

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СВЕРХЗВУКОВЫХ СТРУЙ НА КОНСТРУКЦИИ СТАРТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ю.Н. Тепляков

Проведенные исследования показали, что взаимодействие струи продуктов сгорания со стальными конструкциями является газовой коррозией металла. Установлены контролирующие стадии и энергии активации, а также, кинетическое уравнение процесса, позволяющее прогнозировать поведение металла в окислительных средах при высоких температурах и позволяющее определять ресурс работы элементов конструкции.

Ключевые слова: сверхзвуковая струя, окисление, кинетика, продукты сгорания, оксиды.

Продукты сгорания углеводородных и других топлив содержат химически высокоактивные вещества, такие как пары воды, моно- и диоксид углерода, а иногда и кислород, которые, воздействуя на стальные конструкции стартовых комплексов, вызывают их разрушение.

Знание закономерностей взаимодействия газовой струи с металлическими конструкциями позволяет определить кинематические уравнения химических реакций, что, в свою очередь, позволяет обоснованно подходить к выбору материалов и определять ресурс работы таких устройств как газоотражатели, газоотводные каналы и т.д.

Исследования проводились на лабораторном воздушно-реактивном прямоточном двигателе. Компоненты топлива: автомобильный бензин АИ-92 и воздух. Воздух в двигатель подавался компрессором, горючее подавалось с помощью газодытеснительной системы. Расход воздуха и горючего регулировался дроссельными вентилями. Двигатель позволял получать сверхзвуковую струю продуктов сгорания длиной 350 мм и диаметром 40 мм. Коэффициент избытка окислителя α изменялся в пределах от 0,3 до 1,4. Температура газов на срезе сопла $T_a = 1650$ °С, скорость истечения $W_a = 1300$ м/с при $\alpha = 1$.

Исследовались образцы углеродистой стали, содержащей 0,19 % углерода, прямоугольной формы, размерами 3 x 20 x 50 мм³. Образцы предварительно полировались и обезжиривались. На аналитических весах типа ВЛР-200 определялась масса образцов до и после испытаний. В результате воздействия газовой струи на образец, на его поверхности образовывалась окалина, и масса образца увеличивалась (за счёт присоединения кислорода). По полученным данным строились кинетические зависимости в координатах $\Delta m/S = f(\tau)$, где $\Delta m/S$ – увеличение массы образца на единицу поверхности, τ – время экспозиции образца в окислительной струе. Также исследовался фазовый состав оксидных слоёв, образовавшихся в результате окисления железа. Для этой цели использовался рентгеновский дифрактометр Дрон-3. По полученным данным определялись константы окисления и энергии активации процесса.

Исследуемый образец погружался в струю продуктов сгорания перпендикулярно или параллельно её оси и выдерживался в течении некоторого времени. После экспозиции образец взвешивался и подвергался рентгенофазовому анализу. Температура образца регулировалась расстоянием от среза сопла. В результате взаимодействия газовой струи и поверхности образца, на последнем формировалось оксидное пятно серого цвета. Так при температуре образца 900 °С, времени экспозиции 1 мин и $\alpha = 1,0$ образовалась оксидная плёнка средней толщиной 7 мкм. По своей структуре плёнка оказалась трёхслойной. Рентгено-фазовый анализ показал, что ближайший к металлу слой состоит из вюстита (FeO), средний – из магнетита (Fe_3O_4), и третий слой, самый тонкий, состоит из гематита (Fe_2O_3). Количественное соотношение оксидов 95 : 4 : 1. Присутствие этих оксидов железа, характер их расположения и количественное соотношение указывает на то, что взаимодействие газовой кислородсодержащей струи и металла является газовой коррозией.

Изменение коэффициента избытка окислителя α ведет к изменению характера окисления. Установлено, что при $\alpha < 0,5$ окисление стали практически не наблюдается даже при значительных выдержках. Это связано с тем, что горение топлива при $\alpha < 0,5$ протекает с недостатком кислорода, при этом газовая фаза приобретает восстановительный характер, о чём свидетельствует появление сажи в продуктах сгорания, а также значительное снижение температуры газов.

При горении с $\alpha < 1$, слой гематита исчезает, что связано с уменьшением парциального давления кислорода. Рост значения α вызывает увеличение скорости окисления, что связано с увеличением температуры потока, а также с увеличением концентрации CO_2 и H_2O . Также установлено, что скорость газового потока не влияет на скорость окисления стали, что подтверждается результатами, приведёнными в работе [1].

Приведенные данные носят качественный характер, так как трудно выявить влияние на окисление какого-либо одного фактора, например, температуры, который определяет и фазовый состав оксида и скорость его образования. Для детальных исследований механизма окисления необходимы стационарные условия. Это было реализовано окислением образцов в печи, в изотермическом режиме, в потоке нагретого водяного пара. Скорость движения пара составляла 5 м/с. В качестве активной среды водяной пар был выбран потому, что из всех компонентов продуктов сгорания химическая активность пара максимальна и примерно в два раза выше, чем у кислорода, поэтому наибольший вклад в процесс окисления даёт пар.

Исследование кинетики окисления образцов проводилось на установке, включающей источник водяного пара (автоклав), пароперегреватель, печь шахтного типа, а также систему измерений и контроля. Исследуемый образец подвешивался в печном пространстве на платиновом подвесе, который, в свою очередь, был связан с датчиком преобразователя перемещения в сигнал постоянного тока типа МП-Л, от которого сигнал поступал на систему измерения. Данная система позволяла фиксировать измерение массы образца. В нижнюю часть печного пространства подавался перегретый водяной пар, скорость которого регулировалась. Скорость движения пара в печном пространстве во много раз превышала критическое значение $V_{кр} = 0,2 - 0,4$ м/с, [1], что позволило исключить влияние скорости потока на диффузионные процессы в пограничном слое.

Взаимодействие газового потока и металла включает ряд последовательных стадий [2]:

- подвод кислорода и кислородсодержащих молекул к поверхности металла;
- химическая адсорбция кислородсодержащих молекул и их диссоциация на поверхности металла или оксида;
- химическая реакция образования оксида;
- диффузия реагентов в зону химической реакции;
- переход атомов металла в виде ионов и электронов из фазы металла в оксид.

Самая медленная из указанных стадий будет определять скорость всего процесса окисления металла и будет контролирующей процесс стадией. Первая из перечисленных стадий, подвод кислорода к поверхности металла, не может быть контролирующей, так как скорость движения потока выше критической и, кроме того, толщина образовавшейся на образце окалины по ходу движения газа не меняется. Это свидетельствует о том, что количество подведённого к поверхности образца кислорода много больше, чем это необходимо для реакции образования оксида. При исследованных температурах хемосорбция кислорода протекает с большой скоростью, поэтому и эта стадия не может контролировать процесс.

В ходе измерений были получены кинетические зависимости окисления для интервала температур, которые достаточно точно аппроксимируются уравнением:

$$(\Delta m/S)^n = K \tau, \quad (1)$$

где $\Delta m/S$ – удельное увеличение массы образца; K – константа скорости окисления; τ – время. Значение показателя степени n изменяется в пределах от 1 до 2. Значение $n = 1$ соответствует контролю процесса химической реакцией образования оксида (кинетический контроль). При $n = 2$ скорость реакции будет определяться диффузией реагентов в зону химической реакции. Промежуточное значение $1 < n < 2$ означает, что скорость химической реакции и скорость диффузии примерно одинаковы или соизмеримы (диффузионно-кинетический контроль). Представление уравнения (1) в логарифмических координатах в виде:

$$\ln(\Delta m/S) = (\ln K) / n + (1/n) \ln \tau \quad (2)$$

позволит графическим методом определить значение показателя n и константы окисления K . Зависимость показателя степени от температуры достаточно точно описывается уравнением $n = 3,38 - 1,9 \cdot 10^{-3} T$.

Анализ зависимости показывает, что при низких температурах скорость окисления углеродистой стали практически полностью контролируется диффузией ионов железа через оксидную плёнку. С повышением температуры основную роль играет скорость химической реакции образования оксида, и при температуре 1273К окисление протекает практически по линейному закону (при кинетическом контроле).

Значительный объём информации о протекающем процессе даёт зависимость константы окисления от температуры. Эта зависимость выражается законом Аррениуса:

$$K = K_0 \exp(-U/RT), \quad (3)$$

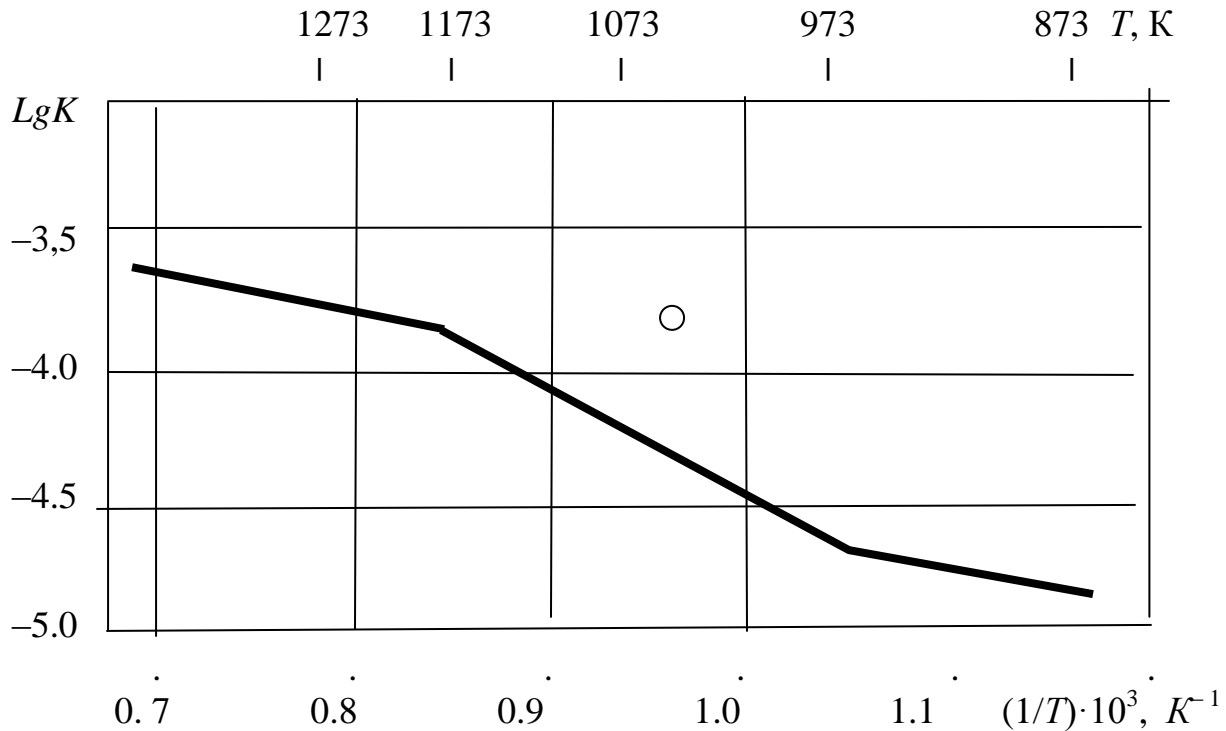
где U – энергия активации процесса окисления; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Логарифмирование уравнения (3) позволяет получить линейную зависимость в координатах $\ln K - 1/T$.

$$\ln K = \ln K_0 - U/RT, \quad (4)$$

которая позволит графически определить значение предэкспоненциального множителя K_0 и энергию активации.

Зависимость (4) представлена на рисунке, и её можно разделить на три линейных участка. Изменения характера окисления стали можно объяснить появлением в составе окалины новых фаз, например, температура 848К соответствует появлению в окалине вюстита FeO (т. Шадрона). Так как коэффициент диффузии железа в вюстите очень высок, вследствие большого количества в его кристаллической решётке катионных вакансий, поэтому его образование в окалине ведёт к резкому увеличению скорости окисления. При температуре 1043К (точка Кюри) происходит в железе магнитное превращение (железо теряет свои магнитные свойства), что также приводит к значительному увеличению скорости окисления стали. Температура 1173К соответствует окончанию формирования аустенитной структуры, что ведет к снижению скорости окисления.



Зависимость константы окисления от температуры

На основании проведенных исследований было получено уравнение, позволяющее рассчитать угар металла:

$$(\Delta m/S)^n = K_0 \exp(-U/RT)\tau \quad (4)$$

Значения энергий активации выбранных температурных интервалов приведены в таблице.

Таблица

Значения энергий активации

Температура, K	Энергия активации Дж.моль ⁻¹	Предэкспоненциальный множитель
Менее 1003	20600	$1,8 \cdot 10^{-1}$
1003–1163	75200	$3,2 \cdot 10^{-1}$
1163–1273	22800	$9,9 \cdot 10^{-2}$

Также было показано, что, для увеличения стойкости элементов конструкции подвергающихся воздействию высокотемпературных продуктов сгорания, необходимо предупредить образование в окалине вюстита FeO или повысить температуру его образования. Для этого сталь легируют, например, хромом, кремнием и т. д. Кроме того, для этой цели необходимо использовать немагнитные стали аустенитного класса.

Библиографический список

1. Окисление и обезуглероживание стали / под ред. А.И. Ващенко. – М.: Металлургия, 1972. – 335 с.
2. Хауффе, К. Реакции в твёрдых телах и на их поверхности. Ч. 2 / К. Хауффе. – М.: Иностранная литература, 1963. – 250 с.

[К содержанию](#)