

УДК 543.2 + 536.4 + 541.4

А.Л. Чибисов, гл. науч. сотр., д-р техн. наук, проф., А.П. Инчиков, зам. нач. отд., канд. техн. наук, Л.П. Вогман, гл. науч. сотр., д-р техн. наук, С.Г. Габриэлян, ведущий науч. сотр., канд. техн. наук, Ю.К. Нагановский, ведущий науч. сотр., канд. техн. наук (ФГБУ ВНИИПО МЧС России), С.В. Добровенко, нач. отд. (ОАО «НИПТБ «Онега»»)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА

Определены на основе большого массива экспериментальных данных кинетические характеристики окисления титана и установлены условия, при которых изменяется механизм окисления. Рассчитанные значения энергии активации реакции окисления титана свидетельствуют о разных механизмах протекания этого процесса при изменении скоростей нагрева и температуры. Кинетические зависимости окисления образцов титана в интервале температур 600–800 °С позволяют расчетным путем определять степень структурных превращений в титане и прогнозировать возможность загорания металла с учетом времени контакта материала с источником теплоизлучения.

Ключевые слова: термический анализ, энергия активации, механизм окисления титана.

В работе [1] опубликованы результаты экспериментальных исследований окисления титана в атмосфере воздуха, диоксида углерода, азота, аргона и гелия в температурном диапазоне от 30 до 1450 °С. В настоящей работе на основании ранее полученных экспериментальных данных [1] определены кинетические зависимости окисления образцов титана в широком температурном диапазоне и при разных скоростях нагрева.

Термический анализ образцов титана проводился в атмосфере воздуха, азота, диоксида углерода, аргона и гелия, а также с добавкой воды при скоростях нагрева образцов от 0,37 до 100 °С/мин. Скорость нагрева в процессе каждого испытания была постоянной.

В экспериментах использовался порошок титана с формой частиц, близкой к сферической, и со средним их диаметром до 80 мкм. Характерные кинетические кривые окисления дисперсных образцов титана (при различной скорости их нагрева) приведены на рис. 1.

Скоростью окисления является скорость приращения оксидной массы. На рисунках видно, что при повышении скорости нагрева образцов титана с 0,37 до 20 °С/мин максимум скорости окисления смещается в сторону более высоких температур. При этом степень окисления образцов α приближается к единице уже при температуре 900 °С и скорости нагрева 0,37 °С/мин, при температуре 1000 °С и скорости нагрева 2,25 °С/мин. Такое запаздывание в достижении максимальной скорости K_i и степени окисления (превращения) α при увеличении скорости нагрева образцов свидетельствует о наличии фазовых превращений в поверхностной оксидной пленке, которая теряет при этом свои защитные свойства.

С повышением скорости нагрева фазовые превращения могут запаздывать из-за перестройки структуры оксида. Соответственно при этом будет наблюдаться запаздывание в проницаемости оксида для кислорода, поступающего в зону реакции.

Были определены кинетические характеристики этого гетерогенного процесса (в таблице показана лишь часть большого массива расчетных данных). Расчет проводили в соответствии с современными представлениями о протекании гетерогенных процессов окисления [2–6], которые характеризуются переносом кислорода воздуха через растущий слой поверхностного оксида к металлу в зону реакции и сопровождаются уменьшением реакционной поверхности. Для дисперсных образцов титана, частицы которого по своей форме ближе всего к сфере, использовали для расчетов следующую зависимость [5]:

$$k = \frac{[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] a_0}{t}, \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции окисления, мкм/мин; a_0 – начальный радиус частицы, мкм; t – время от начала окисления, мин; α – степень превращения:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0}, \quad (2)$$

где m_0 – начальная масса частицы, г; m – масса металла в частице, непрореагировавшего в момент времени t , г.

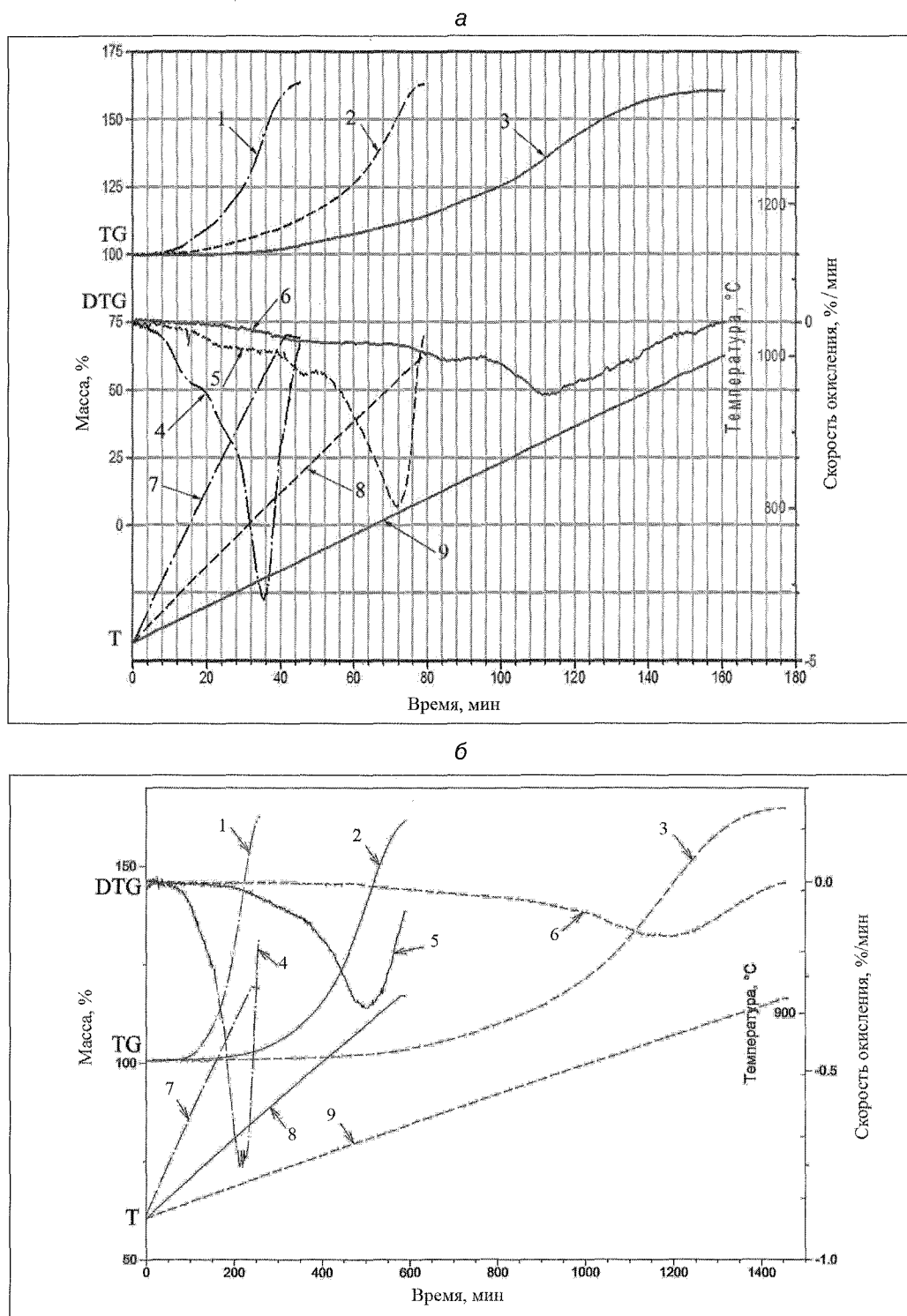


Рис. 1. Термогравиметрические кривые окисления образцов титана на воздухе при разных скоростях нагрева, °С/мин:

а: 1, 4, 7 – 20; 2, 5, 8 – 10; 3, 6, 9 – 2,5; б: 1, 4, 7 – 2,25; 2, 5, 8 – 0,93; 3, 6, 9 – 0,37

Константа скорости в формуле (1) является скоростью движения фронта реакции вглубь частицы металла и зависит от температуры в соответствии с законом Аррениуса [2]:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}, \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – кажущаяся энергия активации, ккал/моль; R – универсальная газовая постоянная, кал/(моль · К); T – текущая температура, К.

Кажущуюся энергию активации определяли как тангенс угла наклона зависимости логарифма константы скорости реакции окисления от обратной температуры, деленной на значение газовой постоянной. Полученные значения E реакции окисления образцов титана свидетельствуют о разных механизмах протекания этого процесса при разных скоростях нагрева и температурах. Так, при низкой скорости нагрева образцов титана (0,37–2,25 °С/мин) с ростом температуры от 650 до 800 °С кажущаяся энергия активации повышается с 7 до 24 ккал/моль и ее значение показывает, что лимитирующей стадией этого процесса является диффузионный перенос кислорода, причем при температурах 600–700 °С основная часть кислорода поступает по «трещинам» или несплошностям в оксидной пленке. При более высоких температурах перенос кислорода дополняется его диффузией через слой оксида. Резкий рост k показывает, что существенный вклад в значение E дает и сам химико-адсорбционный акт реакции окисления. При этом количество окисленного титана при температурах выше 800 °С составляет более 50–70 % от его начальной массы.

Существенным образом механизм окисления образцов титана меняется при более высоких скоростях их нагрева – от 10 до 100 °С/мин (см. таблицу). Резко возрастает E , достигая 50–80 ккал/моль при росте температуры от 600 до 800 °С. Это говорит о том, что фазовые структурные переходы в оксидной пленке при быстром нагреве способствуют снижению ее защитных свойств и отслаиванию от металла за счет термических напряжений и неравновесных фазовых переходов в ней.

Кинетические параметры окисления титана

Скорость нагрева, °С/мин	Текущая температура T , °С	Масса, %	Степень окисления α	Время от начала окисления t , мин	Скорость окисления K_p , мкм/мин	Кажущаяся энергия активации E , ккал/моль
0,37	650	105,00	0,0750	1702,7	0,000603	21,7
	800	128,00	0,4200	2108,1	0,003151	
	600	103,00	0,0450	1568	0,000389	19,5
	800	128,00	0,4200	2108	0,003151	
0,93	600	103,00	0,0450	624	0,000977	15,3
	800	119,00	0,2850	839	0,005046	
	650	104,00	0,0600	677,4	0,001205	18,8
	800	119,00	0,2850	838,7	0,005046	
2,25	600	101,50	0,0225	258	0,001173	18,7
	800	114,00	0,2100	347	0,008719	
	650	102,00	0,0300	280,0	0,001443	23,6
	800	114,00	0,2100	346,7	0,008719	
10	650	100,01	0,0002	63	0,000032	83,6
	800	107,00	0,1050	78	0,018616	
	650	104,00	0,0600	63	0,012961	64,7
	740	160,00	0,9000	72	0,297690	
20	600	100,10	0,0015	29	0,000690	31,7
	800	104,00	0,0600	39	0,020937	
	600	100,01	0,0002	29	0,000069	53,2
	800	104,00	0,0600	39	0,020937	
	600	100,01	0,0002	29	0,000069	54,3
	800	104,50	0,0675	39	0,023617	
	650	101,00	0,0150	31,5	0,006381	15,6
	800	104,00	0,0600	39,0	0,020937	
	650	100,50	0,0075	31,5	0,003183	24,7
	800	104,00	0,0600	39,0	0,020937	
	650	100,01	0,0002	31,5	0,000063	77,6
	800	104,50	0,0675	39,0	0,023617	
100	600	100,01	0,0002	6	0,000345	46,6
	800	102,00	0,0300	8	0,051804	
	650	100,10	0,0015	6,3	0,003176	36,6
	800	102,00	0,0300	7,8	0,051804	
	650	100,01	0,0002	6,3	0,000317	66,8
	800	102,00	0,0300	7,8	0,051804	

Оценка возможности возгорания представленных образцов дисперсного титана выполнена по значению критерия Франк-Каменецкого [2]:

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} f r^2 \frac{E}{RT_0^2} \exp \frac{-E}{RT_0}, \quad (4)$$

где Q – теплота реакции; λ – коэффициент теплопроводности вещества; f – константа, учитывающая концентрацию реагирующего элемента; r – радиус частицы (или конгломерата); E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T_0 – температура образца, соответствующая малой разнице температур в нем при симметричном нагреве.

Анализ расчетов показывает, что при низких скоростях нагрева титана (до 2,25 °С/мин) возгорание его образцов с дисперсностью частиц более 150 мкм невозможно. При этом для образцов с дисперсностью частиц менее 150 мкм значение критерия Франк-Каменецкого находится в пограничной области, и говорить однозначно о возможности их возгорания при таких низких скоростях нагрева сложно. В то же время при высоких скоростях нагрева образцов титана (более 20 °С/мин) с дисперсностью частиц менее 150–200 мкм возгорание вполне вероятно. Однако при дисперсности частиц титана более 300–400 мкм возгорания уже не будет.

Дополнительно были проведены эксперименты (рис. 2), в которых образцы дисперсного титана нагревали в токе аргона до температуры 1200 °С и затем подавали в реакционную камеру воздух. На кривой 2 виден пик тепловыделения, связанного с возгоранием образца. При этой температуре защитные свойства оксидной пленки практически отсутствуют и толщина ее незначительная. Поэтому при напуске воздуха сразу же происходит возгорание образцов титана. Интересно отметить, что именно эти условия эксперимента ближе всего имитируют газорезку титана на практике.

Необходимо отметить существование другого очень важного эффекта, связанного с механизмом окисления титана при высокой температуре. Были проведены эксперименты (рис. 3), в которых образцы дисперсного титана нагревали на воздухе до температуры 875 °С, а затем продували реакционную камеру аргоном. После напуска аргона нагрев продолжали и при 950 °С фиксировали значительный пик тепловыделения. При этом нагрев образца титана в аргоне до этой температуры (рис. 4) не давал такого эффекта. Вероятно, его наличие связано с образованием оксида титана из растворенного в металле кислорода [6].

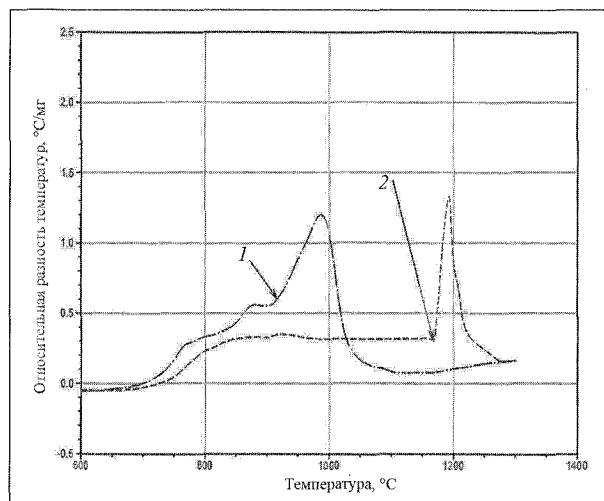


Рис. 2. Влияние атмосферы на ход ДТА-кривых в токе воздуха (1) и аргона с воздухом (2)

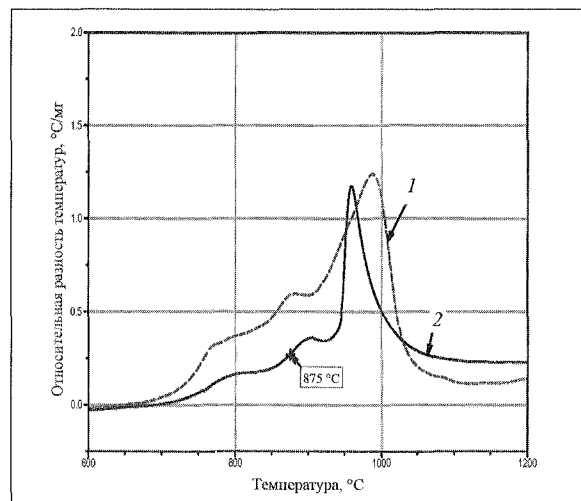


Рис. 3. ДТА-кривые окисления образцов титана (1 – воздух, 2 – нагрев образца до 875 °С, далее напуск аргона)

Необходимо также отметить, что добавка паров воды в атмосферу воздуха в реакционную камеру с образцом дисперсного титана, нагретого до 875 °С, также способствует ускорению процесса его окисления (рис. 5).

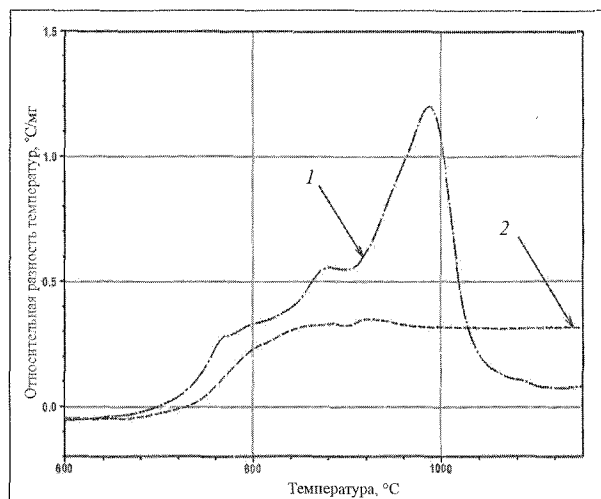


Рис. 4. ДТА-кривые окисления титана в воздухе (1) и аргоне (2)

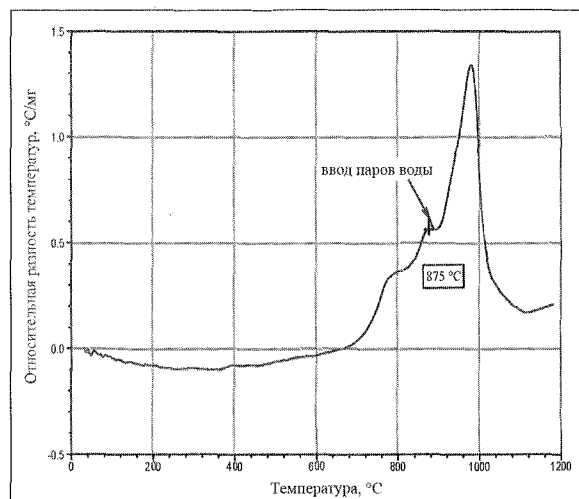


Рис. 5. ДТА-кривая окисления образца титана в воздуха и при вводе (при 875 °С) паров воды

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Кинетические зависимости окисления образцов титана в интервале температур 600–800 °С можно выразить следующими формулами (τ , мин, α_0 , мкм):

$$\text{– при скорости нагрева } 0,37 \text{ °С/мин: } \alpha = 1 - \left(1 - \frac{\tau \cdot 3154 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{21,7}{RT}}}{a_0} \right)^3;$$

$$\text{– при скорости нагрева } 0,93 \text{ °С/мин: } \alpha = 1 - \left(1 - \frac{\tau \cdot 5042 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{18,8}{RT}}}{a_0} \right)^3;$$

$$\text{– при скорости нагрева } 2,25 \text{ °С/мин: } \alpha = 1 - \left(1 - \frac{\tau \cdot 8732 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{23,6}{RT}}}{a_0} \right)^3;$$

$$\text{– при скорости нагрева } 10 \text{ °С/мин: } \alpha = 1 - \left(1 - \frac{\tau \cdot 19173 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{83,6}{RT}}}{a_0} \right)^3;$$

$$\text{– при скорости нагрева } 20 \text{ °С/мин: } \alpha = 1 - \left(1 - \frac{\tau \cdot 24253 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{77,6}{RT}}}{a_0} \right)^3;$$

$$\text{– при скорости нагрева } 100 \text{ °С/мин: } \alpha = 1 - \left(1 - \frac{\tau \cdot 52926 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{66,8}{RT}}}{a_0} \right)^3.$$

Приведенные формулы позволяют расчетным путем определять степень превращения титана при температуре 600–800 °С и прогнозировать в зависимости от времени контакта материала с источником теплоизлучения возможность загорания металла.

2. При скоростях нагрева менее 2,25 °С/мин образцов дисперсного титана реакция окисления в области температур 600–800 °С лимитируется в основном массопереносом кислорода через слой оксида в зону реакции. Эта реакция происходит в диффузионной области и характеризуется сравнительно низкими значениями кажущейся энергии активации (7–24 ккал/моль). С ростом

температуры более 700 °С вклад в значение кажущейся энергии активации процессов окисления начинает давать химико-адсорбционный акт, это видно по росту значения k .

При более высоких скоростях нагрева (от 10 до 100 °С/мин) процесс окисления смещается в область более высоких температур из-за термических напряжений и неравновесных структурных превращений в оксиде, что приводит к глубоким структурным изменениям поверхности металла и повышению роли химико-адсорбционного взаимодействия окислителя и металла, при этом происходит переход окисления в кинетическую область с повышением значения кажущейся энергии активации до 50–80 ккал/моль. Нарушение защитных свойств оксида титана, по-видимому, связано со структурными превращениями в нем.

3. Рост оксидного слоя на частицах титана и увеличение доли прореагировавшего металла в процессе нагрева его образцов недостаточно полно отражают условия, возникающие при высокотемпературном нагреве титана. Наиболее полно этим условиям соответствуют нагрев образца в атмосфере аргона до 1200 °С и последующая замена аргона воздухом. При этом видно, что образцы титана возгораются. Вероятно, это наблюдение можно связать с взаимодействием титана с растворенным в металле кислородом и образованием оксида титана.

4. Результаты экспериментов с образцами титана при невысоких скоростях их нагрева и относительно низких температурах, характерных для реального пожара, показывают, что титановые конструкции в этих условиях возгораться практически не могут. Вместе с тем загорание порошкового титана и стружки, как показали испытания, возможно при температуре 800 °С и более.

5. Подача воды в зону горения титана при пожаре может инициировать реакцию окисления титана с образованием водорода.

Библиографические ссылки

1. Исследование процессов взаимодействия воздуха, инертных газов с титаном в диапазоне температур 30–1450 °С / Л.П. Вогман [и др.] // Пожарная безопасность. 2011. № 4. С. 53–60.
2. Франк-Каменецкий Д.И. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 367 с.
3. Злобинский Б.М., Иоффе В.Г., Злобинский В.Б. Воспламенение и токсичность металлических порошков. М.: Металлургия, 1972. 263 с.
4. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 392 с.
5. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
6. Костина Е.С. Взрывоопасность порошков титана. Киев: Наукова думка, 1981. 200 с.

Материал поступил в редакцию 06.02.2013 г.

A.L. Chibisov, A.P. Inchikov, L.P. Vogman, S.G. Gabrielyan, Yu.K. Naganovskiy, S.V. Dobrovenko

THE KINETIC CHARACTERISTICS OF HIGH-TEMPERATURE TITAN OXIDATION

The kinetic characteristics of titan oxidation were determinate based on the massif of experimental data. The conditions, under which the oxidation mechanism changes, were established. Calculated values of the activation energy during the oxidation reaction indicate that kinetics of this process change with heating rates and temperature. Kinetic characteristics of the oxidation of titan patterns in the temperature range from 600 to 800 °С allow to determine the degree of structure transformations in titan by calculation way and to forecast the possibility of the metal ignition taking into consideration the time of the contact of material with the heat radiation source.

Keywords: *thermal analysis, activation energy, mechanism of titan oxidation.*

Чибисов Андрей Леонидович – главный научный сотрудник, доктор технических наук, профессор; **Инчиков Андрей Павлович** – заместитель начальника отдела, кандидат технических наук. Тел.: (495) 524-82-25. E-mail: voz1@yandex.ru; **Вогман Леонид Петрович** – главный научный сотрудник, доктор технических наук. Тел. (495) 529-84-12. E-mail: vniipo-3.5.3@mail.ru; **Габриэлян Станислав Гургенович** – ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук. Тел. (495) 521-86-47. E-mail: gabricop@vandex.ru; **Нагановский Юрий Кузьмич** – ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук. Тел. (495) 524-82-40. E-mail: reut11731@mail.ru (ФГБУ ВНИИПО МЧС России).

Адрес: мкр. ВНИИПО, 12, Балашиха, Московская область, 143903, Россия;

Добровенко Сергей Вячеславович – начальник отдела (ОАО «НИПТБ «Онега»»).

Chibisov Andrey Leonidovich – Main Researcher, Doctor of Technical Sciences, Professor; **Inchikov Andrey Pavlovich** – Deputy Head of Department, Candidate of Technical Sciences. Phone: (495) 524-82-25. E-mail: voz1@yandex.ru; **Vogman Leonid Petrovich** – Main Researcher, Doctor of Technical Sciences. Phone: (495) 529-84-12. E-mail: vniipo-3.5.3@mail.ru; **Gabrielyan Stanislav Gurgenovitch** – Leading Researcher, Candidate of Technical Sciences. Phone: (495) 521-86-47. E-mail: gabricop@vandex.ru; **Naganovskiy Yury Kuzmich** – Leading Researcher, Candidate of Technical Sciences. Phone: (495) 524-82-40. E-mail: reut11731@mail.ru (FGBU VNIIPPO EMERCOM of Russia).

Address: mkr. VNIIPPO, 12, Balashikha, Moscow region, 143903, Russia.

Dobrovenko Sergey Vyacheslavovich – Head of Department (OAO «NIPTB «Onega»»).