

УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕДИ И МЕДНЫХ СПЛАВОВ В КИСЛОРОДЕ

В. И. Болобов, А. Ю. Березин

РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург

С использованием термографического метода изучены условия воспламенения компактных образцов меди, латуней, бронз в кислороде при давлении $0,2 \div 70,0$ МПа в условиях естественной конвекции. Обнаружено, что для всех исследованных материалов значения температуры воспламенения не зависят от давления и определяются фазовым составом окисных пленок, образующихся на металлах в предвоспламенительный период.

Медь и медные сплавы, являясь конструкционными материалами, высокостойкими к возгоранию в кислороде, широко используются при изготовлении оборудования, работающего с кислородсодержащими средами при повышенных температурах. В то же время условия воспламенения этих материалов в кислороде, особенно высокого давления, однозначно не определены. Так, согласно классификации моделей воспламенения [1] медь отнесена к группе материалов, воспламеняющихся при плавлении пленки окисла при температуре, превышающей температуру плавления меди ($T_{пл} = 1356$ К). По данным [2, 3] температура воспламенения ($T_{в}$) меди ниже температуры плавления металла и существенно уменьшается с повышением давления кислорода (до 1053 К при 12,6 МПа); аналогичным образом ведет себя и латунь. Согласно [4] медь и ее сплавы не воспламеняются и практически не способны к горению в кислороде, в том числе и высокого давления (до 42,0 МПа).

В настоящей работе представлены экспериментальные данные по исследованию условий воспламенения в кислороде различного давления ($0,2 \div 70,0$ МПа) меди (М-1) и широко используемых медных сплавов: латуни Л-63 (37% Zn), Л-90 (10% Zn); бронз БрХ0,8 (0,8% Cr), БрБ2 (2% Be), БрА5 (5% Al) и медноникелевого сплава (16% Ni).

Условия воспламенения исследовали термографическим методом [5], обеспечивающим высокую точность замера температуры исследуемого объекта в газовой среде высокого давления за счет незначительного теплоотвода от спая термопары по термоэлектродным проводам. Цилиндрические образцы материалов диаметром $3 \div 6$ мм и длиной 6 мм нагревали в

условиях естественной конвекции в трубчатом электронагревателе (рис. 1) в рабочей камере высокого давления, снабженной электро- и термовводами. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, спай которой зачеканивался внутрь образца. Максимальная температура образца достигала 1473 К; погрешность замера не превышала 5 К. Время разогрева образцов до воспламенения в зависимости от величины напряжения, подаваемого на электровводы, изменялось от 30 до 300 с. Фазовый состав окисной пленки, образующейся на поверхности образцов в кислороде в предвоспламенительный период, и структура матери-

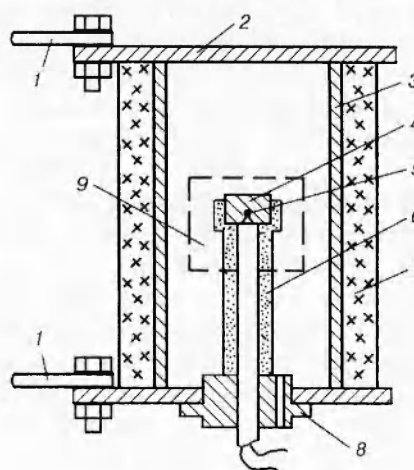


Рис. 1. Трубчатый электронагреватель для изучения условий воспламенения металлов в кислороде: 1 — электровводы, 2 — фланец, 3 — корпус (платиновая фольга), 4 — образец металла, 5 — спай термопары, 6 — керамический держатель, 7 — теплоизоляционный кожух, 8 — крышка, 9 — смотровое окно

Экспериментальные значения температур воспламенения образцов меди и медных сплавов в кислороде
($p = 0,2 \div 70,0$ МПа)

Марка материала	T_b , К	$T_{пл}, T_s \div T_l$, К	Фазовый состав окисной пленки
Медь М-1	1338 ± 5	1353 ± 5 [1356]	Cu_2O ($\sim 5\% CuO$)
Бронза БрХ0,8	1338 ± 5	1353 ± 5 [1346 \div 1353]	Cu_2O ($CuO + Cr_2O_3 \leq 5\%$)
Латунь Л-90	1348 ± 10	$(1303 \div 1318) \pm 5$ [1298 \div 1318]	Cu_2O ($ZnO \leq 5\%$)
Медноникелевый сплав	1338 ± 5	$(1393 \div 1443) \pm 5$ [1403 \div 1463]	Cu_2O (10% CuO , 10% NiO)
Латунь Л-63	~ 1473 (> 1473 для $p \leq 0,7$ МПа)	1168 ± 5 [1173 \div 1183]	ZnO ($Cu_2O \leq 5\%$)
Бронза БрБ2	> 1473	$(1133 \div 1233) \pm 5$ [1137 \div 1228]	BeO ($Cu_2O < 5\%$)
Бронза БрА5	> 1473	$(1323 \div 1338) \pm 5$ [1329 \div 1348]	Al_2O_3 ($Cu_2O \leq 5\%$)

алов исследовались рентгенофазовым и металлографическим методами.

Установлено, что в условиях проведения экспериментов ($T \leq 1473$ К, $p \leq 70$ МПа) бериллиевая и алюминиевая бронзы не воспламеняются в кислороде; латунь Л-63 воспламеняется только при $p > 0,7$ МПа; образцы меди, бронзы БрХ0,8, сплава $Cu - Ni$, латуни Л-90 воспламеняются и сгорают во всем исследованном интервале давлений кислорода. При этом значения T_b не зависят от темпа нагрева образцов и от давления кислорода. Типичный вид зависимостей $T(t)$ для меди и испытанных сплавов представлен на рис. 2. Видно, что на кривых воспламенения образцов отсутствует участок экспоненциального роста температуры, указывающий на их саморазогрев в предвоспламенительный период. В таблице даны полученные значения T_b материалов в сопоставлении с экспериментально установленными температурами $T_{пл}$ (для сплавов — с интервалом плавления от температуры солидуса T_s до температуры ликвидуса T_l); в квадратных скобках указаны значения $T_{пл}, T_s \div T_l$ по данным [6]. В таблице приведен также состав окисной пленки на образцах при температурах, непосредственно предшествующих воспламенению. Как показали результаты рентгенофазового анализа, качественный и количественный состав продуктов высокотемпературного окисления всех исследованных сплавов в кислороде существенно не меняется при повы-

шении давления от 0,2 до 70,0 МПа.

Как видно из рис. 2 и данных таблицы, медь, бронза БрХ0,8, латунь Л-90, сплав $Cu - Ni$ характеризуются практически одинаковыми значениями температуры воспламенения ($T_b \cong 1338 \pm 5$ К), которые для всех материалов, кроме латуни, ниже температур их плавления. Эти же сплавы отличаются и сходным составом продуктов предвоспламенительного окисления: во всех случаях окисная пленка на 80 \div 95 % состоит из закиси меди.

Как следует из рис. 2, а, моменту воспламенения меди (бронзы БрХ0,8) в кислороде предшествует появление на термограммах изотермического участка АВ при температуре, совпадающей с температурой образования эвтектики между медью и ее закисью Cu_2O (при 1338 К [7]), причем длина указанного участка возрастает по мере уменьшения темпа нагрева образцов (времени предварительного окисления). Как показали результаты металлографического анализа образцов, участку АВ термограмм соответствует появление новой фазы на границе «металл — окисная пленка» (рис. 3).

Представленные результаты указывают на то, что процесс воспламенения меди и ряда медных сплавов в кислороде связан с протеканием в системе эндотермического процесса образования жидкой эвтектики $Cu - Cu_2O$ на границе металла и окисной пленки, в результате чего окисная пленка теряет свои защитные свойства. Время, в течение которого

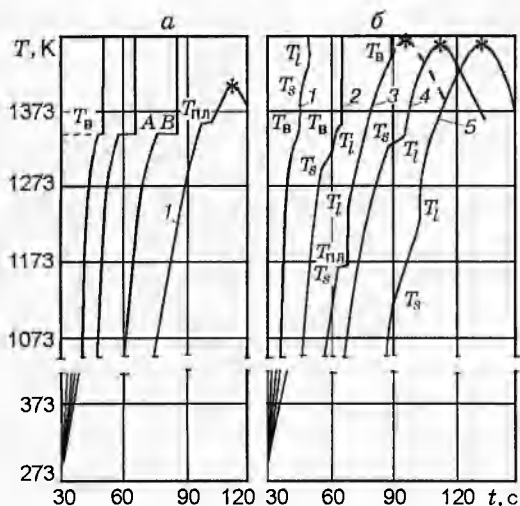


Рис. 2. Типичный вид термограмм нагрева и воспламенения меди и медных сплавов в кислороде ($p = 0,2 \div 70,0$ МПа):

a: 1 — БрХ0,8 (при нагреве в вакууме), остальные кривые — медь для различных темпов нагрева; *b*: Cu — 16% Ni (1), Л-90 (2), Л-63, $p > 0,7$ МПа (3), БрА5 (4), БрБ2 (5); * — момент отключения обогрева

длится плавление пленки (длина участка АВ на рис. 2, *a*), зависит от толщины окисного слоя и определяется временем предварительного нагрева образца в кислороде. В результате такого изотермического превращения скорость диффузии кислорода к поверхности металла скачкообразно возрастает, процесс взаимодействия переходит в кинетическую область и создаются условия для теплового воспламенения. Такой механизм процесса, когда практически полностью отсутствует предварительный саморазогрев образца, а потом в результате потери защитных свойств окисной пленкой температура скачкообразно повышалась, принято [8] относить к воспламенению по модели Фридмана — Мачека [9]. Поскольку температура плавления эвтектики Cu — Cu₂O не зависит от давления (для $p_{O_2} \geq 10^{-7}$ МПа [7]), не зависит от давления кислорода и температура воспламенения меди. По аналогичному механизму (появление на границе между сплавом и окисной пленкой жидкой эвтектики Cu — Cu₂O) воспламеняются в кислороде и такие медные сплавы, как БрХ0,8, Cu — 16% Ni, Л-90, продукты высокотемпературного окисления которых обогащены закисью меди. Немногочисленные окислы хрома, никеля, цинка, остающиеся на поверхности металла в твердом состоянии, не представляют

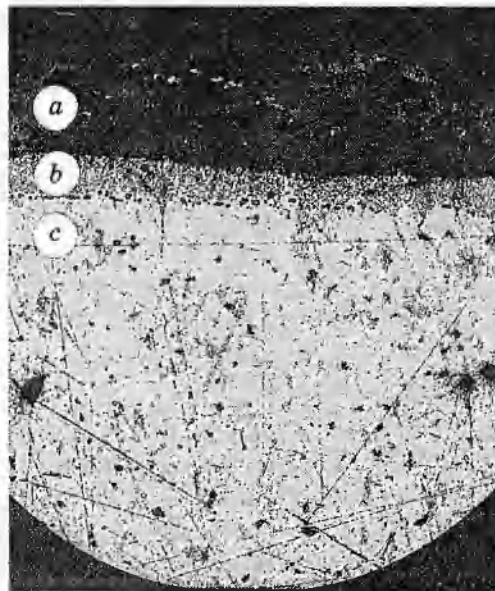


Рис. 3. Микроструктура образца меди в кислороде (при $T = T_b = 1338$ К) в момент, предшествующий его воспламенению ($\times 300$):

a — пленка окисла; *b* — фаза, образующаяся при 1338 К; *c* — матрица металла

собой эффективного диффузионного барьера и не защищают ее от воспламенения.

Иная картина наблюдается в случае сплавов, окисные пленки на которых практически полностью состоят из окислов легирующих элементов (ZnO на Л-63, ВеО на БрБ2, Al₂O₃ на БрА5), не образующих с металлической основой легкоплавких соединений. Указанные пленки, обладая высокими защитными и прочностными свойствами, предохраняют образцы сплавов от воспламенения в кислороде ($p = 0,2 \div 70,0$ МПа) как в момент плавления металла, так и при более высоких температурах.

ВЫВОДЫ

1. С использованием термографического метода исследованы условия воспламенения образцов меди и некоторых медных сплавов в кислороде при давлении $0,2 \div 70,0$ МПа.

2. Установлено, что для материалов (медь, бронза БрХ0,8, латунь Л-90, сплав Cu — 16% Ni), продукты высокотемпературного окисления которых обогащены закисью меди, воспламенение образцов во всем интервале давлений кислорода происходит в результате потери защитных свойств окисной пленкой при темпе-

ратуре 1338 ± 5 К, соответствующей температуре перехода Cu_2O в состав жидкой эвтектики с металлом.

3. Обнаружено, что вследствие образования на металлах высокозащитных пленок, обогащенных окислами легирующих элементов (BeO , Al_2O_3), бронзы БрБ2 и БрА5 не воспламеняются в кислороде ($p < 70,0$ МПа) при температурах (до 1473 К), превышающих температуры плавления материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И. Модели воспламенения металлов // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 4. С. 550–558.
2. Кларк А., Хаст Ж. Совместимость конструкционных материалов с кислородом // Ракет. техника и космонавтика. 1974. Т. 12, № 4. С. 31–51.
3. Денисенко Г. Ф., Файнштейн В. И. Техника безопасности при производстве кислорода. М.: Металлургия, 1968.
4. Иванов Б. А. Безопасность применения материалов в контакте с кислородом. М.: Химия, 1974.
5. 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.
6. Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Металлургия, 1974.
7. Левинский Ю. В. Диаграммы состояния металлов с газами. М.: Металлургия, 1975.
8. Мержанов А. Г. Тепловая теория воспламенения частиц металлов // Ракет. техника и космонавтика. 1975. Т. 13, № 2. С. 106–112.
9. Friedman R., Macek A. Ignition and combustion of aluminum particles in hot ambient gases // Combust. Flame. 1962. V. 6. P. 9–19.

*Поступила в редакцию 25/XII 1996 г.,
в окончательном варианте — 25/IV 1997 г.*