

Т а б л и ц а 3

Система	Компонент I		Компонент II		$\lambda$ , Вт/ /(м·град)	$\alpha \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /с
	марка	размер, мкм	марка	размер, мкм		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2Al	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<5	АСД-1	~15	0,31	2,4
			АСД-3	~7	0,34	2,1
			АСД-4	~5	0,32	1,9
			ПА-3	~15	0,33	2,7
			ПА-4	~11	0,30	5,8
			ПА-5	~8	0,29	3,3
Ti + Al	Ti (ПТЭМ)	<71	АСД-4	~5	0,70	5,9
		75—90			0,63	4,7
		125			0,83	6,2
Ti + Al	Ti (ПТЭС)	<72	АСД-1	~15	0,74	9,1
		72—100			0,65	6,1
		100—160			0,65	5,7
		>160			0,77	5,9

ных составах [6, 7], показали, что в процессе реакции значения теплофизических констант увеличиваются, и у конечных продуктов они больше, чем у исходных.

Поступила в редакцию 11/III 1983,  
после доработки — 18/IV 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

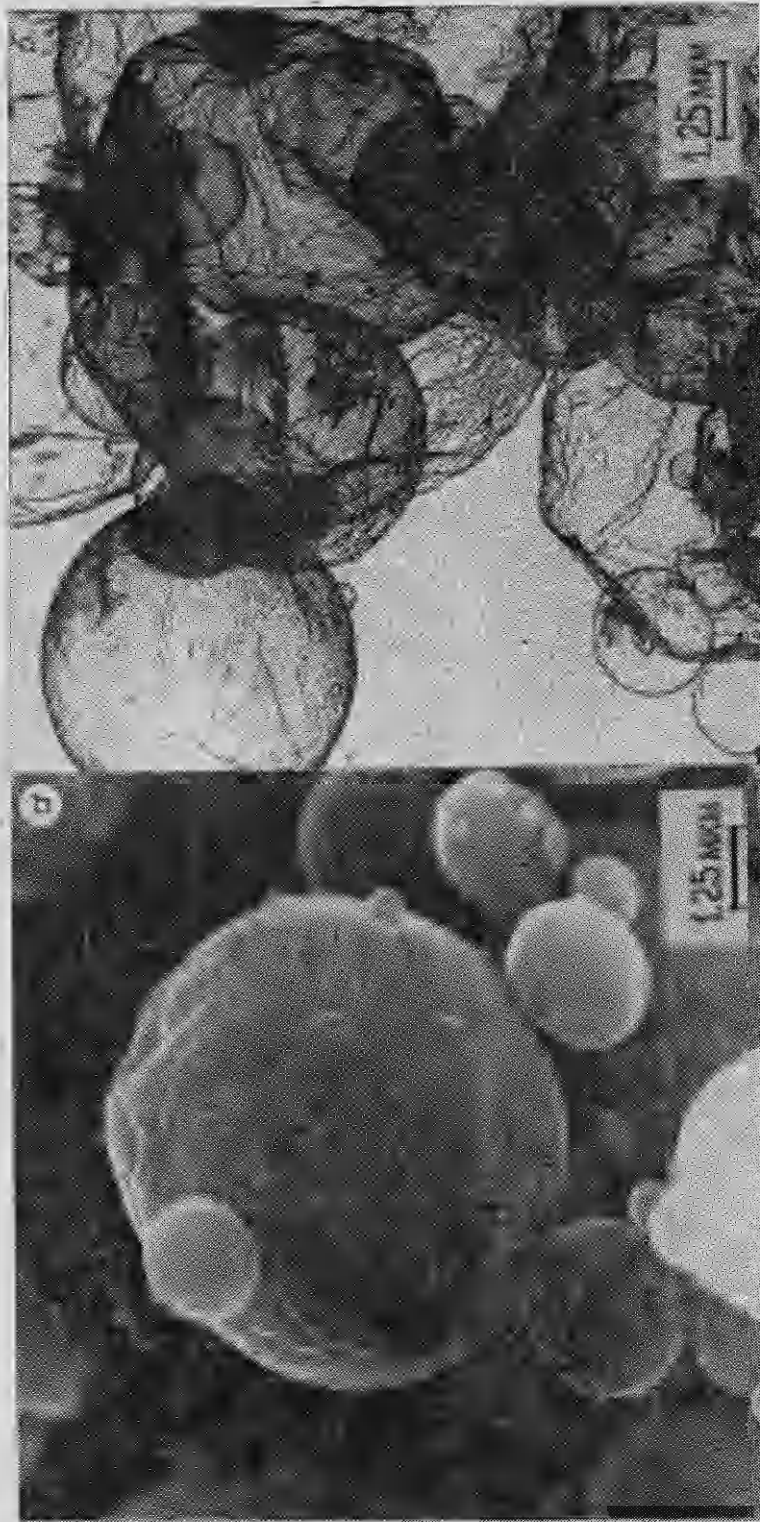
1. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 4, 24.
2. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1, 4.
3. В. И. Ермаков, А. Г. Струнина, В. В. Барзыкин. ФГВ, 1976, 12, 2, 211.
4. А. В. Дворянкин, А. Г. Струнина, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1982, 18, 2, 10.
5. А. С. Дубровин, Л. В. Слепова, В. Л. Кузнецов. ФГВ, 1970, 6, 1, 64.
6. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокINETИКА высокотемпературного неизотермического взаимодействия элементов в системах Ti—Si, Zr—Si. Препринт. Черноголовка, 1980.
7. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. ФГВ, 1981, 17, 1, 79.
8. В. С. Волькенштейн. Скоростной метод определения теплофизических характеристик материалов. Л.: Энергия, 1971.
9. А. Ф. Чудновский. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: Физматгиз, 1962.

#### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАГРЕВА НА АГЛОМЕРАЦИЮ Порошкообразного алюминия в атмосфере воздуха

А. К. Локенбах, Н. А. Запорина, А. З. Книпеле,  
В. В. Строд, Л. К. Лепинь

(Рига)

Агломерации частиц алюминия, сопровождающей предпламенные процессы и воспламенение алюминия в конденсированных системах, посвящено значительное число исследований. В последнее время все больше появляется работ, ставящих целью раскрыть механизм и дать количественное описание агломерации и слияния частиц металла [1—4]. Как известно, причиной агломерации частиц является растрескивание оксидной оболочки частичек вследствие различия коэффициентов термического расширения металла и оксида [5, 7]. Данные, приведенные в работах [8—11], указывают на широкий диапазон температур регистрируемого начала растрескивания оксидной оболочки (600—2090 К), определяемый разме-



*Fig. 1.*

ром исследуемых частиц: чем меньше их размер, тем ниже температура растрескивания оксидного слоя.

Не менее важна в обсуждаемом явлении величина термических нагрузок, зависящая от скорости подъема температуры. Однако влияние этого фактора изучено менее подробно, так же как и роль состояния исходного оксидного слоя. Проведенные кинетические исследования показали, что структура поверхностного оксида значительно влияет на кинетику окисления и является одним из существенных факторов, определяющих агломерацию частиц алюминия [12]. В то же время феноменология растрескивания оксидного слоя изучена мало [9].

Начатый цикл исследований ставит целью изучить влияние скорости нагрева на разрушение оксидного слоя частиц алюминия в зависимости от его структуры и состава газовой среды. В настоящей работе приведены результаты электронно-микроскопических исследований изменения состояния оксидных оболочек частиц алюминия при их нагреве в атмосфере воздуха.

Объект исследований — полидисперсный порошок алюминия со средним диаметром частиц 10 мкм. В исходном состоянии частицы имели рельефную поверхность (рис. 1, а). Оксидная пленка (рис. 1, б) на частицах представляет собой аморфную матрицу с многочисленными включениями высокодисперсных кристаллитов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, пленка неоднородна по структуре из-за многочисленных складок, появляющихся вследствие усадки металлического ядра при переходе в твердое состояние [6].

Порошок алюминия насыпали тонким слоем (1 мм) в корундовый или нихромовый держатель и погружали в поток воздуха с заданной температурой (1173—1473 К). Температуру газа и образца измеряли термопарами Pt—Pt/Rh с записью термо-ЭДС на потенциометре КСП-4. Скорость нагрева определяли по наклону начального линейного участка температурных кривых. В зависимости от условий опытов она составляла  $2 \cdot 10^3$ — $1,5 \cdot 10^4$  К/мин. После достижения температуры газовой среды образцы быстро охлаждали и изучали методом просвечивающей и растровой электронной микроскопии на электронных микроскопах BS-540 и JEM-100C со сканирующей приставкой ASID-4D.

Ниже приводится описание электронно-микроскопических изображений частиц порошка после взаимодействия с воздухом при различных температурах  $T_r$  и скоростях нагревания  $q$ .

$q \approx 2000$  К/мин,  $T_r = 1173$  К. Агломерация мелких частиц происходит без существенного изменения их формы и с сохранением металла в оксидных оболочках. Крупные частицы теряют металл частично или полностью, в результате чего оксидные оболочки подвергаются значительной деформации (вмятины, появление агломератов неопределенной формы: рис. 2, а). На отдельных участках поверхности частиц видна сеть мелких трещин, заросших оксидом (рис. 2, б), наблюдается рост нитевидных кристаллов (рис. 2, в).

$q \approx 4000$  К/мин,  $T_r = 1273$  К. Степень агломерации частиц увеличивается с преимущественным сохранением исходной формы мелких частиц. Повреждения оксидных оболочек крупных частиц становятся более заметными вплоть до появления больших трещин (рис. 3, а). Еще больше, чем при  $T_r = 1173$  К, возрастает толщина и кристалличность оксидных пленок, видны места залечивания их повреждений более тонким оксидным слоем (рис. 3, б).

$q \approx 5000$  К/мин,  $T_r = 1223$  К (рис. 4, а) и 1373 К (рис. 4, б). Независимо от температуры газа, при указанной скорости нагревания наблюдается сильное разрушение оксидных оболочек в основном крупных частиц. Мелкие частицы по-прежнему сохраняют свою форму независимо от того, агломерируют ли они между собой или с крупными частицами. Часто в полостях разрушившихся оксидных оболочек отмечается окисленная поверхность оставшегося в них металла. Оксидный слой стано-

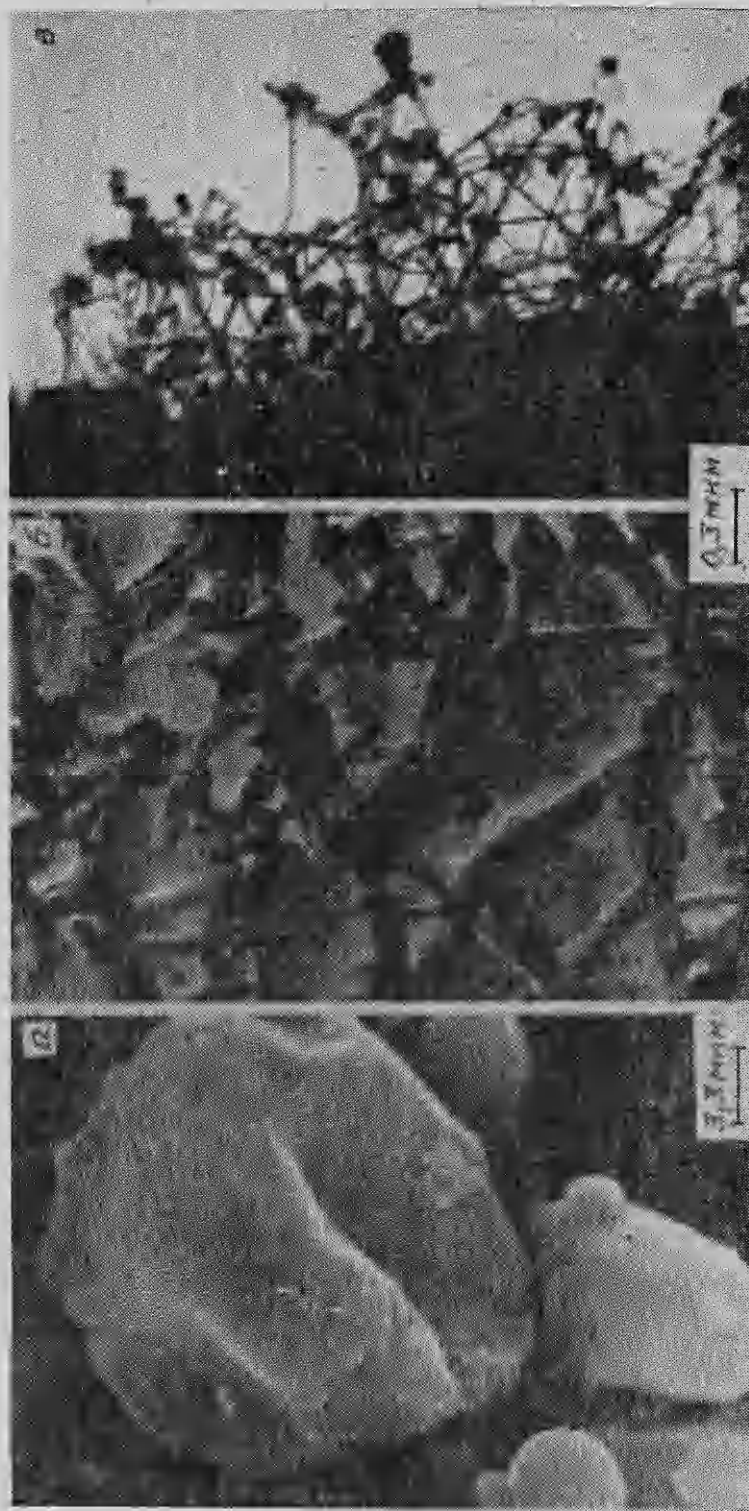


Рис. 2.

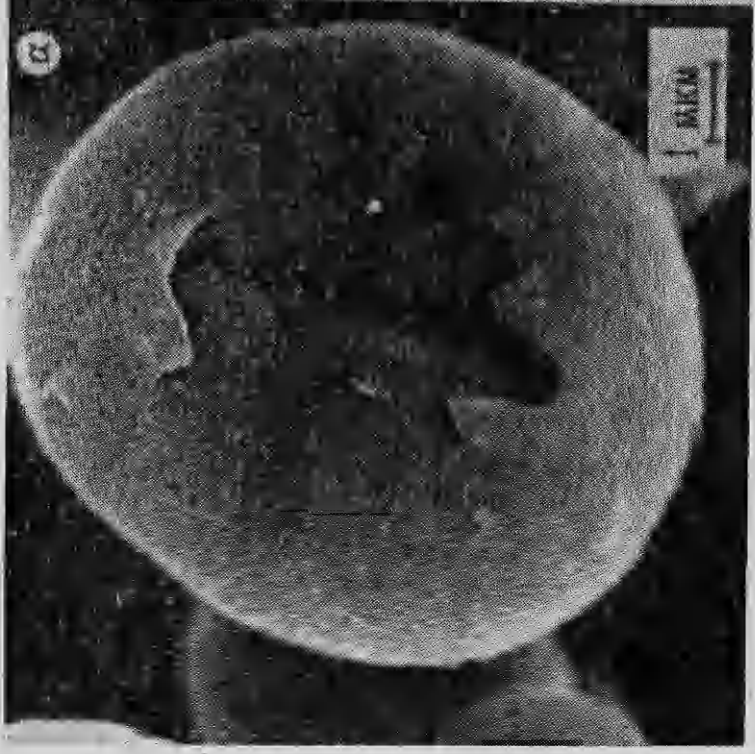
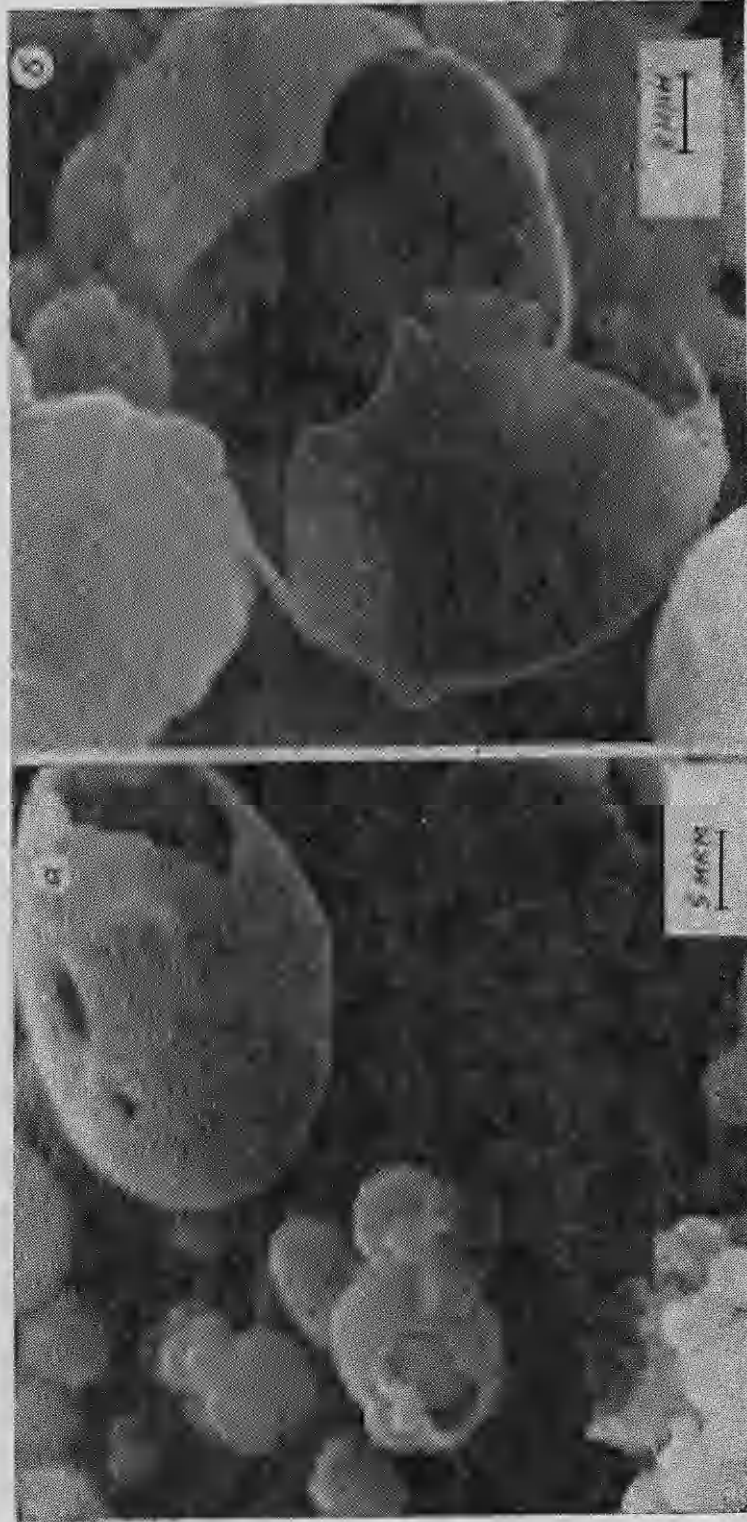


Fig. 6.



*Fig. 4.*

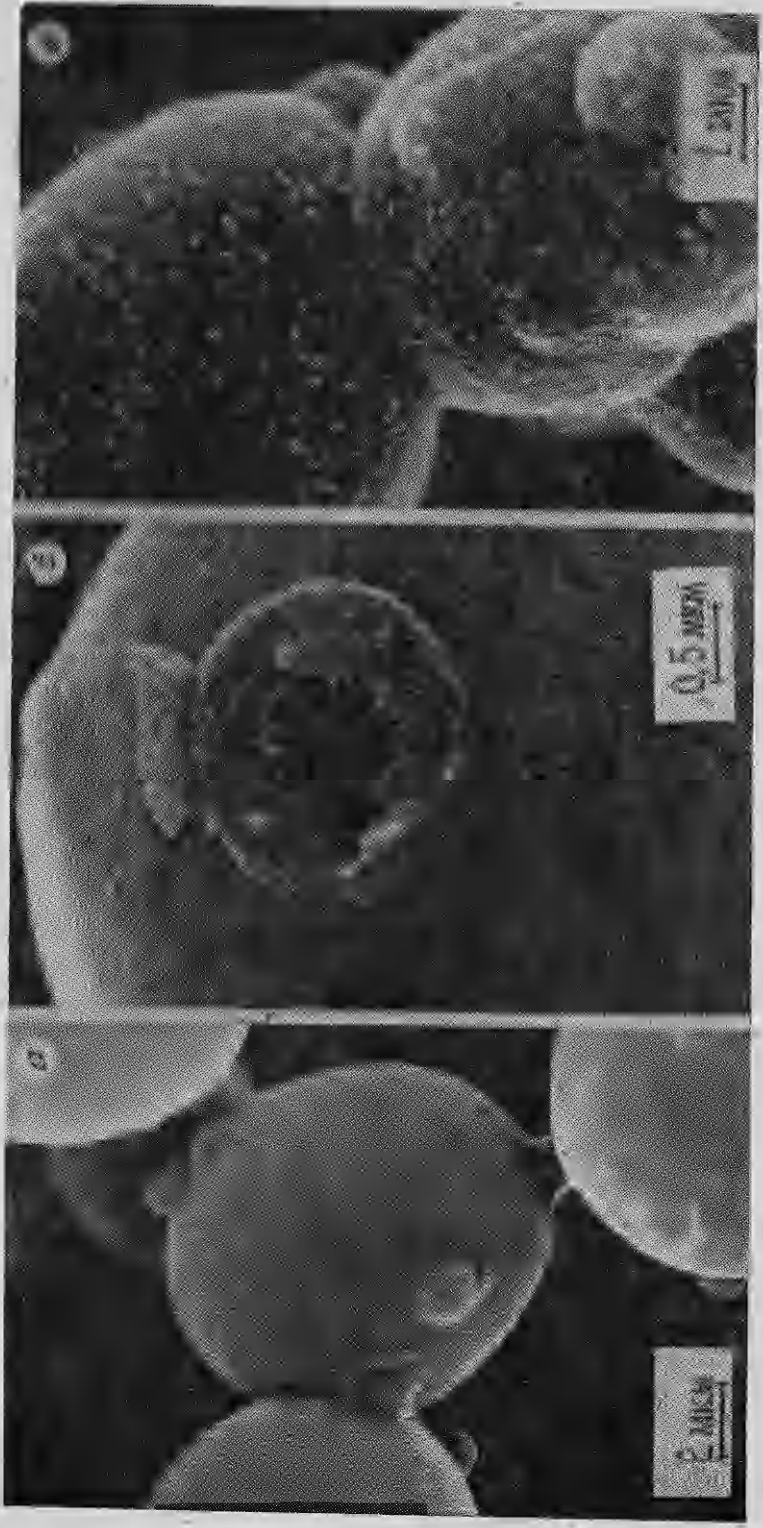


Fig. 5.

$T_r, K$	$n$	$K \cdot 10^2, \text{с}^{-n}$	$E, \text{кДж/моль}$
973	0,54	0,05	99,8
1073	0,51	0,08	
1173	0,45	0,75	
1273	0,37	5,42	84,7
1373	0,28	4,28	
1473	0,24	4,61	

вится толстым и структурированным. Нитевидные кристаллы образуются до начала разрушения оксидного слоя.

$q \approx 6000 \text{ К/мин}$ ,  $T_r = 1273 \text{ К}$ . В результате разрушения оксидных оболочек происходит коалесценция вытекающего из них жидкого металла в капли нерегулярной формы. Покрывающий их оксидный слой имеет очень развитую структуру и на его

поверхности наблюдаются нитевидные кристаллы.

$q \approx 8500 \text{ К/мин}$ ,  $T_r = 1323 \text{ К}$ . Отмечается сильно выраженная агломерация частиц без видимого разрушения оксидных оболочек. Хорошо фиксируется образование перемычек между частицами (рис. 5, а). На рис. 5, б видна структура контакта после отделения агломерированной частицы. Нитевидные кристаллы интенсивно растут и заметно укрупняются.

$q \approx 15500 \text{ К/мин}$ ,  $T_r = 1473 \text{ К}$ . Агломерация частиц с широкими перемычками происходит без видимого разрушения оксидного слоя. На рис. 5, в видны толстые и сильно структурированные оксидные слои, на поверхности которых много кристаллических образований.

Из приведенных результатов следует, что растрескивание оксидного слоя и, как следствие, агломерация частиц металла происходят во всем диапазоне нестационарного нагрева. Однако наблюдаемая картина в значительной степени зависит от условий опытов. В [12] показано, что кинетика окисления порошкообразного алюминия описывается уравнением

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{K}{\sigma(\tau)} (m_0 - m_\tau),$$

где  $m_0$  — начальная масса металлической фазы порошка;  $m_\tau$  — масса металла, окислившаяся ко времени  $\tau$ ;  $K$  — обобщенная константа скорости реакции окисления;  $\sigma$  — толщина оксидного слоя на поверхности частиц.

При условии, что  $\frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{K'}{\sigma^x}$ , а число агломерированных частиц равно  $v$ , степень окисления металла

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n),$$

где  $n = x/(x-1)$  ( $v = \text{const}$ ) или  $n = 1/(1+v)$  ( $x = \text{const}$ ).

Сопоставление приведенных в таблице кинетических характеристик с полученными в настоящей работе данными электронно-микроскопических исследований приводит к выводу, что при  $T_r > 1173 \text{ К}$  в системе происходят существенные изменения. Наблюдается значительное разрушение оксидных оболочек, что, с одной стороны, способствует резко выраженной агломерации частиц, с другой — контакту чистой поверхности расплавленного металла с окислителем. Это проявляется в снижении значений характеристической постоянной  $n$ , что свидетельствует о резко возрастающем влиянии агломерации на кинетику процесса окисления. В области температур выше 1173 К наблюдается также снижение значений эффективной энергии активации окисления, что говорит в пользу облегченного контакта металла с кислородом воздуха<sup>1</sup>. На кривых нагрева после достижения образцами температур 1150—1200 К видно увеличение скорости подъема температуры, что свидетельствует о начале саморазогрева образца за счет возрастающего вклада теплоты

<sup>1</sup> Необходимо подчеркнуть, что значения эффективной энергии активации окисления высокодисперсных порошков алюминия значительно ниже, чем в случае окисления расплавленного металла в компактном состоянии (330—500 кДж/моль [14, 16]). Это также указывает, что процесс окисления высокодисперсных порошков алюминия не протекает по классическому диффузионному механизму.



реакции окисления (рис. 6, где  $I - T_r = 1373 \text{ K}$ ,  $q = 5025 \text{ K/мин}$ ,  $2 - T_r = 1473 \text{ K}$ ,  $q = 15500 \text{ K/мин}$ ).

Выявленное значение пороговой температуры ( $\sim 1173 \text{ K}$ ) следует рассматривать как результат суммарных явлений в массе большого числа частиц металла, где происходят локальные перегревы и неравномерный нагрев исследуемого образца из-за наличия держателей. Несмотря на это, полученные результаты хорошо согласуются с опытами [4], где образование контактного

перешейка между двумя частицами также установлено при  $1173 \text{ K}$ . По данным [16], в смесевых конденсированных системах температура разрушения оксидного слоя и начала саморазогрева частиц несколько выше и равна  $\sim 1300 \text{ K}$ .

Относительно низкие температуры окисляющей среды, большая продолжительность экспериментов ( $\tau = 15 \div 60 \text{ с}$ ) позволили определить вид повреждения оболочек и степень агломерации частиц в зависимости от ряда факторов ( $T$ ,  $q$ ,  $\tau$ ).

Все наблюдаемые явления можно интерпретировать как результат воздействия двух конкурирующих процессов: термомеханического взаимодействия металлического ядра и оксидной оболочки и физико-химических процессов окисления металлов. В результате термического расширения и плавления увеличение объема металла в интервале изученных температур достигает  $\sim 10\%$ . При тех же условиях коэффициент линейного термического расширения оксидного слоя значительно ниже, чем металла [6, 7]. С учетом исходной структурной неоднородности оксидного слоя его разрушение происходит тем легче, чем выше скорость нагрева, которая определяет характер влияния термического удара на оксидный слой. При сравнительно небольших скоростях нагрева его последствия могут проявляться в появлении мелких трещин, которые успевают «залечиться» вновь образующимся оксидом (см. рис. 2). С увеличением скорости нагрева быстро расширяющееся металлическое ядро заметно повреждает оксидный слой или даже полностью его разрушает (см. рис. 4). При этом в определенном интервале температур основную роль играет скорость нагрева.

Высокое сродство алюминия с кислородом ( $\Delta G^\circ = -1583 \text{ кДж/моль}$  [7]) предопределяет его немедленное окисление в любых условиях. Особенность обсуждаемых условий заключается в том, что непосредственный контакт металл — кислород определяется степенью повреждения оксидной оболочки и скоростью реакции окисления. При этом важное значение приобретает с ростом температуры снижение вязкости и увеличение текучести жидкого металла (в 1,5—2 раза) [6], повышение упругости его паров (от  $6,25 \cdot 10^{-2}$  до  $2,93 \text{ Па}$  в интервале  $1273\text{—}1473 \text{ K}$  [5]), появление субоксидов алюминия [17].

Таким образом, процесс окисления порошка алюминия достаточно сложен и условно его начальную стадию можно разделить на несколько этапов, что проявляется в форме кривых нагрева (см. рис. 6): кристаллизация и рост напряженной оксидной оболочки (окисление осуществляется за счет диффузии) (участок I); продолжение роста оксидного слоя за счет диффузии в сочетании с непосредственным окислением жидкого алюминия или его паров в образующихся микротрещинах (участок II); появление крупных дефектов в оксидном слое, приводящих к интенсив-

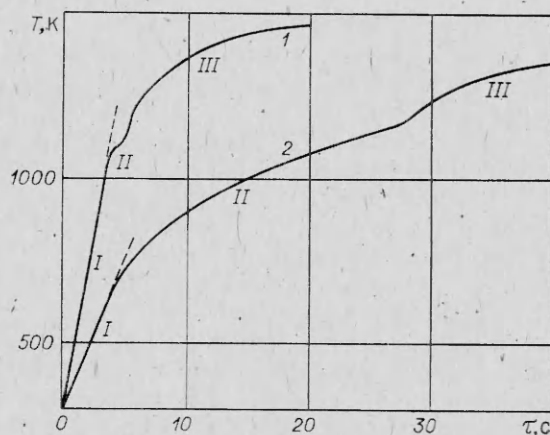


Рис. 6.

ному окислению жидкого металла (явления саморазогрева на участке III). По мере увеличения скорости нагрева степень нарушения сплошности оксидного слоя на участках II и III возрастает (см. рис. 3, 4), что приводит к истечению металла из разрушающихся оболочек. Условия, наблюдаемые при  $T_r = 1223 \div 1273$  К и  $q \approx 6000$  К/мин, по-видимому, наиболее благоприятны для воспламенения металла. При  $T_r \geq 1373$  К, несмотря на сильно возрастающие термические нагрузки на оксидные оболочки частиц ( $q = 5000 \div 15\,500$  К/мин), скорость реакции окисления достаточно велика для «залечивания» даже крупных дефектов в оксидном слое. Поэтому наблюдается лишь образование крупных агломератов с хорошо видимыми перемычками между частицами (см. рис. 5).

Заслуживает внимания образование во всем изученном диапазоне температур нитевидных кристаллов, состоящих, по данным микродифракции, из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Можно предположить, что нитевидные кристаллы, возникающие на стадии, предшествующей образованию крупных трещин, могут в определенной степени облегчать процесс агломерации, направляя вытекающие из трещин струи металла. Факторы, обуславливающие возникновение и рост нитевидных кристаллов особенно в области низких температур, требуют отдельного обсуждения. Следует еще раз подчеркнуть, что исходное состояние оксидной оболочки имеет очень важное значение в явлениях агломерации частиц порошков алюминия.

В заключение выражаем признательность Ю. В. Фролову за интерес к работе и полезные замечания при обсуждении статьи.

Поступила в редакцию 9/XI 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Гладун, Ю. В. Фролов и др. ФГВ, 1976, 12, 2, 191.
2. В. Д. Гладун, Ю. В. Фролов, Л. Я. Кашпоров. ФГВ, 1977, 13, 5, 705.
3. В. Г. Григорьев, К. П. Кузнецов, В. Е. Зарко. ФГВ, 1981, 17, 4, 9.
4. А. А. Раздобрев, А. И. Скорик и др. ФГВ, 1981, 17, 6, 63.
5. Справочник металлурга по цветным металлам. М.: Металлургия, 1971.
6. Справочник металлурга по цветным металлам. М.: Металлургия, 1955.
7. Физико-химические свойства окислов. Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
8. Ю. И. Петров. ФТТ, 1963, 5, 9, 2461.
9. J. E. Crump, J. L. Prentice, K. J. Kraeutle. Comb. Sci. Techn., 1969, I, 3, 205.
10. В. А. Ермаков, А. А. Раздобрев и др. ФГВ, 1982, 18, 2, 141.
11. М. Я. Ген, Ю. В. Фролов и др. — В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1973.
12. А. К. Локенбах, В. В. Строд и др. Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1981, 1, 50.
13. W. C. Sleppy. J. Electrochem. Soc., 1964, III, 8, 903.
14. Б. С. Митин, В. В. Самотейкин. ЖФХ, 1971, 45, 3, 730.
15. E. Sturm, H. Winterhagen. Aluminium, 1978, 54, 6, 380.
16. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
17. L. Brewer, A. W. Searcy. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 11, 5308.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ НЕРАВНОВЕСНОСТИ В ДИФфуЗИОННОМ ТУРБУЛЕНТНОМ ФАКЕЛЕ

Л. Ю. Аргюх, М. Б. Тышканбаева  
(Алма-Ата)

Использование полуэмпирических неравновесных моделей турбулентности достаточно простого типа, какими являются  $k - \epsilon$ -модели, позволяет описать некоторые, наблюдаемые в опытах явления нелинейного изменения интенсивности турбулентности. В работе [1] для диффузионного факела экспериментально обнаружено снижение уровня пульсаций по сравнению с инертной струей. В настоящей работе этот факт подтвержден при численном решении задачи.