

УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛОРОДЕ

В. И. Болобов

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

Показано, что цилиндрические образцы железа и углеродистой стали диаметром 1,5 и 3 мм воспламеняются в кислороде в момент потери оксидной пленкой защитных свойств, предположительно в результате плавления ее основного компонента — оксида железа FeO — при температуре 1644 К. Значение температуры воспламенения не зависит от давления кислорода (в диапазоне 0,2 ÷ 20 МПа). Воспламенению предшествует значительный (≈ 100 К) саморазогрев образца за счет тепла реакции окисления металла. Воспламенение фольги из углеродистой стали в кислороде (0,14 ÷ 0,6 МПа) происходит по механизму Семенова — Франк-Каменецкого при начальной температуре поверхности не меньше 1233 К.

Широкое внедрение кислорода высоких температур и давлений в различные области науки и техники обусловило необходимость установления граничных температурных пределов безопасной эксплуатации используемых в этой среде конструкционных материалов, для чего потребовались сведения о механизме воспламенения соответствующих металлов и сплавов в кислороде различного давления. Решению указанной задачи посвящен ряд экспериментальных работ, в которых исследованы основные закономерности воспламенения таких материалов, как титан [1], тантал [2], магний [3], ниобий [4], вольфрам, молибден, бор [5], медь, латуни, бронзы [6], нержавеющая сталь [7], никель и хромоникелевые сплавы [8]. В то же время условия воспламенения в кислороде железа, являющегося основой легирования сталей, и углеродистой стали, широко применяемой в кислородном оборудовании, к настоящему времени однозначно не определены, особенно в части влияния давления среды на температуру воспламенения T^* материалов. Попытке восполнить данный пробел и посвящена настоящая работа.

Исходя из соотношения температур плавления металла (1809 К) и предполагаемого оксида (1838 К [9]), железо, наряду с алюминием, никелем, медью, отнесено [9] к классу материалов, воспламеняющихся в кислороде при температуре выше температуры плавления металла, хотя представленные в [9] известные экспериментальные значения T^* (> 1273 К [10], 1373 К [11]) вышеуказанную классификацию не подтверждают. Согласно [12–16] воспламене-

ние компактных образцов железа и малоуглеродистой стали в кислороде различного давления происходит до температуры плавления материалов. Причем согласно [15, 16] значения T^* с увеличением давления практически не изменяются (≈ 1453 К для железа и ≈ 1483 К для стали), а в соответствии с [12–14] — существенно снижаются (с 1188 до 903 К для железа и с 1549 до 1218 К для мягкой стали при повышении давления p с 1,0 до 12,6 МПа).

В настоящей работе экспериментально исследованы условия воспламенения в кислороде ($p = 0,2 \div 20$ МПа) компактных образцов, а также фольги из технического железа (99,9 % Fe) и малоуглеродистой стали Ст. 3 ($\approx 0,22$ % С).

Цилиндрические стержни материалов диаметром $d = 1,5$ и 3 мм с длиной рабочей части 40 мм нагревали в газообразном кислороде в аппарате высокого давления [7] прямым пропусканием переменного электрического тока промышленной частоты. Температуру поверхности T измеряли контактным методом хромель-алюмелевой термопарой с диаметром термоэлектродных проводов 0,2 мм, градуированной до температуры 1673 К; ЭДС фиксировали потенциометром КСП-4 со скоростью протяжки ленты 5400 и 54000 мм/ч. С целью уменьшения систематической погрешности ΔT_s (разницы между истинной температурой поверхности и замеряемой, возникающей из-за отвода тепла по термоэлектродным проводам) использовали бесспайный способ приварки термопары, обеспечивающий снижение значения ΔT_s примерно в четыре раза по сравнению с использованием термопары

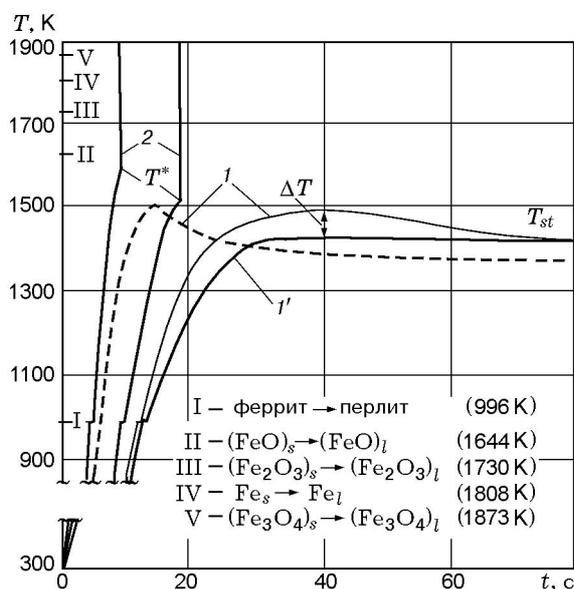


Рис. 1. Термограммы нагрева (1, 1') и воспламенения (2) компактных образцов стали в кислороде:

$p = 1,0$ МПа, сплошные линии — $d = 3$ мм, штриховая — $d = 1,5$ мм

со спаем [8]. Для этой цели термоэлектродные провода приваривали к средней части образца, имеющей постоянную по длине температуру, на расстоянии 5 мм друг от друга.

Такое подключение электродных проводов равносильно включению в спай термопары третьего термоэлектродного (материала образца), не влияющего на величину термоЭДС термопары при условии, что места соединений термоэлектродов термопары с третьим термоэлектродом имеют одинаковую температуру [17]. Постоянство последней в месте приварки проводов подтверждали измерением температурного профиля по длине образца. Проверку погрешности определения температуры поверхности центральной зоны образца указанным способом осуществляли по реперным точкам. В качестве последних использовали температуру фазового перехода феррит \rightarrow перлит, устанавливаемую из термограмм нагрева образцов стали в кислороде различного давления (микроплато на кривых рис. 1) и сопоставления установленного значения с табличными данными (996 К [18]); различие не превышало $5 \div 15$ К.

В зависимости от электрической мощности q время нагрева образцов до воспламенения составляло $4 \div 20$ с. Воспламенение наблю-

дали визуально через смотровое окно аппарата. С целью уточнения механизма высокотемпературных процессов ряд экспериментов проводили при нагреве аналогичных, в том числе и окисленных, образцов материалов в инертной среде (азоте) и вакууме. Фазовый состав оксидной пленки, образующейся на образцах в предвоспламенительный период, определяли рентгенофазовым методом.

В другой серии опытов объектом испытаний служили образцы фольги из углеродистой стали размером $5 \times 5 \times 0,5$ мм с приваренными термоэлектродными проводами хромель-алюмелевой термопары. Образцы с использованием трубчатого электронагревателя [6] нагревали до заданной температуры T_0 в вакууме, а затем скачкообразно подавали кислород заданного давления ($0,14 \div 0,6$ МПа). Если фольга не воспламенялась, следующий опыт (после замены окисленного образца новым) проводили при большем значении T_0 . За температуру воспламенения T_0^* принимали среднее арифметическое между максимальным значением T_0 , при котором отсутствовало воспламенение образца, и минимальным, пуск кислорода при котором сопровождался воспламенением фольги.

По результатам экспериментов было установлено, что вид термограмм, а также значения характерных температур процессов нагрева и воспламенения компактных образцов в кислороде для железа и углеродистой стали существенно не отличаются и остаются практически неизменными во всем исследованном интервале давлений ($0,2 \div 20$ МПа). При малых тепловых нагрузках ($q < q^*$) температура достигала максимального значения, а затем снижалась (на величину ΔT), принимая постоянное для данной тепловой нагрузки значение T_{st} (кривая 1 на рис. 1); при повторном нагреве (при $q = \text{const}$) этого же образца в кислороде или азоте аналогичного давления температура выходила на тот же уровень T_{st} без появления максимума на термограмме (кривая 1' на рис. 1). Для образцов диаметром $d = 1,5$ мм время выхода на стационарную температуру (≈ 40 с) было примерно в два раза меньше, чем для образцов с $d = 3$ мм (штриховая и сплошная кривые 1 на рис. 1). Обнаружена характерная особенность: если указанный (уже окисленный) образец нагреть в вакууме или инертной среде до температуры перехода $T_{tr} \approx 1573$ К, он начинает вести себя как исходный, т. е. при последующем нагреве

в кислороде на термограмме опять появляется максимум. Оксидные пленки на железе и стали (при $T \approx 1473$ К) имели идентичный состав: 70 ÷ 85 % FeO, 30 ÷ 15 % Fe₃O₄, Fe₂O₃ (следы), который от давления кислорода заметным образом не зависел.

При значениях электрической мощности выше критического значения q^* ($q^* = f(p)$) образцы воспламенялись. Моменту появления пламени соответствовала температура T^* излома температурной кривой (кривые 2 на рис. 1), которую принимали за температуру воспламенения. Значения T^* железа и стали колебались в интервале температур 1523 ÷ 1613 К без явной зависимости от давления кислорода, диаметра и темпа нагрева образцов.

Максимальные температуры T_{\max} цилиндрических образцов железа и стали в экспериментах при $q < q^*$, соответствующие им значения максимумов $\Delta T = T_{\max} - T_{st}$, температуры воспламенения T^* (как среднее арифметическое результатов 3 ÷ 7 экспериментов), а также расчетные [8] значения систематической погрешности ΔT_s (при $T = T^*$) для различных давлений кислорода представлены ниже.

p , МПа	T_{\max} , К	ΔT , К	T^* , К	ΔT_s , К
0,2	1558	80	1583 ± 30	40
1,0	1513	125	1563 ± 35	50
10,0	1428	95	1563 ± 30	65
20,0	—	—	1573 ± 25	70

В экспериментах с подачей кислорода на нагретую в вакууме стальную фольгу было обнаружено, что, как и в случае компактных образцов, на термограммах докритического нагрева фольги в кислороде (кривые 1 на рис. 2) образуются максимумы. При этом значения $\Delta T' = T_{\max} - T_0$ экспоненциально возрастают (до 400 К) с увеличением начальной температуры T_0 (рис. 3). При $T_0 \geq T_0^*$ образцы фольги воспламенялись (кривая 2 на рис. 2). При этом с увеличением давления кислорода (с 0,14 до 0,6 МПа) значения $T_0^* = (1233 \pm 20)$ К и $\Delta T' = f(T_0)$ оставались практически неизменными.

При анализе результатов измерений учитывались следующие обстоятельства.

В литературе не обнаружено сведений о кинетике высокотемпературного окисления железа и стали в кислороде высокого давления. Однако известно [19, 20], что до температуры 1523 К (максимальной в настоящих опы-

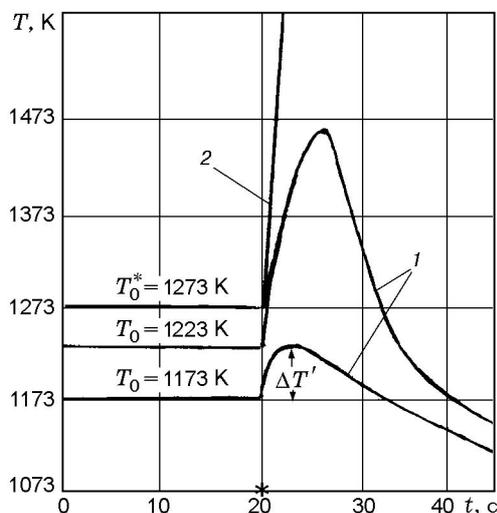


Рис. 2. Кривые нагрева (1) и воспламенения (2) образцов фольги углеродистой стали в кислороде:

$p = 0,6$ МПа, звездочкой обозначен момент пуска кислорода в аппарат

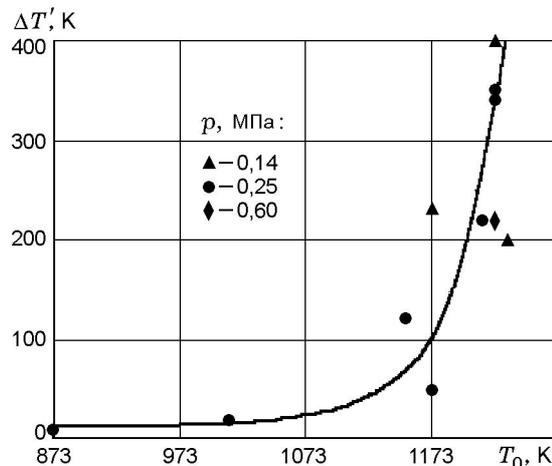


Рис. 3. Зависимость величины $\Delta T' = T_{\max} - T_0$ от начальной температуры фольги из углеродистой стали в момент пуска кислорода

тах) оксидная пленка на железе (95 % FeO, 5 % Fe₃O₄) в воздушной среде обладает защитными свойствами, что обуславливает окисление металла по параболическому временному закону. При этом общая скорость окисления лимитируется скоростью диффузии ионов через слой FeO и не зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе (при $p_{O_2} \geq 23$ мм рт. ст.). В работе [20] утверждается, что процессы окисления железа в воздухе и кислороде происходят одинаково. Исходя из представленных в настоящей работе результатов

рентгенофазового анализа, вывод о существовании защитной пленки на металле при высоких температурах логично распространить и на испытанную малоуглеродистую сталь, а также на высокие давления кислорода.

С учетом вышесказанного на основании теории [21] можно заключить, что вид кривых 1 рис. 1, 2 указывает на то, что в предвоспламенительный период как фольга, так и компактные образцы железа и углеродистой стали в кислороде подвергаются интенсивному саморазогреву за счет химической реакции окисления металла в условиях тормозящего действия оксидной пленки. При этом разница между T_{\max} и T_{st} (T_0) (≈ 400 К для фольги, ≈ 100 К для компактного образца) характеризует интенсивность указанного саморазогрева. В случае слабого теплообмена, что имело место при испытаниях фольги, контакт металла с кислородом при критической температуре T_0^* приводит к самоускоряющемуся росту температуры поверхности (воспламенению по механизму Семёнова [22] — Франк-Каменецкого [23]). Поскольку скорость высокотемпературного окисления железа и стали не зависит от давления кислорода, с увеличением давления условия воспламенения (значение температуры T_0^*) фольги в кислороде существенно не изменяются.

При интенсивном теплообмене (отводе тепла теплопроводностью, излучением и конвекцией от центральной части неравномерно нагретого стержня в «холодные» торцы и к стенкам аппарата) критические условия сдвигаются в область высоких температур и механизм воспламенения материалов изменяется. Резкий излом на термограммах воспламенения компактных образцов железа и стали (кривые 2 на рис. 1), совпадающий с моментом появления пламени на поверхности образца, а также обнаружение для данных материалов температуры перехода T_{tr} , близкой к значению T^* , свидетельствуют о протекании в пленке (при указанной температуре) процесса, в результате которого пленка скачкообразно теряет защитные свойства. Скорость диффузии кислорода к металлической поверхности резко возрастает, процесс взаимодействия переходит в кинетическую, а затем во внешнедиффузионную область, и начинается горение металла.

Такой механизм воспламенения компактных образцов железа и стали в кислороде, когда скачкообразному подъему температуры в результате потери защитных свойств оксидной

пленкой предшествует значительный саморазогрев образцов за счет тепла химической реакции окисления металла, можно охарактеризовать как переходный между механизмом Семёнова [22] — Франк-Каменецкого [23] и Фридмана — Мачека [24].

Что касается причины, по которой оксидная пленка на железе и стали при $T \simeq T_{tr} \simeq T^*$ теряет защитные свойства, то наиболее вероятной является плавление основного компонента пленки — оксида железа FeO (точнее, образование жидкой эвтектики FeO- γ Fe) и последующее стекание жидкости. При этом разница между табличными значениями температуры плавления оксида (1644 К [18, 25], 1650 К [20]) и экспериментально установленными значениями T^* ($1523 \div 1613$) сопоставима с величиной систематической погрешности измерения температуры поверхности образца. При температуре плавления основного компонента защитной пленки в кислороде и фторе воспламеняются, например, компактные образцы меди [6, 26].

В то же время существенный разброс экспериментальных значений T^* может свидетельствовать и об иной причине потери защитных свойств оксидной пленкой на железе и стали при температурах несколько меньших, чем температура плавления FeO, например, в результате растрескивания пленки из-за разницы коэффициентов термического расширения металла и оксида. Воспламенение металлов с растрескавшимися защитными пленками наблюдали в опытах [1, 26]. С другой стороны, указанный разброс значений T^* может быть объяснен и спецификой измерения температуры поверхности наиболее нагретой части стержня, а именно некоторым различием в качестве приварки термоэлектродных проводов на разных образцах, а также возможностью сдвига зоны наибольшего нагрева от места приварки проводов в экспериментах, что приводит к фиксации температуры плавления оксидной пленки, равной T^* , при различных значениях T .

В любом случае, вне зависимости от причины потери защитных свойств оксидной пленкой на железе и стали, температура указанного процесса заметным образом не зависит от давления кислорода, что обуславливает отсутствие зависимости температуры воспламенения компактных образцов из указанных материалов от давления кислорода.

Исходя из состава образующейся окалины, можно ожидать, что другие углеродистые ста-

ли, а также чугун, оксидная пленка на поверхности которых обогащена оксидом железа FeO, также воспламеняются в кислороде по предложенному выше механизму.

ВЫВОДЫ

- При нагреве цилиндрических стержней ($d = 1,5$ и 3 мм) за счет джоулева тепла и нагреве образцов фольги ($5 \times 5 \times 0,5$ мм) трубчатым электронагревателем исследованы условия воспламенения технического железа и малоуглеродистой стали Ст. 3 в кислороде различного давления.
- Установлено, что воспламенение фольги из стали в кислороде ($p = 0,14 \div 0,6$ МПа) происходит по механизму Семенова — Франк-Каменецкого в результате теплового самоускорения реакции окисления металла ($T_0^* \simeq 1233$ К) при значительном докритическом саморазогреве образца ($\Delta T' \geq 400$ К).
- Обнаружено, что железо и углеродистая сталь в виде компактных образцов воспламеняются в кислороде по механизму, переходному между механизмом Фридмана — Мачека и Семенова — Франк-Каменецкого, при достижении температуры потери защитных свойств оксидной пленкой, предположительно в результате плавления основного компонента окалины — оксида железа FeO — и значительного саморазогрева образцов ($\Delta T \approx 100$ К) за счет тепла реакции окисления металла. В диапазоне $p_{O_2} = 0,2 \div 70$ МПа давление кислорода не влияет на температуру воспламенения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А. Исследование процесса воспламенения образцов титана в кислороде // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 4. С. 544–547.
2. Гальченко Ю. А., Григорьев Ю. М. Исследование кинетики взаимодействия тантала с кислородом методом воспламенения // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 2. С. 245–253.
3. Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А. Экспериментальное исследование критических условий воспламенения магния // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 6. С. 44–49.
4. Григорьев Ю. М., Саркисян А. А. Кинетика и механизм высокотемпературного взаимодействия ниобия с кислородом // Там же. С. 82–88.
5. Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А. Воспламенение и горение тугоплавких металлов (вольфрам, молибден, бор) // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 4. С. 17–29.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И. Модели воспламенения металлов // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 4. С. 558–571.
10. Jacobson M., Cooper A. R., Nagy J. Explosibility of metal powders // U. S. Bureau of mines report investigation. 1964. N 6516.
11. Несговоров Л. Я. Металлографическое исследование процессов горения железа в воздушном потоке // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 1. С. 141–147.
12. Dean L. E., Thompson W. R. Ignition characteristics of metals and alloys // J. Amer. Rocket Soc. 1961. V. 31, № 7. P. 78–85.
13. Grosse A. V., Conway I. B. Combustion of metals of oxygen // Industr. and Eng. Chem. 1958. V. 50, № 4. P. 663–666.
14. Croves W. E. Safe handling of large quantities of gaseous oxygen in steel pipelines // Iron and Steel Engineer. 1965. V. 42, N 1. P. 88–95.
15. 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.
16. Иванов Б. А. Безопасность применения материалов в контакте с кислородом. М.: Химия, 1974.
17. Сосновский А. Т., Столярова Н. И. Измерение температур. М.: Изд-во стандартов, 1970.
18. Фромм Е., Гебхардт Е. Г. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980.
19. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.
20. Бенар Ж. Окисление металлов. М.: Металлургия, 1968. Т. 1.

21. Хайкин Б. И., Блошенко В. Н., Мерзанов А. Г. О воспламенении частиц металлов // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 5, № 4. С. 474–488.
22. Семенов Н. Н. К теории процессов горения // Журн. Российского физ.-хим. о-ва. Сер. физ. 1928. Т. 60. С. 241.
23. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
24. Friedman R., Macek A. Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases // Combust. Flame. 1962. V. 6. P. 9.
25. Левинский Ю. В. Диаграммы состояния металлов с газами. М.: Metallurgia, 1975.
26. Болобов В. И., Дрожжин П. Ф., Нечаева В. Г. Закономерности высокотемпературного окисления и воспламенения некоторых металлических материалов во фторе // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 34, № 4. С. 34–42.

*Поступила в редакцию 13/I 2000 г.,
в окончательном варианте — 2/VI 2000 г.*
