

К МЕХАНИЗМУ САМОВОЗГОРАНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В КИСЛОРОДЕ

В. И. Болобов

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

Выдвинута гипотеза, что склонность титановых сплавов к возгоранию в кислороде, характеризуемая критическим давлением возгорания, определяется критической температурой, до которой способны разогреться фрагменты появляющейся ювенильной поверхности за счет тепла, выделяющегося в процессе разрушения металла. Правомочность гипотезы подтверждается сопоставлением расчетных значений критической температуры с экспериментально установленными значениями критического давления возгорания различных титановых α -сплавов.

Ключевые слова: титановые сплавы, ювенильная поверхность, кислород, самовозгорание, работа разрушения.

Титан и его сплавы, обладая высокой удельной прочностью и хорошей коррозионной стойкостью, являются одними из наиболее перспективных конструкционных материалов реакторного оборудования химических производств и цветной металлургии. В то же время широкое внедрение этих материалов в ряд технологических процессов сдерживается потенциальной угрозой выхода титанового оборудования из строя, обусловленной аномальной склонностью титана и его сплавов к самовозгоранию в кислороде и его смесях. Указанная особенность проявляется только в случае разрушения (пусть даже локального) металла конструкции и соприкосновения появляющейся ювенильной (свежеобразованной, свободной от оксидной пленки) металлической поверхности с указанными средами, находящимися под давлением выше некоторого критического значения p^* . Поскольку при работе реакторов, особенно с движущимися частями, нельзя полностью исключить возможность такого разрушения (например, в результате трения или задира), оборудование из титана и его сплавов может безопасно эксплуатироваться в среде кислорода только при рабочих параметрах процесса, полностью исключающих возможность самовозгорания материалов при появлении их ювенильной поверхности.

Изучению условий самовозгорания титановых сплавов в кислороде и его смесях посвящен ряд экспериментальных работ [1–10], в которых было установлено, что:

— возгорание возможно при различных способах разрушения конструкции: растяже-

нии образцов [1–9], изгибе [5], ударе [4, 9], в результате трения [4], разрыве давлением кислорода [5], разряде на металл электрической искры [10], обдуве образца высокоскоростным потоком кислорода [7–9]. При этом значения критического давления возгорания (p^*)¹ того или иного сплава для каждого способа разрушения различны;

— возгорание происходит только при непосредственном разрушении металла, в то время как его упругая и пластическая деформации при нагрузках, меньших разрушающей, не приводят к воспламенению появляющейся ювенильной поверхности [2, 5];

— склонностью к возгоранию наряду с титаном обладают практически все известные промышленные титановые сплавы [2, 3, 9], при этом их критические давления возгорания в кислороде для одного и того же способа разрушения различаются более чем на порядок и изменяются от 0,7 МПа для сплава ОТ4-2 системы Ti–Al–Mn до 7,5 МПа для иодидного титана (99,98 % Ti) [2, 3];

— значения p^* сплавов связаны с характером и рельефом поверхности разрушения: при переходе от вязкого разрушения (шероховатый излом) к хрупкому (гладкий) критическое давление возгорания сплава в кислороде возрастает. По этой причине предварительное наводороживание или азотирование титановых сплавов [2, 3], а также нанесение на образец кон-

¹ p^* — минимальное давление кислорода или его парциальное давление в смеси с инертным газом, при котором появление ювенильной металлической поверхности сплава в этих средах приводит к ее самовозгоранию.

центратора напряжений (надреза), способствующего переходу к хрупкому разрушению, приводят к увеличению критического давления возгорания материала, например, для титана ВТ1-0 давление p^* возрастает с 2,3 до 5,0 МПа при переходе от разрыва гладких образцов к образцам с надрезом (данные автора);

— возгорание наблюдается как в жидком, так и в газообразном кислороде в интервале температур от 90 К [4] до 1273 К [2]. С увеличением температуры испытаний T_0 значения p^* сплавов, как правило, убывают [1–5], хотя в отдельных случаях [5, 9] и возрастают. Противоречивым образом влияют на p^* геометрические размеры испытуемой конструкции: с увеличением площади сечения разрываемых образцов значения p^* сплавов могут оставаться неизменными [1], убывать или возрастать [5];

— разбавление газообразного кислорода инертным газом или водяным паром всегда приводит к увеличению критического давления возгорания материалов [1–5].

При значительном объеме экспериментальных данных теоретические основы процесса самовозгорания титана в кислороде развиты недостаточно, что не позволяет надежно прогнозировать безопасную эксплуатацию материалов при переходе от условий экспериментов к условиям работы в реакторе, а также прогнозировать способность к самовозгоранию новых сплавов.

В работе [1] выдвинута гипотеза о том, что спонтанно (самопроизвольно) воспламеняться в кислороде способны лишь металлические материалы (титан, цирконий, их сплавы), оксиды которых растворимы в жидком металле. При этом самовоспламенение происходит только в том случае, когда начальная реакция достаточно интенсивна, чтобы поднять температуру поверхности до температуры плавления металла. Согласно [2] при контакте чистой (неокисленной) поверхности титана с кислородом происходит экзотермическая реакция окисления с образованием слоя оксидов и выделением большого количества тепла. При низкой скорости окисления, например, в обычной атмосфере (воздухе), тепло реакции успевает рассеяться в окружающую среду. При более высокой скорости окисления (среда — кислород под давлением) тепло реакции накапливается и металл воспламеняется. Основная причина воспламенения титана в кислороде, по мнению авторов [10], это нарушение целостности оксид-

ной пленки и свободный доступ кислорода к поверхности металла. Поскольку скорость реакции окисления титана зависит от давления кислорода и температуры в системе, определенной температуре соответствует определенное давление кислорода, при котором скорость («критическая») окисления настолько велика, что дает беспорядочную структуру продуктов взаимодействия, не предохраняющих ювенильную поверхность от дальнейшего доступа кислорода.

Объясняя возможность самовозгорания материалов растворимостью их оксидов в жидких металлах, гипотеза [1] не дает ответа на вопрос, за счет каких уникальных свойств титана, циркония и их сплавов, по сравнению с другими металлическими материалами, экзотермическая реакция взаимодействия их ювенильной поверхности с кислородом уже при комнатной температуре идет со скоростью, достаточной для разогрева поверхности до температуры плавления металла. Кстати, как было установлено более поздними исследованиями [11, 12], самовозгораться после разрушения в кислороде могут и другие металлические материалы, например, хромоникелевые сплавы и стали, а также железо (правда, при значительно больших температурах и давлениях), оксиды которых в жидком металле практически нерастворимы. С другой стороны, объяснения авторов [2, 10] основаны на заключении, что взаимодействие свободной поверхности титана с кислородом в момент воспламенения протекает с образованием слоя оксида, т. е. в форме окисления, скорость которого авторы однозначно связывают с давлением кислорода. Вместе с тем известно [13, 14], что скорость окисления титана в широком интервале температур лимитируется скоростью диффузии кислорода через слой TiO_2 и от давления практически не зависит (по крайней мере, при $p_{O_2} \geq 45$ Па [13]). Кроме того, сведение процесса самовозгорания разрушаемых титановых конструкций только к химическому взаимодействию ювенильной поверхности с кислородом не объясняет вышепредставленных экспериментальных закономерностей, в частности различной склонности к возгоранию (величины p^*) различных титановых сплавов. Например, не ясно, почему такие близкие по составу и скорости окисления материалы, как иодидный (99,98 % Ti) и технический (99,0 % Ti) титан, различаются по величине критического давле-

ния возгорания более чем в три раза [2].

В настоящей статье на основе обобщения литературных данных, результатов собственных экспериментов и анализа физико-механических превращений энергии предложена и обоснована гипотеза самовозгорания конструкций из титана и его сплавов при разрушении в кислороде. При ее разработке руководствовались следующими данными:

— при комнатной температуре (а тем более при криогенной), при которой титановые конструкции самовозгораются, взаимодействие титана и его сплавов с кислородом протекает с весьма замедленной скоростью, которая становится заметной лишь при температурах, превышающих ≈ 623 К [13, 14];

— самовозгорание, по крайней мере при комнатной температуре, наблюдается лишь при разрушении непосредственно металла, нарушение же целостности оксидной пленки (например, царапаньем) не приводит к возгоранию титана;

— в процессе быстрого разрушения металлы подвергаются значительному разогреву. Общеизвестен факт разогрева стружки до нескольких сотен градусов в процессе токарной обработки металлических конструкций. В экспериментах автора обнаружено, что для образцов титана, подвергаемых растяжению в инертной среде с измерением температуры поверхности металла с помощью термопары, разогрев объема образца вблизи места разрыва достигает $\Delta T = 70$ К. Разогрев такого же порядка ($\Delta T = 55$ К) наблюдается и в случае алюминиевого сплава при растяжении образцов в жидком гелии [15];

— как показывают микроскопические наблюдения места разрыва образцов в кислороде, в первую очередь возгоранию подвергаются те элементы места разрушения, где затруднен теплоотвод в глубь образца (полностью или полусторвавшиеся частицы, заусеницы, вершины микропиков и пр.).

Исходя из вышеизложенного автор заключает, что самовозгоранию подвержены только те элементы ювенильной поверхности титана и его сплавов, которые к моменту взаимодействия с кислородом разогреются до значительной температуры T^* , представляющей собой сумму начальной температуры T_0 и разогрева ΔT за счет тепла, выделившегося в процессе разру-

шения металла²: $T^* = T_0 + \Delta T$. При этом температура T^* , до которой разогреваются элементы появляющейся ювенильной поверхности, есть критический параметр, характеризующий склонность титанового сплава к возгоранию. При одинаковых начальных температурах ($T_0 = \text{const}$) таким параметром является разогрев ΔT за счет тепла разрушения металла. Поскольку, как показывают результаты экспериментов, склонность титановых сплавов к возгоранию однозначно зависит от давления кислорода, можно было ожидать зависимости критического давления возгорания сплава от критической температуры возгорания T^* , до которой способны разогреться элементы ювенильной поверхности, появляющейся в процессе разрушения конструкции.

ОЦЕНКА РАЗОГРЕВА

Рассматривали возможный разогрев ΔT и температуру T^* элементов разрушения различных титановых сплавов для случая растяжения образцов до разрыва в сопоставлении с экспериментально установленными значениями p^* соответствующих материалов в кислороде.

Значение ΔT оценивали исходя из результатов калориметрических измерений [17], в которых на примере малоуглеродистой стали было показано, что при пластической деформации цилиндрических стержней из вязких металлов более 90 % совершаемой работы переходит в тепло. Работу пластической деформации A_p в момент разрыва выражали в виде произведения разрушающей нагрузки P_p на путь dL , на протяжении которого совершается работа. При представлении разрушаемого объема в виде $V = FdL$ (где F — площадь сечения образца в месте разрыва) удельную работу разрушения определяли как $A_p/V = P_p dL/FdL = P_p/F = S_k$, где S_k — истинное разрушающее напряжение (истинное сопротивление разрыву).

Поскольку значения S_k известны не для всех материалов, эту характеристику рассчитывали по [18] с использованием условного предела прочности (σ_b) и относительного сужения площади поперечного сечения (ψ) сплавов для образцов, растягивающихся со значительной сосредоточенной деформацией

² Такое предположение находится в соответствии с предположением [16] о том, что одной из возможных причин спонтанного воспламенения титана в кислороде является адиабатический нагрев, сопровождающий быстрое разрушение конструкции.

Таблица 1

Расчетные значения S_k , ΔT , T^* титановых α -сплавов при различных температурах испытаний (T_0) в сопоставлении с экспериментально установленными значениями критического давления возгорания сплавов в кислороде (p^*)

Марка сплава	T_0 , К	p^* , МПа	σ_v , МПа	ψ	S_k , МПа	ΔT , К	T^* , К
BT1-0	473	2,9	250	0,73	576	209	682
BT1-0	293	2,3	470	0,73	1083 (966 [#])	405	698
Ti-15Zr	293	1,6	540	0,65	1155	449	742
OT4-1	293	1,5	680	0,44	1160	442	735
PT17	293	1,1	925	0,26	1235	455	748
PT3B	293	0,9	770	0,41	1266	470	763
OT4-1	473	0,7	450	0,56	879	297	770

Примечание. [#]) Данные [19].

$$S_k = \sigma_v(0,8 + 2,06\psi). \quad (1)$$

Полагали, что в момент разрыва шейка образца разрушается практически мгновенно и вся работа разрушения (A_p) переходит в тепло, расходуемое на разогрев разрушаемого объема металла. При этом для отдельных его элементов, отличающихся затрудненным теплоотводом, указанный разогрев близок к адиабатическому и может быть рассчитан по формуле $\Delta T \cong A_p k / V \rho \bar{c}_p$, которая после подстановки значения удельной работы имеет вид

$$\Delta T = S_k k / \rho \bar{c}_p, \quad (2)$$

где k — коэффициент, характеризующий долю работы A_p , перешедшей в тепло (принималось $k \cong 1$); ρ — плотность металла; \bar{c}_p — среднее значение теплоемкости металла в анализируемом интервале температур.

Результаты расчета S_k , ΔT , T^* для различных титановых сплавов иллюстрирует табл. 1. Видно, что отдельные элементы разрушения образцов всех марок сплавов способны значительно нагреваться ($\Delta T \leq 470$ К) за счет тепла, выделяющегося при пластической деформации металла.

Ниже приведено возможное объяснение влияния на p^* различных факторов с точки зрения высказанной гипотезы о существовании зависимости между величиной p^* и уровнем температуры T^* , до которой способны разогреться за счет работы разрушения элементы появляющейся ювенильной поверхности.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА КРИТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ ВОЗГОРАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Результаты расчета сопоставляли с уточненными результатами испытаний [9]³ титановых α -сплавов различного состава на возгорание. Образцы этих материалов растягивались со значительной сосредоточенной деформацией и имели подобные поверхности разрушения, характерные для вязкого излома (табл. 1, рис. 1).

Как следует из сравнения данных табл. 1 и вида зависимости на рис. 1, с увеличением конечной температуры T^* (с 682 до 770 К), до которой способны разогреться фрагменты ювенильной поверхности сплавов, критическое давление кислорода, необходимое для их возгорания, монотонно убывает (с 2,9 до 0,7 МПа). Для постоянной температуры испытаний ($T_0 = 293$ К) подобным образом соотносится с критическим давлением материалов и величина разогрева образцов: с возрастанием ΔT с 405 до 470 К давление возгорания спла-

³В работе [9] цилиндрические стержни сплавов с диаметром рабочей части $d_0 = 3$ мм подвергали одноосному растяжению до разрыва в кислороде различного давления при температурах испытаний $T_0 = 293$ и 473 К. Для образцов каждого сплава, не подвергшихся возгоранию, по результатам замера диаметра до (d_0) и после (d_p) разрыва рассчитывали относительное сужение площади поперечного сечения: $\psi = (d_0^2 - d_p^2) / d_0^2$, среднееарифметическое значение которого использовали при расчетах.

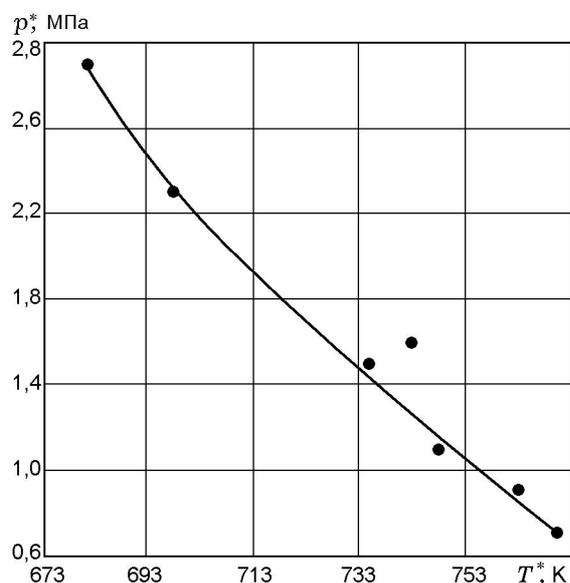


Рис. 1. Зависимость критического давления возгорания титановых сплавов от уровня температуры возможного нагрева фрагментов разрушения образцов

вов убывает с 2,3 до 0,9 МПа. Поскольку значение ΔT материалов определяется работой разрушения образца, а та, в свою очередь, величиной разрушающего напряжения (2), результаты табл. 1 свидетельствуют о зависимости критического давления возгорания от прочностных свойств сплава: чем выше напряжение, необходимое для разрушения образца, тем меньше давление кислорода, при котором воспламенится ювенильная поверхность металла, появляющаяся в момент разрушения. По этой причине иодидный титан, характеризующийся низкой прочностью (при $T_0 = 293$ К $\sigma_B \cong 235$ МПа, $\psi \cong 0,75$, $S_k \cong 550$ МПа) и, как следствие, подвергающийся при разрушении наименьшему из титановых сплавов разогреву, отличается наивысшей стойкостью к возгоранию. С введением в состав титана легирующих элементов, повышающих прочность материала, возрастает разогрев фрагментов появляющейся ювенильной поверхности, что приводит к снижению давления кислорода, при котором данные фрагменты подвергаются самовозгоранию.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЙ НА КРИТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

В свете предложенной зависимости $p^* =$

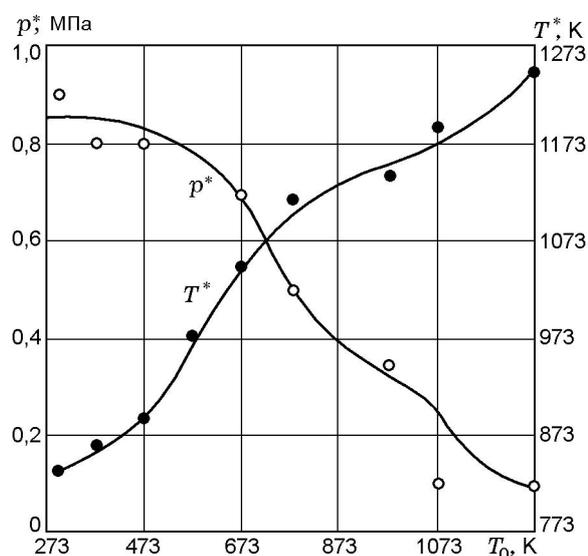


Рис. 2. Зависимости критического давления возгорания и максимальной температуры возможного нагрева фрагментов ювенильной поверхности образцов сплава ВТ5-1 в кислороде от температуры испытаний:

○ — экспериментальные данные [3], ● — расчет

$f(T^*)$ влияние температуры испытаний (окружающей среды) T_0 на давление p^* сплавов может быть неоднозначным в связи с двойственным влиянием T_0 на температуру T^* . С одной стороны, рост T_0 как одного из слагаемых суммы $T^* = T_0 + \Delta T$ способствует увеличению температуры T^* , с другой — ее снижению вследствие падения прочностных свойств и работы разрушения металлов при нагреве, что приводит к уменьшению другого слагаемого — разогрева ΔT . В зависимости от того, какое из слагаемых (T_0 или ΔT) изменяется больше, значение T^* с ростом T_0 может увеличиваться или убывать с соответствующим уменьшением или увеличением давления p^* материалов, что и наблюдается в экспериментах [9] (см. табл. 1). В случае технического титана ВТ1-0 с ростом температуры T_0 с 293 до 473 К давление p^* материала возрастает, что обусловлено существенным снижением предела прочности материала и, как следствие, величин ΔT и T^* . Для сплава же ОТ4-1, отличающегося большей жаропрочностью, с повышением температуры испытаний прочностные свойства (σ_B) и разогрев (ΔT) уменьшаются в меньшей степени, что приводит к возрастанию суммарной температуры T^* и, как следствие, к уменьшению давления p^* сплава.

Представляло интерес сопоставить вид за-

Таблица 2
Физико-механические и теплофизические свойства сплава ВТ5-1
при различных температурах

T_0 , К	σ_B , МПа [20]	ψ [19, 20]	S_k , МПа	\bar{c}_p , кДж/(кг·К)	ΔT , К
293	863	0,37	1348	0,490	540
373	755	0,41	1242	0,503	488
473	647	0,46	1131	0,545	421
573	608	0,515	1131	0,566	403
673	579	0,550	1119	0,587	376
773	520	0,560	1015	0,628	338
873	392	0,45	754	0,670	232
973	265	0,640	561	0,712	168
1073	147	0,940	402	0,796	114
1173	98	0,950	270	0,800	76

висимостей $T^* = f(T_0)$ и $p^* = f(T_0)$ сплавов при более высоких температурах испытаний. Рис. 2 и табл. 2 иллюстрируют указанные зависимости для сплава ВТ5-1, одного из немногих материалов, для которого экспериментально установлены [2, 3] критические давления возгорания в высокотемпературной области. Как видно из рисунка, наблюдается корреляция между представленными зависимостями: с увеличением температуры испытаний T_0 величина T^* растет, а p^* уменьшается. При этом температурные интервалы испытаний, в которых значения T^* и p^* изменяются с максимальной скоростью, практически совпадают ($T_0 \cong 473 \div 873$ К). Поскольку $T^* = T_0 + \Delta T$, а $\Delta T = f(S_k, \bar{c}_p)$ (2), из сопоставления кривых рис. 2 и анализа данных табл. 2 можно заключить, что вид зависимости $p^* = f(T_0)$ того или иного сплава определяется видом зависимостей прочностных свойств (S_k) и теплоемкости материала от температуры.

С другой стороны, из табл. 2 следует, что при температурах уровня комнатной ($T_0 = 293$ К), когда прочностные свойства материалов значительны и доля разогрева ΔT в суммарной температуре T^* велика ($\Delta T \cong 0,66T^*$), значение p^* сплава в основном определяется величиной ΔT , которая, в свою очередь, зависит от прочностных свойств и теплоемкости сплава. Поскольку последние существенно различаются в зависимости от состава материалов, значения p^* сплавов при сравнитель-

но низких температурах должны существенно различаться, что и наблюдается в экспериментах [2, 9]. В высокотемпературной области ($T_0 = 1173$ К) значение T^* сплавов близко к исходной температуре испытаний T_0 ($T_0 \cong 0,94T^*$) и слабо зависит от разогрева ΔT и, как следствие, от прочностных свойств сплава. По этой причине для титановых сплавов с близкими скоростями взаимодействия с кислородом можно прогнозировать близость значений p^* материалов при высокотемпературных испытаниях.

Касаясь влияния температуры T_0 на давление p^* , необходимо отметить, что при переходе в криогенную область прочностные свойства титановых сплавов резко возрастают, а теплоемкость уменьшается, что обеспечивает потенциальную возможность значительного разогрева фрагментов разрушения конструкций и, как следствие, воспламенения. Так, например, предел прочности технического титана при $T_0 = 90$ К достигает 900 МПа, что при сохранении удовлетворительной пластичности ($\psi \cong 0,73$) приводит к возрастанию S_k до 2000 МПа, а ΔT до 1500 К. Правда, в среде жидкого кислорода адиабатический разогрев элементов зоны разрушения представляется маловероятным, но, как можно заключить из факта возгорания титана в этих условиях, он весьма значителен и достаточен для инициирования возгорания разрушаемых конструкций.

ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ВОЗГОРАНИЯ ОТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ РАЗРУШАЕМОГО ОБРАЗЦА И ХАРАКТЕРА РАЗРУШЕНИЯ

Различие значений критического давления возгорания образцов, отличающихся площадью сечения и конфигурацией, может быть объяснено влиянием масштабного фактора на прочностные и пластические характеристики испытываемых образцов и, как следствие, на работу их разрушения и разогрев. Так, например, известно [21], что при уменьшении диаметра цилиндрических образцов с 5 до 1 мм прочность и пластичность последних могут возрасти на 10 %, что приведет примерно к такому же увеличению адиабатического разогрева элементов ювенильной поверхности с соответствующим снижением значения p^* . Изменяется работа A_p (в сторону уменьшения) и при переходе от вязкого разрушения к хрупкому [21]. По этой причине температура T^* фрагментов разрушения титановых образцов с надрезом, а также подвергнутых азотированию или наводороживанию меньше, чем у гладких образцов того же материала или находящихся в исходном состоянии, что находит свое отражение в увеличении значения p^* . Другой причиной повышения давления p^* в случае хрупкого разрушения титановых сплавов, как было отмечено в [3], является изменение вида образующейся ювенильной поверхности с переходом от шероховатого излома к гладкому. Наряду с уменьшением площади, подвергаемой окислению, улучшается теплоотвод от фрагментов поверхности разрушения в глубь образца, в результате чего они к моменту взаимодействия с кислородом разогреваются меньше, чем в случае шероховатой поверхности. В свете предлагаемой гипотезы участки ювенильной поверхности, обладающие повышенной склонностью к возгоранию, получившие в литературе [3] название пирофорных, могут быть идентифицированы как элементы поверхности, разогретые до высокой температуры за счет работы разрушения металла.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА И СКОРОСТИ РАЗРУШЕНИЯ

Логично предположить, что все сказанное о переходе работы пластической деформации в тепло применительно к растяжению образцов до разрыва справедливо и для других способов разрушения материала. Так, например, извест-

но [22], что ударное воздействие недеформируемого конуса на более мягкие металлы сопровождается существенным разогревом деформируемого объема металла в зоне отпечатка, величина которого пропорциональна твердости деформируемого материала. Так, для мягкой стали разогрев при комнатной температуре составляет $\cong 120$ К, для титановых сплавов, более твердых по сравнению со сталью, — гораздо больше. В этой связи критическое давление возгорания титанового сплава при том или ином способе разрушения материала будет определяться тепловым эффектом, сопровождающим процесс разрушения, а также условиями теплоотвода. Поскольку коэффициенты теплоотдачи α существенно различаются, значение p^* для разрушения металла потоком кислорода ($\alpha \approx 10^5$ Вт/(м²·К)), например, существенно больше, чем в случае растяжения образцов до разрыва в условиях естественной конвекции ($\alpha \approx 10$ Вт/(м²·К)): для титана ВТ1-0 $p^* = 6,2$ МПа [8] и 2,3 МПа [9] соответственно.

При определении ΔT предполагалось, что в процессе появления ювенильной поверхности на отдельных ее элементах с затрудненным теплоотводом практически все тепло, выделившееся за счет работы разрушения металла, расходуется на их разогрев. Естественно, при малой скорости появления указанной поверхности, что имеет место при медленном разрушении металла, указанные условия не выполняются и максимальный разогрев элементов этой поверхности будет меньше, чем в адиабатических условиях, что приведет к соответствующему увеличению значения p^* материала. По этой причине сравнительно медленная пластическая деформация образцов титановых сплавов при растягивающих напряжениях, меньших предела прочности, не приводит к возгоранию материалов при весьма существенных давлениях (например, для сплава ВТ5-1 — при $p_{O_2} \leq 10$ МПа [2]), хотя и в этих условиях появляется ювенильная поверхность металла в виде полос скольжения [2]. Недостаточная скорость появления ювенильной поверхности характерна и для испытаний титановых пластин в кислороде высокого давления на изгиб, когда возгорание металла наблюдалось только при образовании излома [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно предложенной гипотезе воспламенение появляющейся при разрушении тита-

на ювенильной поверхности в кислороде может произойти только в случае, если указанная поверхность или ее фрагменты разогреты до температуры возгорания T^* , каждому значению которой соответствует свое минимальное, необходимое для возгорания давление кислорода p^* . При этом чем больше T^* , тем меньше p^* . При низкой температуре окружающей среды доразогрев до необходимой температуры возгорания (T^*) может произойти за счет тепла, выделяющегося в процессе разрушения металла. Для этого необходимо, чтобы разрушение шло с большой скоростью, а теплоотвод от поверхности разрушения или ее отдельных фрагментов был минимален. Минимальная температура T^* , соответствующая максимальному значению p^* сплавов (для иодидного титана $p^* = 7,0 \div 7,5$ МПа) при комнатной температуре испытаний, составляет ≈ 540 К. Примерно половину указанного уровня обеспечивает разогрев фрагментов ювенильной поверхности за счет работы разрушения металла ($\Delta T \approx 245$ К).

Необходимо отметить, что хотя данная гипотеза формально совпадает с точкой зрения авторов работы [10] о том, что определенной температуре соответствует определенное давление кислорода, при котором происходит возгорание свободной поверхности, смысл термина «температура» в формулировках авторов [10] и настоящей статьи различен. Если по [10] это температура испытаний (окружающей среды, T_0), то согласно нашей гипотезе это сумма температуры T_0 и разогрева ΔT элементов ювенильной поверхности за счет работы разрушения металла. Поскольку из-за различия прочностных свойств работа разрушения для разных сплавов различна, значения ΔT и $T^* = T_0 + \Delta T$ для них также различны, что и определяет различие значений критического давления возгорания материалов.

Давая возможное объяснение влиянию различных факторов на склонность сплавов к возгоранию, автор подразумевает, что химическое взаимодействие разогретой (за счет работы разрушения) ювенильной поверхности с кислородом протекает для всех сравниваемых титановых сплавов с одинаковой скоростью и по близким кинетическим законам. В случае же их существенной разницы, а это, например, можно ожидать при сравнении поведения α - и β -сплавов в кислороде, значения p^* материалов будут отличаться друг от друга благодаря и

этому фактору.

Что касается количественной связи между критическими величинами T^* и p^* , то она может быть установлена после определения закономерностей химического взаимодействия указанных разогретых элементов ювенильной поверхности с кислородом, что требует дальнейших исследований. Остается открытым вопрос и о природе влияния давления кислорода и степени его разбавления на скорость взаимодействия с ювенильной поверхностью металла.

Автор выражает благодарность Н. Т. Ярошенко, В. А. Дидыку, М. А. Балашовой, Н. А. Подлевских за ценные замечания, высказанные в процессе разработки представленной гипотезы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Littman F. E., Church F. M., Kinderman E. M.** A study of metal ignitions. The spontaneous ignition of titanium // *J. Less-Common Metals*. 1961. V. 3. P. 367–378.
2. **Борисова Е. А., Барданов К. В.** Загорание титановых сплавов в кислородсодержащих средах // *Металловедение и терм. обработка металлов*. 1963. № 2. С. 37–40.
3. **Борисова Е. А., Барданов К. В.** О загорании титановых сплавов в кислородсодержащих средах // *Цв. металлургия*. 1963. № 2. С. 47–48.
4. **Jackson J. D., Boyd W. K., Miller P. D.** Reactivity of metals with liquid and gaseous oxygen // *Mater Protect.* 1965. V. 4, N 1. P. 30–33.
5. **Дерябина В. И., Колгатин Н. Н., Лукьянов О. П. и др.** Возгорание низколегированного титанового α -сплава при разрыве в кислородсодержащих газах // *Физ.-хим. механика материалов*. 1971. № 1. С. 16–19.
6. **Болобов В. И., Макаров К. М., Прокофьев А. А.** О возгорании титана в кислороде при различной скорости появления ювенильной поверхности металла // *Инж.-физ. журн.* 1992. Т. 62, № 3. С. 443–445.
7. **Болобов В. И.** Возгорание титана в потоке кислорода // *Физика горения и взрыва*. 1993. Т. 29, № 2. С. 12–15.
8. **Болобов В. И.** Возможный механизм процесса воспламенения металлов в потоке кислорода // *Физика горения и взрыва*. 1998. Т. 34, № 1. С. 50–56.
9. **Болобов В. И., Зиновьев В. А., Шнейрсон Я. М., Чернышев П. В.** Условия применения титановых сплавов в процессах автоклавного выщелачивания сульфидного сырья // *Цв. металлы*. 1998. № 3. С. 31–33.

10. Николаева С. А., Зашихина Т. Н. О загорании титана при повышенных давлениях кислорода // Цв. металлы. 1964. № 1. С. 54–55.
11. 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.
12. 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.
13. Пульцин Н. М. Взаимодействие титана с газами. М.: Металлургия, 1969.
14. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979.
15. Вигли Д. А. Механические свойства материалов при низких температурах. М.: Мир, 1974.
16. Christian J. L., Chafey J. E., Hurlich A., et al. Compatibility of metals and criogenic liquids // Metal Progress. 1963. V. 83, N 4. P. 100–103.
17. Надаи А. Пластичность и разрушение твердых тел. Т. 2. М.: Мир, 1969.
18. Гастев В. А. Краткий курс сопротивления материалов. М.: ГИФМЛ, 1959.
19. Титановые сплавы в машиностроении / Под ред. Г. И. Капырина. Л.: Машиностроение, 1977.
20. Титан в промышленности: Сб. статей / Под ред. С. Г. Глазунова. М.: ГНТИ Оборонгиз, 1961.
21. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. М.: Оборонгиз, 1952.
22. Витман Ф. Ф., Златин Н. А. Сопротивление деформированию металлов при скоростях $10^{-6} \div 10^2$ м/сек. II // Журн. техн. физики. 1949. Т. XIX, вып. 3. С. 315–326.

Поступила в редакцию 26/XII 2001 г.
