

© К. В. Левочко, А. Ф. Леднянский

Дніпропетровський національний університет

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРООКСИДНЫХ ПЛЕНOK НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДОРАСПЫЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ

Досліджено кінетику виділення водню при взаємодії водорозпиленних порошків алюмінієвих сплавів з водою, склад і фазові перетворення в гідрооксидних плівках. Розроблено модель, що якісно описує процеси взаємодії алюмінію у високодисперсній фазі з водою. Встановлено, що при взаємодії алюмінієвих порошків з водою відбуваються циклічні процеси розупорядкування і кристалізації гідрооксидів.

Производство порошков металлов и сплавов распылением жидкого металла водой высокого давления широко используется в промышленности. Однако для алюминия, с его особым характером взаимодействия с водой и практически невозможными окислами, этот процесс новый, отдельные этапы которого требуют тщательного изучения. Так, например, нет сведений о процессах взаимодействия мелких капель жидкого алюминия с водой при высоких скоростях охлаждения (до 10^6 К/с). Практически не известно влияние первичных сорбционных и химических процессов, протекающих при получении порошка алюминия, на процессы взаимодействия высокодисперсного алюминия с водой.

Здесь исследовалось влияние времени пребывания порошка в воде (от 20 до 240 мин) после диспергирования на состав и структуру поверхности частиц.

После диспергирования и отстоя мокрые порошки алюминия подвергали сушке на воздухе, для чего порошок распределяли слоем до 1 см на чистой негигроскопичной поверхности. Удаление влаги осуществлялось естественным путем при комнатной температуре.

Для определения содержания влаги в алюминиевых порошках применяли метод дифференциально-термического анализа. Исследования проводили на приборе «Derivatograph» фирмы MOM. Базовыми условиями регистрации дериватограмм были выбраны: скорость нагревания 10^6 К/мин, чувствительность по весу 20 мг, чувствительность гальванометра (разность температур образца и эталона) $DTA = 1/5$, скорость изменения веса $DTG = 1/5$, масса образца — около 1000 мг, масса эталона меньше массы образца в 1.2 раза. Если условия проведения эксперимента отличались, то при обработке результатов измерений для построения графиков данные

приводили к базовым условиям. В качестве эталона использовали порошок чистого алюминия, который неоднократно отжигали при температуре 700°C для устранения возможных фазовых преобразований при следующем нагревании. После этой обработки порошок эталона становился негигроскопичным. Теплопроводность и теплоемкость избранного эталона и исследуемых объектов были близки.

Структура поверхности порошка изучалась с использованием методов электронной оже-спектроскопии А. В. Крайниковым на оже-микроскопе марки ДЖАМП-10С. Ускоряющее напряжение зондирующего электронного пучка составляло 10 кВ, поглощенный ток 10 мА, диаметр зонда варьировался от 1 до 10 мкм. Для определения послойных профилей распределения химических элементов использовалось ионное распыление: ионы аргона при ускоряющем напряжении 3 кВ и давлении газа 8 МПа. Все спектры записаны с шагом 1 эВ в интервале энергий от 30 до 1930 эВ в дифференциальном виде. О составе участка судили по отношению пиков соответствующих элементов к пику KLL Al. Результаты усреднялись не менее чем по пяти измерениям. Информацию о химических связях на поверхности порошка получали изучением тонкой структуры и химических сдвигов оже-пиков.

Кинетику взаимодействия алюминиевого порошка с водой оценивали по скорости газовой выделения на приборе, состоящем из реакционного сосуда, измерительного колокола для сбора выделяющихся газов, датчика давления, блока компенсации давления газов под измерительным колоколом и датчика давления чувствительностью 5 Па. Отбор проб для исследований производили непосредственно в процессе диспергирования. После отстаивания в течение 15–20 мин излишек воды сливали, а оставшуюся часть пробы с осевшим порошком помещали в

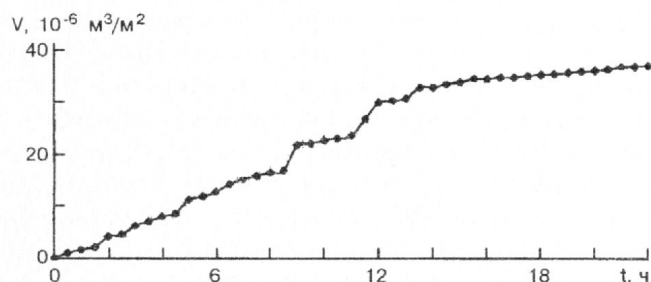


Рис. 1. Влияние времени пребывания порошка сплава АК6 в воде после распыления на объем выделившегося водорода

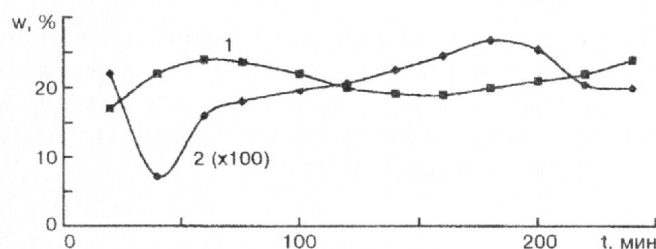


Рис. 2. Влияние времени пребывания порошка в воде на потерю веса при нагревании (1), % мас. и массовую долю фракции - 50 в порошке (2)

реакционный сосуд прибора (общее время пребывания пробы вне прибора не превышало 50 мин). Гранулометрический состав порошков определяли ситовым анализом по ГОСТ 18318-78.

Установлено, что процесс газовыделения происходит постоянно, но крайне неравномерно (рис. 1). Основной прирост объема газа происходит во время отдельных выбросов, разделенных во времени значительными интервалами, которые в первые 8 ч выдержки нарастают, а затем сокращаются. После 14 ч выдержки выбросы не наблюдались.

Путем сопоставления данных результатов с результатами оже-спектроскопии установлено, что уже после 5 ч выдержки порошка в воде наблюдается резкое (до нуля) падение интенсивности низкоэнергетического оже-пика неокисленного алюминия, что свидетельствует о нарастании толщины пленки до 2 нм и более. Интенсивность высокоэнергетического оже-пика алюминия монотонно уменьшается до нуля после выдержки 14–16 ч (толщина пленки не менее 8 нм), т. е. в процессе взаимодействия порошка алюминия с водой происходит непрерывный рост оксидной (гидрооксидной) пленки.

Для проб, отбираемых после отстоя порошка в камере распыления и слива всей воды, наблюдается немонотонная зависимость потери массы $w = \Delta m/m$ высушенных образцов. Потеря связанной и кристаллизационной воды увеличивается в пер-

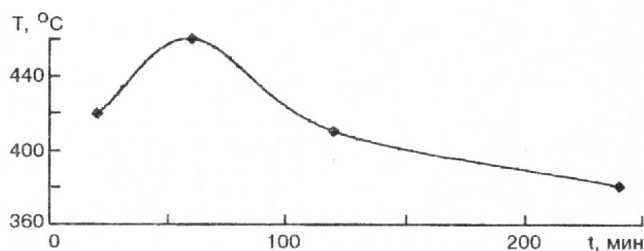


Рис. 3. Влияние времени пребывания порошка в воде после диспергирования на температуру начала окисления пробы

вые 60 мин, затем постепенно снижается до уровня $w = 0.8w_{\max}$ в интервале выдержек 120...180 мин и затем снова увеличивается до $w = w_{\max}$ (рис. 2, кривая 1).

При выдержке 40 мин наблюдается anomальное снижение доли мелкой (50 мкм) фракции в порошке (рис. 2, кривая 2). Температура начала прироста массы образца (т. е. температура начала окисления) имеет четко выраженный максимум для пробы, которая после диспергирования находилась в воде 60 мин и монотонно снижается как с увеличением времени отстоя, так и с его уменьшением (рис. 3).

Такой вид зависимости предполагает наличие сложных и немонотонных процессов, протекающих в гидрооксидных пленках при взаимодействии алюминиевого порошка с водой. Смещение пиков на кривых DTG (пиков отхода воды в области температур 110, 180, 220, 280, 320, 380 и 500 °C) также свидетельствует о наличии в пленке смеси оксигидрооксидов и гидрооксидов.

Сопоставление полученных данных позволяет утверждать, что во время пребывания алюминиевых порошков в воде на их поверхности происходят циклические процессы разупорядочивания и кристаллизации гидрооксидов по следующей схеме.

Во время высокоскоростной кристаллизации капли происходит смена механизма охлаждения от пузырькового до пленочного. При этом на поверхности алюминия возможно образование дефектных зародышей кристаллов гидрооксида типа бемита и хемосорбированного слоя молекул воды.

Бемитные структуры, взаимодействуя с водой, насыщают межслоевое пространство молекулами воды. Образующиеся при этом гелеобразные структуры бемита взаимодействуют с водой, имеющей $pH > 6$. При этом бемит растворяется по реакции $AlOOH + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + H^+ + H_2O$, что приводит к уменьшению pH в прилегающих монослоях воды. Уменьшение pH способствует диффузии ионов Al^{3+} из металла под влиянием двойного электрического

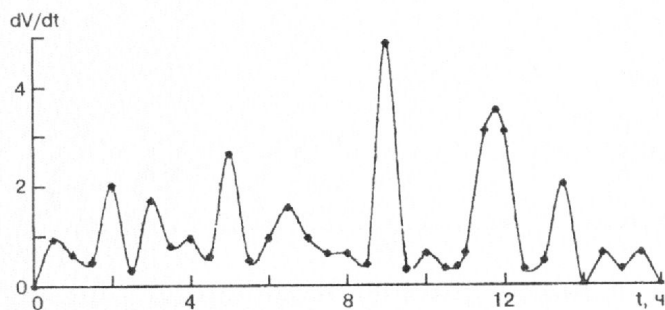


Рис. 4. Скорость выделения водорода из влажного порошка сплава АК6

слоя. В результате протекания электрохимических процессов потенциал поверхности порошка все более смещается в область отрицательных значений, а гелеобразные структуры заряжаются положительно. Протекающие диффузионные процессы, сопровождающиеся восстановлением ионов водорода и их рекомбинацией, приводят к выделению водорода из влажного порошка с примерно одинаковой скоростью.

По мере нарастания концентрации ионов алюминия и pH, приближающегося к значениям от 4.5 до 5.0, в приграничных слоях жидкости образуется оксид по реакции $Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons AlOON + 3H^+$.

Этот процесс приводит к резкой интенсификации выделения водорода, снижению потенциала металла и кристаллизации бемита с выделением теплоты кристаллизации (рис. 4). Образовавшиеся кристаллы обладают дефектной структурой, так как, по-

видимому, пленки оксидов разрастаются вширь быстрее, чем в высоту. На этом заканчивается цикл, который может неоднократно повторяться, пока рост толщины гидрооксидной пленки не приведет к такому снижению напряженности электрического поля двойного слоя, которая уже недостаточна для вырывания ионов Al^{3+} из металла, а уменьшение дефектности кристаллической решетки гидроксида затруднит ее диффузионный рост. На кинетику описанного процесса оказывают сильное влияние температура гидрооксидного слоя (влияющая на скорость диффузии ионов) и концентрация хлор-ионов в воде.

Предполагаемая модель качественно описывает процессы взаимодействия алюминия в высокодисперсной фазе с водой и может послужить основой разработки технологии получения порошков и переработки их в готовые изделия.

RESEARCH OF PROCESSES OF FORMATION OF OXIDE LAYERS ON THE SURFACE OF WATER-PUVERIZED ALUMINIUM POWDERS

K. V. Levochko, A. F. Lednianskii

The composition and phase transformations in hydrooxid layers and hydrogen isolation kinetics under powders-water interaction are studied. A model describing qualitatively the processes of interaction of highly dispersed aluminium powder with water is developed. It is found that cyclic processes of crystallization and missequencing of hydrooxides structure take place under interaction of aluminium powders with water.

УДК 621.989:(681.14:658.512)

© Н. Н. Убизький¹, В. В. Филипенко², Г. И. Щупляк², Ю. В. Оловаренко²

¹Дніпропетровський національний університет. Фізико-технічний інститут

²ДП «ВО Південний машинобудівний завод ім. А. М. Макарова»

ИЗГИБ И ВЫПРЯМЛЕНИЕ ЛИСТА В УСЛОВИЯХ ПЛОСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Дано оцінку впливу різних факторів на потоншення матеріалу, що переміщується по краю матриці. Приведено формули і розрахунки товщини матеріалу після згину і випрямлення залежно від відносного радіуса матриці та сили притискання.

Схема четырехугольной гибки, показанная на рис. 1, применяется при штамповке профилей, скоб и других деталей преимущественно небольшой высоты H в качестве альтернативной по отношению к двух угольной гибке по переходам.

Подобных деталей в сборочных конструкциях

изделий ракетно-космической техники очень много, поэтому в цикле их изготовления они занимают значительное место. Требования к точности размеров и форм деталей достаточно высоки. Технология изготовления таких деталей заключается в получении разверток деталей с использованием раздели-