

ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ САМОВОЗГОРАНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В КИСЛОРОДЕ

В. И. Болобов

РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург, Voloboff@mail.ru

Предложен механизм, объясняющий самопроизвольное возгорание титановых сплавов при появлении ювенильной поверхности металла в кислороде повышенного давления. Он основан на заключении, что саморазогрев фрагментов разрушения образцов до температуры плавления сплава происходит за счет тепла, выделяющегося в процессе адсорбции кислорода на ювенильной поверхности и его растворения в твердом металле. При этом лимитирующей стадией взаимодействия является процесс адсорбции, скорость которого зависит от давления кислорода.

Ключевые слова: титановые сплавы, самовозгорание, адсорбция, растворение кислорода в металле.

В работе [1] выдвинута гипотеза, согласно которой склонность титановых сплавов к самовозгоранию при их разрушении в кислороде при давлении выше некоторого критического значения p^* определяется критической температурой T^* , до которой разогреваются фрагменты образующейся ювенильной (свежеобразованной, свободной от оксидной пленки) поверхности за счет тепла, выделяющегося в процессе разрушения металла. В настоящей статье устанавливается количественная связь между указанными критическими параметрами и объясняется влияние разбавления кислорода инертными реагентами.

Экспериментально установленный факт однозначного влияния давления кислорода на способность ювенильной поверхности титана к самовозгоранию указывает на то, что лимитирующей стадией взаимодействия в этом случае является один из процессов на границе металл — газ, наиболее вероятный из которых — химическая адсорбция кислорода. В этом случае скорость взаимодействия с кислородом как двухатомным газом должна быть пропорциональна корню квадратному из величины давления p и должна линейно зависеть от времени:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = K_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{0,5} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) [\text{кгO}_2 / (\text{м}^2 \cdot \text{с})]. \quad (1)$$

Здесь K_0 , E — предэкспонент и энергия активации уравнения скорости адсорбции кислорода на ювенильной поверхности титанового сплава при давлении кислорода $p_0 = 0,1$ МПа. Условия воспламенения поверхности при этом определяются критическими условиями теории теплового взрыва [2] для гетерогенной реакции.

Для проверки вышеупомянутой гипотезы представленную в таблице зависимость $T^* - p^*$, установленную для титановых α -сплавов в [1], обрабатывали с использованием критериального уравнения критических условий воспламенения поверхности [2] с целью определения кинетических параметров процесса прямого взаимодействия ювенильной поверхности металла с кислородом. При этом предполагали, что для всех представленных в таблице α -сплавов указанные кинетические параметры близки между собой. Критериальное уравнение [2] имело для данного случая вид

$$\delta_{cr} = \frac{q}{\alpha R(T^*)^2} K_0 \left(\frac{p^*}{p_0} \right)^{0,5} \exp \left(-\frac{E}{RT^*} \right) = \frac{1}{e}, \quad (2)$$

где q — удельный тепловой эффект процесса взаимодействия кислорода с ювенильной поверхностью металла (принимался равным теплоте образования оксида TiO, $q = 3,3 \times 10^7$ Дж/кгO₂); α — суммарный коэффициент теплоотдачи от места разрушения образца в опытах [1]; p^* — критическое давление кислорода, при котором происходит возгорание металла; T^* — критическая температура ювенильной поверхности в месте разрушения образца, при которой происходит возгорание металла.

При оценке коэффициента α оказалось, что для условий теплообмена разорванной шейки образца [1] вклад конвекции и излучения в общий теплоотвод от места разрушения мал и значение α определяется кондуктивной составляющей α_λ в холодный объем стержня.

Критические параметры самовозгорания титановых сплавов при разрыве цилиндрических образцов ($d = 3$ мм) в кислороде [1]

Марка сплава	Температура испытаний, К	p^* , МПа	T^* , К
BT1-0	473	2,9	682
BT1-0	293	2,3	698
Ti-15Zr	293	1,6	742
OT4-1	293	1,5	735
ПТ-17	293	1,1	748
ПТЗВ	293	0,9	763
OT4-1	473	0,7	770

Величину α_λ рассчитывали для квазистационарных условий теплообмена в предположении о параболическом распределении температуры по длине шейки образца на участке заметной пластической деформации ($l = 3$ мм) по формуле $\alpha_\lambda = 2\lambda/l$, где λ — теплопроводность металла (для всех сплавов принимали $\lambda = 15$ Вт/(м·К)). В результате получено $\alpha = \alpha_\lambda = 10$ кВт/(м²·К).

Уравнение (2) преобразовывалось к виду

$$0,5 \ln(p^*/p_0) - 2 \ln T^* - B/T^* + A = 0, \quad (3)$$

где $B = E/R$; $A = \ln(qK_0eE/R\alpha)$. После подстановки переменных p^* , T^* из таблицы уравнение решалось методом наименьших квадратов относительно A и B (рис. 1): $A = 19,2 \pm 1,8$; $B = (5,3 \pm 1,3) \cdot 10^3$ К. Отсюда можно получить следующие значения параметров уравнения Аррениуса (1) для скорости адсорбции кислорода на ювенильной поверхности титановых α -сплавов: $E = 44,1$ кДж/моль (10,5 ккал/моль), $K_0 = 4,2$ кг_{O₂}/(м²·с).

Полученное значение энергии активации является слишком низким для кинетики окисления титановых сплавов в кислороде ($E = 117 \div 260$ кДж/моль [3]), скорость которого лимитируется скоростью диффузии ионов через оксидную пленку, а также для процесса диффузии кислорода в титане ($E = 138 \div 285$ кДж/моль [3]) и достаточно близко к значениям, характерным для процесса хемосорбции кислорода на металлах (48 кДж/моль — для тантала, 59,5 кДж/моль — для ниобия, 73,7 кДж/моль — для ванадия [4]).

Сопоставление рассчитанного для критических условий значения

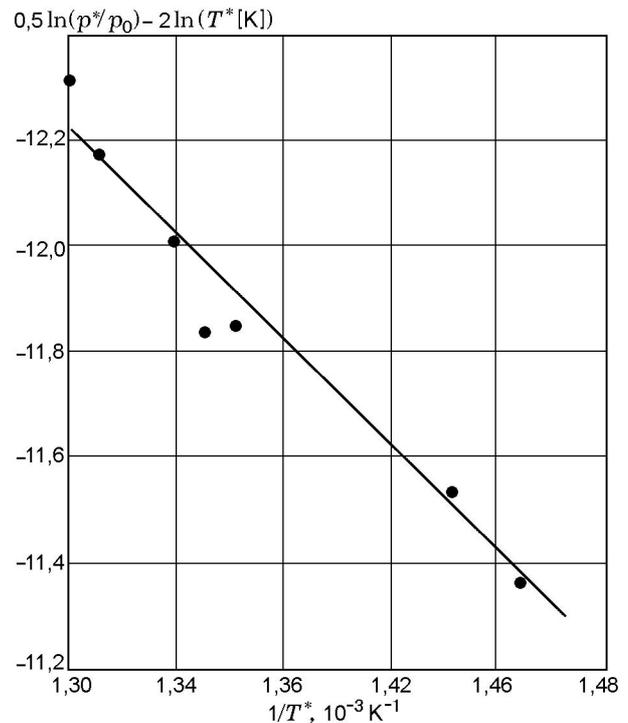


Рис. 1. Аппроксимация расчетно-экспериментальной зависимости критических параметров p^*/p_0 , T^* самовозгорания титановых сплавов в кислороде:

• — расчетно-экспериментальные точки из таблицы

$$\left. \frac{\partial m}{\partial t} \right|_{T^*=748 \text{ К}; p^*=1,1 \text{ МПа}} \cong 10^{-2} \text{ кг}_{\text{O}_2}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

с массой молекул $\mu \cong 10^3$ кг_{O₂}/(м²·с), ударяющихся о единицу поверхности в единицу времени при данных p и T , дает значения вероятности прилипания для нашего случая порядка 10⁻³ %.

Хотя самовозгораться в кислороде в слу-

чае разрушения конструкций могут и другие металлические материалы, например, железо [5], нержавеющие стали и хромоникелевые сплавы [6], но только для титана и его сплавов (а также циркония) это свойство проявляется уже при комнатной температуре (и даже при температуре жидкого кислорода). В то же время титан и цирконий, а также их сплавы характеризуются уникальной по сравнению с другими металлами способностью растворять в твердом и жидком состоянии кислород в больших количествах. (Предельная растворимость кислорода в твердом титане (14,5 % по массе) и цирконии (23 %) на несколько порядков превышает предельную растворимость кислорода в меди, железе, никеле и алюминии [4].) С учетом того, что растворение кислорода в металлах протекает с тепловым эффектом, приближающимся к теплоте образования соответствующих оксидов [7], а фрагменты с ювенильной поверхностью, образующиеся при разрушении конструкций из прочных материалов, способны разогреваться за счет работы разрушения до высоких температур [1], когда скорость диффузии кислорода в металле становится значительной, логично было аномальную способность титана, циркония и их сплавов к самовозгоранию при разрушении объяснить высокой растворимостью и большой скоростью растворения адсорбируемого на ювенильной поверхности кислорода без образования защитной оксидной пленки. В этом случае суммарная скорость взаимодействия определяется скоростью адсорбции кислорода на ювенильной поверхности и зависит от его давления.

Возможным подтверждением высказанной гипотезы могут служить результаты измерений микротвердости (H_V) исследованных в работе [1] титановых сплавов, значения которой для указанных материалов пропорциональны количеству растворенного в металле кислорода [8]. При анализе не воспламенившейся, но подвергнувшейся значительному саморазогреву части образца ВТ1-0, разорванного в кислороде критического давления (вторая половина образца сгорела), было установлено, что микротвердость металла на глубине $h < 0,1$ мм от поверхности разрушения ($2,4 \cdot 10^9$ Па) примерно на 60 % превышает соответствующий показатель при $h = 2$ мм ($H_V = 1,7 \cdot 10^9$ Па) и почти в два раза превышает исходное значение ($H_V = 1,4 \cdot 10^9$ Па)*. В предположении, что весь прирост микротвердости обусловлен обогаще-

нием титана растворенным кислородом, оценка массового содержания последнего в зоне разрушения образца [8] дает значение $C_0 = 2,5$ %. С учетом того, что фрагменты зоны разрушения образца к моменту контакта с кислородом уже разогреты до температуры T^* [1] (для титана ВТ1-0 в соответствии с таблицей $T^* = 698$ К), растворение кислорода в таком количестве способно обеспечить разогрев указанных фрагментов до достижения температуры плавления металла (1941 К) и последующего горения. Действительно, для условий, близких к адиабатическим, $\Delta T = q \frac{C_0}{c_p} = 1250$ К,

где C_0 — расчетное содержание кислорода в титане, c_p — удельная теплоемкость титана (660 Дж/(кг·К)), а $T^* + \Delta T = 1948$ К. В случае, если при разрыве образца значение температуры плавления металла не достигается, что имеет место при $p < p^*$, образец охлаждается до исходной температуры T_0 за счет теплопотерь и снижения скорости растворения вследствие насыщения поверхностного слоя металла кислородом до предельного значения растворимости и образования оксидной пленки, препятствующей подводу кислорода к поверхности металла.

При объяснении влияния разбавления кислорода другими реагентами, в частности азотом, на давление p^* принимали во внимание то обстоятельство, что для сплавов при температурах $\approx T^*$ коэффициент диффузии азота в титане ($D \approx 10^{-17} \div 10^{-21}$ м²/с [3]) на несколько порядков меньше соответствующих значений для кислорода ($D = 10^{-13} \div 10^{-16}$ м²/с [3]). По этой причине предполагали, что азот, адсорбируемый из кислородно-азотной смеси на активных центрах ювенильной поверхности, не успевает отводиться в глубь металла за счет диффузии и занимает эти центры, выступая как отравитель активной поверхности, в то время как кислород сразу уходит в глубь металла, освобождая активные центры для новых молекул O₂. По этой причине считалось, что в случае самовозгорания титановых сплавов в кислородно-азотной смеси количество адсорбированного и соответственно поглощенного с тепловым эффектом q кислорода пропорционально доле активных центров, не занятых

* Разрыв образцов при давлении кислорода ниже критического сопровождается примерно в два раза меньшим увеличением микротвердости соответствующих зон металла.

азотом:

$$\frac{\partial m}{\partial t} \sim (1 - \theta)(p_{mix}^*)^{0,5}, \quad (4)$$

где p_{mix}^* — критическое парциальное давление кислорода в смеси, при котором происходит возгорание сплава при данном парциальном давлении азота.

Долю центров θ с азотом в соответствии с уравнением Лангмюра представляли в виде

$$\theta = \frac{a p_{N_2}^m}{1 + a p_{N_2}^m}, \quad (5)$$

где p_{N_2} — парциальное давление азота в смеси, a — постоянная адсорбции для данных веществ, m — показатель степени.

Считая, что для данной температуры T^* воспламенение сплава как в чистом кислороде (при давлении p^*), так и в смеси кислорода (при парциальном давлении p_{mix}^*) с азотом происходит при фиксированном значении $\frac{\partial m}{\partial t}$, уравнения (1), (4), (5) преобразовывали к виду

$$\left(1 - \frac{a p_{N_2}^m}{1 + a p_{N_2}^m}\right) (p_{mix}^*)^{0,5} = (p^*)^{0,5} \quad (6)$$

или

$$\sqrt{p_{mix}^*} = \sqrt{p^*} (1 + a p_{N_2}^m). \quad (7)$$

В случае справедливости принятых допущений существующие экспериментальные зависимости значений критического парциального давления кислорода в смеси от парциального давления разбавителя для возгорания различных титановых сплавов должны удовлетворять предложенному уравнению (7). Как показала обработка экспериментальных данных [9, 10] и полученных автором (рис. 2), для всех испытанных титановых сплавов зависимость $\sqrt{p_{mix}^*} = f(p_{N_2}^m)$ действительно близка к линейной при $m = 0,5$. Последнее обстоятельство может указывать на то, что при адсорбции азота на ювенильной поверхности титана, как и в случае кислорода, одна молекула занимает два активных центра, что возможно при ее диссоциации.

Касаясь вопроса адсорбции кислорода на других металлах, необходимо отметить, что согласно [4] данный процесс является лимитирующим на начальной стадии окисления металлов IV-а-подгруппы (Hf) и V-а-подгруппы

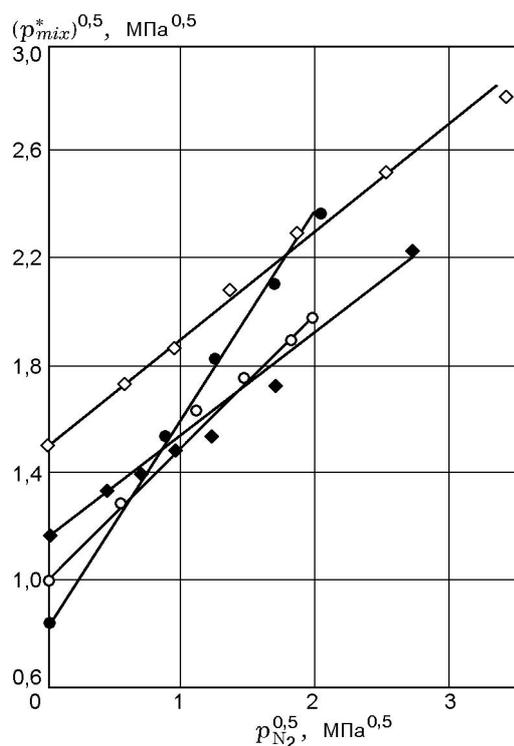


Рис. 2. Зависимость критического парциального давления кислорода в смеси O_2-N_2 , при котором происходит самовозгорание титановых сплавов при разрыве образцов, от парциального давления азота:

○ — низколегированный α -сплав, постоянная адсорбции $a = 0,5$ [9];
● — сплав ВТ5, $a = 0,9$ [10];
◇ — 99,9 % Ti, $a = 0,25$ (неопубликованные данные автора);
◆ — сплав 2,5Al-3Zn-Ti, $a = 0,25$ (неопубликованные данные автора)

(V, Nb, Ta), способных, как титан и цирконий, растворять кислород в значительных количествах и с большой скоростью. В этой связи, учитывая значительный тепловой эффект взаимодействия указанных материалов с кислородом [4], можно прогнозировать, что при разрыве образцов из гафния, ванадия, ниобия и тантала в кислороде достаточно высокого давления последние также будут проявлять способность к самовозгоранию.

Основные выводы работы.

Выдвинута гипотеза, согласно которой самовозгорание в кислороде титана, циркония и их сплавов при разрушении конструкций обусловлено саморазогревом фрагментов разрушения с ювенильной поверхностью до температуры плавления материала за счет теплоты адсорбции и растворения кислорода в металле.

При этом суммарная скорость взаимодействия контролируется скоростью адсорбции кислорода на ювенильной поверхности и зависит от его давления.

С использованием критериального уравнения критических условий воспламенения поверхности Франк-Каменецкого и ранее установленной расчетно-экспериментальной зависимости между критическими параметрами p^* , T^* процесса самовозгорания титановых сплавов в кислороде рассчитаны кинетические параметры процесса прямого взаимодействия ювенильной поверхности титановых α -сплавов с кислородом: $E = 44,1$ кДж/моль (10,5 ккал/моль), $K_0 = 4,2$ кг O_2 /(м 2 · с). Полученное значение энергии активации близко к значениям E процессов химической адсорбции кислорода на других металлах.

В предположении, что азот, адсорбируемый на активных центрах ювенильной поверхности из кислородно-азотной смеси, не успевает отводиться в глубь металла, выступая как отравитель активной поверхности, с использованием уравнения Лангмюра выведено уравнение зависимости критического парциального давления кислорода в смеси p_{mix}^* для самовозгорания различных титановых сплавов от парциального давления разбавителя p_{N_2} (см. формулу (7)). Для всех обнаруженных в литературе результатов по испытаниям соответствующих материалов экспериментальные данные удовлетворительно описываются указанным уравнением с показателем степени $m \approx 0,5$.

Автор выражает глубокую благодарность Н. А. Подлевских за полезные советы при раз-

работке гипотезы, а также А. И. Маннинену и Н. М. Зарубиной за проведение металлографического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Болобов В. И.** К механизму самовозгорания титановых сплавов в кислороде // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 6. С. 1–7.
2. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
3. **Цвиккер У.** Титан и его сплавы. М.: Машиностроение, 1978.
4. **Фромм Е., Гебхардт Е.** Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980.
5. **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
6. **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.
7. **Соединения переменного состава** / Под ред. Б. Ф. Ормонта. Л.: Химия, 1969.
8. **Пульцин Н. М.** Взаимодействие титана с газами. М.: Металлургия, 1969.
9. **Дерябина В. И., Колгатин Н. Н., Лукьянов О. П. и др.** Возгорание низколегированного титанового α -сплава при разрыве в кислородсодержащих средах // Физ.-хим. механика материалов. 1971. № 1. С. 16–19.
10. **Борисова Е. А., Борданов К. В.** О загорании титановых сплавов в кислородсодержащих средах // Цв. металлургия. 1963. № 2. С. 47–48.

Поступила в редакцию 3/ХП 2002 г.