

АКТИВАЦИЯ ХЛОРНЫМ ХРОМОМ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ АЛ И ЕГО СМЕСЕЙ С ОКИСЛАМИ

Алюминий обладает достаточно хорошими антикоррозионными свойствами из-за наличия на его поверхности защитной окисной пленки [1]. По этой же причине достаточно высоки температуры воспламенения порошка Al и его смесей с окислами [2]. Представляется интересным исследовать возможность активации процесса воспламенения Al путем химического воздействия на окисную пленку, приводящего к снижению ее защитных свойств. Это тем более интересно, что попытки механической активации алюминиевого порошка путем интенсивной обработки его на вибротельнице оказались безуспешными.

В качестве такого активатора воспламенения использовался хлорный хром CrCl_3 , взаимодействие которого с Al при $T < 430^\circ\text{C}$ приводит к образованию газообразного хлорида алюминия Al_2Cl_6 , а при более высоких температурах — к образованию газообразных комплексов Al_2Cl_6 с CrCl_2 [3]. Хлор, образующийся при разложении CrCl_3 при его нагревании, вступая в реакцию с Al с образованием газообразных продуктов, может приводить к очистке поверхности порошка от окисной пленки, облегчая дальнейшее его окисление.

Эксперименты проводились методом дифференциального термического анализа (ДТА) в условиях программированного нагрева на установке, описанной в [4], и на установке по изучению воспламенения металлических порошков [5].

На рис. 1, 1 приведена критическая температура воспламенения $T_{\text{кр}}$ на воздухе смеси порошка Al (АСД-1) с CrCl_3 . Видно, что уже небольшие добавки CrCl_3 приводят к резкому снижению температуры воспламенения Al. Таким образом, $T_{\text{кр}}$ можно снизить почти на 400° (для порошка Al в условиях эксперимента $T_{\text{кр}} = 875^\circ\text{C}$). Аналогичная картина наблюдается и для порошка магния (рис. 1, 2). Этот результат не может быть объяснен дополнительным тепловыделением за счет взаимодействия Al с Cl, так как опыты, проведенные в аргоне, показали наличие заметных саморазогревов в системе только при содержании CrCl_3 около 80 %.

На рис. 2, 7, 8 приведены термограммы $\Delta T(T)$ (ΔT — разница между температурами исследуемого порошка и эталона), полученные на воздухе методом ДТА для порошка алюминия и смеси Al + 5 % CrCl_3 . Если в первом случае Al окисляется перед плавлением незначительно, то добавка небольшого количества CrCl_3 приводит к появлению резкого экзотермического пика при $T \approx 400^\circ\text{C}$, связанного с взаимодействием Al с Cl, выделившимся при разложении CrCl_3 . Как следствие очистки поверхности в этом случае перед плавлением наблюдается интенсивное окисление порошка Al. Поэтому температура его воспламенения может оказаться существенно ниже температуры плавления.

Как следует из таблицы, добавка небольшого количества CrCl_3 может оказывать существенное влияние и на воспламеняемость на воздухе и в аргоне смесей алюминия с различными окислами металлов. При этом эксперименты, проведенные в аргоне, позволяют судить о возможности интенсификации при добавке CrCl_3 экзотермических реакций непосредственного восстановления окислов металлов алюминием. Не обнаруженное в аргоне влияние хлорного хрома на скорость восстановления алюминием окислов титана и хрома, вероятно, связано с низкой теплотой этих реакций [6].

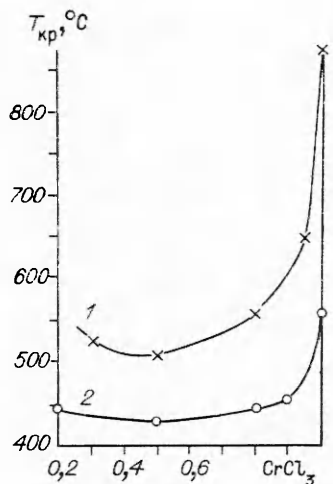


Рис. 1. Зависимость критической температуры воспламенения смеси Al + CrCl₃ (1) и Mg + CrCl₃ (2) от массового содержания хлорного хрома.

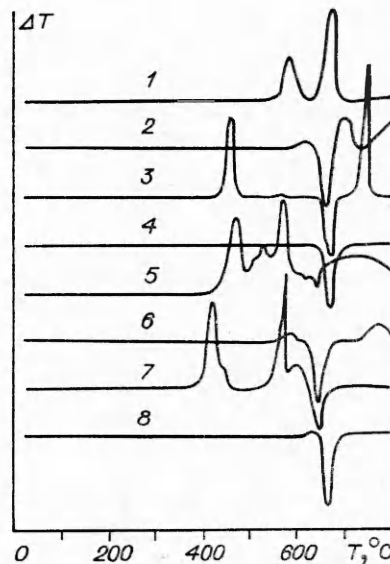


Рис. 2. Кривые ДТА.

1 — MoO₃ + Al + CrCl₃; 2 — MoO₃ + Al; 3 — WO₃ + Al + CrCl₃; 4 — WO₃ + Al; 5 — NiO + Al + CrCl₃; 6 — NiO + Al; 7 — Al + CrCl₃; 8 — Al. 1—5 — в аргоне, 7—8 — на воздухе. Весовые соотношения компонентов приведены в таблице.

Полученные в аргоне термограммы смесей некоторых окислов с алюминием при отсутствии и наличии CrCl₃ (5%) свидетельствуют о существенном влиянии хлорного хрома на характер протекающих химических процессов (см. рис. 2). Взаимодействие NiO с Al начинается непосредственно после реакции Al с CrCl₃, вероятно, вследствие образования низкоплавких эвтектических составов в местах контактов двух материалов [7]. Поэтому для данной системы $T_{кр}$ близка к температуре взаимодействия Al с CrCl₃ [3]. В случае WO₃ при добавке CrCl₃ активная реакция протекает после плавления Al и, как следствие, $T_{кр} = T_{пл}$ Al.

Из рис. 2, 1, 2, видно, что активная восстановительная реакция протекает при $T < T_{пл}$ Al, чему соответствует и величина $T_{кр}$ смеси. На термограммах отсутствует пик, характерный для взаимодействия Al

Влияние CrCl₃ на воспламеняемость смесей Al с оксидами металлов

Смесь	Массовое соотношение	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$			
		На воздухе		В аргоне	
		без CrCl ₃	5% CrCl ₃	без CrCl ₃	5% CrCl ₃
TiO ₂ + Al	50/50	885	560	1100	1100
Cr ₂ O ₃ + Al	74/26	930	615	1100	1100
Nb ₂ O ₅ + Al	80/20	960	535	1100	800
Ta ₂ O ₅ + Al	74/26	900	550	1100	785
NiO + Al	50/50	890	425	925	480
WO ₃ + Al	81/19	885	420	955	660
Ni + Al	50/50	750	440	610	600
Fe ₂ O ₃ + Al	75/25	915	485	1100	455
FeO + Al	50/50	810	410	835	700
MoO ₃ + Al	73/27	690	470	715	580
V ₂ O ₅ + Al	67/33	660	565	670	665
BaO ₂ + Al	65/35	755	710	755	710
Li ₂ O ₂ + Al	34/66	665	500	845	480

с CrCl_3 . Надо отметить, что пик отсутствует и для систем типа $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al} + \text{CrCl}_3$, $\text{BaO}_2 + \text{Al} + \text{CrCl}_3$, $\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{Al} + \text{CrCl}_3$, $\text{CrO}_3 + \text{Al} + \text{CrCl}_3$, для которых возможно предварительное (до разложения CrCl_3) окисление Al газообразными продуктами сублимации окисла (MoO_3 , V_2O_5) или кислородом, выделяющимся при его разложении (Li_2O_2 , CrO_3 , BaO_2). Вероятно, что образовавшийся окисный слой защищает порошок Al от взаимодействия его с Cl. Для подтверждения снимали термограмму системы $\text{Al} + \text{CrCl}_3$, в которой порошок алюминия предварительно подокисляли, выдерживая на воздухе 6 мин при 500°C : пик, характерный для взаимодействия Al с CrCl_3 , также отсутствовал. Следовательно, наиболее сильна химическая активация хлором свежего порошка Al с тонкой начальной окисной пленкой на поверхности. Тем не менее хоть и в меньшей степени, но и для этих систем значение $T_{\text{кр}}$ с добавлением CrCl_3 снижается.

Таким образом, добавка хлорного хрома приводит к существенному, на сотни градусов, снижению температуры воспламенения порошка алюминия и некоторых его смесей с окислами. Аналогичный эффект можно ожидать для магния, а также для некоторых других металлов типа титана, циркония, образующих с хлором газообразные окислы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окисление металлов/Под ред. Ж. Бенара.— М.: Металлургия, 1969.—Т. II.
2. Черненко Е. В., Афанасьева Л. Ф., Лебедева В. А. и др. ФГВ, 1988, 24, 6, 3.
3. Косова И. В., Петров Е. С. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1985, 15, 5, 68.
4. Грива В. А., Розенбанд В. И. ФГВ, 1978, 14, 2, 115.
5. Черненко Е. В., Афанасьева Л. Ф., Лебедева В. А. ФГВ, 1989, 25, 3, 3.
6. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. и др. Аллюмотермия.— М.: Металлургия, 1978.
7. Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. П. Аллюминиды.— Киев: Наук. думка, 1965.

п. Черноголовка

*Поступила в редакцию 20/X 1989,
после доработки — 16/1 1990*

УДК 536.46

О. М. Колесников

ВЛИЯНИЕ НЕРАСЧЕТНОСТИ НА ЗАДЕРЖКУ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРИСТЕННОЙ СТРУИ ВОДОРОДА В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ

Исследованию задержки воспламенения при вдуве тангенциальной струи топлива в сверхзвуковой поток в настоящее время уделяется достаточно много внимания. В [1—4] на основе численного интегрирования уравнений пограничного слоя решается задача о воспламенении расчетных струй, т. е. предполагается отсутствие градиента давления, по крайней мере, в поперечном направлении. К сожалению, в рамках такого подхода невозможно изучать развитие воспламенения неизобарических струй, с которыми на практике обычно и приходится иметь дело. Наиболее общий и универсальный подход основан на решении полных уравнений Навье — Стокса [5], однако его практическая реализация наталкивается на исключительные трудности, связанные с ограниченностью памяти и быстродействием современных компьютеров.

Здесь для исследования влияния нерасчетности (отношение статических давлений струи и внешнего потока) на длину задержки воспламенения двумерной турбулентной струи водорода, инжектируемой в сверхзвуковой поток вдоль поверхности пластины, привлекаются параболизированные уравнения Навье — Стокса. Они получают в результате упрощения полных уравнений после отбрасывания несущественных для