不锈钢表面氧化对RP-3航空煤油热氧化结焦的影响

金　迪，徐国强，王英杰，邓宏武
(北京航空天大学 能源与动力工程学院，北京 100191)

摘要：将未经氧化及在高温加热炉中进行预氧化的同种不锈钢薄片浸泡于600 mL RP-3航空煤油中，在5 MPa压力下将RP-3航空煤油升温至400 ℃，尔后空冷至常温，利用差重法测量不锈钢薄片表面结焦量。实验研究了静态RP-3航空煤油在不锈钢挂片表面的热氧化结焦情况，分析了材料表面氧化层对煤油热氧化结焦的抑制作用；研究表明，表面氧化处理对不锈钢表面结焦有抑制作用，并且抑制作用随着材料表面氧化程度的加深而加强。

关键词：表面氧化；RP-3航空煤油；结焦；不锈钢；热氧化

金迪(1985)，男，在读硕士研究生，研究方向为材料及表面处理对煤油氧化结焦的影响。

基金项目：国家自然科学基金(Grant NO.50676005/E060303)资助
收稿日期：2009-03-05

Influence of Stainless Steel Oxidizing on the Thermal Oxidation Coking of RP-3 Aviation Kerosene

XU Guo-qiang, JIN Di, WANG Ying-jie, DENG Hong-wu
(School of Jet Propulsion, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: *The same kind of stainless steel, which was inoxidized and preoxidized in the high temperature heating furnace was immersed into the 600ml of RP-3 aviation kerosene. At 5MPa pressure, RP-3 aviation kerosene was heated up to 400℃ and then cooled to ambient temperature. The quantity of stainless steel coking was measured with weight difference method . The experimental investingation of RP-3 aviation kerosene thermal oxidation coking on the stainless steel was conducted. The inhibition of surface oxidizing layer on aviation kerosene thermal oxidation coking was analyzed. The results show that oxidation has inhibition on the stainless steel coking and the deeper the surface oxidizing is, the stronger the inhibition is .*

Key words: oxidizing; RP-3 aviation kerosene; coking; stainless steel; thermal oxidation

1　引言

提高发动机冷却空气的冷却品质是当今航空发动机热防护研究的主要方向。用飞机机载煤油作为介质吸收冷却空气热量，以提高其冷却品质具有广阔的应用前景[1]，但是在实际应用中却面临着燃油结焦的问题。结焦会增加换热部件传热热阻，造成高温烧蚀，严重时还可堵塞油管和喷嘴，造成发动机燃料系统失效。

对不锈钢表面进行了高温氧化处理，使其表面形成1层厚且致密的氧化膜层；通过对比不锈钢测焦挂片表面氧化前、后的结焦量，实验研究了不锈钢表面钝化层对煤油热氧化结焦的抑制作用。

2 实验研究

2.1 实验装置及方案

煤油超临界静态结焦测试装置如图 1 所示。实验系统由反应釜、加热炉、控制仪及定压系统 4 部分组成。

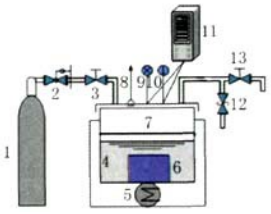

图 1 实验装置

在实验前,将 5 cm × 50 cm 的不锈钢带卷曲成螺旋形(如图 2 所示),用超声波清洗仪洗净、烘干后放于反应釜底部,注入 600mL RP-3 航空煤油;组装反应釜,加入 99.999% 的高纯氮气至实验压力,在达到 5 MPa 后,打开温控仪开始加热。

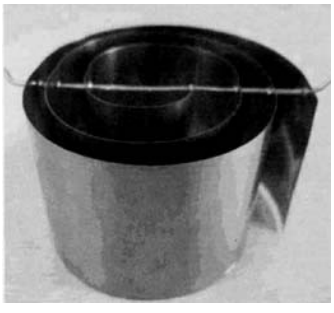

图 2 测焦挂片

加热过程分为预热和正式加热 2 个阶段。煤油经预热由室温升至 145 ℃后(煤油在 140 ~ 150℃开始发生热氧化结焦反应),将温控仪输出电压设置为 180 V;加热 1 h 后结束加热过程,将煤油温度控制在 395 ~ 400 ℃,并保证各次实验的温升过程一致。在加热过程中,通过调节限压阀开度,使其排气速率大体等于反应釜内气体膨胀速率,以维持系统压力稳定。在加热过程结束后,将反应釜从加热炉中取出,在大气环境中风冷至 70 ℃(约 50min),然后打开反应釜,取出挂片。从正式加热至冷却过程结束的温度进程如图 3 所示,每次实验均严格按此过程进行。

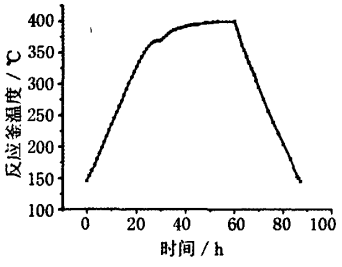

图 3 实验系统温升过程

2.2 实验原料

实验燃料采用国产 RP-3 航空煤油。它是由直馏馏分、加氢裂化和加氢精制等组分及必要的添加剂调和而成的 1 种透明液体,主要由不同馏分的烃类化合物组成;其主要成分及物性参数分别见表 1、2 [2,3]。在实验前,先在煤油中通足够时间的空气,保证当中的溶解氧饱和,以减少因煤油溶解氧浓度不同造成的实验结果误差。

测焦挂片材料选用常见的航材不锈钢 SS304,其牌号为 0Cr18Ni9。

为研究氧化膜减弱不锈钢表面催化作用的程度,在实验前,将 SS304 不锈钢挂片置于加热炉中通空气,在不同温度下(300、450、600、750 ℃)进行表面氧化预处理,氧化时间为 4 h。

表 1 PR-3 航空煤油主要成分

成 分	质量分数 /%
正十烷	15.94
正十一烷	15.47
十二烷	12.25
十三烷	7.14
环己烷	6.50
壬烷	5.67
四甲基壬烷	4.31
1,1,2,3- 四甲基环己烷	3.96
七甲基十三烷	3.44
二甲基三乙基庚烷	3.38
其他	21.94

表 2 RP-3 航空煤油主要物性参数[3]

分子式	$C_{10.5}H_{22}$
相对分子量 /(g·mol⁻¹)	148.33
密度 /(g·mol⁻¹)	0.7913
闪点 /℃	50.0
沸点 /℃	163.0–212.0
黏度(20℃)/(mm²·s⁻¹)	1.46

2.3 测焦方法及误差分析

实验以称重法测量结焦,称量仪器为 BT224S 电子天平(量程 220 g,精度 0.1 mg)。首先,将实验后的带焦挂片放入电加热炉内,在 100 ℃条件下烘 1 h,待其表面无残留煤油后称取其挂片质量;尔后,再将带焦挂片放入超声波清洗仪内清洗 9 h,将表面结焦洗净后用酒精擦拭挂片外壁,然后再次烘,并称取清洗后挂片质量。这样,清洗前、后挂片所减重量即为结焦量。其中,烘和清洗的时长是经重复性验证确定的。

为避免随机误差,对同一方案进行 2、3 次重复性实验,取其平均值作为最终实验结果。

经大量重复性实验验证,本实验台结焦量误差在 ± 1 mg 以内,重复性良好,可以很好地定性描述不同材料对 RP-3 航空煤油

结焦反应的催化规律。实验过程虽存在一定的误差，但对实验结果的定性规律并无影响。

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

在高温下，燃料主要存在2种结焦反应机理：(1)当燃料温度在150 ℃附近时，与其中的溶解氧发生反应，产生热氧化结焦；(2)当燃料温度超过450 ℃时，发生热裂解和催化裂解反应，造成裂解结焦[4]。在热氧化及热裂解结焦反应中，暴露于高温碳氢燃料中的金属表面都起到了催化作用，从而加速了固态沉积物的生成[5]。Orhan Altin 和 Semih Eser 研究了不同材料和同种材料在表面处理前、后对煤油裂解结焦的影响，研究表明合金表面的催化活性取决于其组分，且合金表面惰性层可以有效地阻隔高温煤油与内部金属的接触，从而抑制结焦[6,7]。本实验研究了不锈钢表面氧化层对煤油热氧化结焦的抑制作用，实验结果如图4所示。

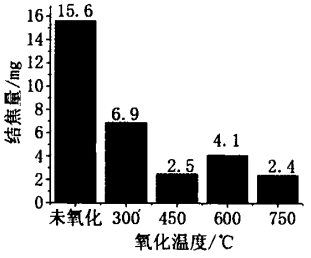

图4 不锈钢在不同温度下氧化后挂片结焦量对比

3.2 讨论

实验所用挂片表面结焦量为mg量级，与不锈钢挂片质量(约为30 g)相比为一小量；为避免影响实验结果，在实验过程中，操作需要小心谨慎。如第2.3节所述，本实验台将结焦量误差控制在2 mg以内，若在不同工况下实验结焦量差异在2 mg之内，则认为结焦量相当。对照本实验，在600 ℃下的氧化实验件表面结焦量比在450 ℃下的多1.6 mg，可认为此差异为实验误差所致。如图4所示的实验结果表明，随着不锈钢表面氧化温度升高，挂片表面结焦量减少。

大量研究表明，金属材料对结焦反应有强催化作用。Clark[8]认为，燃料中的金属材料加快了燃料热氧化结焦反应初始过程自由基的生成，其原理可表示为 $RH(fuel)+O_2 \xrightarrow{金属催化} R\cdot, RO_2\cdot, etc.$；Walling[9]认为，游离于煤油中的高价金属离子可通过以下2步式反应，催化过氧化氢物的分解，从而形成结焦前体：$M^{n+}+ROOH \rightarrow M^{(n+1)+}+RO\cdot$，$M^{(n+1)+}+ROOH \rightarrow M^{n+}+ROO\cdot H^{+}$。

而加强金属表面微观晶体结构是抑制材料表面金属离子逸出以及降低金属催化活性的有效手段之一。Orhan Altin 等人[6]的研究表明，金属内部微观结构越完美，延展性越好，则金属晶间腐蚀程度越低，金属催化活性越差；Semih Eser[7]等人对Fe与FeCr的结焦催化作用进行了比较研究，发现FeCr合金中Cr和Al元素的存在强化了金属晶体结构，使得FeCr合金的结焦量大大少于Fe单质的。

为分析材料氧化前、后的化学变化，委托某微构分析检测中心对材料表面的XRD物相进行了鉴定，结果表明：在300 ℃下，304不锈钢表面晶格结构开始缓慢变化，无明显氧化物出现；高于450 ℃后，可以看到样品内发生了重结晶过程，析出新相Fe-Cr合金，其成分主要为Cr0.03Fe0.97，随着处理温度的不断升高，该合金的衍射光强显著上升，含量增加；达到750 ℃时，表面开始氧化，从XRD图谱中可明确检出α-Fe2O3(α赤铁矿)，此时奥氏体的衍射光强有所下降，Fe-Cr合金及α赤铁矿的波峰显著上升，尤其是Fe-Cr合金的衍射波峰成为全图中最明显的主峰。

结合XRD检测结果分析，认为表面氧化处理使304不锈钢内部发生重结晶，析出新相Fe-Cr合金，令材料微观结构趋于完美，从而抑制了金属离子向高温煤油的扩散。这是不锈钢表面氧化抑制煤油结焦的原因之一。

从现象看，在不锈钢挂片氧化前后以及实验前、后，其表面颜色发生了变化，如图5所示。

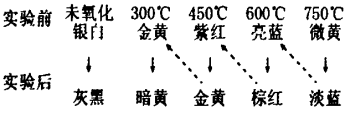

图5 实验前、后不锈钢挂片表面色泽变化

依据光的衍射原理，材料表面薄膜厚度的改变将导致表面颜色变化。膜层由厚至薄，其颜色变化规律为：褐色 > 茶色 > 紫红 > 金黄 > 无色。在实验中经不同温度的氧化后，材料颜色变化规律与其相符，说明氧化温度越高，材料表面氧化膜越厚。此外，从图5中的虚线可以看到，高温氧化件实验后的颜色逐渐向低温氧化件实验前的颜色转变，说明挂片表面氧化层在实验中被侵蚀。

结合现象，认为不锈钢表面经高温氧化后形成 1 层致密的氧化膜，此膜层起到了钝化金属表面的作用，阻止高温煤油与活性金属直接接触，抑制了材料内部金属离子的逸出，从而降低了不锈钢表面催化活性，进而减缓了结焦前体的生成速率，最终抑制了结焦。这是不锈钢表面氧化抑制煤油结焦的另一原因。

从氧化反应吉布斯自由能的角度分析，一些常见的金属氧化物在热稳定性上存在以下递减关系[10,11]：

$$Ta_2O_5>Nb_2O_5>Al_2O_3>Cr_2O_3>$$
$$Fe_3O_4>TiO_2>SiO_2>NbO_2>$$
$$Fe_2O_3>MoO_2>FeO>NiO$$

在 750 ℃氧化实验件中，检测出 $\alpha-Fe_2O_3$ 的存在，若进一步氧化可能生成热稳定性在 $\alpha-FO_3$ 之上的氧化物。在有关研究中发现[12]，304 不锈钢在空气中，当氧化温度达 900 ℃以上才会生成较稳定的氧化层。但是，在如此高温下生成的氧化皮不但会使金属表面电化学腐蚀加快，还会在金属表面产生应力，从而加快其表面的应力腐蚀。由于作为管路材料的不锈钢要承受高温高压，表面高温氧化处理不能得到实际应用。

由此可见，空气中高温氧化生成的表面氧化层的化学稳定性，是材料氧化处理抑制结焦方法的制约因素，如何获得化学稳定性更好的钝化膜层仍需进行进一步的实验研究。尽管如此，改善金属材料微观晶体结构及材料表面钝化以其抑制煤油结焦的显著效果，为未来航空发动机换热器的设计制造提出了新的思路。

4 结论

（1）不锈钢表面高温氧化后生成的氧化物钝化层可抑制煤油在材料表面的热氧化结焦。

（2）不锈钢表面氧化温度越高，对煤油热氧化结焦的抑制作用越明显。

（3）改善不锈钢微观晶体结构对煤油热氧化结焦有抑制作用。

参考文献

[1]Bruening G B, Chang W S.Cooled Cooling Air Systems for Turbine Thermal Management [R].1999, ASME Paper No. 99-GT-14.

[2]孙青梅，米镇涛，张香文. 吸热型碳氢燃料 RP-3 仿 JP-7 临界性质(tc, pc) 的测定 [J]. 燃料化学学报，2006，34(4)：466-470.

[3]宋玉红，余彩香，李子木，等. 航空燃料超临界热裂解过程中焦炭的形成 [J]. 石油化工，2006，3(12).

[4]Edwards T, Atria J V. Thermal Stability of High-Temperature Fuels [R].ASME Report97-GT-143;ASME: NewYork, 1997.

[5]Reyniers M F S G, Froment G F. Influence of Metal Surface and Sulfur Addition on Coke Deposition in the Thermal Cracking of Hydrocarbons [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34: 773.

[6]Orhan Altin, Semih Eser.Characterization of Carbon Deposits from Jet Fuel on Inconel 600 and Inconel X Surfaces [J].Industrial & Engineering Chemistry Research, Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39 (3), 642-645.

[7]Semih Eser, Ramya Venkataraman, Orhan Altin.Deposition of Carbonaceous Solids on Different Substrates from Thermal Stressing of JP-8 and Jet A Fuels [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45 (26), 8946-8955.

[8]Clark R H.The Role of a Metal Deactivator in Improving the Thermal Stability of Aviation kerosines [J]. in Proceedings of the 3rd International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, Institute of Petroleum, London, United Kingdom, 13-16 Sept. 1988: 283.

[9]Walling, C. Free Radicals in Solution[Z]. John Wiley and Sons, New York, 1957: 427.

[10]Kumar L R,Venkataramani M, Sundararaman P,et al. Oxidation of Metals[Z].,45(1/2), 221 (1996).

[11]Pankratz L B, Stuve J M,Gokcen N A. Thermodynamic Data for Mineral Technology [Z] .U. S. Bureau of Mines. Bull. No. 677, 1984.

[12]彭建国，骆素珍，袁敏.304 奥氏体不锈钢高温氧化行为研究 [J]. 宝钢技术，2007,(4).