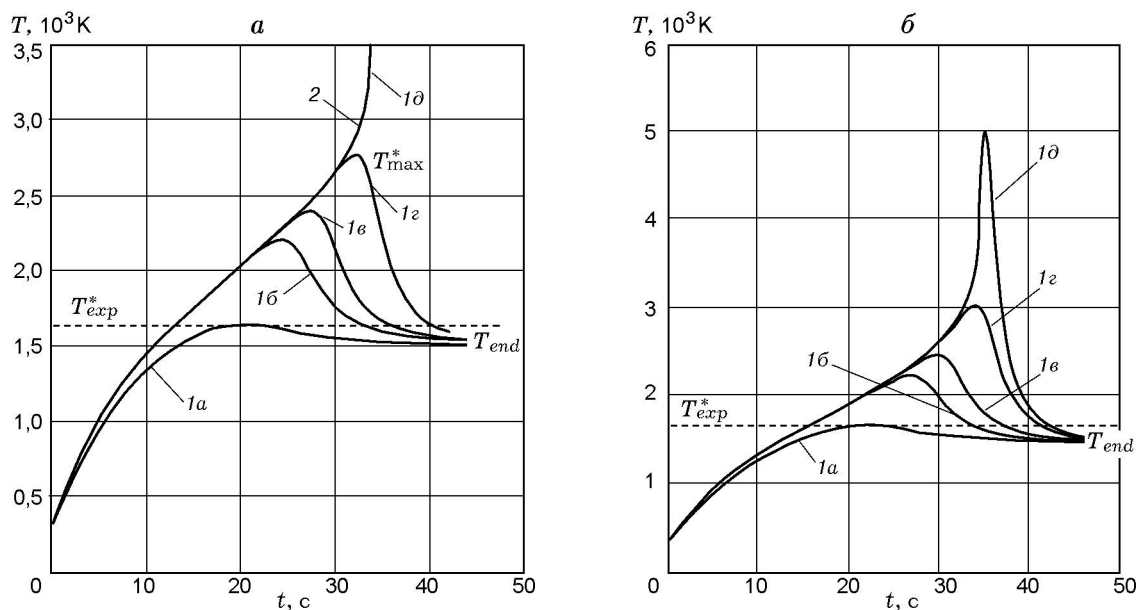


Рис. 1. Расчетные термограммы разогрева и воспламенения цилиндрических ($d = 3$ мм) образцов железа в кислороде при $p = 0,1$ МПа:

1a–1d — T_{end} , 2 — T_{max} ; а — кинетика [9], q , кВт/м²: 1a — 432, 1б — 478,1036, 1e — 478,1886, 1z — 478,1915, 1d — 478,1916; б — кинетика [10], q , кВт/м²: 1a — 385, 1б — 411,279, 1e — 411,3687, 1z — 411,3778, 1d — 411,3780

пературы T_{max} , т. е. выполняется требование

$$\left. \frac{dT_{max}}{dq} \right|_{q=q^*} \rightarrow \infty. \quad (3)$$

Для значения q , максимально приближенного к q^* , устанавливали максимальную температуру средней части образца в докритических условиях (T_{max}^*) и максимальный докритический саморазогрев ($\Delta T_{max} = T_{max}^* - T_{end}$). Значениям $q = q^*$ соответствовала температура воспламенения металла $T_0^* = \lim_{q \rightarrow q^*} T_{end}$, за которую принимали температуру начала саморазогрева, приводящего к воспламенению образца.

Для фольги уравнения (1), (2) интегрировали для возрастающих значений T_0 (в данном случае $T_0 = T_e$) с определением минимальной температуры начала саморазогрева T_0^* , приводящего к воспламенению металла. Для $T_0 \leq T_0^*$ устанавливали максимальную температуру T_{max}^* , достигаемую фольгой без воспламенения, и наибольший докритический разогрев материала ($\Delta T_{max} = T_{max}^* - T_0$).

УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ

В соответствии с результатами расчета оказалось, что из рассмотренных металличе-

ских материалов теоретически² способны воспламеняться в кислороде по тепловому механизму [8] компактные образцы железа (при обеих кинетиках окисления [9, 10]) и нержавеющей стали, причем для железа [10] механизм воспламенения реализуется с отличительными особенностями.

Для нержавеющей стали и железа [9] при всех давлениях кислорода расчетные термограммы имеют вид (рис. 1, а), аналогичный соответствующим кривым разогрева частиц металлов [8]: в области докритического разогрева температура проходит через максимум (T_{max}) и стремится к значению температуры T_{end} , которую имел бы образец при отсутствии химического взаимодействия со средой (кривые 1 на рис. 1, а); в области воспламенения температурные кривые претерпевают перегиб (при значении температуры, близком к T_{max}^* в области докритического разогрева), после чего температура начинает прогрессивно возрастать во времени (кривая 2 на рис. 1, а) до бесконечности (если не учитывать полного выгорания образца). Области докритического разогрева и воспламенения разделены критическим значением теплового потока q^* , при котором для зависимости $T_{max}(q)$ (кривая 1 на рис. 2, а) выполня-

² Без учета фазовых превращений.

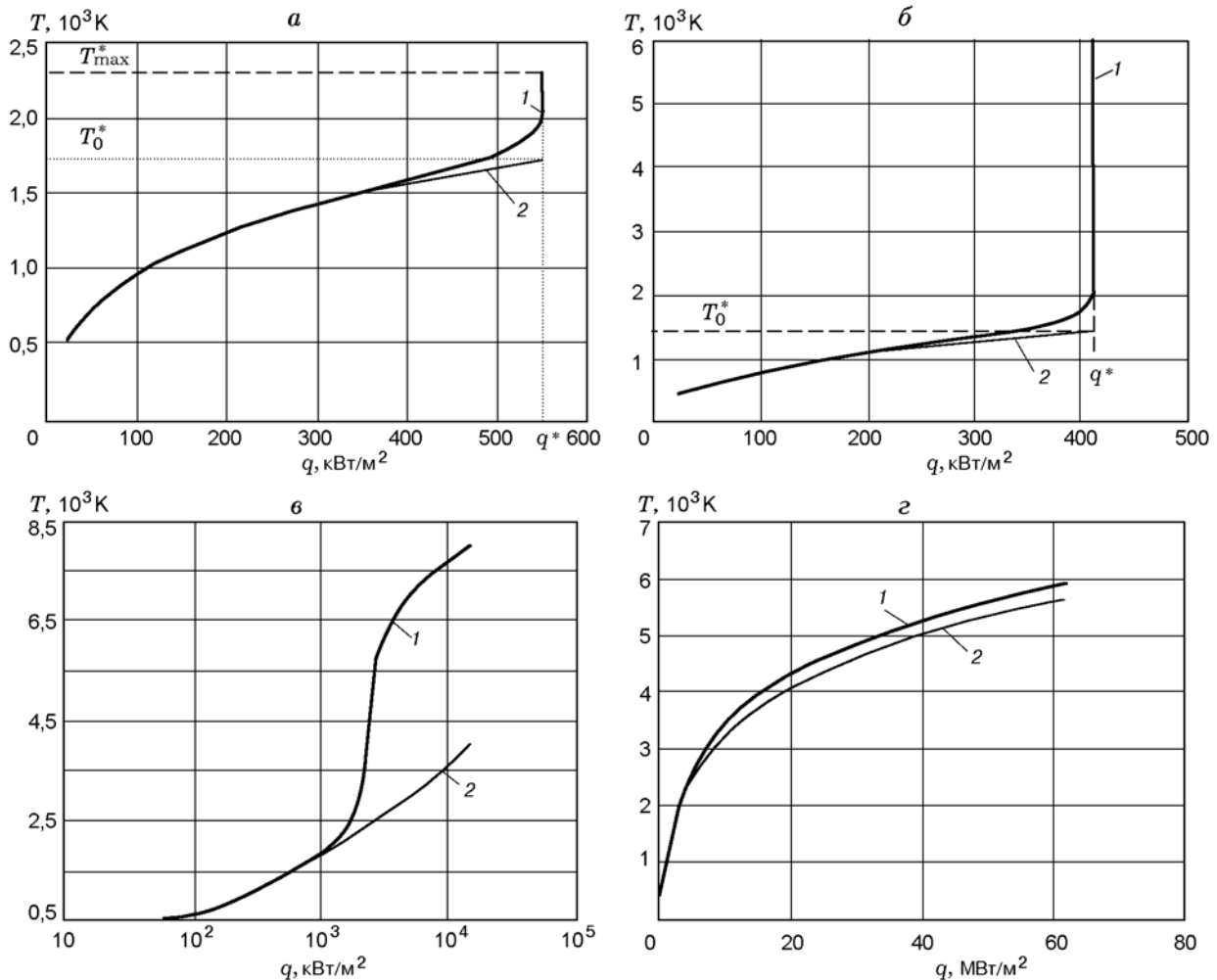


Рис. 2. Типичный вид зависимостей температур T_{\max} и T_{end} от величины теплового потока: 1 — T_{\max} ; 2 — T_{end} ; а — сталь (железо [9]); б — железо [10]; в — никель; г — медь

ется условие (3). При этом максимальная температура, достигаемая образцами железа [9] и нержавеющей стали в докритических условиях, есть величина конечная (T_{\max}^* , рис. 1, а; 2, а).

В случае использования в уравнении (2) кинетических параметров окисления железа [10] при очень малом изменении значений q (с 411,3778 до 411,3780 кВт/м², рис. 1, б) максимальная температура образца скачкообразно повышается с 2895 до 5000 К, но не стремится к бесконечности, как это имело место в случае с железом [9], а возвращается к стационарному значению T_{end} . При больших значениях q максимум сдвигается в область еще более высоких температур. По этой причине однозначно определить значение T_{\max}^* для железа [10] не представлялось возможным (рис. 2, б).

В случае с никелем расчетные термо-

граммы разогрева имели вид, аналогичный виду термограмм железа [10] (рис. 1, б), но зависимость максимальной температуры от теплового потока имела вид S-образной кривой (рис. 2, в), характерный для вырожденных условий воспламенения. Компактные образцы меди в соответствии с расчетом не воспламеняются и не подвергаются заметному саморазогреву вплоть до максимальной (6000 К) из анализируемых температур (рис. 2, г). Можно предположить, что невозможность воспламенения никеля и меди по тепловому механизму [8] объясняется интенсивным кондуктивным теплоотводом от образцов, вследствие значительных коэффициентов теплопроводности λ_w материалов (80 и 336 Вт/(м·К) при 1273 К) по сравнению с железом и сталью (30 и 29 Вт/(м·К)).

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные условия воспламенения компактных образцов металлов в кислороде

Материал	Критические параметры (расчет)				T_{exp}^* , К	$\Delta T_{exp} = T_{exp}^* - T_0^{**}$, К
	при $p = 0,1$ и 70 МПа					
	q^* , 10^3 кВт/м ²	T_{max}^* , К	T_0^* , К	ΔT_{max} , К		
Железо [10]	0,41 (1,29)	–	1445 (1540)	1450 (1828)	1644	234 (175)
Железо [9]	0,48 (1,4)	2672 (2894)	1525 (1606)	1147 (1288)		176 (129)
Нержавеющая сталь [9]	0,55 (1,54)	2295 (2357)	1708 (1756)	603 (631)	1683	63 (49)
Никель [9]	Вырожденные условия воспламенения				≥ 1673	28 (22)
Медь [10]	Воспламенение и заметный саморазогрев отсутствуют				1338	4 (3)

Примечание. В скобках указаны значения параметров при $p = 70$ МПа; T_0^{**} — температура, соответствующая началу саморазогрева компактных образцов, при котором достигается температура плавления.

Параметры q^* , T_{max}^* , T_0^* , $\Delta T_{max} = T_{max}^* - T_{end}$ материалов, способных к воспламенению по механизму [8], представлены в табл. 2 при значениях $p_{O_2} = 0,1$ и 70 МПа.

Как следует из сопоставления данных табл. 2 со значениями использованных в расчетах кинетических констант окисления (см. табл. 1), наблюдается корреляция между величинами T_{max}^* , T_0^* , ΔT_{max} металлов и соответствующими им значениями энергии активации реакции окисления E : с увеличением E максимальная температура T_{max}^* , до которой данный металл в виде компактного образца мог бы нагреться без воспламенения, а также максимальный докритический саморазогрев ΔT_{max} образца убывают, а температура воспламенения T_0^* возрастает.

Что касается влияния давления, то, как показал анализ составляющих теплоотода q_{out} в предвоспламенительный период, при низких давлениях (0,1 МПа) тепло от центральной зоны образцов железа и стали отводится в основном за счет излучения и теплопроводности (например, для железа $q_{out} = 0,57q_\varepsilon - 0,37q_\lambda - 0,06q_\alpha$), а при высоких давлениях (70 МПа) — за счет конвекции ($q_{out} = 0,23q_\varepsilon - 0,13q_\lambda - 0,64q_\alpha$). Поскольку, как было принято при постановке задачи, скорость окисления слабо зависит от давления кислорода и $q_{ch.r} = \text{const}(p_{O_2})$, рост давления и, как следствие, увеличение q_{out} обуславливают монотонное возрастание значений q^* , T_{max}^* , T_0^* , ΔT_{max} .

СОПОСТАВЛЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В табл. 2 приведены экспериментально установленные значения температуры воспламенения материалов в кислороде (T_{exp}^* , штриховая линия на рис. 1). Для железа T_{exp}^* совпадает с температурой появления на границе металл — оксид жидкой эвтектики FeO — γ Fe [7], для нержавеющей стали и никеля значение T_{exp}^* близко к температуре плавления металла [4, 6], для меди соответствует температуре плавления эвтектики $\text{Cu}_2\text{O} - \alpha\text{Cu}$ [5]. В последней колонке таблицы представлены расчетные значения докритического саморазогрева образцов (ΔT_{exp}) до температуры T_{max} , соответствующей температуре их воспламенения T_{exp}^* в экспериментах.

Из табл. 2 видно, что для всех анализируемых материалов расчетным значениям максимальных температур докритического разогрева T_{max}^* образцов предшествует температура $T_{exp}^* = T_m$, при которой плавятся металл или оксидная пленка. В результате последняя разрушается и образцы воспламеняются. В зависимости от вида материала расчетные значения саморазогрева образцов до их экспериментальной температуры воспламенения ($\Delta T_{exp} = T_{exp}^* - T_0^{**}$) различны: несколько сотен градусов для железа, несколько десятков — для стали и никеля и практически отсутствует саморазогрев для меди. (Для всех материалов с ростом давления значение ΔT_{exp} уменьшается, что объясняется увеличением периода индук-

Таблица 3

Значения T_0^* и ΔT_{\max} при воспламенении фольги в кислороде

Материал и толщина фольги	T_0^* , К		ΔT_{\max} , К,
	расчет	эксперимент	расчет
Медь, $h = 0,01$ мм	1133	1153	543
Железо, $h = 0,5$ мм	1182 [10]	1233*	532 [10]
	1273 [9]		547 [9]
Никель, $h = 0,05$ мм	1393	1543	520
Нержавеющая сталь, $h = 0,01$ мм	1396	1483	218

Примечание. * Значения установлены для железа, содержащего 0,22 % С (сталь Ст. 3).

ции и, как следствие, толщины оксидной пленки к началу саморазогрева). По этой причине железо — единственный (из исследованных в опытах [4–7]) материал, у которого на экспериментальных термограммах ясно прослеживались максимумы докритического разогрева. Воспламенение компактных образцов меди, никеля, стали исходя из малых значений ΔT_{exp} можно отнести к воспламенению по механизму Фридмана — Мачека [17], в то время как воспламенение образцов железа — к механизму, переходному между описанным в [17] и механизмом теплового воспламенения Хайкина — Блошенко — Мержанова [8].

УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ФОЛЬГИ

Как показали расчеты, все металлические материалы, исследованные в виде фольги, вследствие малого теплоотвода от образцов (q_{out}) способны воспламеняться в кислороде при температуре менее высокой, чем температуры каких-либо фазовых превращений в металле или оксидной пленке, способствующие разрушению последней ($T_0^* < T_m$). В табл. 3 представлены расчетные значения T_0^* и ΔT_{\max} при воспламенении фольги в кислороде ($p = 0,14$ МПа) в сопоставлении с экспериментально установленной величиной T_{exp}^* . (Для железа T_{exp}^* взято из работы [7]; для стали, никеля, меди представлены ранее неопубликованные данные, полученные авторами по методике [7]).

Видно, что, как и в случае компактных образцов, с увеличением энергии активации реакции предвоспламенительного окисления металла значение температуры воспламенения T_0^* для фольги возрастает, у меди ($E =$

158 кДж/моль) оно минимально, у нержавеющей стали ($E = 290$ кДж/моль) максимально.

Удовлетворительная корреляция значений T_0^* , установленных расчетным путем и определенных экспериментально, подтверждает вывод о том, что фольга из данных материалов воспламеняются в кислороде по тепловому механизму [8], а также подтверждается возможность применения допущений, использованных при расчетах.

АНАЛИЗ ЗНАЧЕНИЙ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Исследовалась возможность использования критических параметров воспламенения частиц металлов [8] (χ , Ω^*) для определения температурных параметров воспламенения (T_{\max}^* , T_0^* , ΔT_{\max}) металлических тел большего размера и тел, находящихся в иных условиях теплообмена с окружающей средой.

Рассчитывали значения параметров из [8], которые в данном случае имели следующий вид:

$$\gamma \equiv \frac{c_p R T^2 h_{eff}}{2 E Q \delta_0^*};$$

$$\chi \equiv \frac{Q \rho E k_0 K_p^m}{T^2 \alpha R \delta_0^*} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right);$$

$$\theta \equiv \frac{\Delta T E}{R T^2}; \quad \beta \equiv \frac{T R}{E};$$

$$\Omega \equiv \frac{\chi}{\gamma} = \frac{2 Q^2 (E/R)^2 \rho K_0 K_p^m}{T^4 \alpha c_p h_{eff}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

Таблица 4

Значения безразмерных параметров критических условий воспламенения фольги
и компактных образцов металлов в кислороде

Материал	E , кДж/моль	Вид образца	p_{O_2} , МПа	α , кВт/м ²	β	θ_m	γ	χ	Ω^*
Медь [19]	158	Фольга	0,14	0,30	0,060	8,0	114	284	2,49
		Фольга	0,14	0,34	0,058	7,8	1018	2441	2,40
Железо [19]	170	Цилиндр	0,1	0,79	0,071	14,1	0,59	2,2	3,67
		Цилиндр	70	1,56	0,075	15,7	0,61	2,1	3,39
Железо [18]	190	Фольга	0,14	0,42	0,056	7,7	1054	2445	2,32
		Цилиндр	0,1	0,90	0,067	11,3	0,60	2,1	3,56
		Цилиндр	70	1,66	0,071	11,3	0,61	2,0	3,35
Никель [18]	225	Фольга	0,14	0,55	0,052	7,21	190	419	2,21
Нержавеющая сталь [18]	290	Фольга	0,14	0,60	0,040	3,9	130	250	1,93
		Цилиндр	0,1	1,11	0,049	7,0	0,60	1,9	3,10
		Цилиндр	70	1,82	0,050	7,1	0,62	1,8	2,94

где α — суммарный коэффициент теплоотдачи, $\alpha = dq_{out}/dT$; δ_0^* — толщина оксидной пленки к началу критического саморазогрева (для фольги $\delta_0^* = \delta_0 = 10^{-9}$ м; для образцов, в соответствии с расчетом, $\approx 10^{-5}$ м).

В табл. 4 приведены вышеуказанные безразмерные параметры, рассчитанные при $T = T_0^*$ для компактных образцов (для металлов, воспламеняющихся по тепловому механизму [8]) и фольги (даны в порядке возрастания значений E исследованных материалов). Там же приведены значения α при $T = T_0^*$, использованные при расчетах χ и Ω^* .

В соответствии с [8] выбор критерия, описывающего критические условия воспламенения частиц металлов, определяется значениями параметра γ : при $\gamma \ll 1$ это $\chi_{cr} = 1/e$, при $\gamma \gg 1$ — $\Omega_{cr}^\infty = 1,57$ (для параболического закона окисления). Как следует из результатов расчета, представленные в табл. 4 значения γ лежат в интервале $10^{-1} \div 10^3$ и критические условия воспламенения в нашем случае должны определяться из условия $\Omega^* = \text{const}$. В то же время видно, что полученное значение указанного параметра не является константой и увеличивается при переходе от фольги к компактным образцам, а для образцов одного вида убывает с увеличением энергии активации реакции окисления металла. Обработка данных табл. 4 показала, что для всех материалов в

виде фольги параметр Ω^* является функцией произведения $\beta\theta$ вида

$$\Omega^* = 1,68 + 1,60\beta\theta. \quad (5)$$

При этом предельное значение $\Omega^* = 1,68$ (при $\beta\theta = 0$) очень близко к значению $\Omega_{cr}^\infty = 1,57$, определяющему критические условия воспламенения частиц металлов [8].

Можно предположить, что существование зависимости (5) в нашем случае объясняется значительно большим саморазогревом фольги ($\theta_m = 3,9 \div 8,0$ в табл. 4) по сравнению с частицей ($\theta_m = 3,3$ [8]) и, как следствие, большим значением произведения $\beta\theta$ ($0,157 \div 0,48$), влиянием которого при установлении значения Ω_{cr}^∞ для частиц в [8] можно было пренебречь. Из табл. 4 видно, что с увеличением энергии активации материалов значения β , как и θ_m , для образцов одного вида уменьшаются, и по этой причине для металлов с большой энергией активации, например нержавеющей стали, $\beta\theta \rightarrow 0$, а $\Omega^* \rightarrow \Omega_{cr}^\infty$ [8]. (Можно отметить, что для компактных образцов значения Ω^* также являются линейной функцией произведения $\beta\theta$, причем для различных давлений кислорода указанные прямые примерно выходят из одной точки с координатами $\Omega^* = 2,75$, $\beta\theta = 0$.)

Оказалось, что зависимость безразмерной температуры θ от Ω/Ω^* для фольги и компактных образцов может быть аппроксимирована для $\Omega/\Omega^* < 0,7$ прямой с несколько иным

по сравнению с [8] коэффициентом пропорциональности:

$$\theta = 2,2(\Omega/\Omega^*). \quad (6)$$

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСЧЕТНЫХ ДАННЫХ В ИНЖЕНЕРНОЙ ПРАКТИКЕ

С целью оценки возможности использования осредненного значения Ω^* для определения критических температурных параметров по уравнению (4) рассчитывали значения температур воспламенения T_0^* образцов и фольги исследованных материалов при общем для них среднеарифметическом (из табл. 4) значении Ω^* ($\Omega^* = 2,85$). Одновременно, исходя из уравнения (6) и используя значение $\Omega^* = 2,85$, определяли температуру T_0^{**} , соответствующую началу саморазогрева компактных образцов, при котором достигается температура плавления T_m , фиксируемая в экспериментах [4–7] как температура воспламенения T_{exp}^* . При этом по аналогии с [8] трансцендентное уравнение для расчета T_0^{**} имело вид

$$\Delta T_{exp} = T_m - T_0^{**} = 1,54 \frac{Q^2(E/R) \rho K_0 K_p^m}{(T_0^{**})^2 \alpha c_p h_{eff}} \times \exp\left(-\frac{E}{RT_0^{**}}\right). \quad (7)$$

В соответствии с расчетом оказалось, что для всех анализируемых материалов, воспламеняющихся по тепловому механизму, для всех видов образцов и давлений кислорода максимальное отличие значений T_0^* , рассчитанных по формуле (4) при $\Omega^* = 2,85$, от установленных при интегрировании уравнений (1), (2) не превышает 40 К или 3%. Не превышает указанной погрешности и разница между значениями T_0^{**} , установленными по формуле (7) и рассчитанными на ЭВМ.

Поскольку такая погрешность вполне приемлема, представляется, что данный способ определения параметров воспламенения образцов материалов может быть полезен в инженерных расчетах для оценки безопасности использования металлических конструкций в изделиях при контакте их с агрессивными средами. Для этого можно предложить следующую схему расчета:

— с использованием литературных данных устанавливаются кинетические параметры (K_0 , E , n) высокотемпературного окисления материала конструкции в данной среде и тепловой эффект реакции;

— для квазистационарных условий теплообмена рассчитывается зависимость суммарного коэффициента теплоотдачи наиболее теплонапряженной зоны конструкций в изделии от температуры;

— с использованием уравнения (4) при $\Omega^* = 2,85$ методом подстановки при соответствующих значениях $\alpha = f(T)$ устанавливается температура воспламенения T_0^* конструкции из данного материала в изделии (в данном случае T_0^* — минимальная температура поверхности без учета химического взаимодействия со средой, при которой саморазогрев за счет реакции окисления металла приводит к воспламенению конструкции);

— на основе литературных данных о фазовом составе продуктов взаимодействия материала с агрессивной средой, а также их физико-химических свойств устанавливается наименьшая температура, при которой защитная пленка на материале может подвергнуться разрушению (как правило, в результате плавления при температуре T_m компонента пленки или металла);

— исходя из выбранного значения T_m по уравнению (7) рассчитывается температура T_0^{**} начала критического саморазогрева металлической конструкции, приводящего к разрушению защитной пленки с последующим воспламенением металла;

— установленные значения T_0^* , T_0^{**} сопоставляются с ожидаемыми температурными режимами работы конструкции в изделии, и на основании этого дается заключение о степени безопасности ее работы.

ВЫВОДЫ

1. Построена математическая модель, с помощью которой рассчитаны критические температуры воспламенения компактных образцов и фольги из железа (для двух кинетик окисления), нержавеющей стали 12Х18Н10Т, технических никеля и меди в кислороде при $p = 0,1 \div 70$ МПа в условиях естественной конвекции.

2. Обнаружено, что для компактных образцов меди критические условия воспламенения (вплоть до температур порядка 6000 К)

не достигаются, а для никеля носят вырожденный характер. Образцы железа и нержавеющей стали теоретически способны воспламениться в кислороде по механизму [8] при максимальных температурах докритического саморазогрева ($T_{\max}^* = 2295 \div 2894$ К), значительно превышающих температуры плавления металла или оксидной пленки ($T_m = 1644 \div 1683$ К), при которых образцы воспламеняются в условиях эксперимента.

3. Установлено, что все исследованные материалы в виде фольги способны воспламениться в кислороде по тепловому механизму [8] при значениях T_0^* ниже температуры разрушения оксидной пленки. Расчетные значения T_0^* возрастают с увеличением энергии активации реакции предвоспламенительного окисления и удовлетворительно коррелируют со значениями, установленными экспериментально.

4. Показано, что параметр Ω^* , определяющий критические условия воспламенения частиц металлов [8], не является константой в случае воспламенения компактных образцов и фольги ($\Omega^* = 1,93 \div 3,67$) и увеличивается с ростом энергии активации реакции окисления материалов.

5. Предложена схема расчета температур воспламенения металлических конструкций в изделиях с использованием осредненного значения Ω^* .

ЛИТЕРАТУРА

1. Dean L. E., Thompson W. R. Ignition characteristics of metals and alloys // J. Amer. Rocket Soc. 1961. V. 31, N 7. P. 78–85.
2. Иванов Б. А., Никонов А. П. Исследование воспламеняемости и горения компактного металла в кислороде // Проблемы инженерной охраны труда. М.: Металлургия, 1970. № 63. С. 55–63.
3. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Гусельников В. В. Воспламенение и горение жаропрочного сплава в кислороде // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 4. С. 19–21.
4. Болобов В. И., Березин А. Ю., Дрожжин П. Ф., Штейнберг А. С. Воспламенение компактных образцов нержавеющей стали в кислороде высокого давления // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 3. С. 3–7.
5. Болобов В. И., Березин А. Ю. Условия воспламенения меди и медных сплавов в кислороде // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 2. С. 47–50.
6. Болобов В. И. Влияние давления на температуру воспламенения компактных образцов никелевых сплавов в кислороде // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 2. С. 54–58.
7. Болобов В. И. Условия воспламенения железа и углеродистой стали в кислороде // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 3. С. 52–57.
8. Хайкин Б. И., Блошенко В. Н., Мерзанов А. Г. О воспламенении частиц металлов // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 4. С. 474–488.
9. Болобов В. И., Макаров К. М. Высокотемпературное окисление некоторых металлических материалов в присутствии атомарного кислорода // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 6. С. 1007–1010.
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.
11. Бенар Ж. Окисление металлов. М.: Металлургия, 1968. Т. 1.
12. Зефирова А. П. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. М.: Атомиздат, 1965.
13. Рыбанин С. С., Перегудов Н. И., Рыбанина Т. В., Соболев С. Л. Критические условия и период индукции воспламенения пластины металла в неподвижной окислительной среде // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 3. С. 3–10.
14. Болобов В. И., Дрожжин П. Ф., Нечаева В. Г. Закономерности высокотемпературного окисления и воспламенения некоторых металлических материалов во фторе // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 4. С. 34–42.
15. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. Новосибирск: Наука, 1970.
16. Краткий физико-химический справочник // Под ред. К. П. Яковлева. М.: Энергия, 1962. Т. 3.
17. Friedman R., Macek A. Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases // Combust. Flame. 1962. V. 6. P. 9.

Поступила в редакцию 10/XI 2000 г.