

А. П. Ильин, Л. Т. Проскуровская

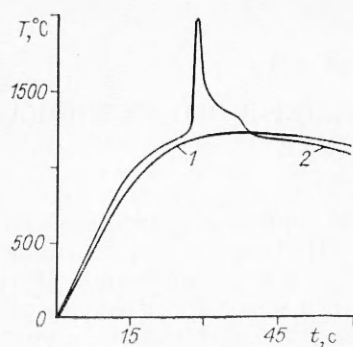
## ДВУХСТАДИЙНОЕ ГОРЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ НА ВОЗДУХЕ

В ряде работ сообщалось об обнаружении примесей нитрида алюминия в продуктах горения Al на воздухе [1, 2]. Отмечалось, что наряду с высокоэнтальпийным процессом образования оксидов алюминия (III) возможна стабилизация нитрида алюминия с существенно более низким (в 2,5 раза) тепловым эффектом. В [1] сделано предположение о двухстадийном окислении алюминия:  $Al \rightarrow AlN \rightarrow Al_2O_3$ , т. е. о возможности догорания нитрида алюминия. Сравнение величин тепловых эффектов реакций, теплот плавления и сублимации Al, AlN и  $Al_2O_3$  показывает, что процесс догорания AlN путем перевода его в газовую фазу невозможен, так как по расчетам этот процесс протекает с поглощением теплоты. В то же время маловероятен и процесс первичного азотирования алюминия в присутствии кислорода [3].

В данной работе проведено изучение процесса горения свободно насыпанных ультрадисперсных порошков Al с площадью удельной поверхности от 8 до 20 м<sup>2</sup>/г. Насыпная плотность составляла 0,1—0,2 г/см<sup>3</sup>. Массовое содержание металлического Al, измеренное волюмометрическим методом [4], составляет 88—93 %. Температуру при горении измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР-5/ВР-20 и неконтактным способом с использованием пирометра ЛОП-72. Состав исходных образцов и продуктов их горения изучали методами рентгенофазового (дифрактометр Дрон-2) и химических анализов. Процесс горения инициировали локальным нагревом образца с помощью нихромовой или вольфрамовой спирали.

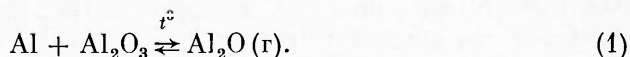
Для исследуемых образцов порошков алюминия температура воспламенения составляла 350—550 °С. После инициирования процесс саморазогрева образцов определяется скоростью тепловыделения за счет химических реакций и носит стадийный нестационарный характер (см. рисунок). В условиях хорошего теплоотвода (горение в тонком слое) после инициирования в одной точке образца горение протекает волнообразно: из различных точек от центра к периферии распространяются тепловые волны, которые не охватывают всего образца и могут перекрываться (стадия I). При этом температура образца не превышала 1200 °С. При ограниченном теплоотводе после относительно медленной стадии горения наблюдается быстрое самопроизвольное увеличение температуры образца до 2000—2400 °С, сопровождающееся ярким свечением. Это вторая (II) стадия — резкое повышение температуры начинается, как правило, из одной точки внутри объема образца и затем охватывает весь образец.

Данные рентгенофазового и химических анализов на металлический алюминий и связанный азот показали, что после стадии I происходит накопление аморфных оксидов алюминия с небольшой примесью нитрида (содержание азота 2,2 %, алюминия 66,4 %). Рентгенаморфность продуктов горения после стадии I может быть связана с недостаточно высокой температурой процесса или со сложным химическим составом типа твердых оксидонитридных растворов. После стадии II в образце осталось 11,1 % металлического Al, а содержание связанного азота 18,1 %, что в пересчете на AlN составляет более 50 % в продуктах горения ультрадисперсных порошков Al. Полученные данные химических анализов подтверждаются результатами рентгенофазового анализа: в продуктах горения присутствовали фазы  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , AlON и AlN, а также оставшегося Al.



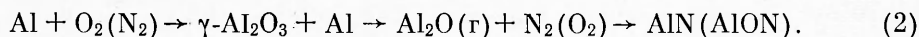
Температурные профили горения ультрадисперсного алюминия на воздухе в одну (1) и две стадии (2).

На основании полученных экспериментальных результатов предлагается следующий механизм горения ультрадисперсных порошков Al. На первой стадии происходит окисление алюминия хемосорбированным кислородом или окисление субоксида  $Al_2O$ , ранее обнаруженного по поглощению в ИК-спектре [5]. При этом накапливается  $\gamma-Al_2O_3$ . Ультрадисперсные частицы Al за счет теплоты окисления саморазогреваются [6], и в условиях относительно слабого теплоотвода протекает реакция [3]



Процесс окисления переходит в газовую фазу, что способствует резкому ускорению реакции (см. рисунок). По-видимому, сродство  $Al_2O$  к кислороду ниже, чем к азоту, что приводит к образованию AlON и AlN.

Предполагается, что на второй стадии горения при резком повышении температуры происходит еще и прямое азотирование алюминия [3]. Схематично процесс горения порошка Al на воздухе можно представить следующим образом:



Образование нитрида (оксинитрида) алюминия на стадии I, по-видимому, связано с локализацией химических процессов внутри отдельной частицы или в объеме фрактальных структур. На стадии II химические процессы локализуются в объеме порошка. Если учесть, что образование AlN в газовой фазе — процесс эндотермический, то тогда тепловыделение будет происходить на стадии его конденсации.

Таким образом, горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе протекает в две стадии, на первой из которых создаются условия для резкого увеличения скорости окисления, саморазогрева частиц Al и взаимодействия с азотом воздуха. При этом содержание нитрида (оксинитрида) алюминия превышает 50 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боборыкин В. М., Гремячкин В. М., Истратов А. Г. и др. ФГВ, 1983, 19, 3, 22.
2. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах.— М.: Наука, 1972.
3. Самсонов Г. В., Кулик О. П., Полищук В. С. Получение и методы анализа нитридов.— Киев: Наук. думка, 1978.
4. Таубкин М. Б., Цукерман С. А., Карначев Д. Г. и др. Цветные металлы и сплавы. Плоский прокат: Справочник.— М.: Металлургия, 1975.— Т. 1.
5. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы.— Деп. в ОНИИТЭХим, № 905—XII 88.
6. Гладун В. Д. Природа агломерации при горении высокометаллизированных систем/АН СССР. ИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1977.

г. Томск

Поступила в редакцию 17/X 1988,  
после доработки — 6/III 1989