



Пожаробезопасные титановые сплавы и особенности их применения

Н.А. Ночовная

Е.Б. Алексеев

А.Ю. Изотова

А.В. Новак

Февраль 2012

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем 30 научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в 4 филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Титан»,
№ 4, 2012 г.

Электронная версия доступна по адресу: www.viam.ru/public

Пожаробезопасные титановые сплавы и особенности их применения

Н.А. Ночовная, Е.Б. Алексеев, А.Ю. Изотова,
А.В. Новак

Всероссийский институт авиационных материалов

One of the most dangerous factors of aviation accidents is titanium fire, i.e. ignition of titanium parts upon the certain thermodynamic parameters. In this article the main reasons of titanium fire occurrence are represented, and approaches to creation of fireproof titanium alloys are stated.

Key words: fireproof titanium alloys, intermetallic titanium alloys.

Ключевые слова: пожаробезопасные титановые сплавы, интерметаллидные титановые сплавы.

Введение

Пожароопасность титана обусловлена его химической активностью при высокой температуре. При комнатной температуре компактный титан обладает высокой стойкостью к различным химическим средам. Слабая химическая активность при нормальной температуре составляет основу его высокой коррозионной стойкости. При высоких температурах, напротив, титан становится весьма химически активным и энергично вступает в реакцию соединения с кислородом, азотом, водородом, углеродом, серой, бромом, хлором, фтором. Скорость выделения тепла при этих реакциях может достигать уровня, при котором начинается горение.

По своим термодинамическим параметрам титан резко отличается от других элементов, используемых в качестве основы конструкционных сплавов. У него наиболее высокая, после алюминия, теплота образования окисла и наиболее низкие теплопроводность и коэффициент термической активности. Высокая теплотворная способность химических реакций,

особенно при взаимодействии с кислородом, по сравнению с теплотворной способностью других элементов приводит к тому, что титан восстанавливает многие окисные соединения других элементов.

Обзор случаев загорания титановых сплавов при эксплуатации

Горение титана и его сплавов рассматривается как этап окисления, возникающий после того, как скорость разогрева в зоне окисления превзойдет скорость потери тепла. При этом происходит нарастание температуры, продолжающееся до уровня, при котором сумма радиационной, конвективной и кондуктивной составляющих потери тепла сравняется с притоком тепла от реакции окисления. С этого момента начинается теплоравновесная реакция окисления с разогревом до высокой температуры, вызывающей яркую вспышку. Эта теплоравновесная реакция окисления и называется горением.

Ситуация, при которой скорость разогрева начинает превосходить скорость потери тепла, может возникнуть вследствие ряда причин:

- при высокой скорости нагрева внешним источником тепла суммирование притока тепла от внешнего источника с теплом, генерируемым реакцией окисления, может дать скорость разогрева бóльшую, чем скорость потери тепла (в основном на кондукцию);

- в случае прекращения торможения притока кислорода в зону окисления вследствие удаления образовавшегося слоя окисла, например, в результате его расплавления и исчезновения при высокой скорости потока воздуха или при фазовых изменениях в окисле, сопровождающихся повышением его плотности, а также других причин.

В отличие от других конструкционных сплавов титановые сплавы могут гореть (в зависимости от состояния окислителя) при любой температуре вплоть до криогенной (например, при температуре жидкого кислорода). Факторами горючести являются: концентрация кислорода (содержание кислорода, давление, плотность среды), количество подводимого тепла. Критерий горения – скорость распространения фронта горения по детали

(образцу). Скорость горения резко возрастает с повышением давления и температуры.

Число случаев загорания и горения деталей из титановых сплавов достаточно велико. Большинство из них (более 90%) связано с работой газотурбинных двигателей, детали компрессора которых изготовлены из титановых сплавов. Следующей по числу загораний (но на порядок меньше по величине) является область использования титана в химическом машиностроении для изготовления газовых емкостей, перекачивающих устройств, других деталей и узлов, работающих под высоким внутренним давлением на смесях воздуха и кислорода или жидких окислителях, в средах, содержащих более 35% кислорода. Наибольший фактический материал для анализа причин загорания дают случаи загорания деталей в компрессорах газотурбинных двигателей. При этом все известные случаи загорания титана связаны с аварийной ситуацией. Не известно ни одного случая титанового пожара компрессора вследствие самовозгорания титана, который не сопровождался бы тем или иным нарушением нормальной работы конструкции, той или иной нештатной или аварийной ситуацией. Точно так же все без исключения известные случаи загорания газовых емкостей, деталей и узлов оборудования из титановых сплавов на заводах химического машиностроения были связаны с разрушением или повреждением. Общим обстоятельством для всех случаев загорания являлось образование свежей, так называемой ювенильной поверхности разрушения (излома). Образование такой поверхности является обязательным условием загорания. Следует отметить, что появления чистой от загрязнений поверхности не происходит в среде воздуха атмосферного давления и состава и при комнатной температуре.

При комнатной температуре самовозгорание может происходить в момент образования ювенильной поверхности в среде, богатой кислородом, и только при некоторых критических значениях его концентрации и давления, причем уровень этих критических значений зависит от состава сплава, условий разрушения и других факторов. Исследование большого

числа случаев самовозгорания, имевших место на протяжении многих лет, а также искусственно полученных при различных типичных видах разрушения, показывает, что в среде обычного воздуха (при содержании кислорода 21,3%) возникновение очагов самовозгорания происходит только тогда, когда температура поверхностного слоя, образуемого при окислении, повышается до 1200°C. При этой температуре растворимость кислорода в титане возрастает до 36 ат. %, кислород переходит из оксидной пленки в металл. Диоксид TiO_2 восстанавливается до низших окислов Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO и далее до Ti_2O . Плотность монооксида на 20% выше, чем плотность диоксида. С увеличением плотности снижается удельный объем, вследствие чего происходит растрескивание и отделение оксидного слоя с обнажением зоны химической реакции. При этом с возрастанием поступающей массы кислорода происходит ускорение реакции, скорость генерации тепла начинает превышать скорость теплоотвода, и окисление переходит в горение.

В мировой авиационной практике известно более 100 случаев пожаров авиационных двигателей, вызванных самовозгоранием титановых деталей компрессора. Доступный объем анализа дает следующее распределение причин, приведших к загоранию:

- разрушение пера лопатки – 72%;
- обрыв лопатки у замка или разрушение замка – 10%;
- разрушение диска – 10%;
- нарушение соосности ротора и статора, приводившее к касанию деталей ротора о направляющий аппарат и к интенсивному трению, и др. – 8%.

Статистика показывает, что вероятность загорания возрастает с повышением температуры и плотности воздуха. Так, в компрессоре низкого давления отмечалось около 15% случаев загорания, а в компрессоре высокого давления (где выше и плотность, и температура воздуха) – 85%.

Общим итогом анализа является заключение, что самовозгорание титановых деталей компрессора ГТД происходит исключительно в результате разогрева металла, возникающего в парах трения, до некоторой

критической температуры. Вероятность разогрева до критической температуры возрастает с увеличением начальной температуры металла, т.е. загорание наиболее вероятно в компрессоре высокого давления, где температура выше.

Самоподдерживающееся горение было основным объектом исследования горючести серийных титановых сплавов [1]. В этих исследованиях авторы исходили из того, что внешние причины титанового пожара компрессоров ГТД весьма многообразны, и поэтому трудно выделить какой-либо единственный фактор. Также считалось, что главная практическая задача сводится к тому, чтобы вовремя погасить пожар, т.е. не допустить прогара корпуса двигателя и выброса горящего расплава на силовую конструкцию летательного аппарата. Основное средство тушения титанового пожара – остановка двигателя, т.к. в отсутствие притока воздуха титановый пожар прекращается. Отсюда следует вывод о необходимости создания медленно горящих сплавов, для того, чтобы успеть потушить пожар прежде, чем он выйдет за пределы двигателя. В качестве критерия при создании таких сплавов принималась скорость прогара лопатки поперек ее оси (хордовая) и вдоль кромки (трансверсальная) при распространении горения от точечного источника (использование метода прожигания отверстия лазером).

Пожаробезопасные сплавы на основе титана

Изложенные выше основы самовозгорания сплавов титана при трении и самоподдерживающегося горения позволяют сформулировать следующие направления исследований по разработке пожаробезопасных титановых сплавов, реализация которых может существенно снизить возможность возникновения титанового пожара в компрессоре ГТД. К таким направлениям следует отнести:

– снижение темпа разогрева при трении настолько, чтобы не была достигнута температура самовозгорания титана, а процесс трения прекратился раньше;

– управление диффузионными процессами перед фронтом окисления, как предваряющей стадией процесса инициирования загорания, за счет создания барьерного слоя со значительно повышенной концентрацией элемента, определяющего негорючесть (в возможной степени) сплава;

– легирование сплава элементами, повышающими его защитные свойства.

Известно, что тепловыделение при трении связано с величиной предела текучести. По мере повышения температуры предел текучести понижается. Если предел текучести будет снижен до минимальных значений (например, до 10–20 МПа) при температуре на 200–300°С ниже температуры возгорания T_3 , то можно рассчитывать, что температура возгорания вообще не будет достигнута, т.к. тепловыделение будет весьма небольшим, в то время как потери тепла будут возрастать.

Вторым ресурсом снижения тепловыделения является уменьшение коэффициента трения за счет образования жидкой фазы при температуре, близкой (но ниже) к температуре возгорания.

Также немаловажным является повышение защитных функций окислов при переходе к температуре ~1200°С. До этой температуры окалина на титановых изделиях является достаточно плотной и препятствует транспортировке кислорода. Одной из причин потери защитных функций окислы является изменение ее состава – переход от высшего окисла TiO_2 , образующегося при температуре ~1200°С, к низшим – Ti_3O_5 , Ti_2O_3 . Этот переход происходит с существенным изменением удельного объема окислов, что приводит к разрушению и отделению слоя окислы. Образование низших окислов является следствием недостатка кислорода, возникающего в результате повышенной диффузии кислорода в твердый раствор с образованием α -слоя с содержанием до 36,7% кислорода. Миграция эвтектикообразующего элемента с образованием барьерного слоя, требующая затраты энергии, может воспрепятствовать увеличению толщины альфированного слоя, а вместе с этим и переходу к низшим окислам.

Именно поэтому одним из первых направлений по созданию пожаробезопасных титановых сплавов являлась разработка сплавов на основе эвтектических систем. В таких сплавах при критических температурах могут образовываться легкоплавкие прослойки, что вызовет переход к жидкостному трению и приведет к снижению коэффициента трения. В этих сплавах при достижении некоторой критической температуры происходит резкое снижение предела текучести, поэтому становится возможным реализовать указанные выше эффекты.

Титан образует следующие эвтектические системы: титан–медь, титан–никель, титан–кобальт [2]. Во всех этих системах при концентрациях легирующего элемента в пределах 10–20% могут образовываться легкоплавкие интерметаллидные фазы, находящиеся при температурах ниже 1200°C в жидком состоянии.

При выборе системы для разработки пожаробезопасного сплава учитывалась необходимость обеспечения в сплаве, помимо высокого сопротивления загоранию в условиях работы компрессора, еще и необходимого уровня физико-механических свойств, в том числе жаропрочности, на уровне, близком к уровню свойств серийных сплавов, используемых для изготовления узлов компрессора.

Наибольший интерес для разработки такого сплава представляла система Ti–Cu, поскольку она имеет низкую температуру солидус эвтектики и наиболее высокую теплопроводность. Но сплавы, созданные на основе этой системы, имели весьма низкие пластические свойства, поэтому их практическое применение было крайне затруднено.

Еще одним направлением поиска жаростойких сплавов являются попытки создать сплавы на базе однофазных β -систем [3]. К настоящему времени создан ряд подобных сплавов. Наиболее приемлемыми являются сплавы: «С» (Ti–35V–15Cr); BuRTi (Ti–25V–15Cr–2Al–0,2C); Ti40 (Ti–25V–15Cr–xSi) и ВТТ [4].

По уровню механических свойств пожаробезопасный сплав ВuRТi практически не уступает жаропрочным титановым сплавам и, на первый взгляд, вполне мог бы их заменить, если не принимать во внимание его стоимость и плотность. Однако термин «пожаробезопасный» еще не означает жаропрочный и жаростойкий. Изучая окисление сплава Ti40 при температуре 700°С, можно увидеть, что в процессе взаимодействия с кислородом окалина сильно разбавляется окислом V₂O₅, что делает ее пористой и проницаемой для кислорода уже после выдержки в течение 10 ч [5].

Таким образом, пожаробезопасные титановые сплавы имеют лишь одно преимущество перед сплавами типа VT18У, VT41 и IMI834 – это собственно их пожаробезопасность [6]. Вместе с тем и эти сплавы подвержены возгоранию при определенных условиях (повышенной температуре и давлении потока).

Существующий в настоящее время предел рабочих температур (500–600°С) для жаропрочных титановых сплавов уже оказывается недостаточным и заставляет конструкторов использовать жаропрочные стали и никелевые сплавы для изготовления деталей компрессора высокого давления ГТД нового поколения.

Именно поэтому возможность повышения рабочих температур титановых сплавов выше указанных представляется исключительно заманчивой, поскольку при этом открывается возможность снижения массы не только компрессора, но и некоторых узлов турбины.

Перспективными жаропрочными пожаробезопасными материалами являются интерметаллидные титановые сплавы [7].

Основными принципами создания пожаробезопасных интерметаллидных титановых сплавов являются:

- снижение доли содержания титана с повышением содержания «негорючих» легирующих элементов (до 30–50 масс. %) в интерметаллидных титановых сплавах;

– управление диффузионными процессами: интерметаллидные титановые сплавы имеют сверхструктурную решетку с более прочными межатомными связями, что обуславливает низкие коэффициенты диффузии и небольшую растворимость кислорода.

Особенно интересными оказались свойства сплавов на основе интерметаллидных соединений TiAl (гамма-фаза или γ) и Ti₂AlNb (орто-фаза или O) [8, 9] с рабочими температурами 650–700°C для деформируемых орто-сплавов и 750–800°C – для литейных гамма-сплавов.

Проведенные исследования данной группы сплавов показали их основные преимущества:

- высокие упругие и прочностные характеристики;
- низкий коэффициент термического расширения;
- высокие характеристики МЦУ и МнЦУ;
- высокую жаростойкость и лучшие жаропрочные свойства.

Вывод

Таким образом, в настоящее время наиболее перспективными пожаробезопасными сплавами являются сплавы на основе интерметаллидов титана, в первую очередь – это орто-сплавы. Эти сплавы помимо пожаробезопасности отвечают всем требованиям, предъявляемым к жаропрочным титановым сплавам. Однако сдерживающим фактором на пути к широкому применению интерметаллидных титановых сплавов является более сложный технологический цикл производства из них деталей и полуфабрикатов. Но стоит заметить, что в настоящее время в связи с повышенной заинтересованностью авиакосмической отрасли в новых перспективных материалах, способных работать при повышенных температурах и в более агрессивных средах, а также благодаря современным технологиям производства данная группа материалов имеет все основания занять свою нишу среди новых перспективных жаропрочных материалов.

Список литературы:

1. Борисова Е.А., Складов Н.М. Горение и пожаробезопасность титановых сплавов. / Под ред. Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2007. – 87 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под общей ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1997, 3 тома.
3. Ночовная Н.А., Грибков Ю.А. Особенности и перспективы применения бета титановых сплавов // Сборник трудов Международной научно-технической конференции Ti-2008 в СНГ. Санкт-Петербург, 2008.
4. Udomphol T., Wenman M., Voice W., Bowen P. Micromechanisms of Fracture in Burn Resistant Ti–25V–15Cr–2Al–0,2C alloy // 10th world conference on titanium. 2003. v. V. p. 2832.
5. Liu C.L., Zhao Y.Q., Qu H.L., Zhu K.Y., Wu H., Li Y.L. Study on Microstructure of Ti40 Burn Resistant Titanium Alloy // 10th world conference on titanium. 2003. v. V. p. 2825.
6. Кашапов О.С., Павлова Т.В., Ночовная Н.А. Влияние режимов термической обработки на структуру и свойства жаропрочного титанового сплава для лопаток КВД // Авиационные материалы и технологии. 2010. №2. С. 8–13.
7. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. Спецвыпуск. 2012. С. 157–167.
8. Nochovnaya N., Ivanov V., Alexeev E., Izotova A. Opportunities of increase of mechanical properties of the of the deformed semifinished products from Ti–Al–Nb system alloys // Ti 2012: Proceedings of the 12th World Conference on Titanium. 2011. v. 2. P. 1383–1386.
9. Ночовная Н.А., Иванов В.И., Алексеев Е.Б., Кочетков А.С. Пути оптимизации эксплуатационных свойств сплавов на основе интерметаллидов титана // Авиационные материалы и технологии. Спецвыпуск. 2012. С. 196–206.