

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ГОРЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ СВЯЗЫВАНИЕ АЗОТА ВОЗДУХА

УДК 541.16.182+662.612.2

А. П. Ильин, Г. В. Яблуновский, А. А. Громов

НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете,
634050 Томск

Представлены экспериментальные результаты по горению в воздухе ультрадисперсного порошка алюминия с добавками ультрадисперсных порошков меди, никеля, железа, олова, кремния, графита, бора, вольфрама и молибдена. Методами рентгенофазового и химического анализов изучен состав конечных продуктов. На химическое связывание азота воздуха в виде нитрида и оксинитрида алюминия ингибирующее действие оказывает добавка олова, а добавки железа, вольфрама и молибдена способствуют повышению содержания азота. Установлено, что добавки более существенно влияют на процессы, определяющие продолжительность двух стадий горения, чем на содержание связанного азота в продуктах.

Одно из направлений повышения эффективности окисления порошкообразного алюминия — уменьшение размеров частиц порошка. При переходе к порошкам дисперсностью ≤ 1 мкм наряду с нелинейными кинетическими эффектами наблюдаются и более существенные изменения при горении алюминия.

Ранее [1] было показано, что процесс горения ультрадисперсного порошка (УДП) Al в воздухе протекает в две стадии: температура образца на первой составляла 1200 °С, а на второй — 2200–2400 °С. В качестве одного из конечных продуктов обнаружена фаза нитрида алюминия. Массовое содержание AlN превышало 40–50 %. Аналогично протекает процесс горения порошкообразных бора, кремния, титана. Все эти вещества объединяет способность образовывать летучие субоксиды, которые, вероятно, выполняют роль интермедиата при взаимодействии с азотом.

Химическое связывание азота необходимо учитывать при использовании УДП в пиротехнических и других смесевых составах, в первую очередь, как процесс, значительно снижающий теплоту сгорания горючего. Поэтому поиск путей влияния на нитридообразование представляет научный и практический интерес.

В данной работе изучено влияние добавок на процесс горения свободно насыпанного ультрадисперсного порошка Al с удельной площадью поверхности 9,6 м²/г. Насыпная плотность составляла 0,14 г/см³, форма частиц сферическая, распределение частиц по размерам близко к нормально-логарифмическому. Ультрадисперсный порошок Al получен с помощью электрического взрыва проволок в среде аргона. Массовое содержание металлического Al, измеренное термогравиметрическим методом [2], составляло 83 %. Содержание примесей металлов в изучаемом порошке, определенное спектральным методом (спектрограф ИСП-30), не превышало 0,05 %. Температуру при горении измеряли пиро-

Т а б л и ц а 1

Результаты экспериментов по горению УДП Al с добавками

Обра- зец	Добавляемый порошок	Длительность стадий, с		Содержание остаточного Al, %	Выход AlN (по содер- жанию азота), %
		I	II		
1	Без добавки	10	20	23	53,4 ± 0,5
2	Cu	8	16	6,5	53,0 ± 0,6
3	Ni	6	18	7	54,4 ± 1,0
4	Fe	7	17	15	59,0 ± 0,2
5	Sn	28	15	38	29,2 ± 0,6
6	Si	18	20	3	55,8 ± 1,7
7	C	6	16	3	53,3 ± 0,3
8	B	24	17	20	54,0 ± 0,5
9	W	7	30	4	60,1 ± 6,6
10	Mo	6	20	3	66,7 ± 0,7

метром ЛОП-72. Составы исходных образцов и продуктов их горения изучали методами рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3,0), дифференциального термического (дериватограф Q-1500Д) и химических анализов.

Добавки ультрадисперсных порошков Cu, Ni, Fe, Sn, Si, C, B, W и Mo в количестве 9% и порошок Al смешивали в сухом виде механическим методом. Процесс горения инициировали локальным нагревом образца с помощью нихромовой спирали.

Температура воспламенения исследуемых образцов порошков Al составляла 420–440 °С и практически не зависела от добавок. Исключение составлял образец с добавкой Fe, температура воспламенения которого ~ 240 °С. После инициирования в одной точке горение протекало, как правило, волнообразно: из различных точек от центра к периферии распространялись тепловые волны, которые не охватывали всего образца и могли перекрываться (стадия I). При этом температура не превышала 1200 °С. После этого наблюдалось самопроизвольное увеличение температуры до 2000–2400 °С, сопровождающееся ярким свечением. Стадия II начиналась также из одной точки внутри объема и затем охватывала весь образец. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Наиболее заметно влияют добавки на содержание остаточного алюминия и длительность стадий горения (см. табл. 1). Ультрадисперсные порошки Cu, Ni, Fe, Si, C, W и Mo заметно снижают содержание остаточного алюминия Al, наиболее сильно — в случае Si, C, Mo. Влияние бора невелико, а добавка порошка Sn увеличивает содержание Al. Для образцов 5 и 8 наблюдается корреляция между высоким содержанием остаточного алюминия и длительностью стадии I. В то же время горение образца с добавкой Si (образец 6) сопровождалось значительным увеличением стадии I, но содержание Al было минимально и составляло 3,0%. Длительность стадии II слабо зависит от наличия добавок за исключением W (образец 9), для которого она увеличилась в 1,5 раза.

Добавление порошков Cu, Ni, Si, C и B практически не влияло на количество связанного азота воздуха. В случае с Sn оно уменьшалось, а в присутствии добавок Fe, W и Mo увеличивалось.

Анализ химического и фазового состава конечных продуктов горения показал при-

Т а б л и ц а 2

Содержание основных продуктов горения УДП Al с добавками
(по данным рентгенофазового и химического анализов)

Образец	Содержание фаз, %				Содержание связанного азота, %
	Al	Al ₂ O ₃	AlN	AlON	
1	33	13	27	17	13,3 ± 0,5
2	29	20	26	17	13,2 ± 0,6
3	22	11	26	18	13,6 ± 1,0
4	10	12	32	17	14,7 ± 0,2
5	40	12	12	12	7,3 ± 0,6
6	31	11	28	16	13,9 ± 1,7
7	5	7	35	5	13,3 ± 0,3
8	13	13	30	12	13,5 ± 0,5
9	14	22	31	17	15,0 ± 6,5
10	23	23	37	16	16,6 ± 0,7

сутствие α - и γ -Al₂O₃ фаз, AlN и AlON, а также оставшегося Al (табл. 2). Для ряда образцов в конечных продуктах горения обнаружены окисленные формы добавок: оксиды (за исключением образца 7), интерметаллиды и твердые растворы. По данным дифференциального термического анализа в конечных продуктах образца 2 содержалось несколько процентов интерметаллидов CuAl₂ и CuAl, а в образцах 2, 5, 6 — твердые растворы никеля в алюминии (AlSn (1 : 1) и AlSi (3 : 2) соответственно). Азот воздуха химически связывается в основном в виде AlN: содержание оксинитридной фазы в несколько раз меньше, чем нитридной. Следует отметить, что содержание связанного азота увеличивается с ростом нитридной фазы. Особенно заметно влияние добавки углерода (образец 7): для нее AlN : AlON = 7 : 1, а для Al (образец 1) это соотношение составляло лишь 1,6 : 1. Для образца 7 также характерно более низкое относительное содержание Al и Al₂O₃, что по-видимому, связано с восстановительными свойствами углерода и его соединений.

Проведенные исследования показали, что добавка порошка Sn максимально уменьшает количество связанного азота (в 1,8 раза), а добавка железа, вольфрама и молибдена максимально увеличивает (в 1,25 раза). Действие остальных добавок на количество связанного азота в конечных продуктах горения УДП Al менее существенно.

Работа выполнена по гранту Государственного комитета высшего образования Российской Федерации (код проекта 94-92-220).

ЛИТЕРАТУРА

- Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 2. С. 71-72.
- Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.

Поступила в редакцию 21/VI 1995 г.,
в окончательном варианте — 13/X 1995 г.