

# ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С ОХЛАЖДЕНИЕМ РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

В.С. Терещук



**ТЕРЕЩУК  
Валерий  
Сергеевич**

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМАШ РАН им. А.А. Благонравова. Область научных интересов – горение металлов в активных средах, разработка и применение сплавов и композитов на основе алюминия для генерации водорода, химия и физика гидридов переходных металлов, создание автомобиля на водородном топливе без водорода на борту. Автор более 40 научных трудов и 23 изобретений.

тающаяся в футеровке ковша или желоба, будет реагировать со сплавами, содержащими Al, Zn, Mg, Mn, Fe, Ni, Sn и другие металлы.

С катастрофическими взрывами металлурги столкнулись в условиях промышленного производства при усовершенствовании методов отливки слитков, при которых для получения мелкокристаллической структуры металл очень быстро охлаждается водой (расплавленный Al широкой струей быстро вливается в резервуар с водой). При этом здания литейных цехов разрушались как от взрыва динамита, и взрыв был слышен на расстоянии 5 км [2]. Для выяснения и предотвращения подобных взрывов научно-исследовательскими лабораториями фирмы «Alcoa» были проведены обширные исследования [2].

Испытания проводились внутри облицованной деревом песчаной обваловки до тех пор, пока не произошел взрыв, разрушивший стены толщиной 60 см. Тогда было построено ограждение из железобетона, за которым и проводили последующие испытания. Последовательность операций при проведении испытаний была следующей: тигель, содержащий 23 кг расплавленного технически чистого Al, подвешивали над резервуаром, частично заполненным водой. Механизм с дистанционным управлением выпускал металл в воду через сливное отверстие, которое имело заглушку.

Резервуары для воды были сварены из листовой малоуглеродистой стали толщиной 5 мм в форме параллелепипеда с длиной стороны от 16,5 см до 122 см и глубиной от 30,5 см до 91 см. В нескольких испытаниях использовались также бетонные резервуары.

Взрывы характеризовались сильным разрывным действием, которое сопровождалось громким шумом и ударной волной. При этом, наряду с белым облаком дыма (вероятно окисью Al), происходило образование довольно значительного количества тонкоизмельченного Al. Все взрывы, кроме самых слабых, разрывали стальные резервуары для воды в месте сварных швов и часто разбрасывали осколки на сотни метров. Бетонные резервуары также разрывало на мелкие части. Иногда взрывы разрушали также и тигель, из которого выливался металл. Результаты были аналогичны наблюдаемым при детонации взрывчатых веществ.

По мнению авторов этих работ, взрывы происходили почти сразу же после того, как началось вытекание металла и соприкосновение его с водой, что по времени фиксировалось только испытателями, но не аппаратурой. Попыток измерить силу взрыва не предпринималось. Одно испытание проводили даже ночью без освещения места испытания. При этом, за исключением раскаленного докрасна металла, никакой вспышки или огня во время взрыва или непосредственно после него не наблюдалось.

Было обнаружено, что возникновение взрыва зависит от диаметра струи расплавленного металла, выливаемого в воду. Взрывов не происходило, если металл выливался через отверстия диаметром 19–64 мм. Увеличение размера отверстия до 70–100 мм вызывало взрывы. Точное количество металла, необходимое для появления взрыва, определено не было, хотя было проведено 800 испытаний. Отдельно было проведено испытание, в ходе которого 4,5 кг Al, находящегося при температуре 750 °С, выливали через отверстие диаметром 70 мм. При этом также был зафиксирован взрыв с разрушением стального резервуара для воды.

Расстояние, на которое расплав металла опускался по глубине резервуара для воды, варьировалось от 46 см до 1,2 м (взрыв происходил во всех случаях); при этом заглушка находилась у поверхности воды. Но в 19 испытаниях, когда металл выливался с высоты трех метров, никаких взрывов не происходило. Авторы экспериментов объясняли отсутствие взрыва тем, что струя металла, падая с большой высоты, распадается на несколько струй, каждая из которых, из-за ее малого диаметра (см. выше), не вызывает взрыва. Это предположение проверили, поместив над резервуаром стальную решетку с квадратными отверстиями размером 2,5х2,5 см. Было проведено 13 испытаний без взрывов с высоты 46 см. Испытания, проводимые при таких же условиях, но без железной решетки, заканчивались взрывами.

По мере увеличения глубины воды в резервуаре для инициации взрыва требовались все более высокие температуры металла. При глубине воды, равной 8 см или 15 см, взрывы происходили при температуре расплава 670 °С. Когда глубина воды увеличивалась до 25 см взрыв происходил уже при 750 °С. При глубине воды, равной 5 см и менее, вместо взрыва расплавленный металл выбрасывался из резервуара и разбрызгивался на значительные расстояния.

Все описанные выше испытания проводились при температуре воды 13–25 °С. При увеличении температуры до 50 °С вероятность взрывов еще сохранялась, а при температуре от +60 °С до +100 °С взрывов не наблюдалось.

Покрытие поверхности резервуара известью, гипсом, ржавчиной, гидроокисью Al или железа увеличивало вероятность появления взрывов. Бетонный резервуар реагировал на процесс охлаждения струи расплавленного металла водой так же, как и металлический.

Когда на дно резервуара специально наносили смазку или масло, взрывов не наблюдалось. Нанесение краски, черной сажи, асфальта также предотвращало взрывы. Алюминиевая краска, напротив, взрывы провоциро-

вала. Для сравнения проводили взрыв расплавленного хлорида Na и хлорида K, сила которых была явно меньше средней силы взрывов расплава Al и которые однозначно являлись тепловыми. Однако «соляной» взрыв не удавалось предотвратить ни нанесением смазочных покрытий, ни увеличением слоя воды. Для выяснения механизма взрыва использовали и расплавы Mg, что также приводило к взрыву, сопровождаемому сильным горением (свечением).

Авторы этих экспериментов во всех случаях рассматривали взрыв как паровой, исключая даже экзотермическую реакцию для Al и не принимая в расчет случай с Mg, где наблюдалось явное горение. По их мнению, не было никаких доказательств того, что к взрыву причастен водород.

В более поздней экспериментальной работе [3] взрывы в зависимости от их силы разделили на три категории. Было отмечено, что причины взрывов по всей вероятности различны. Температура расплава металла составляла в этих опытах 768 °С.

При самом слабом взрыве расплавленный Al весом 0,5 кг выбрасывало из резервуара на расстояние 3–5 м, но сам резервуар не разрушался. Металл падал в резервуар с высоты 65 см. Взрыв происходил спустя примерно 0,2 с после извлечения заглушки. Авторы этих экспериментов полагали, что за это время металл достигал дна резервуара (взрыв происходит всегда в момент соприкосновения расплава Al с дном резервуара).

При взрыве средней силы стенки резервуара разрывало и его части разбрасывало на расстояние 122 м. В этих испытаниях металл весом 1,6 кг падал с высоты 46 см и взрыв происходил тоже примерно через 0,2 с. Авторы вычислили, что 0,5 кг металла при этом было на дне. Ранее вопрос о том, какая часть расплава металла оставалась на дне, их не интересовал.

При сильных взрывах на дно и стенки резервуара наносили покрытие из суспензии гидроокиси Ca. Взрыв происходил настолько быстро, что только один кадр из 700 в секунду

фиксирует его наступление, а сила его была такова, что разрушала ограждение. Трава и кустарник были подожжены сильно раскаленными частицами Al на расстоянии от 15 до 18 м от ограждения.

Взрыв происходил спустя примерно 0,8 с после извлечения заглушки из тигля. Расчеты авторов показывают, что примерно из 1,3 кг металла, попавшего в воду, 1,2 кг оказались на дне резервуара, а 0,1 кг была распылена в воздухе. После опыта большое количество частиц окиси Al было рассеяно по территории стенда.

Для изучения взрыва резервуар был сделан из пластмассы, дно которого было покрыто стальным листом. Высокоскоростная съемка (700–1000 кадров/с) показала, что довольно равномерный слой расплавленного Al толщиной 7,6 см покрывал перед взрывом дно резервуара. На поверхности металла образовывалась корка, способствующая резкому повышению давления перед взрывом.

Попутно с частотой до 0,0001 с фиксировалась температура в 12 точках на дне резервуара термопарами хромель-алюмель (до 760 °С или 982 °С). Когда взрыв не происходил, максимальная температура в резервуарах с покрытием составляла 632 °С. При испытаниях со взрывом температура дна резервуара выходила за пределы шкалы термопары за 0,25 с, после того как расплавленный металл касался дна резервуара.

В одном из испытаний донная термопара показала резкое повышение температуры с 200 °С до 693 °С за 0,06 с. Через 0,04 с температура понижалась до 532 °С, но через 0,15 с постепенно увеличилась до 593 °С и затем резко выходила за пределы шкалы термопары (760 °С). Экстраполяция записи температуры, по мнению авторов, давала значения температур при разрушении термопар от 1538 до 1593 °С. По их же расчетам, в момент воспламенения примерно из 3 кг металла, вылитого в воду, только 1,6 кг достигали дна резервуара.

Авторы экспериментов, в отличие от предыдущих исследователей, делали вывод не

только о паротепловом характере взрыва, но отмечали, что в случаях наиболее сильных взрывов происходят и химические реакции. Тепло, выделяемое вследствие химической реакции, повышает температуру расплава в месте его соприкосновения с дном резервуара выше порога 1171 °С, необходимого для инициирования прямой взрывной реакции между расплавленным Al и водой, создавая высокие давления. По их предположениям, во взрыве участвует и водород. Авторы обратили внимание на то, что начальное инициирование взрывной реакции связано с происходящей в начальный момент термитной реакцией расплавленного Al с окисью железа на дне резервуара или гидроокисью кальция, а уже потом после экзотермической реакции Al с кислородом этих окисей и гидроокисей за счет тепла этих реакций происходила реакция Al с водой.

Почему-то авторы данной работы никак не комментируют предыдущие опыты Дж. Лонга [2], в ходе которых было установлено, что на взрывы никак не влияет то, из какого материала сделан резервуар (железо или бетон).

Вслед за американцами в России с целью интенсификации процессов кристаллизации при затвердевании слитков Al в промышленной технологии непрерывного литья также стал использоваться непосредственный контакт значительного объема жидкого металла с водой. В.П. Митин и Е.Г. Коняев [4] сочли, что предыдущие исследователи этого процесса не до конца разобрались в причинах взрывов расплава Al в воде. Во Всесоюзном институте легких сплавов были созданы специальные установки и разработана методика для изучения взрывных процессов. При создании экспериментальных установок были приняты следующие условия: вес расплавленного металла 20 кг, 5 кг, и 1 кг; расчеты на прочность стенок проведены для условий взрыва, эквивалентного 1 кг, 0,5 кг и 0,05 кг тротила.

В соответствии с этими данными были спроектированы, изготовлены, испытаны и сданы для проведения экспериментов установки УВП-20, УВ-5 и УВ-1.

Установка УВП-20 представляет собой металлическую камеру размером 3х3 м и высотой 4 м. Стенки камеры выполнены из стали 3 толщиной 12 мм. Внутри камеры размещены емкости для воды и тигель с расплавленным металлом, который можно перемещать в вертикальной плоскости. Al нагревался до температуры 850 °С, сила взрыва оценивалась по деформации емкости с водой и стола, на котором размещается емкость. Для сбрасывания давления внутри камеры предусмотрена крышка на шарнирах, выполняющая роль взрывного клапана.

Установка УВ-5 – это вакуумная бронированная камера из такого же листа стали, что и предыдущая, с внутренним объемом 1,6 м<sup>3</sup>. Допустимое статическое давление внутри камеры – 145 атм.

Регистрация давления в центре взрыва и на удалении 50 см и 100 см происходит при помощи датчиков давления ИД-2И и осциллографа С1-18. Для оценки силы взрыва применялись индукционные датчики типа ДД-10 с собственной частотой 20 кГц в комплекте с двухканальным индукционным индикатором давления ИД-2И.

Установка УВ-1, предназначенная для работы с жидким металлом до 1 кг, представляет собой бронированную камеру емкостью 1,2 м<sup>3</sup> с двумя смотровыми окнами из оргстекла толщиной 40 мм. Сила взрыва оценивается по степени деформации стенок камеры и емкости для воды.

В работах упомянутых авторов [5, 6] излагаются результаты экспериментов на всех вышеперечисленных установках и предлагается гипотеза взрыва при взаимодействии расплавленного Al с водой. Экспериментально было подтверждено, что вероятность и сила взрыва резко возрастают при одновременном увеличении диаметра струи и уменьшении площади дна емкости с водой. Катастрофический взрыв можно получить и в случае небольших количеств металла (0,9 кг), если при этом увеличить температуру расплава до 1150 °С и уменьшить высоту водяного столба до 35 мм. При этом площадь емкости для воды была 50 см<sup>2</sup>, в которой

находилось всего 0,28 кг воды. Диаметр струи расплавленного металла составлял 40 мм, высота падения – 150 мм. Взрыв сопровождался ярким свечением, после него оснастка и приспособления были полностью разрушены. Содержание окиси Al в налетах на стенке камеры доходила до 8 % от общего количества вылитого металла, дисперсность частиц колебалась в пределах от 1 до 5 мкм.

С помощью кино съемки этих испытаний (1200 кадров/с) было установлено, что скорость струи в воде менялась в зависимости от температуры металла и составила 0,95–1,3 м/с. Изучение покадровой развертки струи металла показало, что на определенной глубине образуется «гриб» с ножкой вверх и вогнутой поверхностью «шляпки» у дна, где, как считают авторы, происходит захват воды этой частью расплава металла. На первой стадии взрыва, по их мнению, происходит взрыв водяных паров, в результате чего происходит диспергирование металла на мелкие частицы, отмечаемое на осциллограмме первым всплеском луча. Вторая стадия взрыва – горение частиц расплавленного алюминия в воздухе.

Во всех упомянутых работах не приводится убедительных объяснений причин взрывов расплавленного Al в воде. В самых первых экспериментальных работах [7, 8], когда пробовали специально подорвать порошок Al с водой, взрыва не происходило. В этом процессе, где проходит реакция между расплавом Al и водой, должен выделяться водород, который может быть инициатором взрыва хотя бы потому, что с кислородом воздуха он образует «гремучий газ». В цитированной выше работе [1] при анализе взрыва отмечалось, что окислы Al могут оставаться в металле во взвешенном состоянии, а водород будет переходить в раствор. В работе [3] упоминалось, что во взрыве участвует водород, но каким образом это происходит не поясняется. В работах [4–6] о водороде вообще нет никаких упоминаний. Как видно из данного здесь краткого анализа, больше всего заслуживает внимание вывод (правда, без каких-либо комментариев) о том, что

водород переходит в раствор. Попробуем развить положение о переходе водорода в расплав, т.е. о переходе в жидкий металл.

Воспользуемся данными экспериментов, приведенными в работе [1], когда плотность Al при 745 °C после выдержки во влажном воздухе, а затем закристаллизованном в вакууме снизилась с 2,7 до 2,2 г/см<sup>3</sup>. Простейший пересчет через разность объемов 100 г Al при этих плотностях дает значение растворимости водорода в Al  $S = 8,5 \text{ см}^3/100 \text{ г Al}$  (в дальнейшем для простоты размерность растворимости будем обозначать только через см<sup>3</sup>).

Обычно, когда приводят данные по растворимости водорода в Al, то основываются на результатах экспериментов, в которых «сухой» водород (без примеси водяного пара) взаимодействует с Al. Возьмем например из справочника [9] следующие опытные данные: при давлении 1 атм при 600 °C величина  $S = 0,033 \text{ см}^3$ . В работе [10] при тех же условиях  $S = 0,0314 \text{ см}^3$ , т.е. налицо практически абсолютное совпадение данных, приводимых разными авторами, но там же [10] для атмосферы паров воды приводится экспериментальная величина  $S = 2,53 \text{ см}^3$ , т.е. в 80 раз большая. Растворимость же «сухого водорода» в расплаве Al в работе [9] при  $T = 1050 \text{ °K}$   $S = 1,0 \text{ см}^3$ , а при  $T = 1400 \text{ °K}$   $S = 23 \text{ см}^3$ . Б.А. Колачев [11], опираясь на свои работы и работы отечественных авторов, подтверждает, что наличие окислов, находящихся в расплаве Al во взвешенном состоянии, приводит к большому газонасыщению расплава (имеется в виду водородом), которое в десятки раз превышает равновесное (0,9 см<sup>3</sup> при 700 °C).

Г. Кострон [12] на основании термодинамических расчетов при 1000 °K получил растворимость в условиях влажной атмосферы равную  $3,24 \cdot 10^5 \text{ см}^3$ . Эта величина фигурирует и у других авторов [13, 14], однако это практически вряд ли достижимо. Величина в несколько раз меньшая приведенной уже соответствует образованию неустойчивого газообразного продукта типа  $\text{AlH} \dots \text{AlH}_2$  (см. рисунок), существование которого подтверждается работами [15, 16]. Время жиз-



ни AlH при данных температурах и невысоких давлениях составляет  $6,7 \cdot 10^{-7}$ с [16].

Для вывода формулы растворимости водорода в расплаве Al при повышенных давлениях обратимся к металлургии Al и роли водорода в этом процессе. Эффект, который приписывают водороду при выплавке Al, это «высокотемпературное рыхление», называемое также «высокотемпературным окислением» [9]. Наиболее вероятным источником происхождения пористости, которая развивается внутри металла в процессе отжига при высокой температуре, является водород, диффундирующий с поверхности и выделяющийся в молекулярном виде внутри микрообъемов металла. Водород присутствует во всех сплавах Al, составляя 70–90 % суммарного содержания газа. Основным источником образования  $H_2$  в Al – пары воды, которые при взаимодействии с металлом приводят к образованию  $Al_2O_3$  и выделению  $H_2$ .

Полностью удалить водород технически невозможно, но уменьшить его количество до определенных пределов можно при помощи различных способов, среди которых наиболее известен способ вакуумной обработки и барботирования газа, свободного от водорода, через расплав. Изучен метод ультразвуковой обработки для удаления  $H_2$  из расплава [9]. В монографии Б.А. Колачева [11] приводится способ очистки Al от окислов введением 0,3-процентного обезвоженного  $MnCl_2$  при 993–953 K, который препятствует поглощению Al водорода. В опытах, описанных нами выше, водород не удалялся и, следовательно, все процессы – нагрев Al в парах воды и тем более в среде с избытком водорода и последующее его горение – способствовали интенсивному поглощению  $H_2$  расплавленным Al.

В таблице представлены наиболее достоверные сведения по растворимости  $H_2$  в Al при атмосферном давлении [9].

Диффузия  $H_2$  в Al зависит в основном от состава поверхностных пленок и от состояния  $H_2$  (атомарного или молекулярного). Пористость в металле также увеличивает диффузию водорода. В работе [17] сообщается (без каких-либо объяснений) как установленный экспериментальный факт, что Al, выдержанный в течение месяца в растворе соды (0,01N) способен поглощать до литра водорода на 100 г Al. Но если обратиться к другим источникам, например [9], то в них также установлено, что в присутствии Na и Mg поверхность становится более пористой и адсорбция водорода увеличивается. Следовательно Al, находясь в растворе соды, где присутствуют ионы Na, разрыхляющие поверхность металла, а вода является поставщиком водорода с одновременным окислением его, значительно насыщается водородом. Добавление к Al 7 % Mg увеличивает диффузию водорода в Al в 100 раз.

В модельных испытаниях (так же, как и в натуральных) не менее важным фактором увеличения насыщенности Al водородом является наличие окисной пленки на поверхности Al. В работе [11] это явление объясняется тем, что если расплав содержит активные по отношению к водороду окислы, то водород из жидкого раствора будет адсорбироваться окислами с образованием соединений типа  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ . Равновесие между жидким раствором и газовой фазой нарушается, водород начнет переходить в металл, а из него снова адсорбироваться окислами, и этот процесс будет протекать до тех пор, пока не установится полное равновесие в системе газовая фаза – жидкий раствор – окислы. В итоге окислы Al приведут к очень большому газонасыщению расплава, которое в десятки раз превышает равновесную растворимость  $H_2$  в Al. Эти комплексы оказываются очень стойкими и обуславливают повышенную газонасыщенность [11].

T° K	700	900	933 твердое состояние	933 жидкое состояние	1000	1200	1400
S, мл/100г Al	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,4	0,6	2,5	23

Насыщение расплавленного Al водородом до сих пор изучалось при стационарном состоянии окисной пленки. Многие исследователи, изучающие растворение  $H_2$  в металлах [11, 18, 19, 20], используют зависимость Борелиуса:

$$S = C \cdot \exp(-E_s / 2RT), \quad (1)$$

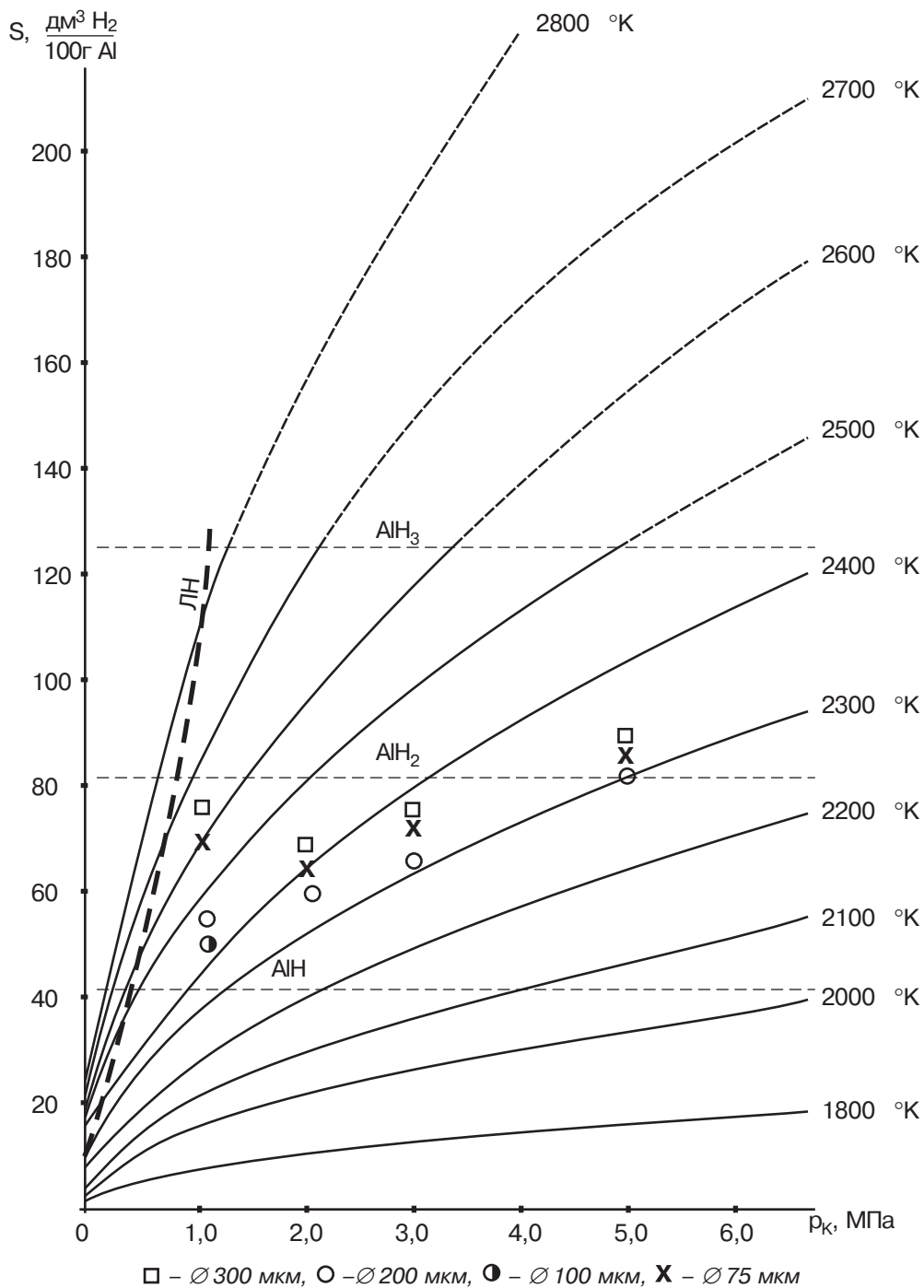
где  $S$  – растворимость,  $C$  – константа,  $E_s$  – теплота растворения,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура раствора.

Подставив в эту зависимость данные из таб-

лицы, получим следующую числовую зависимость:

$$S = 2,795 \cdot 10^5 \cdot \exp(-13169/T) \text{ см}^3 / 100\text{г Al}. \quad (2)$$

Чтобы эту зависимость использовать для случая окисной пленки ( $S = 8,5 \text{ см}^3 / 100\text{г Al}$ ), когда растворимость возросла при  $T = 1018 \text{ }^\circ\text{K}$  в 12,6 раз, обратимся к работе Б.Н. Ощерина, в которой он объясняет энергетику миграции  $H_2$  в металлах, расплавах и фазах внедрения как работу против поля решетки, охарактеризованного осредненным модулем упругости [22].



Изотермы растворимости водорода в алюминии в зависимости от давления

Следовательно, на теплоту растворения  $E_s$  окисная пленка, находящаяся в основном на поверхности, повлиять не может. В этом случае увеличение растворимости за счет окисной пленки можно отнести к состоянию поверхности, т.е. к константе  $C$ . Поэтому в случае учета влияния окисной пленки растворимость  $H_2$  в Al выразится следующим образом:

$$S = 3,52 \cdot 10^6 \cdot \exp(-13169/T) \text{ см}^3 H_2 / 100 \text{ г Al.} \quad (3)$$

К сожалению, растворимость  $H_2$  в Al исследовалась практически только до  $T = 1400$  °К, и как она будет изменяться при дальнейшем росте  $T$  можно только предполагать. Ввиду аномальности многих свойств Al, связанной с тем, что в ряду металлов III периода он стоит последним, отождествлять изменение растворимости при повышенных температурах с аналогичным свойством других металлов следует с большой осторожностью. Можно только предполагать, что при достижении температуры кипения металла  $T_k$  растворимость уменьшается или падает до нуля. Следовательно вышеприведенное уравнение можно применять до  $T_k$ .

Известно, что с повышением давления  $T_k$  растет, и, согласно закону Сиверта, растет и растворимость  $H_2$  в Al пропорционально  $\sqrt{P}$ , поэтому окончательно расчетное уравнение примет вид:

$$S = 3,52 \cdot 10^6 \sqrt{P} \cdot \exp(-13170/T) \text{ см}^3 H_2 / 100 \text{ г Al,} \quad (4)$$

где  $P$  – давление, атм;  $T$  – температура, °К.

На рис.1 представлены изотермы растворимости подсчитанные по формуле (4). Если теперь на эти кривые нанести точки кипения Al в зависимости от давления и провести через них линию насыщения, то область справа от нее будет областью возможной растворимости  $H_2$  в жидком Al, а слева областью кипения Al, где растворимость водорода в Al вряд ли возможна [1]. Верхняя граница растворимости в основном будет зависеть от скорости растворения водорода в Al, но, как было сказано выше, вряд ли растворимость в жидком Al может превысить уровень  $AlH_2$  (последние экспериментальные точки на рис. 1), хотя известно существование соединения  $AlH_3$ , полученного химическим путем.

Но если даже кипения не наблюдается (область справа на рисунке), то до какого предела растёт растворимость  $H_2$  в Al? Логично предположить два случая: или растворенный водород своим давлением разорвет межмолекулярные связи расплава Al, переводя его практически в парообразное состояние (или разрывая его на микронные частицы), или, следуя закону перехода количества в качество, при каком-то предельном растворении можно получить вещество, неустойчивое при данной температуре и давлении, т.е. взрывающееся сразу после своего образования. Известны ли такие соединения Al с водородом? Известны. Это  $AlH$ ,  $AlH_2$  и  $AlH_3$  [20, 15]. Наиболее известное из них –  $AlH_3$ .

Если теперь нанести на изотермы растворимости (см. рисунок) экспериментальные результаты взрывного горения Al по давлению и температуре для различных диаметров образцов из работы [21], то данные попадают в область образования гидрида Al. Доказывая диффузионный характер насыщения расплава Al водородом [22], следует отметить то, что в формуле для скорости горения  $u=ad^v$  ( $a$  – константа) при диаметре частицы  $d$  показатель  $v$  составляет 1,5 [23, 24], а время начала дробления  $\tau$  подчиняется квадратичному закону ( $\tau \sim d^2$ ), как при диффузии (100 мкм – 50 мс, 300 мкм – 450 мс [21]). В работе [25] частицы Al в кислородно-водородной горелке воспламенялись в 7 раз быстрее при 30 % избытке водорода в парах воды. Еще раньше такой же интересный результат был получен Фридманом и Мачеком [26] при  $T = 2510$  °К в пламени пропан-кислородной горелки, где  $O_2 = 5,8$  %,  $H_2O = 18$  % и при этом время воспламенения  $\tau_{\text{воспл}} = 1,6$  мс. Если  $O_2 = 7,9$  %,  $H_2O = 0,5$  % и  $\tau_{\text{воспл}} = 10,7$  мс, воспламенение происходит быстрее (тоже почти в 7 раз, как и в работе [25]) при значительном количестве в окружающей среде водяного пара и водорода, что неизбежно при реакции металла с парами воды. Однако в приведенных работах объяснение полученного результата не приведено. Кроме того скорость горения при давлениях больше 2–3 МПа на воздухе



или в кислороде выходит на максимум и больше не повышается [23, 24], скорость же диффузии, как и растворимость, соответствует закону Сиверта в любом изученном диапазоне давлений. Другими словами, когда скорость диффузии начинает превышать скорость горения, в образце начинается накопление водорода и при достижении им уровня  $\text{AlH}\dots\text{AlH}_2$  происходит фрагментация, т.е. взрыв образца.

Подтверждением образования  $\text{AlH}$  служат спектроскопические данные, приведенные в работе [24] при давлении 5–10 атм, когда  $\text{Al}$  сжигался в порохе марки Н, но к сожалению этот результат в работе не обсуждался.

Проанализируем этот результат сами. При горении этого пороха выделяется до 20 % паров воды, а диапазон давлений и температур, при котором наблюдались на спектрограмме полосы  $\text{AlH}$  вполне соответствуют приведенному на рисунке. Еще одним подтверждением в пользу образования  $\text{AlH}\dots\text{AlH}_2$  служит теплота образования в процессе горения, которую можно получить как сумму энтальпий  $\text{Al}$  и водорода при данной температуре горения плюс теплота растворения водорода в жидком  $\text{Al}$  (105 кДж/моль) [13]. Для  $\text{AlH}$  эта сумма равна 160, а для  $\text{AlH}_2$  соответственно 244 кДж/моль. По справочнику [15], в первом случае – 249, во втором – 250 кДж/моль.

Таким образом, ускоренное охлаждение расплава  $\text{Al}$  в водной среде может приводить к образованию неустойчивых соединений  $\text{AlHAlH}_2$ , обладающих повышенной взрывоопасностью. Для предотвращения взрывных явлений необходимо соблюдать условия разлива расплава  $\text{Al}$  в воду с соблюдением следующих рекомендаций: уменьшение диаметра струи при помощи решетки, введение в расплав  $\text{Al}$  до 0,3 %  $\text{MnCl}_2$ .

#### Список литературы

1. Горшков И.Е. Литье слитков цветных металлов и сплавов. – М.: Metallurgia, 1952. С. 122, 248.
2. Long G. Explosion of molten Al in water – cause and prevention // Metal Progress. 1957. May. P. 107–112.
3. Hess P. D., Brondyke K. J. Causes of molten Al – water explosions and their prevention // Metal Progress. 1969. April. P. 93–100.
4. Митин В.П., Коняев Е.Г. Конструкция установок и методики для исследования характера взаимодействия расплавленного  $\text{Al}$  с водой // Рукопись деп. в ВИМИ, 1975. ДР 1909. – 13 с.
5. Митин В.П., Коняев Е.Г. О механизме взрыва при взаимодействии расплавленного  $\text{Al}$  с водой. Рукопись деп. в ВИМИ. 1975. ДР 1908. – 10 с.
6. Митин В.П. Меры по предупреждению взрывов расплавленного  $\text{Al}$  с водой. Рукопись деп. в ВИМИ. 1975. ДР 1910. – 10 с.
7. Шидловский А.А. Вода как окислитель в пиротехнических составах // ДАН СССР. 1946. Т. 51. № 2. С. 127–129.
8. Шидловский А.А. Взрывчатые смеси воды и метилового спирта с магнием и алюминием // Журнал прикладной химии. 1946. Т. 19. № 4. С. 371–378.
9. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Metallurgia, 1979. С. 79–81.
10. Blackburn P.E., Gulbransen E.A. Aluminum reaction with water vapor, dry oxygen, moist oxygen and moist hydrogen between 500 and 625° // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. No. 12. P. 944–950.
11. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. М.: Metallurgia, 1972. С. 134–135.
12. Kostron H. // Z. Metallkunde. 1952. Bd. 43. No. 8. S. 269–284.
13. Добаткин В.И., Габидуллин Р.М., Александрович Б.А. и др. Газы и окислы в алюминиевых и деформируемых сплавах. – М.: Metallurgia, 1976. С. 42.
14. Альтман М.Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах. – М.: Metallurgia, 1965. – 127 с.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. –

- М.: Наука, 1981. Т.3. Кн. 1,2. С. 111-116.
16. Baltayan P, Nedelek O. Live times and predissociation in the AlH // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. No. 5. P. 2399–2403.
17. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов. – М.-Л.: Metallurgizdat, 1952. – 763 с.
18. Ващенко К.И., Чернега Д.Ф., Ремизов Г.А. и др. Диффузия водорода в жидком алюминии // Известия вузов. Цветная металлургия. 1972. № 1. С. 50.
19. Галактионова Н.А. Водород в металлах. – М.: Металлургия, 1966. С. 15.
20. Антонова М.М. Свойства гидридов: Справочник. – Киев: Наукова Думка, 1965.
21. Чернов В.А. Особенности воспламенения и горения в среде водяного пара // Известия вузов. Машиностроение. 1976. № 1. С.111–114.
22. Ощерин Б.Н. Некоторые вопросы природы и расчета активационных процессов при диффузии водорода в металлах и фазах внедрения. // Киев: АН УССР. ИПМ. Сборник статей «Физика и химия гидридов», 1972.
23. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. – М.: Химия, 1977. – 320 с.
24. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972. С. 223.
25. Чернов В.А. Исследование процессов воспламенения и горения Al в водяном паре. Дисс. ... канд. техн. наук. МВТУ, 1973.
26. Fridman R., Machek A. Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases // Combustion and flame. 1962. No. 6. P. 106–110.