

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В КИСЛОРОДЕ

В. И. Болобов

Российский научный центр «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург

Обнаружено, что компактные образцы никеля и его сплавов при их нагреве в «холодном» (323 К) и «горячем» (≤ 1573 К) кислороде воспламеняются при температурах, превышающих температуру плавления материалов; причем значения температуры воспламенения не зависят от давления кислорода вплоть до 70 МПа. Высказано предположение, что зарегистрированное в ряде работ снижение температуры воспламенения сплавов с ростом давления кислорода связано с систематической погрешностью измерения температуры поверхности образца.

В последнее время в различных областях применения кислорода наметилась тенденция его использования при повышенных давлениях, достигающих значения 70 МПа [1]. В связи с этим первостепенное значение приобретает информация о влиянии давления O_2 на эксплуатационные свойства используемых конструкционных материалов, в том числе и на их стойкость к возгоранию. Это относится и к никелевым сплавам — основным конструкционным материалам высокоэнергетического кислородного оборудования. Механизм воспламенения этих сплавов в кислороде высокого давления однозначно не установлен.

Известно [1–4], что компактные образцы металлических материалов (никель, медь, алюминий, их сплавы, стали), оксидные пленки на поверхности которых обладают при повышенной температуре защитными свойствами, самовоспламеняются в кислороде при давлении p_{O_2} , близком к атмосферному, лишь при температуре T^* , приближающейся к температуре плавления T_m соответствующего металла или превышающей ее. При более высоком давлении зафиксировано, что $T^* \ll T_m$ [2–4], из чего сделан вывод о снижении температуры воспламенения указанных материалов с ростом p_{O_2} . Такой вывод представляется справедливым лишь в двух случаях: 1) для металлов с незащитными оксидными пленками, например магния [5], когда скорость окисления пропорциональна p_{O_2} и повышение давления приводит к срыву теплового равновесия при более низкой температуре, 2) при наличии защитных пленок, но при разрушении образцов, когда окислительная среда взаимодействует с ювениль-

ной поверхностью металла (снижение температуры воспламенения с ростом давления зафиксировано при растяжении до разрыва стержней из титана и циркония [6, 7], никелевого сплава и нержавеющей сталей [8, 9], железа [10]). При испытании образцов материалов с защитной оксидной пленкой без вынужденного появления ювенильной поверхности непонятно, за счет чего достигается уменьшение температуры воспламенения с ростом давления, если скорость высокотемпературного окисления лимитируется скоростью диффузии реагентов через слой твердых оксидов и от величины p_{O_2} практически не зависит [5]. (Заметного влияния p_{O_2} на скорость окисления основных конструкционных материалов не обнаружено и в неопубликованных кинетических исследованиях, проведенных с участием автора данной статьи, при температуре вплоть до 1573 К и давлении кислорода до 70 МПа).

В работе [4] снижение T^* с ростом p_{O_2} до 6 МПа для молибденсодержащих никелевых сплавов ЭП202, ЭИ698, зафиксированное для высокого темпа нагрева образцов, авторы связывают с нарушением целостности оксидной пленки парами MoO_2 – MoO_3 и появлением поверхности активного металла. По этому поводу можно заметить следующее. Известно, что плавление и испарение легколетучих оксидов в ряде случаев является причиной потери защитных свойств оксидных пленок на сплавах «катастрофического окисления», что при высоком давлении кислорода, в принципе, может привести к воспламенению образцов. Вместе с тем явление «катастрофического окисления» для никельмолибденовых композиций обнаружива-

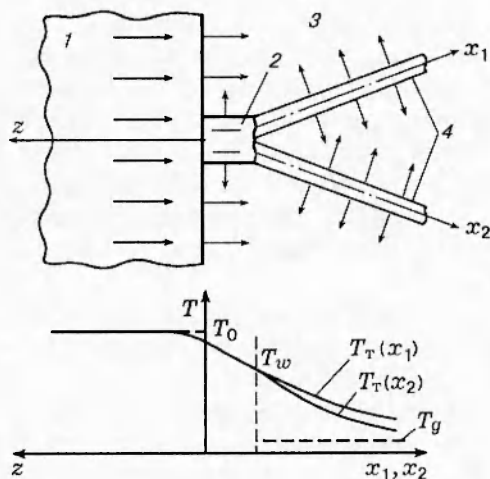


Рис. 1. Распределение температуры по сечению массивного тела и термоприемника:

1 — тело; 2 — спай термопары; 3 — окружающая среда; 4 — термоэлектроды; T_t — температура термоэлектродов

ется лишь при содержании в них Ni не больше 35 % [5, 11], что не соответствует рецептуре сплавов ЭП202, ЭИ698 ($C_{Ni} \approx 67 \div 75 \%$). С другой стороны, предложенная авторами [4] гипотеза не объясняет всех результатов их экспериментов, в частности — почему разрушение оксидной пленки парами окислов Mo происходит лишь при высоком темпе нагрева образцов ($t \leq 5$ с).

Указанные обстоятельства, а также результаты испытаний [9, 12] по воспламенению других металлических материалов с защитными оксидными пленками позволили предложить другое объяснение регистрации зависимости $T^*(p)$ в работах [2–4]: снижение T^* с ростом p_{O_2} обусловлено систематической погрешностью ΔT определения температуры поверхности образцов T_w в момент их воспламенения, значение которой возрастает с увеличением давления кислорода. Расчетному и экспериментальному обоснованию данного предположения и посвящена настоящая работа.

В экспериментах [2–4] образцы нагревали в «холодной» газовой среде, температуру их поверхности измеряли термопарой со спаем, приваренным к поверхности металла. В результате отвода тепла от боковой поверхности спаи и по термоэлектродным проводам (рис. 1) измеренная температура поверхности тела T_w меньше истинной T_0 на величину ΔT , прямо

пропорциональную перегреву поверхности над средой. Как показали расчеты, выполненные в соответствии с [13], значение ΔT можно оценить по формуле

$$\Delta T = T_0 - T_w \approx \frac{K\sqrt{\alpha}}{\lambda_0} (T_w - T_g), \quad (1)$$

где K , $Вт^{0,5}/К^{0,5}$ — коэффициент, зависящий от теплопроводности тела λ_0 и диаметра термоэлектродов d_t (для хромель-алюмелевой термопары со спаем при $d_t = 0,2$ мм $K \approx 0,3$, без спаи — $K \approx 0,075$); α — коэффициент теплоотдачи от термоэлектродов в окружающую среду, зависящий от давления.

В табл. 1 представлены результаты расчета (1) систематической погрешности, возникающей при регистрации температуры T_w образца никелевого сплава ($\lambda_0 = 30$ Вт/(м·К)) в момент его воспламенения ($T_0 = T_m = 1613$ К) в условиях проведения экспериментов [2–4]: цилиндрический стержень ($d_0 = 3$ мм) нагревался за счет джоулева тепла в газообразном кислороде ($T_g \approx 323$ К), температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой ($d_t = 0,2$ мм) со спаем). Расчет проведен для стационарного режима теплообмена при $d_t \ll d_0$; в нестационарных условиях при быстром нагреве образца и малых диаметрах объекта ΔT возрастет. Значения α рассчитывали по формулам лучисто-конвективного теплообмена [14], теплофизические параметры газа взяты из [15] при температуре $(T^* + T_g)/2 = 973$ К. В табл. 1 приведены значения ΔT , рассчитанные для беспаяного способа приваривания термопары [13], а также (в скобках) экспериментально установленные по реперным точкам — температурам плавления образцов никелевого сплава ЭП202 в условиях проведения экспериментов [3, 4] в инертной среде (азоте).

Как видно из результатов расчета и эксперимента, отличие измеряемой температуры T_w от истинной с увеличением давления возрастает и достигает $\approx 30 \%$ при $p = 70$ МПа;

Таблица 1

p , МПа	α , Вт/(м ² ·К)	ΔT , К, для термопары	
		со спаем	без спаи
0,2	196	186 (140)	47 (40)
20	813	413 (390)	92 (70)
40	1155	454	105
70	1420	477 (470)	110 (80)

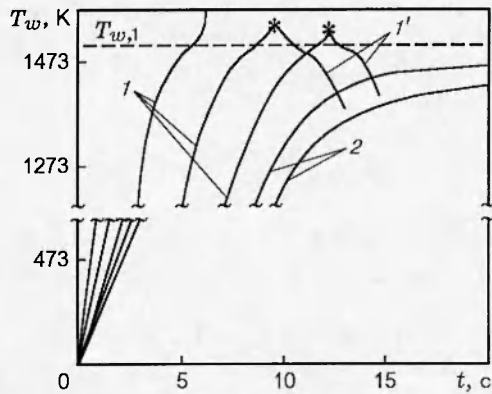


Рис. 2. Типичный вид термограмм нагрева и охлаждения образцов никелевых сплавов в кислороде (азоте):

$p = 0,2 \div 70$ МПа; * — момент выключения тока

указанное снижение T_w относительно T_0 особенно заметно проявляется на начальном этапе роста давления. (Подобным образом — на начальной стадии увеличения p_{O_2} — уменьшались и значения температуры воспламенения образцов никелевых сплавов, зарегистрированные в [4]). При переходе к беспайному способу приваривания термопары значение ΔT при прочих равных условиях уменьшается примерно в четыре раза.

Экспериментальное исследование условий воспламенения никелевых сплавов в кислороде при $p_{O_2} = 0,2 \div 70$ МПа проводилось по двум методикам:

— при нагреве цилиндрических стержней ($d_0 = 3$ мм, $l_0 = 100$ мм) за счет джоулева тепла в «холодной» газе ($T_g \approx 323$ К);

— при нагреве образца ($d_0 = 3 \div 6$ мм, $l_0 = 10$ мм) и газа в трубчатом электрическом нагревателе ($T_0 \sim T_g \leq 1573$ К).

Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой ($d_T = 0,2$ мм), ЭДС фиксировалась потенциометром КСП-4. При нагреве в трубчатом нагревателе спай термопары зачеканивался внутрь образца; погрешность измерений не превышала 10° ; время нагрева до предельной температуры испытаний $t \geq 60$ с. При нагреве образца прямым пропусканием тока с целью уменьшения систематической погрешности использовался беспайный способ приваривания термопары, термоэлектродные провода приваривались к средней части образца, имеющей постоянную по длине температуру, на расстоянии 5 мм друг от друга; время нагрева до

воспламенения $t \geq 5$ с. Для проверки расчетных значений ΔT отдельные опыты проводили в азоте, в том числе и с термопарой со спаем. Анализировался фазовый состав оксидных пленок, образующихся на сплавах в предвоспламенительный период.

Объектом исследования служили технический никель НП2, жаропрочные сплавы ЭП202, ЭИ698 и жаростойкий сплав ЭИ435 (состав см. в [16]).

В экспериментах по нагреву образцов в трубчатом нагревателе во всем интервале $p_{O_2} = 0,2 \div 70$ МПа достичь температуры воспламенения сплавов не удалось ($T^* > 1573$ К).

При прямом нагреве током установлено, что температурные кривые разогрева образцов в кислороде ($p_{O_2} = 0,2 \div 70$ МПа) аналогичны для всех исследуемых сплавов: при малых тепловых нагрузках ($q < q^*$) наблюдается прогрессивно замедляющийся рост T_w (кривые 2 на рис. 2); при $q \geq q^*$ на термограммах появляется точка перегиба ($T_{w,1}$ на кривых 1), после чего продолжается рост T_w до воспламенения (для $p_{O_2} \geq p^*$, где p^* — минимальное значение p_{O_2} , при котором достигаются условия воспламенения сплавов) или разрушения ($p_{O_2} < p^*$) образца при температуре, превышающей уровень максимально регистрируемых значений T_w . При выключении тока до момента воспламенения (разрушения) на термограммах охлаждения (кривые 1' на рис. 2) появляется перегиб, аналогичный наблюдаемому на кривых нагрева, а в средней части образцов обнаруживаются следы оплавления (рис. 3). Аналогичный вид имеют термограммы нагрева и охлаждения образцов сплавов в азоте.

Значения критического давления p^* и температуры воспламенения T^* , а также значения $T_{w,1}$, зарегистрированные при нагреве образцов в кислороде и азоте, в сопоставлении с температурами плавления T_m сплавов по литера-

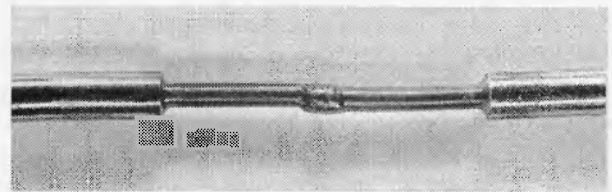


Рис. 3. Образец никеля НП2 после нагрева в кислороде ($p_{O_2} = 70$ МПа) до температуры $T_w \geq T_{w,1}$ ($\times 1,5$)

Таблица 2

Образец	p^* , МПа	T^* , К	$T_{w,1}$, К, при $p = 70$ МПа		T_m , К
			в кислороде	в азоте	
НП2	5	> 1573	> 1573	> 1573	1728
ЭП202	0,3	> 1573	1533	1538	1613
ЭИ698	0,3	> 1573	1543	1553	1633
ЭИ435	0,3	> 1573	1563	—	1713

Примечание. Значения $T_{w,1}$ — среднее арифметическое результатов пяти измерений.

турным данным представлены в табл. 2.

Видно, что критическое давление воспламенения никеля значительно выше, чем для никелевых сплавов, что свидетельствует о его высокой стойкости к возгоранию. Характерный перегиб на кривых нагрева и охлаждения образцов в кислороде и азоте, близость значений $T_{w,1}$ и T_m материалов (с учетом ΔT), а также появление следов оплавления на образцах при $T_w \geq T_{w,1}$ позволили заключить, что процесс, протекающий при температуре $T_{w,1}$ и предшествующий воспламенению образцов никелевых сплавов, есть не что иное, как плавление их средней, наиболее нагретой части. При этом расплав находится в оболочке твердой оксидной пленки (NiO для НП2 и NiO-Cr₂O₃ для сплавов), сохраняющей свою форму и защитные свойства. Вследствие напряжений, возникающих в оболочке из-за увеличения объема металла при плавлении и возрастающих по мере дальнейшего нагрева жидкости, расплав в конце концов прорывает оболочку и в виде пузырей или игл выходит на ее поверхность (рис. 4), где и воспламеняется. Можно предположить, что предельной температурой, при которой твердая пленка окислов еще защищает расплавленный металл от окисления кислородом, является температура пла-

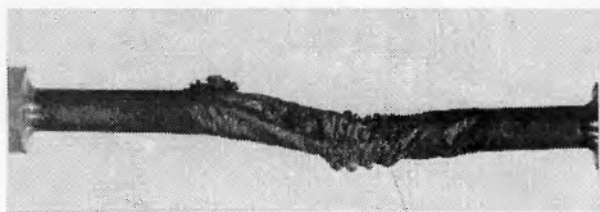


Рис. 4. Образец сплава ЭП202 после нагрева в воздухе до температуры $T_w \geq T_{w,1}$ ($\times 3$)

вления наиболее легкоплавкого компонента оксидной пленки — NiO (2233 К [5]).

Таким образом, вне зависимости от давления (при $p_{O_2} \geq p^*$) все испытанные никелевые сплавы, в том числе и молибденсодержащие, воспламеняются в кислороде в условиях эксперимента только после достижения температуры плавления соответствующего материала $T^* \geq T_m$.

Данный вывод справедлив для сравнительно массивных образцов и условий эксперимента, когда к моменту плавления материалов оксидная пленка на их поверхности достигает заметной толщины. Для отдельных частиц никелевых сплавов и быстрого нагрева неокисленных образцов в горячем кислороде условия воспламенения материалов могут измениться.

Автор выражает благодарность ответственному исполнителю экспериментальной части А. Ю. Березину и М. А. Балашевой, оказавшим существенную помощь в проведении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clark A. F., Hust J. G. A review of the compatibility of structural materials with oxygen // AIAA Journal. 1974. V. 12, N 4. P. 441-454.
2. Dean L. E., Thompson W. R. Ignition characteristics of metals and alloys // J. Amer. Rocket Soc. 1961. V. 31, N 7. P. 78-85.
3. Иванов Б. А., Никонов А. П. Исследование воспламеняемости и горения компактного металла в кислороде // Проблемы инженерной охраны труда. М.: Металлургия, 1970. № 63.
4. 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.
5. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.

6. **Littman F. E., Church F. M., Kinderman E. M.** A study of metal ignitions // *J. Less-Common Metals*. 1961. N 3. P. 367-397.
7. **Борисова Е. А., Барданов К. В.** О загорании титановых сплавов в кислородсодержащих средах // *Металловедение и термическая обработка материалов*. 1963. № 2. С. 47-48.
8. **Несговоров Л. Я., Прозоров Ю. А., Холлин В. Г.** Экспериментальное определение температур возгорания металлических материалов в среде газообразного кислорода // *Изв. АН Латв.ССР. Сер. физ. и техн. наук*. 1968. № 1. С. 70-74.
9. **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.
10. **Болобов В. И., Макаров К. М., Штейнберг А. С., Дрожжин П. Ф.** О возгорании компактных образцов при появлении ювенильной поверхности металла // *Физика горения и взрыва*. 1992. Т. 28, № 5. С. 8-11.
11. **Кофстад П.** Выхотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
12. **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.
13. **Точность** контактных методов измерения температуры / А. Н. Гордов, Е. В. Малков, Н. Н. Эргардт, Н. А. Ярышев. М.: Изд-во стандартов, 1976.
14. **Уонг Х.** Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров: Справочник. М.: Атомиздат, 1979.
15. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Госиздат, 1963.
16. **Масленков С. Б.** Жаропрочные стали и сплавы: Справочник. М.: Metallurgy, 1983.

*Поступила в редакцию 18/VIII 1997 г.,
в окончательном варианте — 23/XI 1998 г.*