

О ГОРЕНИИ СВЕРХТОНКОГО АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ

А. П. Ильин, А. А. Громов, В. И. Верещагин, Е. М. Попенко*,
В. А. Сургин*, А. Лен**

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, 634050 Томск,
admin@admin.hvri.tpu.edu.ru

*Бийский технологический институт Алтайского государственного технического университета,
659305 Бийск

**D.L.D. International, Париж, Франция

Исследован процесс горения сверхтонкого порошка алюминия (среднеповерхностный диаметр частиц $\approx 0,1$ мкм) в закрытой бомбе при начальном давлении воздуха 1 атм. Горение протекает в две стадии, как и на открытом воздухе. Показано, что в процессе двухстадийного горения сверхтонкого порошка алюминия в бомбе массовое содержание химически связанного азота в конечных продуктах увеличивается на $\approx 20\%$ в пересчете на нитрид алюминия. Увеличение фиксации азота в замкнутом объеме подтверждает предложенный ранее механизм связывания азота воздуха с участием газовой фазы при горении алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

Стадийность при горении порошкообразного алюминия и других металлов наблюдали достаточно давно [1], и предложенный в работе [2] механизм позволяет объяснить многие закономерности этого явления. Тем не менее до сих пор интерес к изучению природы стадий не ослабевает [3]. Следует отметить, что сгорание порошкообразных металлов происходит в две и более стадий в различных газовых средах (воздух, смеси кислорода с инертными газами и т. д.). В случае грубодисперсных порошков для организации самоподдерживающихся режимов горения требуется предварительный их подогрев. Температура зажигания сверхтонких порошков (СТП) не превышает 500°C , и в результате двухстадийного процесса сгорания СТП алюминия в конечных продуктах стабилизируется более 50% (по массе) нитридов и оксинитридов [4]. При одностадийном процессе конечные продукты горения того же СТП содержат лишь следы химически связанного азота. Позднее образование нитрида алюминия обнаружено при горении в воздухе пиррофорной смеси, приготовленной механическим перемешиванием порошков алюминия и графита [5]. К сожалению, в ряде работ при подробном исследовании закономерностей горения порошкообразного алюминия в воздухе участие азота не учтено [1–3].

Для повышения эффективности связывания азота воздуха возможно использование катализаторов. Известно, что переходные металлы играют активную роль в низкотемпературном связывании азота воздуха [6]. Поэтому в работе [7] была предпринята попытка за счет добавок увеличить содержание связанного азота в конечных продуктах горения СТП алюминия. Сверхтонкие порошки Cu, Ni, Fe, Sn, W, Mo, Si, C, B в количестве 9% каждый смешивали с СТП алюминия в сухом виде механическим способом (масса образцов 4 г). Горение инициировали локальным нагревом образца нихромовой спиралью. Сверхтонкие порошки Cu, Ni, Si, C и B практически не влияли на содержание связанного азота: в пересчете на AlN в конечных продуктах горения СТП алюминия содержание нитрида изменилось от $(53,0 \pm 0,6)$ до $(55,8 \pm 1,7)\%$ в сравнении с $(53,4 \pm 0,5)\%$ для СТП алюминия без добавок. Добавка СТП Sn уменьшала содержание связанного азота до $(29,2 \pm 0,6)\%$ в пересчете на AlN. Повышение содержания связанного азота (на $5,6 \div 13,3\%$ в пересчете на AlN) наблюдалось в присутствии добавок СТП Fe, Mo, W. Влияние этих добавок объясняется повышением температуры горения смесей. В работе [8] исследовалось влияние катализатора горения высокоэнергетических смесевых систем — ацетата палладия PdAc₂ — в количестве $0,05 \div 1,6\%$ на процесс и продукты горения СТП алюминия в воздухе. Добавка PdAc₂ не влияет на содержание связанного азота в

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (код проекта 98–8–5.2–74).

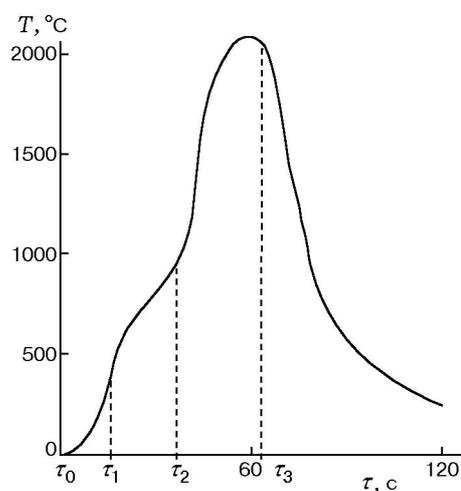


Рис. 1. Типичная зависимость максимальной температуры образца от времени горения:

$\tau_0 - \tau_2$ — первая стадия, $\tau_2 - \tau_3$ — вторая стадия

продуктах горения и, вероятно, не участвует ни в одной из стадий, составляющих механизм горения. При горении СТП алюминия в воздухе образуются высокодисперсные порошки ($S_{уд} \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$), которые при повторном их нагревании начинают окисляться при $660 \text{ }^\circ\text{C}$: происходит окисление остаточного алюминия и доокисление нитрида алюминия. В то же время в условиях синтеза AlN происходит разогрев до $2200 \div 2400 \text{ }^\circ\text{C}$. Учитывая факт стабилизации AlN (более 50% по массе), нами было сделано предположение о его капсулировании. Полученные результаты связаны с новым явлением — синтезом нитрида в присутствии кислорода. Другие способы синтеза AlN исключают кислородсодержащую среду.

Таким образом, известные добавки, катализирующие процесс горения, слабо влияют на нитридообразование и механизм горения СТП алюминия. В то же время известно, что процессы горения с участием газообразных реагентов, промежуточных соединений и продуктов сильно зависят от давления окружающей среды. В данной работе представлены результаты исследования процесса горения СТП в замкнутом объеме — в стальной герметичной бомбе. Цель этого исследования — получение информации о влиянии пониженного давления воздуха на механизм нитридообразования при горении.

ЭКСПЕРИМЕНТ

При проведении термопарных измерений в процессе горения СТП алюминия (термопара

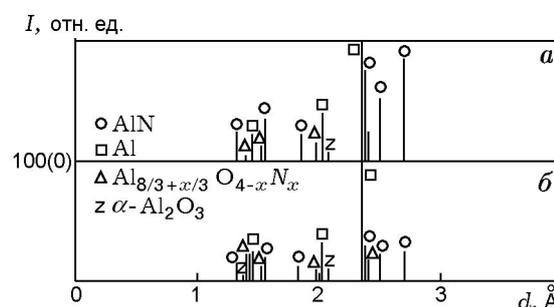


Рис. 2. Штрихрентгенограммы:

a — продукты горения СТП алюминия в закрытой бомбе, *b* — продукты горения СТП алюминия на открытом воздухе, *d* — межплоскостное расстояние

ВР 5/20 с защитной керамической оболочкой) установлено, что связывание азота воздуха происходит на второй стадии горения (рис. 1). После прохождения первой стадии массовое содержание связанного азота в конечных продуктах горения по Кьельдалю не превышает 0,5%. Характерное время протекания самопроизвольной второй стадии равно $30 \div 40 \text{ с}$ (без учета времени охлаждения). Общее увеличение массы навески составляет 30% при скорости связывания азота порядка $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/с}$ на 1 г исходного СТП Al. Содержание неокисленного алюминия в конечных продуктах не превышало $8 \div 10 \%$. Образование нитрида алюминия в виде самостоятельной фазы предполагает отдельную стадию его синтеза. Исходя из того, что азота в воздухе больше, чем кислорода, было сделано предположение о возможности повышения содержания связанного азота в конечных продуктах горения путем ограничения количества воздуха или горения в замкнутом объеме. Для проведения экспериментов использовали стальную бомбу объемом 3,43 л. Начальное давление в герметичной бомбе было равно атмосферному. Зажигание порошкообразных образцов осуществляли нихромовой спиралью, через которую пропусклся импульс тока. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Согласно полученным результатам ограничение доступа воздуха позволяет увеличить содержание связанного азота (на 13,2% в пересчете на AlN). Рентгенофазовый анализ (РФА) конечных продуктов показывает, что относительная интенсивность рефлексов фазы нитрида алюминия возрастает при сжигании в бомбе по сравнению с рефлексами аналогичной фазы, полученной при сжигании в условиях свобод-

Таблица 1
Сравнительные результаты сжигания СТП алюминия
на открытом воздухе и в замкнутом объеме

Условия эксперимента	$m_{об}$, г	$m_{в}$, г	Al/воздух	c_{AlN} , %	Δm , %
Бомба*	2,00	4,40	1,00/2,20	50,7	34,5
Воздух	2,00	∞	1,00/ ∞	37,5	30,5

Примечание. Объем 3,43 л; начальное давление 101,8 кПа; $m_{об}$ — масса образца; $m_{в}$ — масса воздуха в бомбе; c_{AlN} — массовое содержание AlN в продуктах горения; Δm — увеличение массы при горении.

ного доступа воздуха (рис. 2). Результаты экспериментов — повышение содержания AlN при сжигании СТП алюминия в бомбе при начальном давлении 101,8 кПа — не являются очевидными. Снижение давления должно приводить к быстрому затуханию процесса: СТП алюминия устойчиво горит в среде азота лишь при давлении ≈ 203 кПа и более. Снижение давления, как известно, способствует протеканию реакций в газовой фазе. При снижении давления при горении в бомбе наблюдалось увеличение содержания AlN в конечных продуктах. Если бы процесс образования AlN происходил в конденсированной фазе, то согласно теории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза выход AlN должен был уменьшиться [5]. Таким образом, экспериментальный факт увеличения выхода AlN при горении СТП алюминия при снижающемся давлении позволил сделать вывод об образовании нитрида в газовой фазе и последующей его конденсации. Следует отметить, что наблюдается увеличение содержания α -Al₂O₃ в продуктах горения порошков в бомбе в сравнении с составом продуктов горения СТП Al при свободном доступе воздуха. Вместе с тем по данным РФА трудно заметить различие в содержании остаточного алюминия в исследуемых образцах (см. рис. 2). Согласно результатам дифференциально-термического анализа продукты, полученные при сжигании в бомбе, менее устойчивы на воздухе: их скорость окисления выше, чем продуктов, полученных при горении в условиях свободного доступа воздуха. Увеличение массы конечных продуктов горения происходит как при окислении остаточного алюминия Al⁰, так и при окислении нитрида алюминия.

Ранее была изучена зависимость содержания связанного азота при горении в воздухе образцов СТП Al различной массы. Установлено, что с увеличением массы с 0,25 до 30 г содержание AlN в продуктах горения возрастает.

В эксперименте не был достигнут максимум по содержанию AlN. В случае замкнутого объема (бомба объемом 2,235 л) с увеличением массы образцов СТП Al наблюдаются сначала рост, а затем уменьшение содержания AlN. Результаты экспериментов приведены в табл. 2. В сравнении с контрольным образцом массой 5,0 г, сгоревшим в условиях свободного доступа воздуха, увеличение содержания AlN при сжигании в замкнутом объеме составляет 17,8%. Согласно полученным результатам содержание несгоревшего металлического алюминия антибатно зависимости содержания AlN от массы образцов СТП Al: минимум наблюдается для образца 3. Следует отметить, что горение СТП Al в замкнутом объеме приводит к заметному уменьшению давления остаточных газов. С увеличением навески образцов СТП Al от 0,1 до 7,0 г давление в бомбе уменьшилось с 101,3 кПа (атмосферное давление) до 61,4 кПа. Это оказало влияние на протекание как первой, так и второй стадии процесса горения СТП Al.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

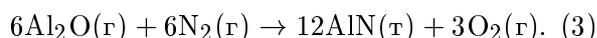
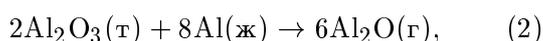
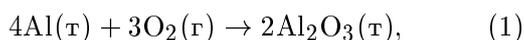
Наличие небольших количеств связанного азота в продуктах горения алюминия в воздухе не является чем-то особенным, так как в составе воздуха содержится $\approx 80\%$ азота. Вероятность образования оксинитрида как соединения, отражающего одновременное присутствие двух окислителей, согласно термодинамике, достаточно высока. Полуколичественная оценка в работе [3] показала, что конечные продукты горения алюминия в воздухе содержат $3 \div 5\%$ связанного азота по отношению к связанному кислороду. Наличие самостоятельной фазы AlN в конечных продуктах горения является особенностью горения, противоречащей термодинамическим расчетам (нитрид должен доокисляться на воздухе), и предполагает, что в локальной области порошка или на каком-либо отрезке времени происходит

Таблица 2
Результаты сжигания СТП алюминия в замкнутом объеме (бомба объемом 2,235 л, начальное давление 101,3 кПа)

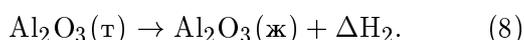
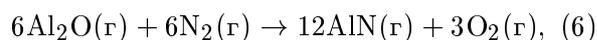
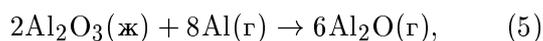
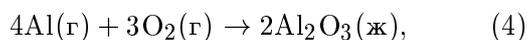
Номер образца	$m_{об}$, г	Al/воздух	$\tau_2 - \tau_0$, с	$\tau_3 - \tau_2$, с	c_{AlN} , %	c_{Al} , %	p_k , кПа	$p_n - p_k$, кПа
1	0,1	1/26,9	3,2	4,9	34,8	16,8	100,6	0,7
2	0,3	1/9,0	3,0	12,8	42,9	14,2	99,1	2,2
3	0,5	1/5,4	3,3	19,3	53,0	9,7	97,3	4,0
4	1,0	1/2,7	3,2	20,6	47,2	13,2	94,4	6,9
5	3,0	1,1/1	4,3	41,7	48,9	14,7	81,0	20,3
6	5,0	1,9/1	6,9	51,0	45,7	18,7	70,3	31,0
7	7,0	2,6/1	12,7	64,2	42,1	20,6	61,4	39,9

Примечание. p_n — начальное давление, p_k — конечное давление.

накопление только нитрида за счет химического связывания азота. При этом существенной особенностью является стабилизация больших количеств (более 50 %) AlN, т. е. в условиях высоких температур происходит капсулирование нитрида; в противном случае происходило бы его доокисление. При низких температурах ($T \approx 293$ К) процессы окисления протекают за счет диффузии окислителей через слой продуктов и уменьшение давления в бомбе должно приводить к снижению скоростей реакций (1) и (3):



При высоких температурах ($T = 2800$ К) необходимо учитывать реакции (7) и (8):



Понижение давления в процессе горения приводит к торможению реакций (4) и (5) и к ускорению процессов (6)–(8). Таким образом, происходит потеря основного источника тепла и

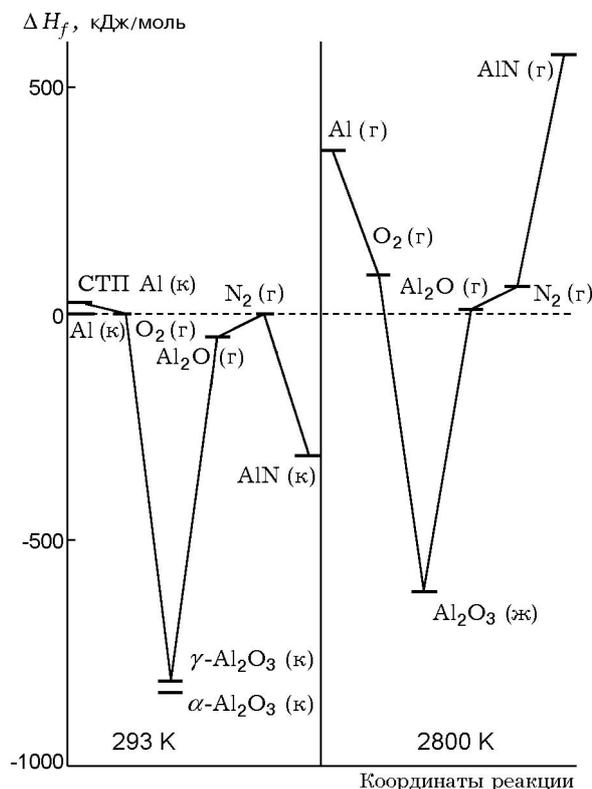


Рис. 3. Схема образования фазы нитрида алюминия при окислении алюминия в воздухе

температура горения понижается. Прирост содержания нитрида алюминия на 17,8 % связан, по-видимому, с «запасом по температуре» и достаточным количеством воздуха в бомбе (образец 3). Уже для следующего образца, вероятно, было недостаточно воздуха, что привело к увеличению содержания остаточного алюминия (образец 4, см. табл. 2).

Схема термодинамического состояния исходных, промежуточных и конечных продуктов

горения алюминия при наличии двух окислителей (кислорода и азота) представлена на рис. 3. Анализ схемы показывает, что единственным источником теплоты при высокой температуре (2800 К) является реакция окисления алюминия до Al_2O_3 (процесс образования AlN в газовой фазе является эндотермическим). Образование AlN в газовой фазе при 2800 К протекает с поглощением тепла: $\Delta H_f^{2800\text{ K}}(AlN_r) \approx 585$ кДж/моль [9]. После образования в газовой фазе (см. рис. 3) AlN конденсируется при более низких температурах с выделением тепла. Таким образом, при низких температурах с выделением теплоты образуются Al_2O_3 , Al_2O и AlN .

Полученные результаты дают основание предполагать образование AlN в газовой фазе в эндотермической реакции на второй (высокотемпературной) стадии горения (см. рис. 3). При этом происходят два взаимоисключающих процесса: повышение скорости и температуры горения и одновременно понижение теплового эффекта. Энтальпия образования AlN примерно в 2,5 раза меньше энтальпии образования Al_2O_3 .

Сжигание СТП алюминия в замкнутом объеме приводит к увеличению содержания AlN в конечных продуктах: причиной этого может быть снижение давления в камере и смещение равновесия в соответствии с принципом Ле-Шателье — Брауна в сторону образования газообразных продуктов (Al_2O и AlN). Жидкая фаза AlN в условиях данного эксперимента не существует: газ конденсируется в твердое состояние, в то время как Al_2O_3 формируется из жидкого состояния. Возможно, что именно локализация процесса окисления с образованием субоксида алюминия и высокая температура определяют процесс нитридообразования. Таким образом, при определенных условиях горения СТП алюминия в воздухе при избытке кислорода алюминий не реагирует, в первую очередь, с кислородом, а дает нитрид алюминия в газовой фазе.

Образование и стабилизация нитридов при горении простых порошкообразных веществ в воздухе является закономерностью, характерной не только для алюминия, бора, титана, циркония и кремния, но и для других простых веществ. Недавно обнаружено, что при окислении порошкообразного лантана в воздухе в конечных продуктах содержится $\approx 50\%$ нитрида лантана [10].

Авторы выражают благодарность проф. И. А. Тихомирову за полезные предложения при обсуждении механизма горения СТП алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Горение** порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. М.: Наука, 1972.
2. **Петров Ю. И., Бибилашвили Р. Ш.** О выделении газообразных продуктов при окислении алюминия и превращениях его окисной оболочки // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38, № 11. С. 2614–2624.
3. **Edward L. Dreizin.** Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air // Combust. Flame. 1996. V. 105. P. 541–556.
4. **Ильин А. П., Проскуровская Л. Т.** Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 2. С. 71–72.
5. **Takeshi Tsushida, Takeshi Hasegawa, Michio Inagaki.** Self-combustion reaction induced by mechanical activation: formation of aluminum nitride from aluminum-graphite powder mixture // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77, N 12. P. 3227–3231.
6. **Николаева Г. В., Денисов Н. Т., Ефимов О. Н., Шилов А. Е.** Восстановление молекулярного азота $Ti(II)$ в протонной среде // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 1. С. 186–187.
7. **Ильин А. П., Яблуновский Г. В., Громов А. А.** Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 2. С. 108–110.
8. **Puyn A. P., Gromov A. A., Popenko E. M.** Role of palladium at superfine aluminum powder combustion in air / The Third Russian-Korean Intern. Symp. on Science and Technology: Proc. (KORUS'99). Novosibirsk: NSTU, 1999. P. 622–624.
9. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ:** Справочник. В 2-х т. / Под. ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2. С. 672.
10. **Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Луккин И. В. и др.** Влияние условий нагрева порошкообразного лантана на его взаимодействие с воздухом // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 1. С. 85–88.

*Поступила в редакцию 5/IV 2000 г.,
в окончательном варианте — 5/IX 2000 г.*