

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Г. Иванов, Г. В. Иванов  
(Томск)

Редкоземельные металлы (РЗМ) и их сплавы отличаются высокой скоростью коррозии на воздухе [1] и высокой пирофорностью в порошкообразном состоянии [2]. Данные по температурам самовоспламенения порошков РЗМ и их сплавов весьма противоречивы.

В данной работе сделана попытка связать температуру самовоспламенения порошков РЗМ с кинетическими закономерностями их окисления на воздухе. Исследовались порошки скандия, иттрия и лантана, наиболее устойчивых к окислению.

Порошки получали механическим измельчением компактных металлов в атмосфере осушенного аргона с последующим просеиванием. Изучали фракцию с размерами частиц 50—250 мкм. Все операции по подготовке образцов проводили в инертной среде. Кинетику окисления изучали неизотермическим термогравиметрическим методом [3] на дериватографе Q-1500D фирмы МОМ со специальным держателем образцов, позволяющим реализовать условия, соответствующие «бесконечной пластине» [3]. В экспериментах применяли навески порошков массой 100 мг, разбавленные для снижения саморазогрева 50 мг окиси алюминия. Кинетические параметры окисления рассчитывали по двум термическим кривым [4], соответствующим скоростям нагрева 7,5 и 15 град/мин.

Температуру самовоспламенения  $T_{кр}$  определяли методом ДТА. Для сопоставления результатов исследовали засыпки порошков, имеющие одинаковую геометрию — диаметр 10 мм, толщину слоя 1 мм, относительную плотность  $\bar{\rho} \approx 0,4$ . Специальными опытами установлено, что в интервале  $\bar{\rho} = 0,3 \div 0,6$  температура самовоспламенения не зависит от  $\bar{\rho}$ . Дифференциальную термопару типа ВР диаметром 50 мкм вводили непосредственно в образец. За  $T_{кр}$  принимали температуру, соответствующую резкому выбросу кривой ДТА [5].

Кинетические кривые окисления лантана приведены на рис. 1. Обработку кривых проводили следующим образом. В общем виде кинетическое уравнение процесса, лимитируемого скоростью диффузионного переноса реагентов через слой образовавшегося продукта, имеет вид

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 e^{-E/RT} \eta^{-n} e^{-k_1 \eta},$$

где  $\eta$  — глубина превращения;  $t$  — время;  $k_0$  — предэкспонент;  $E$  — энергия активации;  $R$  — газовая постоянная. При  $k_1 = 0$  закон окисления степенной, при  $n = 0$  — логарифмический. Как показано в [4], имея

два набора величин  $\frac{d\eta_1}{dt}$ ,  $\eta_1$ ,  $T_1$  и  $\frac{d\eta_2}{dt}$ ,  $\eta_2$ ,  $T_2$ , соответствующих двум скоростям нагрева  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , можно получить вид кинетического закона и эффективные аррениусовские параметры процесса. В случае спрямления взятых при различных температурах  $T_i$  данных в координатах  $\ln(\eta_1/\eta_2)$ ,  $\ln(\eta_2 - \eta_1)$ , имеем логарифмический закон окисления, а спрямление в координатах  $\ln(\eta_1/\eta_2)$ ,  $\ln(\eta_2/\eta_1)$  свидетельствует о степенном законе окисления ( $\eta_i = \frac{d\eta_i}{dt}$  — скорость окисления)

Тангенс угла наклона прямых определяет величину  $k_1$  или  $n$ . Построив зависимости  $\ln \eta + k_1 \eta$  или  $\ln \eta + n \ln \eta$  (соответственно для логарифмического или степенного закона) от  $1/T$  для любой из двух термических кривых, можно по углу наклона полученных прямых определить  $E$ , а затем, расчетным путем — величину  $k_0$  [3—4].

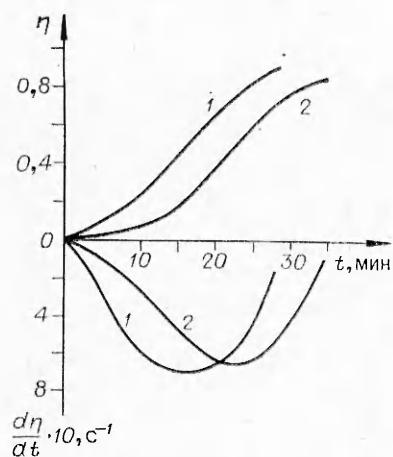


Рис. 1. Кинетические кривые окисления порошка лантана.  
ω, град/мин: 1 — 15, 2 — 7,5.

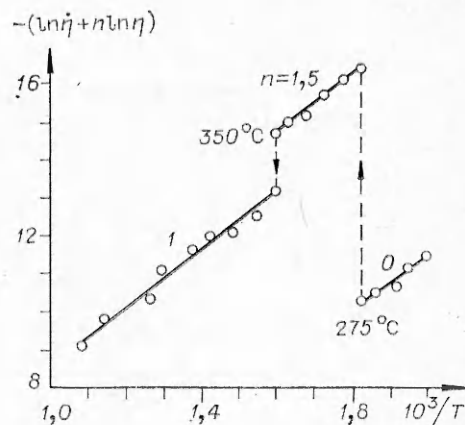


Рис. 2. График для определения аррениусовских параметров процесса окисления порошка иттрия (сплошная линия — эксперимент в динамических условиях, точки — эксперимент в квазиизотермических условиях).

Полученные результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что для исследованных порошков характерна смена законов окисления с ростом температуры, причем имеется температурный интервал, в котором окисление описывается линейным законом. Постоянство энергии активации при изменении закона окисления для иттрия и лантана заставляет предположить, что структурные изменения окисных пленок не влияют на скорость окисления этих металлов и она лимитируется одним и тем же процессом, возможно, испарением металла. На рис. 2 на примере иттрия показано, что, несмотря на переменность значения  $n$  в разных температурных интервалах, в координатах  $(\ln \eta - n \ln \eta) - 1/T$  прямые имеют одинаковый угол наклона, т. е.  $E$  одинакова. Для проверки корректности полученных данных проведены эксперименты по окислению порошка иттрия в квазиизотермических условиях ( $Q$ -режим работы дериватографа). Полученные результаты (точки на рис. 2) хорошо совпадают с полученными в динамическом режиме.

Из табл. 1 видно, что наиболее низкой температурой начала окисления с заметной скоростью обладает порошок иттрия. Увеличение массы образца лантана начинается при  $310^\circ\text{C}$ , что совпадает с температурой фазового перехода в металле [6].  $T_{кр}$  порошков исследованных металлов, определенные по указанной выше методике, коррелируют с температурами начала окисления (табл. 2) и во всех случаях соответствуют температурному интервалу, в котором наблюдается линейный закон окисления (см. табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры окисления порошков РЗМ

Металл	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	Закон окисления	$n$	$k_1$	$k_0, \text{с}^{-1}$	$E, \text{ккал/моль}$
Скандий	350—500	Кубический	2	—	2,4	27
	500—700	Линейный	0	—	0,2	13
Иттрий	200—275	Линейный	0	—	17,2	14
	275—350	Степенной	1,5	—	$4,5 \cdot 10^{-2}$	14
	350—700	Параболический	1	—	0,2	14
Лантан	310—400	Линейный	0	—	$3,2 \cdot 10^2$	19
	440—550	Логарифмический	—	2,4	$5,6 \cdot 10^2$	19

Т а б л и ц а 2

Параметры самовоспламенения порошка РЗМ

Металл	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$Q$ , ккал/г	$T_{кр}$ , °С	$A_{i-j}$	$B_{i-j}$
Скандий (1)	3,0	4,526	520	$A_{1-2} = 0,0133$	$B_{1-2} = 0,0160$
Иттрий (2)	4,5	2,48	265	$A_{2-3} = 0,0796$	$B_{2-3} = 0,0610$
Лантан (3)	6,2	1,645	330	$A_{1-3} = 0,00106$	$B_{1-3} = 0,00098$

Согласно [7], при линейном законе окисления, соответствующем реакции нулевого порядка,  $T_{кр}$  может быть определена с помощью известного критерия Франк-Каменецкого [8]

$$\delta_{кр} = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_{кр}^2} r^2 k_0 e^{-E/RT_{кр}}. \quad (4)$$

Здесь  $Q$  — тепловой эффект;  $r$  — толщина слоя. В данном случае  $\delta_{кр} = 0,88$  [8], кинетические параметры процесса окисления известны, тепловой эффект может быть легко рассчитан, но эффективное значение коэффициента теплопроводности  $\lambda$  неизвестно и, следовательно, точно рассчитать  $T_{кр}$  нельзя. Однако в применимости критерия (1) и соответствии температур самовоспламенения кинетическим параметрам окисления можно убедиться косвенным методом. Формула (1) легко преобразуется к виду

$$T_{кр}^2 e^{E/RT_{кр}} = \frac{QEk_0 r^2}{\delta_{кр} \lambda R}.$$

Поскольку при переходе от одного металла к другому постановка эксперимента не изменялась,  $\delta_{кр} = \text{const}$ ,  $r = \text{const}$ . Для образцов с одинаковой высокой пористостью  $\lambda$  тоже можно приближенно считать одинаковой. Тогда

$$T_{кр}^2 e^{E/RT_{кр}} \approx \text{const} \cdot QEk_0.$$

Так как в экспериментах по самовоспламенению использовались засыпки одинаковой геометрии и относительной плотности, из-за различия в плотностях самих металлов (см. табл. 2) и разной массы значения  $Q$  необходимо отнести к единице массы металла.

Если температура самовоспламенения изученных порошков РЗМ действительно коррелирует с тепловыми и кинетическими параметрами процесса окисления, то

$$\frac{T_{кр(1)}^2 e^{E_1/RT_{кр(1)}}}{T_{кр(2)}^2 e^{E_2/RT_{кр(2)}}} \approx \frac{Q_1 E_1 k_{0(1)}}{Q_2 E_2 k_{0(2)}}. \quad (2)$$

Обозначим левую часть (2) через  $A$ , а правую — через  $B$ . Значения  $A_{i-j}$  и  $B_{i-j}$  (индексы соответствуют номеру металла в табл. 2), рассчитанные с использованием полученных кинетических параметров, довольно хорошо (учитывая произвольный характер предположения об одинаковых  $\lambda$ ) совпадают между собой (см. табл. 2).

Таким образом, температуры самовоспламенения порошков скандия, иттрия и лантана соответствуют участку с линейным законом окисления, а их величины при одинаковой геометрии образцов действительно определяются кинетическими параметрами окисления каждого конкретного металла.

Поступила в редакцию 10/VII 1984,  
после доработки — 25/IX 1984

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов.— В кн.: Редкоземельные металлы и их соединения. Киев: Наукова думка, 1970.
2. Х. Новотный. Усп. хим., 1958, 27, 3.
3. В. И. Розенбанд, Е. А. Макарова. ФГВ, 1976, 12, 5.
4. В. А. Грива, В. И. Розенбанд.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1. Черноголовка, 1981.
5. А. Л. Брейтер, В. М. Мальцев, Е. И. Попов. ФГВ, 1977, 13, 4.
6. Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971.
7. В. И. Розенбанд, Л. Ф. Афанасьева. Порошковая металлургия, 1978, 6.
8. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ТУРБУЛЕНТНОГО ДИФФУЗИОННОГО ФАКЕЛА РАСПЫЛЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА

*С. И. Барановский, В. П. Николенко, А. И. Турищев*  
(Москва)

Несмотря на широкое распространение двигателей и других энергетических установок, использующих жидкое топливо, теория горения таких топлив в движущемся потоке окислителя еще далека от завершения. Расчет затопленного турбулентного факела двухфазной газок капельной смеси требует решения сопряженной задачи, т. е. в эйлеровом поле течения турбулентной газовой струи необходимо решать лагранжевы уравнения для капель [1].

В работе [2] показано, что основные характеристики горения керосинового факела высокоскоростной пневматической форсунки близки к таковым для диффузионного факела газообразного топлива. Цель данной работы — получение информации о турбулентных характеристиках затопленного керосино-воздушного факела.

### Экспериментальная установка

Основным элементом экспериментальной установки для исследования структуры турбулентной неизотермической двухфазной струи является коаксиальная пневматическая форсунка, через центральную трубку которой с толщиной стенки 0,15 и диаметром 0,3 мм подавался керосин ТС-1, а через кольцевую щель шириной 0,3 мм — воздух. Скорость течения воздуха изменялась в пределах 150—300 м/с, а начальная концентрация керосина  $G_0 = G_T / (G_T + G_B)$  в диапазоне 0,37—0,50, где  $G$  — массовый расход фаз.

Установка снабжена системой стандартных измерений расходов, давлений и температур обоих компонентов. Для уверенной стабилизации исследуемого керосинового факела применялся кольцевой стабилизатор со вспомогательными микрофакелами водорода. Расход водорода не превышал  $5 \cdot 10^{-6}$  кг/с и его влиянием на длину и структуру факела можно пренебречь. Пневматическая форсунка помещалась на координатной стойке с тремя степенями свободы.

### Приборы и методика измерений

Цветовая температура пламени и ее пульсации измерялись специально спроектированным и изготовленным в стендовом варианте прибором. Излучение исследуемой зоны пламени (рис. 1) фокусируется объективом и светоделительными пластинами расщепляется на три пучка. С помощью интерференционных фильтров в каждом канале выделяются уз-