

*В.Г. Шевченко, В.И. Кононенко, И.Н. Латош,
И.А. Чупова, Н.В. Лукин*

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА И ЛЕГИРОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ

Методами дериватографии измерения удельной поверхности и рентгенофазового анализа изучено влияние размера частиц и легирования редкоземельными элементами на окисление порошков на основе алюминия. Показано, что характер окисления определяется процессами, происходящими в барьерном слое продуктов взаимодействия на поверхности частиц.

Повышение эффективности получения и использования ультрадисперсных материалов требует расширения информации о физико-химических процессах, протекающих в различных условиях и средах. Настоящая работа посвящена изучению процессов, происходящих при окислении дисперсных и ультрадисперсных порошков алюминия и его сплавов с редкоземельными элементами.

Исследования проводили на дериватографе Q-1500Д, дифрактометре ДРОН-2.0 методом тепловой десорбции аргона. Образцами для изучения служили порошки, полученные распылением жидкого алюминия азотом (порошки алюминиевые сферические дисперсные марки АСД-4), а также распылением сплавов алюминия с La, Sm и Y (порошки типа АСД). Удельная поверхность порошков 0,3—0,6 м²/г, средний геометрический размер частиц 20—40 мкм, содержание активного металла ~ 99 %. Ультрадисперсные порошки (УДП) получены в электродуговом плазменном реакторе в атмосфере аргона. В обоих случаях атомное содержание редкоземельного элемента в порошках сплавов составляло 0,1 %. Удельная поверхность УДП находилась в пределах 35—40 м²/г, содержание активного металла — 80—86 %. Оценить средний геометрический размер частиц этих порошков не удастся из-за малых размеров и агрегирования, однако средний диаметр находится по величине удельной поверхности $S_{уд}$ порошков и в предположении их сферичности составляет величину менее 0,03 мкм.

На рис. 1, 2 представлены кривые изменения степени превращения α при окислении АСД-4 и УДП алюминия при скорости нагрева 10 К/мин и удельной поверхности порошков в процессе поэтапного окисления с такой же скоростью.

Анализ полученных результатов для АСД-4 показал, что характер окисления определяется процессами, происходящими в барьерном слое оксида на поверхности частиц порошка [1]. Увеличение $S_{уд}$ в процессе программированного нагрева свидетельствует о трещинообразовании в оксидном слое, вызванном разностью коэффициентов объемного расширения металла и оксида, а также появлением в продуктах окисления γ -формы Al_2O_3 .

Нагрев выше 973 К приводит к резкому увеличению скорости окисления и росту $S_{уд}$. Рентгенофазовый анализ продуктов окисления свидетельствует о появлении в них α -формы оксида. Так как $\gamma \rightarrow \alpha$ переход сопровождается сжатием оксидной фазы, то сплошность и защитные свойства оксидной пленки теряются. В результате металл быстро окисляется и растет его удельная поверхность.

Интенсивное окисление УДП алюминия при нагревании на воздухе начинается при температуре, почти в 2 раза более низких, чем АСД-4 (см. рис. 1). Наблюдением за образцом под микроскопом при нагреве установлено, что при $T = 723 \div 733$ К начинается интенсивное свечение образца. Оно возникает в точке, и волна горения со значительной скоростью распространяется по всей навеске. Скорость окисления достигает максимума при $T = 793 \div 803$ К. На этом этапе окисления (см. рис. 2) уменьшается

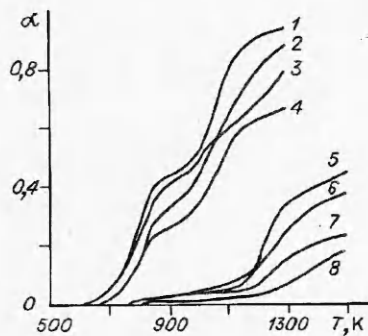


Рис. 1. Изменение степени превращения порошков алюминия (3, 7) и его сплавов с редкоземельными металлами, полученных по технологии АСД-4:

1-4 — УДП алюминия; 1, 5 — Al-Sm; 2, 6 — Al-La; 4, 8 — Al-Y.

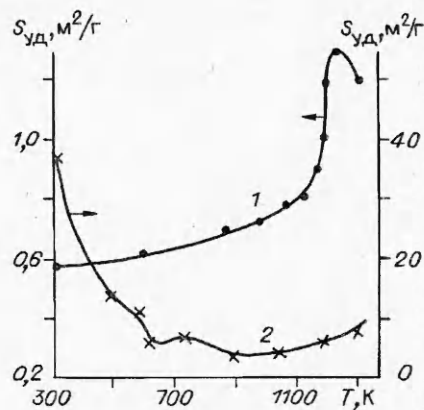


Рис. 2. Изменение удельной поверхности порошков АСД-4 (1) и УДП (2) в процессе поэтапного окисления.

$S_{уд}$, что объясняется окислением навески, поскольку большая поверхность порошка приводит к интенсивному взаимодействию с окружающей газовой средой. При этом на рентгенограммах, полученных при нагреве порошков до 823—833 К, кроме γ - и α -оксидов алюминия, появляются максимумы интенсивности, соответствующие нитриду алюминия.

Таким образом, увеличение дисперсности алюминиевого порошка более чем на 2 порядка приводит к росту его реакционной активности, что проявляется в снижении температуры начала интенсивного окисления, образования фазы нитрида и появления $\alpha = Al_2O_3$.

Обратимся теперь к процессу окисления сплавов Al с La, Sm и Y. На рис. 1 видно, что на процесс окисления порошков сплавов влияют поверхностная активность легирующей добавки по отношению к алюминию и их химическая активность при взаимодействии с кислородом воздуха.

Как показали исследования поверхностного натяжения жидких сплавов систем Al — РЗМ и данные РЭС, полученные в твердом и жидком состоянии, концентрация La и Sm на поверхности сплавов и частиц порошка в несколько раз превышает объемную [2, 3]. Сегрегация химически активных элементов, наряду с трещинообразованием в момент фазового перехода $\gamma - \alpha-Al_2O_3$ дополнительно способствует нарушению сплошности барьерного слоя продуктов взаимодействия на поверхности частиц и ускорению процесса окисления порошков.

Как и в случае чистого Al, окисление УДП сплавов алюминия с редкоземельными металлами идет более энергично и сопровождается воспламенением навески при $T < 700$ К (см. рис. 1). Объяснением такого поведения УДП служит процесс разогрева за счет взрывной кристаллизации аморфного оксида (~ 15 % металла окислено в исходном порошке), находящегося на поверхности частиц и их агрегатов [4].

Образование кристаллической фазы и рост кристаллов приводят к нарушению сплошности защитного слоя, что в свою очередь активизирует окисление и вносит дополнительный вклад в повышение температуры навески.

Характерная особенность данного этапа взаимодействия — образование γ -оксида алюминия и его высокотемпературной модификации $\alpha-Al_2O_3$, которая появляется при окислении более крупных порошков АСД и нагреве до 1000 К и выше. В этом же температурном интервале образуется и нитрид алюминия.

Если учесть высокую скорость реакции на этом этапе, то становится очевидным, что кислород воздуха не успевает диффундировать в зону химической реакции, и кинетически более вероятным становится процесс

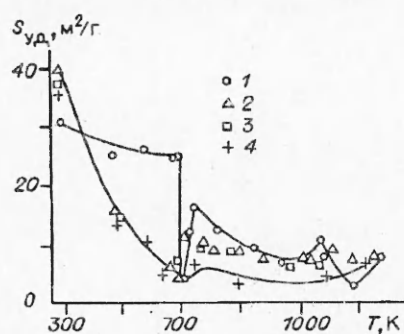


Рис. 3. Удельная поверхность УДП сплавов алюминия с редкоземельными металлами в процессе поэтапного окисления.

1 — Al + Y; 2 — Al + Sm; 3 — Al + La; 4 — Al.

взаимодействия металла с азотом, концентрация которого в воздухе в 3 раза выше. Возможность протекания такого процесса подтверждается теоретическими расчетами [5].

Особенности окисления влияют на характер изменения удельной поверхности продуктов окисления в зависимости от

температуры нагрева. На рис. 3 показано изменение $S_{уд}$ в процессе поэтапного окисления изученных порошков.

На первом этапе резко снижается величина удельной поверхности порошков сплавов и алюминия. Это можно объяснить агломерацией частиц за счет движения кристаллизационной волны, сопровождающейся повышением температуры, и тепловыделением при реакции окисления. Агломерация частиц происходит также за счет вытекания жидкого металла из защитных оболочек, чему благоприятствует наличие в алюминии редкоземельных элементов [6].

Второй этап сопровождается преобладанием процесса растрескивания поверхностного слоя продуктов взаимодействия из-за разности плотностей оксидных и нитридной фаз, вызывающей напряженные состояния на границах раздела ($\rho_{AlN} = 3,1 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\alpha-Al_2O_3} = 2,4 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\alpha-Al_2O_3} = 3,97 \text{ г/см}^3$), приводящие к росту $S_{уд}$. При дальнейшем нагреве снижается удельная поверхность и замедляется окисление.

Нагрев выше 930—1020 К вновь ускоряет взаимодействие УДП с окислительной средой, что объясняется интенсификацией роста высокотемпературной α -модификации оксида Al (как и в случае порошков типа АСД-4). Однако спекание превалирует над растрескиванием в этом температурном интервале. При $T > 1100 \text{ К}$ вновь отмечается тенденция к увеличению $S_{уд}$ практически на всех образцах. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о преобладании в продуктах взаимодействия при этих температурах $\alpha-Al_2O_3$ и AlN.

Если вернуться к специфике влияния редкоземельных металлов на кинетику взаимодействия их ультрадисперсных порошков сплавов на основе Al, то она сохраняется при переходе в более дисперсное состояние, т.е. как и в случае порошков типа АСД, химически и поверхностно-активные по отношению к алюминию, La и Sm ускоряют взаимодействие Al с атмосферой, причем более поверхностно-активный Sm в большей степени, чем La.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы. Увеличение дисперсности порошков алюминия и его сплавов, несмотря на снижение содержания активного алюминия, приводит к росту реакционной активности, что проявляется в снижении температуры начала интенсивного взаимодействия, образовании нитридной фазы и снижении температуры окружающей среды, при которой появляется $\alpha-Al_2O_3$.

Влияние поверхностной сегрегации примесей редкоземельных металлов сохраняется при переходе от микронной дисперсности к УДП (дисперсностью менее 0,1 мкм) и в случае большей поверхностной активности добавки выражено более ярко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко В.Г., Булатов М.А., Кононенко В.И. и др. // Порошковая металлургия. — 1988. — 2. — С. 1—5.
2. Сухман А.Л., Кононенко В.И., Шевченко В.Г. Тезисы научных сообщений III Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. II. — Свердловск: Изд-во Ин-та металлургии УНЦ АН СССР, 1978. — С. 467—469.

3. Голубев С.В., Кононенко В.И., Лагош И.Н., Шевченко В.Г. // Поверхность и новые материалы / Под ред. В.А. Трапезникова. — Свердловск: УрО АН СССР, 1990. — С. 56—61.
4. Коверда В.П. Физикохимия ультрадисперсных систем // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. — Рига. — 1988. — С. 106—107.
5. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // ФГВ. — 1983. — № 3. — С. 22—30.
6. Naidich Ju.V., Zhyravl'ov V.S., Frumina N.J. // Journ. Nat. Sci. — 1990. — 25, N 4. — P. 1895—1901.

620219, г. Екатеринбург,
ИХТТ УрО РАН

Поступила в редакцию 1/XII 1993,
после доработки — 25/II 1994

УДК 536.46+531.57

С.В. Дудин, А.М. Жилиев

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ЛАГРАНЖА ДЛЯ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ СИСТЕМ

Численно моделируется задача о метании поршня расширяющимися газами, выделяемыми при интенсивном выгорании заряда. Модель включает в себя законы сохранения динамики двухфазной среды, дополненные уравнением кинетики с линейной зависимостью скорости горения от давления. Результаты вычислений для трех типов баллистических систем показали хорошее совпадение с экспериментальными данными. Анализ проведенных расчетов указал на необходимость учета полной газодинамической картины при повышении скорости метания и неприменимость используемых ранее упрощенных моделей.

Основная цель настоящей работы — исследование особенностей газодинамических процессов в запоршневом пространстве и их влияние на баллистические характеристики для высокоскоростных систем. Качественная картина рассматриваемых процессов заключается в следующем. В камере баллистической установки в результате срабатывания воспламенительного устройства за малый промежуток времени воспламеняется поверхность пороха. Поскольку рассматриваются заряды с плотностью заряжения $\Delta = m_{к0}/V_k$ ниже плотности насыпного зернового пороха, воспламенение предполагается одновременным во всем объеме ($m_{к0}$ — масса пороха, V_k — объем камеры). При давлении, меньшем давления форсирования, необходимого для преодоления удерживающих сил, поршень покоится и порох горит в постоянном объеме камеры. В результате газоприхода с поверхности к-фазы давление превышает давление форсирования и поршень начинает двигаться по каналу ствола под действием расширяющегося газа, вовлекая в движение газопороховую смесь, находящуюся в запоршневом пространстве [1, 2].

До настоящего времени в практике экспериментальных работ на баллистических установках широко использовался термодинамический подход к решению основной задачи внутренней баллистики (ОЗВБ), в которой газодинамика усредняется в предположении $\rho_x = 0$ и $u_x = \text{const}$ (u, ρ — скорость и средняя плотность смеси, нижний индекс означает дифференцирование). Из этих предпосылок рассчитывается коэффициент фиктивности массы φ , при помощи которого оценивается связь между давлениями на дно поршня, дно камеры и среднебаллистическим. Весь расчет внутриваллистрического цикла ведется по среднебаллистическому давлению. Такой подход оправдывает себя при скоростях метания $u_p < 1000$ м/с и $m_{к0}/m_p < 1$ [3]; если $u_p > 1000$ м/с, $m_{к0}/m_p > 1$, термодинамическая модель требует увеличивать коэффициенты согласования, и при этом теряется физический смысл многих величин. Например, понятие среднебаллистического давления или коэффициента фиктивности массы поршня становятся весьма абстрактными, а оценка выстрела по максимальному давлению в одной точке очень неполной и не отражающей сути процесса.