

# 钛颗粒着火过程氧化膜破裂行为的理论研究

弭光宝<sup>1,2</sup>, 黄旭<sup>1</sup>, 曹京霞<sup>1</sup>, 曹春晓<sup>1</sup>

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 清华大学新材料国际研发中心, 北京 100084)

**摘要:** 在着火热自燃理论上, 通过分析钛颗粒表面氧化膜与基体之间的应力状态, 结合实验事实, 提出氧化膜最外层首先发生破裂但不形成贯穿裂纹的观点, 基于该观点建立模型理论研究外层氧化膜的破裂行为对钛颗粒着火过程的影响, 并对钛的着火过程进行物理模拟实验研究。结果表明: 在 673 ~ 1373K 范围, 当环境温度较低时, 钛颗粒发生恒温氧化, 氧化膜破裂导致氧化动力学曲线由抛物线向直线转化, 当处于高温时, 氧化膜的破裂使着火温度降低 45K, 不会对钛颗粒的着火过程产生强烈影响; 当钛颗粒尺寸增大时, 钛颗粒的着火温度未出现明显升高, 与铝颗粒着火过程氧化膜的完全破裂机制不同; 氧化膜内应力的变化使由外而内的裂纹扩展到一定程度后停止, 即外层氧化膜不完全破裂, 从而加速氧在内层氧化膜内扩散, 增大了钛颗粒发生着火的敏感性; 非等温氧化实验间接验证了外层氧化膜非贯穿破裂对钛着火过程影响的理论研究。

**关键词:** 钛火; 外层氧化膜; 破裂机理; 钛颗粒; 着火模型; 非等温氧化

**DOI:** 10.3969/j.issn.1005-5053.2012.6.003

**中图分类号:** TG146.23; V231.24

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-5053(2012)06-0025-07

高温钛合金因其良好的综合性能在航空发动机上应用日益广泛<sup>[1]</sup>。然而, 随着先进航空发动机推重比的提高, 压气机中的钛合金制件将承受更高的温度、压力和气流速率, 这种条件下“钛火”危险发生的倾向性和严重性大大增加<sup>[2,3]</sup>, 对钛着火的基础理论及防“钛火”技术的研究提出了迫切需求。

钛颗粒的氧化与着火机制是系统研究发动机“钛火”的重要组成部分, 在过去几十年里被广泛关注<sup>[4-7]</sup>。在早期研究中, Merzhanov 等<sup>[8-10]</sup>假设钛颗粒表面形成的氧化膜在快速升温过程中不发生破裂, 应用热自燃理论解释了钛的着火特性, 并得出颗粒尺寸不会影响着火温度。之后, Брейгер 等<sup>[7,11-13]</sup>实验研究表明, 钛颗粒表面的氧化膜在压力、静电等外界因素作用下会发生破裂, 并在低温环境下发生着火(着火温度在 673 ~ 1373K 之间), 但是采用热自燃理论难以给出满意的解释。Rozenband 等<sup>[14,15]</sup>首先将氧化膜的破裂引入金属着火的研究, 认为金属/氧化膜界面处应力达到最大值, 氧化膜发生整体或阶段性完全破裂导致着火发生, 并用铝粉末冷却过程的热分析实验进一步说明氧化膜

破裂导致着火发生的可能性, 这种金属/氧化膜热膨胀系数差异引起的氧化膜破裂行为可以较好地分析钛着火温度范围大的现象。

然而, 钛颗粒表面形成的氧化膜与铝不同, 具有分层特征, 在钛的高温氧化和燃烧实验中, 往往观察到外层氧化膜疏松多裂纹, 内层氧化膜致密且与金属基体紧密连接<sup>[16-18]</sup>, 这与在金属/氧化膜界面处内层氧化膜发生完全破裂的观点矛盾。钛颗粒着火过程发生是否仅取决于内层氧化膜破裂形成贯穿裂纹, 还是外层氧化膜破裂不形成贯穿裂纹也起作用, 囿于着火过程的复杂性及实验条件的限制, 这些问题至今仍不十分清晰。因此, 本工作从实验出发, 假设外层氧化膜应力达到最大值并发生不完全破裂, 尝试通过建立模型理论研究外层氧化膜破裂对于钛颗粒着火过程的影响, 包括氧化膜破裂对钛颗粒氧化动力学曲线的影响、颗粒尺寸变化对着火温度的影响等方面, 旨在从氧化膜破裂角度深入认识和揭示钛的着火机制。

## 1 模型

### 1.1 钛颗粒着火的热理论

假设球形钛颗粒静止于氧化气氛中, 气体温度保持恒温, 颗粒的初始温度为室温。钛颗粒在气体中快速加热, 颗粒表面发生氧化。可以用下式描述该过程<sup>[8,9]</sup>:

收稿日期: 2012-03-30; 修订日期: 2012-05-25

基金项目: 预研项目(51312030501); 航空科学基金(20123021004)

作者简介: 弭光宝(1981—), 男, 博士, 主要从事航空发动机钛合金的抗燃烧性能与机理研究, (E-mail) miguangbao@163.com。

$$\frac{1}{3}\rho_m c_m R \frac{dT}{dt} = q_{ox}\rho_{ox} \frac{d\delta_{ox}}{dt} - \frac{\lambda}{R}(T - T_{gas})$$

$$t = 0, T = T_0, \delta = \delta_0 \quad (1)$$

式中,  $\rho_m$  和  $c_m$  为钛的密度和比热;  $R$  和  $T$  为钛颗粒半径和温度;  $q_{ox}$  为生成单位质量氧化物时反应释放的热量;  $\rho_{ox}$  为氧化物的密度;  $\delta_{ox}$  和  $\delta_0$  为氧化膜的厚度和初始厚度;  $\lambda$  为气体的热导率;  $T_{gas}$  为气体环境的温度; 当钛颗粒发生着火时, 气体环境温度即为着火温度,  $T_0$  表示钛颗粒的初始温度。

室温下, 钛的氧化膜为非晶态, 厚度小于 5nm; 在升高温度至 1400K, 钛氧化只生成金红石结构的二氧化钛<sup>[10]</sup>。氧在高温下可以大量溶解于基体中, 但是氧在基体的固溶速率远小于氧化反应速率, 即这个过程氧化膜生长比较快, 根据实验得到的着火温度范围为 673 ~ 1373K, 可以简化认为钛在着火过程中生成的产物只有二氧化钛, 且忽略氧在基体中的溶解作用。因所研究着火温度在 673K 以上, 低温下的氧化暂不考虑, 可以用高温下的氧化动力学曲线代替。在 873 ~ 1273K, 氧化的初始阶段为抛物线规律, 随后转变为直线规律, 温度越高, 抛物线规律向直线的转变越快, 在 1273K 以上, 重新变为抛物线规律<sup>[19,20]</sup>。钛的着火温度范围大部分位于符合抛物线-直线变化规律的氧化温度区域, 因此, 采用这一阶段的氧化动力学曲线。氧化膜未发生破裂前的氧化动力学曲线符合:

$$\frac{d\delta_{ox}}{dt} = \frac{k_p}{\delta_{ox}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

## 1.2 氧化膜的应力和破裂

钛颗粒在氧化和着火的过程中, 氧化膜和基体之间产生两种应力, 即氧化膜和基体热膨胀系数差异造成的热应力, 以及钛氧化为二氧化钛时体积膨胀造成的生长应力<sup>[14]</sup>。可以应用弹性理论来分析氧化膜内的应力。

钛基体的热膨胀系数大于二氧化钛的热膨胀系数, 氧化膜内将产生径向压应力和切向拉应力。钛氧化过程中, 在 1273K 以下, 氧离子穿过氧化膜到

达金属/氧化膜界面与基体反应, 当温度在 1473K 以上, 金属离子的传输才占主导地位<sup>[20]</sup>。所以, 钛颗粒着火过程中的氧化属于凸表面上氧离子传输的氧化类型<sup>[21]</sup>。在界面处, 钛氧化为二氧化钛的体积膨胀可以描述为两种极端情况<sup>[22]</sup>, 一是体积变化完全由径向变形承担, 外层氧化膜受内层氧化膜向外的推挤作用产生径向位移, 在外层氧化膜内产生切向拉应力, 最外层切向拉应力达到临界值时氧化膜产生裂纹; 二是体积变化由各个方向的变形均匀承担, 在界面处压应力最大, 裂纹最先在界面处产生。根据钛高温氧化与燃烧的实验研究结果<sup>[16-18]</sup>, 钛的外层氧化膜疏松多裂纹, 内层氧化膜致密且与基体紧密结合, 如图 1 所示。因此, 以该实验事实为基础, 建立钛颗粒着火过程外层氧化膜破裂的模型, 即外层氧化膜受切向拉应力、内层氧化膜受三向压应力, 如图 2 所示。

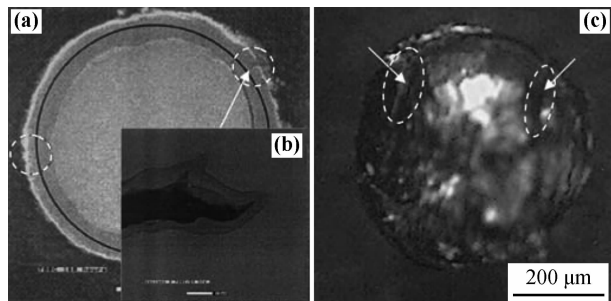


图 1 钛颗粒高温氧化与着火过程外层氧化膜的破裂及形貌<sup>[16-18]</sup> (a) 钛颗粒 973K 时氧化膜的破裂; (b) 钛颗粒 973K 时破裂点的形貌; (c) 空气中 480 $\mu$ m 钛颗粒着火过程氧化膜的破裂

Fig. 1 Fracture and pattern of outer oxide film of titanium particle during oxidation and ignition<sup>[16-18]</sup> (a) oxide film fracture of titanium particle at 973K; (b) pattern of fracture at 973K; (c) oxide film fracture of 480 $\mu$ m titanium particle during ignition in air

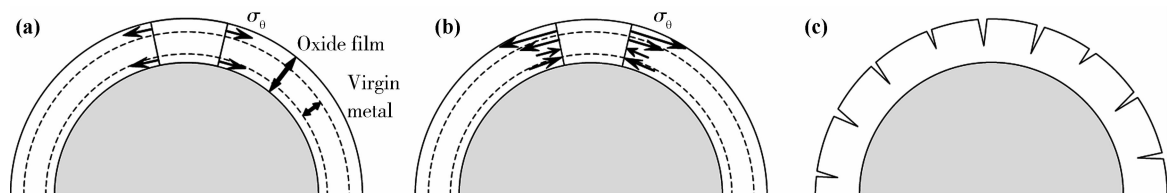


图 2 钛颗粒表面氧化膜内的应力分布和氧化膜破裂形式示意图  
(a) 热应力; (b) 生长应力; (c) 破裂形式

Fig. 2 Schematics of stress distribution in oxide film of titanium particle and its fracture form  
(a) heat stress; (b) growth stress; (c) fracture form

最外层氧化膜的切向拉应力  $\sigma_\theta$  由两部分构成, 即热应力  $\sigma_{\theta 1}$  和生长应力  $\sigma_{\theta 2}$ 。

(1) 热应力  $\sigma_{\theta 1}$

外层氧化膜的热应力  $\sigma_{\theta 1}$  为<sup>[23]</sup>:

$$\sigma_{\theta 1} = \frac{4\Delta T(\alpha_{\text{Ti}} - \alpha_{\text{TiO}_2})E_{\text{TiO}_2}}{3(1 - \mu_{\text{TiO}_2})} \quad (3)$$

式中,  $\Delta T$  为钛颗粒温度与初始温度的差值;  $\alpha_{\text{Ti}}$  为钛的热膨胀系数;  $\alpha_{\text{TiO}_2}$ ,  $E_{\text{TiO}_2}$  和  $\mu_{\text{TiO}_2}$  分别为二氧化钛的热膨胀系数、弹性模量和泊松比。

(2) 生长应力

假设体积变化符合前述第一种极限情况, 体积变化完全由外层氧化膜向外移动的径向位移承担, 生长应力为外层氧化膜内产生的切向拉应力。

最外层氧化膜的径向应力  $\sigma_{r 2}$  为:

$$\sigma_{r 2} = 0 \quad (4)$$

最外层氧化膜中有如下应力-应变关系:

$$\varepsilon_{\theta 2} = \frac{[\sigma_{\theta 2} - \mu_{\text{TiO}_2}(\sigma_{\theta 2} + \sigma_{r 2})]}{E_{\text{TiO}_2}} \quad (5)$$

式中,  $\varepsilon_{\theta 2}$  为外层氧化膜的切向应变。

最外层氧化膜有如下位移-应变关系:

$$\varepsilon_{\theta 2} = \frac{u}{R_{\text{ox}}} \quad (6)$$

式中,  $R_{\text{ox}}$  为氧化后的颗粒半径;  $u$  为最外层氧化膜发生的径向位移;  $u = \delta_{\text{ox}} - \delta_{\text{m}}$  ( $\delta_{\text{m}}$  表示氧化反应消耗的金属厚度)。

由于着火过程生成氧化膜的厚度远小于钛颗粒半径, 即  $R_{\text{ox}} \approx R$ , 所以计算钛氧化为二氧化钛时的体积变化, 存在如下关系:

$$\delta_{\text{ox}} = k\delta_{\text{m}} \quad (7)$$

式中,  $k$  为钛的 Pilling-Bedworth 数。

综合式(4)~(7), 可得生长应力:

$$\sigma_{\theta 2} = \frac{E_{\text{TiO}_2}\delta_{\text{ox}}(k-1)}{kR(1-\mu_{\text{TiO}_2})} \quad (8)$$

因此, 切向拉应力  $\sigma_{\theta}$  为:

$$\sigma_{\theta} = \sigma_{\theta 1} + \sigma_{\theta 2} = \frac{4\Delta T(\alpha_{\text{Ti}} - \alpha_{\text{TiO}_2})E_{\text{TiO}_2}}{3(1 - \mu_{\text{TiO}_2})} + \frac{E_{\text{TiO}_2}\delta_{\text{ox}}(k-1)}{kR(1 - \mu_{\text{TiO}_2})} \quad (9)$$

二氧化钛属脆性相, 在研究温度范围, 氧化膜应力达到最大值后发生脆性裂纹, 破裂准则可用 Griffith 理论描述<sup>[24,25]</sup>:

$$\sigma_{\text{crit}} = \frac{K_{\text{IC}}^c}{(\pi a)^{1/2}} \quad (10)$$

式中,  $K_{\text{IC}}^c$  为临界应力因子;  $a$  为缺陷尺寸, 与氧化膜厚度之间关系为  $a = c\delta_{\text{ox}}$  ( $c$  为常数)。

当满足式(11)时, 破裂发生。

$$\sigma_{\theta} = \sigma_{\text{crit}} \quad (11)$$

当最外层氧化膜发生破裂后, 这些裂纹会向内扩展, 但由于氧化膜内应力逐渐由切向拉应力转为切向压应力, 裂纹扩展到一定程度后会停止, 所以氧化膜不会全部破裂。在继续氧化过程中, 内部新生成的氧化产物会持续向外移动, 应力由原来的三向受压状态逐渐转变为单向受压、两向受拉状态, 原有的裂纹将向新形成的受拉区域扩展。

根据式(9)可知, 外层氧化膜中热应力占总应力的比重小, 可以假定产生热应力的温度区间为颗粒的初始温度到气体环境温度, 数值固定不变, 于是综合式(9)~(11)可以得出,  $\delta_{\text{crit}}/R_{\text{ox}}$  为定值 ( $\delta_{\text{crit}}$  为氧化膜保持完整性的临界尺寸), 即氧化过程中氧化膜生成速率与破裂速率相等, 具有保护作用氧化膜的厚度保持恒定值。此时, 氧化动力学曲线可以表示为:

$$\frac{d\delta_{\text{ox}}}{dt} = \frac{k_p}{\delta_{\text{crit}}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 基本参数的确定

考虑到钛颗粒着火的温度范围为 673~1373K, 故选取符合该温度区间氧化特点的钛的氧化动力学曲线<sup>[26]</sup>:

$$\frac{d\delta_{\text{ox}}}{dt} = \frac{2.77 \times 10^{-6}}{\delta_{\text{ox}}} \exp\left(-\frac{22657}{T}\right) \quad (13)$$

氧化膜破裂发生后曲线变换为:

$$\frac{d\delta_{\text{ox}}}{dt} = \frac{2.77 \times 10^{-6}}{\delta_{\text{crit}}} \exp\left(-\frac{22657}{T}\right) \quad (14)$$

计算过程中选取的基本参数为<sup>[15, 27-29]</sup>:  $\alpha_{\text{Ti}} = 10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{TiO}_2} = 8.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $E_{\text{TiO}_2} = 288 \text{GPa}$ ,  $\mu_{\text{TiO}_2} = 0.30$ ,  $k = 1.73$ ,  $c = 0.2$ ,  $K_{\text{IC}}^c = 3.2 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,  $\rho_{\text{m}} = 4.51 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ ,  $\rho_{\text{ox}} = 4.25 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ ,  $c_{\text{m}} = 0.567 \times 10^3 \text{J/kg} \cdot \text{K}$ ,  $q_{\text{ox}} = 11.11 \times 10^6 \text{J/kg}$ ,  $\lambda = 2.6240 \times 10^{-2} \text{J/(m} \cdot \text{s} \cdot \text{K)}$ ,  $\delta_0 = 3 \text{nm}$ ,  $T_0 = 300 \text{K}$ ,  $\Delta T = T_{\text{gas}} - T_0$ 。

### 2.2 氧化膜破裂对钛颗粒着火的影响

设所研究钛颗粒的原始半径为 1mm, 将上述基本参数代入式(1), (9)~(11), (13)和(14)可以得到钛颗粒在不同环境温度下的升温曲线、氧化膜厚度和最外层氧化膜受到的切向拉应力, 以及氧化膜破裂对升温曲线的影响, 如图3、图4和图5所示。

图3是 1100K 和 1300K 环境温度下钛颗粒的

升温曲线。从图 3a ( $T_0 = 1100\text{K}$ ) 可以看出, 钛颗粒加热至 1100K 后, 颗粒温度基本不发生变化, 即发生等温氧化, 在此温度条件下钛颗粒不发生着火; 从图 3b ( $T_0 = 1300\text{K}$ ) 可以看出, 钛颗粒升温至 1300K 后, 还存在明显的升温阶段, 但并没有发

生跃变而达到钛颗粒热自燃的状态。通过对比图 3a 和 b 可以发现, 随着环境温度的升高, 钛颗粒发生“失稳氧化”的时间快速变短, 氧化膜破裂的阶段在氧化过程中提前, 对钛颗粒升温曲线的影响大大加强。

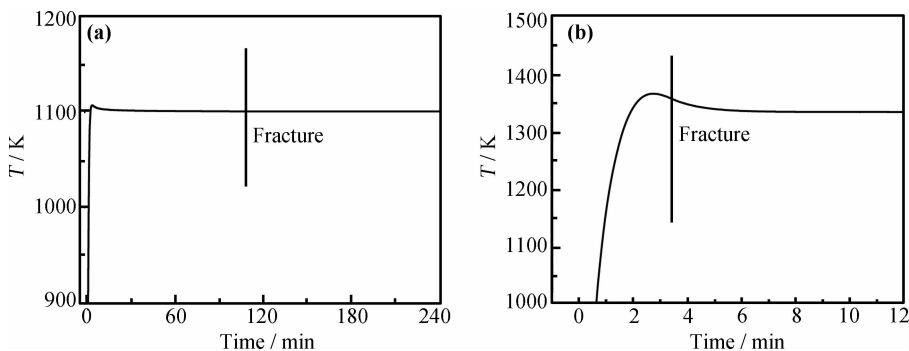


图 3 不同环境温度下钛颗粒的升温曲线

Fig. 3 Heating-up curve of titanium particle under different ambient temperature  
(a) 1100K; (b) 1300K

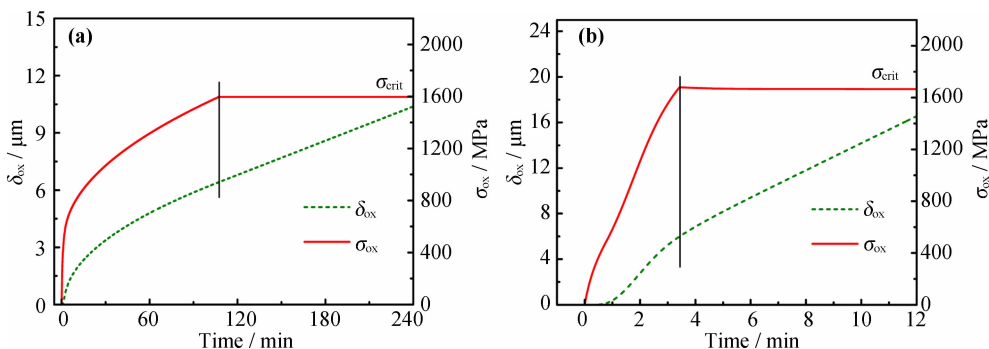


图 4 不同环境温度下氧化膜厚度和最外层氧化膜受到的切向拉应力

Fig. 4 Oxide film thickness and tangential tensile stress in outermost oxide film under different temperature  
(a) 1100K; (b) 1300K

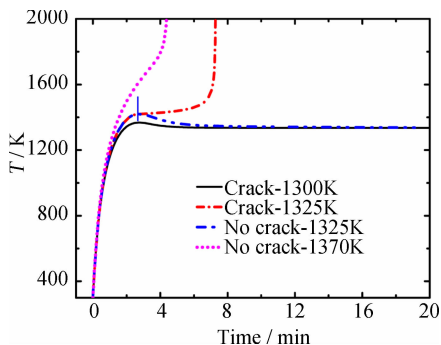


图 5 考虑破裂与不破裂情况下钛颗粒的升温曲线  
Fig. 5 Heating-up curves of titanium particle under different fracture conditions

图 4 为 1100K 和 1300K 环境温度下氧化膜厚度及最外层氧化膜的切向拉应力变化曲线。从图 4

中可以看出, 钛颗粒加热至 1100K 时, 氧化动力学曲线呈现先抛物线后直线的特点(这与钛的氧化特点相符<sup>[19,20]</sup>), 具有明显的阶段性特征, 氧化膜发生破裂所对应的临界厚度  $\delta_{crit} = 6.41\mu\text{m}$ , 而当钛颗粒温度为 1300K 时, 氧化动力学曲线在极短的时间内急剧上升, 氧化膜发生破裂所对应的临界厚度  $\delta_{crit} = 6.01\mu\text{m}$ 。对比图 4a 和 b 可知, 随着环境温度的升高, 外层氧化膜受到的切向拉应力达到临界值的时间迅速减少, 对应的临界厚度随之减小, 更加容易发生破裂。

图 5 对比分析了氧化膜破裂与不破裂对钛颗粒的升温曲线的影响。从图 5 可以看出, 在环境温度为 1325K 时, 因考虑了氧化膜破裂, 则钛颗粒的升温曲线发生了突变, 导致着火发生。可见, 破裂影响了颗

粒的着火特性。通过对比不同环境温度下颗粒的升温曲线,可以得到,当不考虑氧化膜破裂时,颗粒的着火温度为 1368K,当考虑到氧化膜破裂时,颗粒的着火温度为 1323K,着火温度下降了 45K。两者温度差值相对大范围变动的钛着火温度并不显著。所以,氧化膜破裂不会显著影响钛颗粒的升温曲线。换句话说,相对钛颗粒在 673 ~ 1373K 的着火温度范围,外层氧化膜的破裂对钛颗粒着火温度的影响不大。

考虑氧化膜破裂的情况下,通过计算不同环境温度下钛颗粒的升温曲线,确定了颗粒直径分别为 20 $\mu\text{m}$ , 200 $\mu\text{m}$  和 2mm 的钛的着火温度变化,如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着钛颗粒尺寸的增大,着火温度有下降趋势,且都保持在 1300K 以上。这与实验数据<sup>[11]</sup>中着火温度随颗粒尺寸增大而升高和着火温度低至 673K 的现象相矛盾。可见,氧化膜破裂并不是造成钛颗粒的着火温度随着颗粒尺寸发生改变的决定因素。氧化膜破裂的作用比较小是因为钛颗粒氧化膜的破裂方式是外层部分破裂,不会对氧化速率和着火温度造成很大的改变。这与铝颗粒的氧化膜完全破裂机制不同,铝颗粒尺寸越小,细小的铝液滴通过裂纹溢出快速氧化加热铝颗粒的效果越明显,着火越容易发生<sup>[30]</sup>。因而钛着火温度随颗粒尺寸发生较大变化的原因还有待解释。

### 2.3 着火过程的物理模拟实验及在钛合金中的应用

着火指的是氧化速率和温度能够自动加速,出现发光和发热的化学反应过程。换句话说,着火过程是一个自加速的非等温氧化过程,所以采用非等温氧化的实验方法对钛着火过程进行物理模拟,能够反映出着火阶段前期的相关信息。本工作的非等温氧化实验在梅特勒-托利多热分析仪上进行,仪器精度为 0.01 $\mu\text{g}$ 。实验时,将截面为 2.25 $\text{mm}^2$  的试样放入氧化铝坩埚内,通入氮气和氧气混合,气流速率分别为 80 $\text{mL}/\text{min}$  和 20 $\text{mL}/\text{min}$ ,试样以大约 30 $\text{K}/\text{min}$  的速率开始升温。

图 7 和图 8 分别是钛着火过程的非等温氧化增重曲线及氧化膜 XRD 分析结果。从图 7 和图 8 中的 Ti 曲线可以看出,在 673 ~ 1373K 温度区间,随着温度升高,钛的氧化增重比较缓慢,即使在 1050K 以上氧化增重也很小,且没有发生突变;钛非等温氧化后的氧化膜为金红石型  $\text{TiO}_2$ ,且外层氧化膜上存在一些微小的非贯穿裂纹(图 7 中 Ti 曲线箭头指向的标记区域)。说明非等温氧化过程中外层氧化膜的不完全破裂没有导致钛着火发生,这与上述的理论分析结果基本相符,间接验证了外层氧化膜非贯穿破裂对钛着火过程的影响机制。

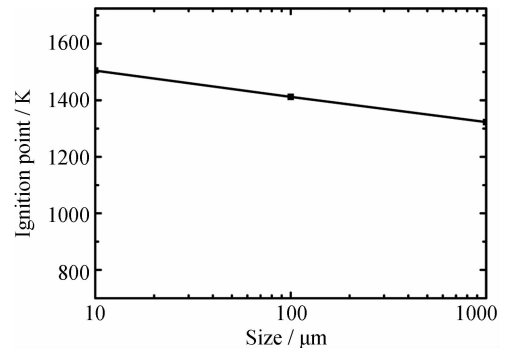


图 6 不同尺寸钛颗粒的着火温度

Fig. 6 Ignition temperature of titanium particles with different sizes

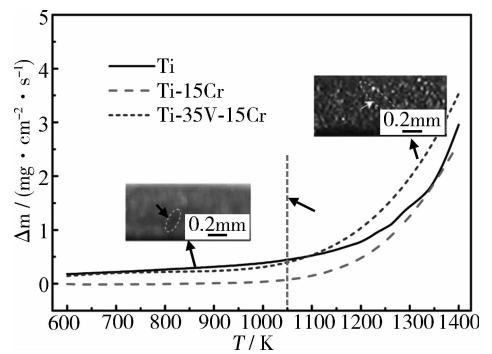


图 7 钛着火过程的非等温氧化增重曲线

Fig. 7 Weight gain curves during titanium ignition due to non-isothermal oxidation

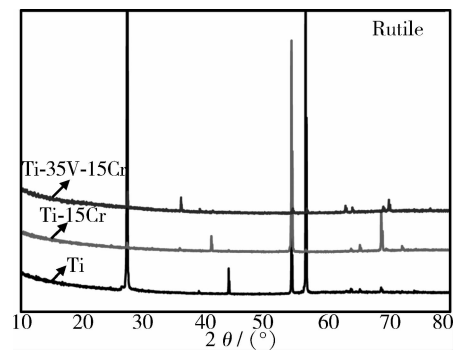


图 8 钛非等温氧化后氧化膜 XRD 分析结果

Fig. 8 XRD results of oxide film of Ti alloys after non-isothermal oxidation

基于上述研究,可以将外层氧化膜的非贯穿破裂行为应用于钛合金的抗着火特性分析。从图 7 和图 8 中 Ti-15Cr 和 Ti-35V-15Cr 曲线可以看出,在 673 ~ 1373K 温区, Ti-15Cr 二元合金和 Ti-35V-15Cr 三元合金的氧化增重曲线与 Ti 相似,均未发生着火;非等温氧化过程中外层氧化膜优先形成金红石型  $\text{TiO}_2$  结构,外层氧化膜上存在的非贯穿裂纹(图

7中 Ti-35V-15Cr 曲线箭头指向的标记区域)没有导致着火发生,说明外层氧化膜上存在微小裂纹不会对 Ti-15Cr 合金和 Ti-35V-15Cr 合金的着火特性产生很大影响,即带有非贯穿裂纹的氧化膜一定程度上也会起到抵抗着火的作用。因此,航空发动机工作条件下,非等温氧化或载荷冲击等作用下外层氧化膜的非贯穿破裂不会对高温钛合金的着火过程产生很大影响。这对于航空发动机防“钛火”钛合金的选材及表面完整的指标要求具有重要参考价值。

### 3 结论

(1)在 673 ~ 1373K 温区,随着环境温度升高,钛颗粒发生“失稳氧化”的时间迅速变短,对钛颗粒升温曲线的影响大大加强。

(2)当环境温度为 1100K 时,外层氧化膜的破裂导致钛颗粒氧化动力学曲线由抛物线向直线转化,当环境温度为 1300K 时,外层氧化膜的破裂使着火温度降低了 45K,即外层氧化膜破裂未对钛颗粒的着火产生强烈影响。

(3)外层氧化膜的破裂不是造成钛颗粒着火温度随着粒径发生改变的决定因素,这与铝颗粒着火过程氧化膜的完全破裂机制不同。

(4)采用非等温氧化实验法间接验证了外层氧化膜非贯穿破裂对钛着火过程影响的理论研究,并将其应用于航空发动机钛合金(Ti-35V-15Cr)的抗着火特性分析,即在 673 ~ 1373K 温区非等温氧化或载荷冲击等作用下外层氧化膜的非贯穿破裂不会对着火过程产生很大影响。

#### 参考文献:

[1] 黄旭,李臻熙,黄浩.高推重比航空发动机用新型高温钛合金研究进展[J].中国材料进展,2011,30(6):21-27.  
(HUANG X, LI Z X, HUANG H. Recent development of new high-temperature titanium alloys for high thrust-weight ratio aero-engines [J]. Materials China, 2011, 30(6): 21-27.)

[2] BORISOVA Y A, SKLYAROV N M. Fireproof titanium alloys [J]. Physical Metallurgy: New Alloys Ished in Russia, 1993 (6): 21-24.

[3] БОРИСОВА Е А, СКЛЯРОВ Н М. Горение и пожаробезопасность титановых сплавов [М]. Москва: ВИАМ, 2002.

[4] ГОДНИКОВ Д А. Воспламенение и горение

порошкообразных металлов [М]. Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2009.

[5] ANDRZEJAK T A, SHAFIROVICH E, VARMA A. On the mechanisms of Ti particle reactions in  $O_2 = N_2$  and  $O_2 = Ar$  atmospheres [J]. Propell Explos Pyrotech, 2009, 34: 53-58.

[6] GRACHUKHO V P, GUREVICH M A, SAVELEV M I. Ignition of isolated titanium particles in oxygen-containing media [J]. Combustion Explosion and Shock Waves, 1978, 14(1): 26-31.

[7] BELONI E, DREIZIN E L. Ignition of titanium powder layers by electrostatic discharge [J]. Combust Sci and Tech, 2011, 183: 823-845.

[8] MERZHANOV A G. Thermal theory of metal particle ignition [J]. AIAA Journal, 1975, 13 (2): 209-214.

[9] KHAIKIN B I, BLOSHENKO V N, MERZHANOV A G. On the ignition of metal particles [J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1970, 6(4): 412-422.

[10] KOVALEV V N, MELNIKOV V K. High-temperature oxidation and thermal ignition of titanium and zirconium plates [J]. Combustion Explosion and Shock Waves, 1978, 14: 279-285.

[11] БРЕЙТЕР А Л, МАЛЬЦЕВ В М, ПОПОВ Е И. Модели воспламенения металлов [J]. Физика горения и взрыва, 1977, 13(4): 558-570.

[12] БОЛОБОВ В И. К механизму самовозгорания титановых сплавов в кислороде [J]. Физика горения и взрыва, 2002, 38(6): 1-7.  
(BOLOBOV V I. Mechanism of self-ignition of titanium alloys in oxygen [J]. Physics of Combustion and Explosion, 2002. 38(6): 1-7.)

[13] БОЛОБОВ В И, ПОДЛЕВСКИХ Н А. Механизм возгорания при разрушении [J]. Физика горения и взрыва, 2007, 43(4): 39-48.  
(BOLOBOV V I, PODLEVSKIKH N A. Mechanism of metal ignition due to fracture [J]. Physics of Combustion and Explosion, 2007, 43(4): 39-48.)

[14] ROZENBAND V I, VAGANOVA N I. A Strength model of heterogeneous ignition of metal particles [J]. Combustion and Flame, 1992, 88: 113-118.

[15] ROZENBAND V I. Thermo-mechanical aspects of the heterogeneous ignition of metals [J]. Combustion and Flame, 2004, 137: 366-375.

[16] STRINGER J. The Oxidation of titanium in oxygen at high temperatures [J]. Acta Metallurgica, 1960, 8 (11): 758-766.

[17] ГЛОТОВ О Г. Горение частиц титана в воздухе [С]. Новосибирск: "Международная конференция" Современные проблемы прикладной математики и

- механики: теория, эксперимент и практика", 2011; 1 – 6.
- [18] LAGOUDAS D C, ENTCHEV P, TRIHARJANTO R. Modeling of oxidation and its effect on crack growth in titanium alloys [J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2000, 183: 35 – 50.
- [19] KUBASCHEWSKI O, HOPKINS E B. *Oxidation of metals and alloys* [M]. London: Butterworths, 1962.
- [20] KOFSTAD P, HAUFFE K, KJOLLESDAL H. Investigation on the oxidation mechanism of titanium [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1958, 12: 239 – 266.
- [21] HANCOCK P, HURST R C. The mechanical properties and breakdown of surface oxide films at elevated temperatures [J]. *Advances in Corrosion Science and Technology*, 1974, 4: 1 – 84.
- [22] HSUEH C H, EVANS A G. Oxidation induced stresses and some effects on the behavior of oxide-films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1983, 54(11): 6672 – 6686.
- [23] LUBLINER J. *Plasticity Theory* [M]. New York: Macmillan Publishing Company, 1990.
- [24] STRAWBRIDGE A, EVANS H E. Mechanical failure of thin brittle coatings [J]. *Engineering Failure Analysis*, 1995, 2(2): 85 – 103.
- [25] HANCOCK P, NICHOLLS J R. Application of fracture-mechanics to failure of surface oxide scales [J]. *Materials Science and Technology*, 1988, 4(5): 398 – 406.
- [26] JENKINS A E. A Further study of the oxidation of titanium and its alloys at high temperatures [J]. *Journal of the Institute of Metals*, 1955, 84: 1 – 9.
- [27] ROBERTSON J, MANNING M I. Limits to adherence of oxide scales [J]. *Mater Sci Techn*, 1990, 6: 81 – 91.
- [28] VALENTIN N, MOISEYEV. *Titanium Alloy: Russian Aircraft and Aerospace Applications* [M]. New York: CRC Press, 2006.
- [29] 莫畏. 钛 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [30] LEVITAS V I, ASAY B W, SON S F, *et al.* Mechanochemical mechanism for fast reaction of metastable intermolecular composites based on dispersion of liquid metal [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101 ( 8 ): 083524.

## Theoretical Research on Oxide Film Fracture Behavior during Titanium Particle Ignition

MI Guang-bao<sup>1,2</sup>, HUANG Xu<sup>1</sup>, CAO Jing-xia<sup>1</sup>, CAO Chun-xiao<sup>1</sup>

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. National Center of Novel Materials for International Research, Tsinghua University, Beijing 100084, China )

**Abstract:** Based on thermal self-ignition theory, in combination with theoretical analysis of the stress between oxide film and matrix with experiment fact, the viewpoint that outermost oxide film fractured first without penetrating crack was put forward, and based on this viewpoint, the model, studying the effect of outer oxide film fracture behavior on titanium particles ignition was established. Further, the physical analogue experiments about titanium ignition were carried out. Research results showed that in lower temperature during 673 – 1373K, titanium particles oxidized thermostatically, and oxidation kinetics curve changed into straight line from parabola due to oxide film fracture. While in higher temperature, ignition temperature was reduced by 45K due to oxide film fracture, which had no obvious effect on ignition process of titanium particles. With increasing in size of titanium particle, there was no obvious change for ignition temperature of titanium particles, which was different from complete fracture of oxide film of aluminum particles. Change of stress in oxide film made crack extension stop after the crack extended to some extent, which accelerated oxygen diffusion in inner layer oxide film and increased ignition sensitivity of titanium particles. Non-isothermal oxidation experiments proved the theoretical research on the effect of nonpenetrative crack of outer layer oxide film on titanium ignition indirectly.

**Key words:** titanium fire; outer layer oxide film; fracture mechanism; titanium particle; ignition model; non-isothermal oxidation