

ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ И ВОЛЬФРАМА В ВОЗДУХЕ

А. П. Ильин, Л. О. Толбанова

ФГНУ «НИИ высоких напряжений», 634050 Томск, nanolab@hvd.tpu.ru

Экспериментально установлено, что в качестве промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе образуются нитриды алюминия, остатки металлических вольфрама и алюминия, сложные оксиды и, возможно, нитриды вольфрама. Продукты получены остановкой процесса горения при достижении температуры, близкой к максимальной.

Ключевые слова: нанопорошки, вольфрам, алюминий, горение, гексагональный нитрид алюминия, кубический нитрид алюминия, нитриды вольфрама.

ВВЕДЕНИЕ

Электровзрывные нанопорошки (НП) различных металлов обладают высокой активностью при горении и используются в качестве катализаторов и энергетических добавок в ракетных топливах [1]. В то же время повышенная химическая активность нанопорошков является препятствием для безопасной работы при их получении, транспортировке, переработке и хранении. Нанодисперсные порошки алюминия находят также применение в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в качестве добавок в высокоэнергетические материалы, в пиротехнике, в водородной энергетике, порошковой металлургии и других отраслях техники и науки [2]. Учитывая рост производства нанопорошков в последние годы, изучение их с точки зрения совместимости с различными веществами, пожаро- и взрывоопасности является актуальной задачей, а установление закономерностей горения нанопорошков металлов в воздухе представляет как научный, так и практический интерес.

Ранее было показано, что при сгорании нанопорошка алюминия в воздухе конечные продукты могут содержать более 50 % гексагонального нитрида алюминия в виде самостоятельной кристаллической фазы [3, 4] (везде в статье речь идет о массовом содержании компонентов). В работе [5] было показано, что согласно термодинамическим расчетам в качестве промежуточного продукта возможно образование нитрида алюминия, который должен

доокисляться в воздухе. Таким образом, стабилизация фазы AlN связана с кинетическим торможением термодинамически разрешенного перехода $Al \rightarrow AlN \rightarrow Al_2O_3$. Позже экспериментально было установлено образование фаз TiN, ZrN, BN, LaN при сгорании соответствующих порошкообразных металлов в воздухе [6]. Al, Ti, Zr и бор относятся к *p*-элементам, образующим летучие субоксиды при относительно невысоких температурах. Согласно предложенному механизму именно субоксиды, характеризующиеся пониженным сродством к кислороду, взаимодействуют в газовой фазе с азотом [6]. Образование нитридов в газовой фазе является эндотермическим процессом.

При нагревании нанопорошка вольфрама в воздухе его окисление и горение происходят, как и в случае порошка алюминия, в две или три стадии, но в конечных продуктах сгорания нитриды не были обнаружены [7].

Целью настоящей работы являлось изучение фазового и химического состава промежуточных продуктов окисления и горения смесей нанопорошков вольфрама и алюминия в воздухе.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Насыпная плотность нанопорошка вольфрама ($3.5 \div 4.5$ г/см³, $18 \div 23$ % от плотности массивного вольфрама) выше, чем у нанопорошка алюминия (0.2 г/см³, 7 %). Поэтому в свободнонасыпном виде нанопорошок вольфрама, вероятно, более теплопроводен. Процесс горения нанопорошка вольфрама протекает при более низкой температуре ($740 \div 1300$ °С) [7] по сравнению с нанопорошком алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-08-00707).

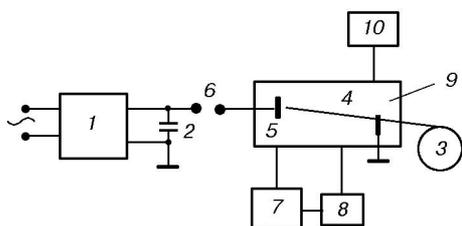


Рис. 1. Схема электровзрывной установки УДП-4Г:

1 — источник питания; 2 — накопитель энергии; 3 — механизм подачи проволоки; 4 — взрываемый отрезок проволоки; 5 — высоковольтный электрод; 6 — коммутатор; 7 — накопитель; 8 — вентилятор; 9 — камера; 10 — система газового снабжения

В качестве объекта исследования использовались нанопорошки алюминия и вольфрама, полученные в результате электрического взрыва проводников. Нанопорошки получали на опытно-промышленной установке УДП-4Г (НИИ высоких напряжений, г. Томск). Схема установки приведена на рис. 1. Техническая реализация данного метода основана на распылении металлических проводников импульсами электрического тока при разряде батареи конденсаторов. Взрываемая проволока с помощью механизма подачи непрерывно движется во взрывную камеру. В это время происходит зарядка емкостного накопителя от источника питания. При достижении проволокой минимального зазора происходит взрыв отрезка проволоки. Образующийся аэрозоль с помощью вентилятора поступает в накопитель, где нанопорошок отделяется от аргона. Рабочее напряжение, подаваемое на проводник, регулируется с помощью коммутатора. Частота взрывов составляет около 1 Гц. Производительность установки УДП-4Г для алюминия составляет 50 г/ч, для вольфрама — 300 г/ч, для других металлов лежит в пределах 50 ÷ 300 г/ч.

Порошки получали взрывом проволок диаметром 0,3 мм длиной 60 мм в среде аргона. Величина введенной в проводник энергии приблизительно в 1,5 раза превышала энергию его сублимации при напряжении 26 кВ [8]. Массовое содержание примесей металлов в исходном вольфраме составляло $\approx 0,4\%$, а в алюминиевом — $\approx 0,3\%$. Полученные порошки пассивировали в среде аргона при медленном окислении малыми добавками воздуха.

Из полученных нанопорошков вольфрама и алюминия готовили смеси с различным со-

отношением компонентов в них (см. табл. 1). Образцы изготавливали методом сухого смешения, которое проводили в течение 15 мин.

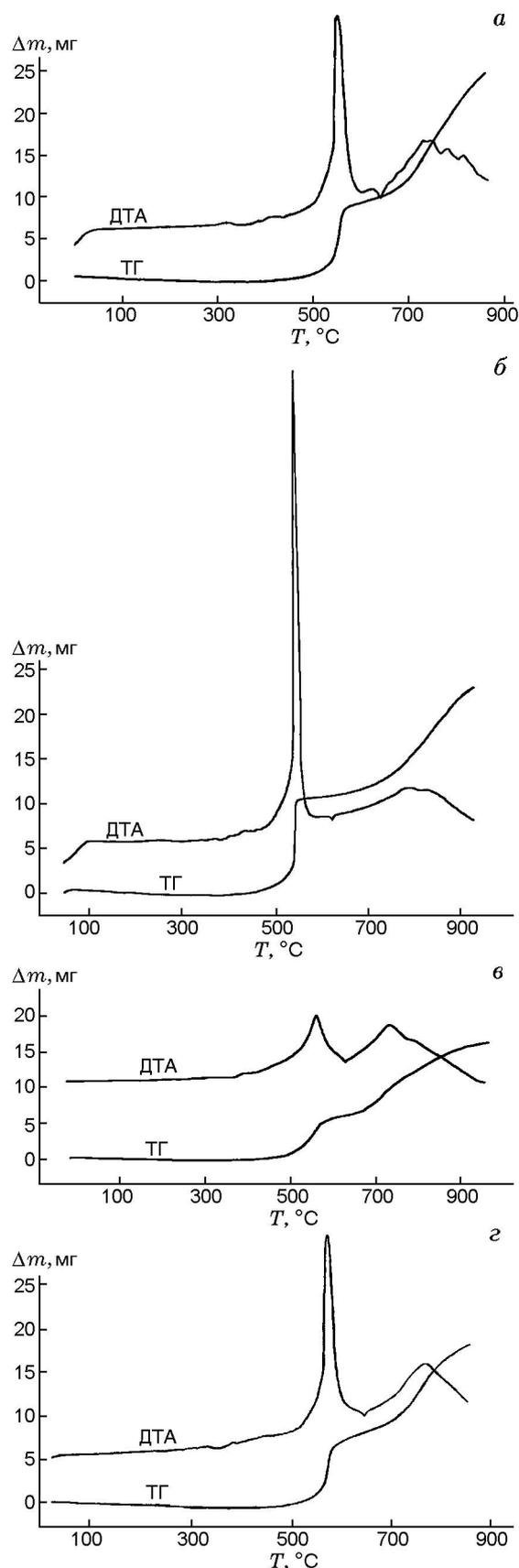
Перед сжиганием нанопорошков и их смесей определяли параметры активности исследуемых смесей на основе данных дифференциального термического анализа (ДТА), позволяющего изучать процессы, происходящие в материалах при нагревании [9]. ДТА проводился с использованием дериватографа Q-1500D (Венгрия) системы Паулик — Паулик — Эрдей в режиме линейного нагрева в воздухе со скоростью 10 °С/мин в интервале температур 20 ÷ 1000 °С. При этом одновременно регистрировались: температура нагрева образцов (T), термогравиметрические данные (ТГ), поглощение или выделение теплоты (ДТА). В качестве эталона использовался $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для дериватографического анализа было взято по 50 мг каждой смеси.

Для сжигания было приготовлено несколько смесей (см. табл. 1). По 2 г каждой смеси высыпали на подложку из нержавеющей стали, придавая насыпанному материалу коническую форму. Затем каждую смесь металлов сжигали в воздухе в свободном состоянии, без уплотнения. Процесс горения инициировали пропусканием электрического тока через нихромовую спираль, находящуюся в контакте с исходной смесью. Температуру горячей смеси контролировали пирометром ЛОП-72. При достижении горячей смесью максимальной температуры горение останавливали прекращением доступа воздуха и отводом тепла.

Для определения фазового состава продук-

Таблица 1
Содержание нанопорошков алюминия и вольфрама в исследуемых смесях

Номер образца	Al, %	W, %
1	100	0
2	90.9	9.1
3	83.3	16.7
4	71.4	28.6
5	62.5	37.5
6	55.6	44.4
7	0	100



тов сгорания полученные спеки размалывали и подвергали рентгенофазовому анализу (ДРОН-3М, метод порошка, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Наличие кристаллических фаз идентифицировали с использованием картотеки ASTM.

Определение микроструктурных характеристик продуктов сгорания смесей алюминия и вольфрама проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам дифференциального термического анализа исследуемых нанопорошков и их смесей определяли количественно параметры процесса окисления (параметры химической активности): температуру начала окисления (T_{ox}^0 , °C), степень окисленности образца при нагревании до 660 °C (отношение прироста массы за счет окисления металлов к исходной массе образца, α , %), максимальную скорость окисления смесей (изменение массы образца за 1 с, V_{max} , %/с) и удельное тепловыделение ($\Delta H/\Delta m$, усл. ед.) [10].

На рис. 2 представлены дериватограммы смесей нанопорошков Al—W с массовым содержанием алюминия 90.9 (а), 83.3 (б) и 71.4 % (в). В сравнении с нанопорошком алюминия без добавок (рис. 2, г) уменьшается температура начала (380 °C) и окончания окисления на первой стадии, что приводит к разделению процессов тепловыделения и поглощения тепла при плавлении остаточного алюминия. Анализ приведенных дериватограмм показал, что параметры активности с увеличением содержания нанопорошка вольфрама в смеси изменяются нелинейно: значения α , V_{max} и $\Delta H/\Delta m$ увеличиваются при переходе от образца 1 к образцу 3, а затем уменьшаются. Окисление образца 3 протекает с наиболее высокой скоростью и с максимальным тепловым эффектом на первой стадии горения (см. рис. 2, б).

Рис. 2. Дериватограммы исходных смесей Al—W:

а — образец 2, б — образец 3, в — образец 4, г — образец 1 (см. табл. 1); масса навески ≈ 50 мг, скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$, атмосфера — воздух

Таблица 2
 Параметры химической активности исследуемых смесей
 (состав образцов приведен в табл. 1)

Номер образца	$T_{ox}^0, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\max}, \%/с$	$\Delta H/\Delta m$
1	400	45.9	0.10	2.5
2	380	50.3	0.10	2.9
3	380	58.5	0.41	3.5
4	380	56.2	0.05	3.3
5	380	53.0	0.04	3.2
6	380	46.8	0.04	2.9
7	320	24.1	0.03	1.6

Примечание. Точность определения температуры начала окисления $\pm 5^\circ\text{C}$.

Результаты исследования представлены в табл. 2, откуда следует, что смеси нанопорошков начинают окисляться при 380°C . Данная температура является промежуточной между температурами начала окисления алюминия и вольфрама без добавок. В зависимости от соотношения алюминий/вольфрам, согласно полученным результатам, значения параметров активности проходят через максимум в случае, когда содержание алюминия достигает 83.3 %, что соответствует образцу 3. Ранее было установлено [11], что добавка 9 % вольфрама в нанопорошок алюминия повышает скорость и температуру горения, а также выход нитрида алюминия (до 66 %). Согласно полученным результатам (см. табл. 2) уже небольшие добавки вольфрама повышают степень окисленности нанопорошка алюминия и увеличивают удельное тепловыделение $\Delta H/\Delta m$ с 2.5 до 3.5. После достижения максимума параметров активности (образец 3) при повышении содержания добавки вольфрама в смеси параметры ее активности заметно уменьшались, приближаясь к параметрам активности нанопорошка вольфрама.

Если учесть, что параметры активности нанопорошка алюминия и нанопорошка вольфрама без добавок ниже, чем для образца 3, то высокие параметры активности этого образца, по-видимому, связаны с синергетическими или суперрадикальными процессами при горении данной смеси.

Согласно рентгенофазовому анализу про-

дукты сгорания нанопорошка алюминия в воздухе содержат примерно 50 % нитрида алюминия, 45 % оксидов алюминия и 5 % металлического алюминия [6]. Конечными продуктами сгорания нанопорошка вольфрама в воздухе являются оксиды вольфрама (в основном WO_3) и металлический вольфрам [12].

Промежуточные продукты горения в воздухе смеси нанопорошков алюминия и вольфрама содержат кубический нитрид алюминия, гексагональный нитрид алюминия, оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), сложные оксиды вольфрама и алюминия и, вероятно, нитриды вольфрама ($\delta\text{-WN}$, $\beta\text{-W}_2\text{N}$) (рис. 3).

Изучение с помощью растровой электронной микроскопии показало, что промежуточные продукты горения нанопорошка алюминия представляют собой пористые спеки диаметром $20 \div 100$ мкм (образец 1). Значительная по объему часть продуктов — это нитевидные кристаллы диаметром $0.1 \div 0.5$ мкм и длиной несколько десятков микрометров. Имеются также продукты горения пластинчатой формы, по-видимому, сформировавшиеся из жидкой фазы (образец 1).

Добавление нанопорошка вольфрама (образец 2), вероятно, приводит к образованию в качестве продуктов горения непористых листоватых структур. При увеличении содержания нанопорошка вольфрама (образец 3) размеры спеков продуктов увеличились до 100 мкм и более. Крупные спеки состоят из более мелких спеков размером ≈ 10 мкм. Вместе с тем в объеме спеков присутствуют игольчатые кристаллы, имеющие два уровня в своей иерархической структуре (рис. 4). На игольчатые кристаллы осажены более тонкие, также игольчатые структуры диаметром менее 0.1 мкм и длиной до $3 \div 5$ мкм. Для такого образца характерны наиболее высокие параметры окисления: степень окисленности, скорость окисления и удельное тепловыделение (образец 3 в табл. 2).

Дальнейшее увеличение содержания нанопорошка вольфрама в смесях привело к уменьшению скорости горения (см. табл. 2), но в продуктах сгорания оставались области, в которых были сосредоточены игольчатые кристаллы (образец 6). Таким образом, гомогенные смеси нанопорошков после неполного сгорания становятся более неоднородными по морфологическим характеристикам: исходные нанопорошки характеризуются нор-

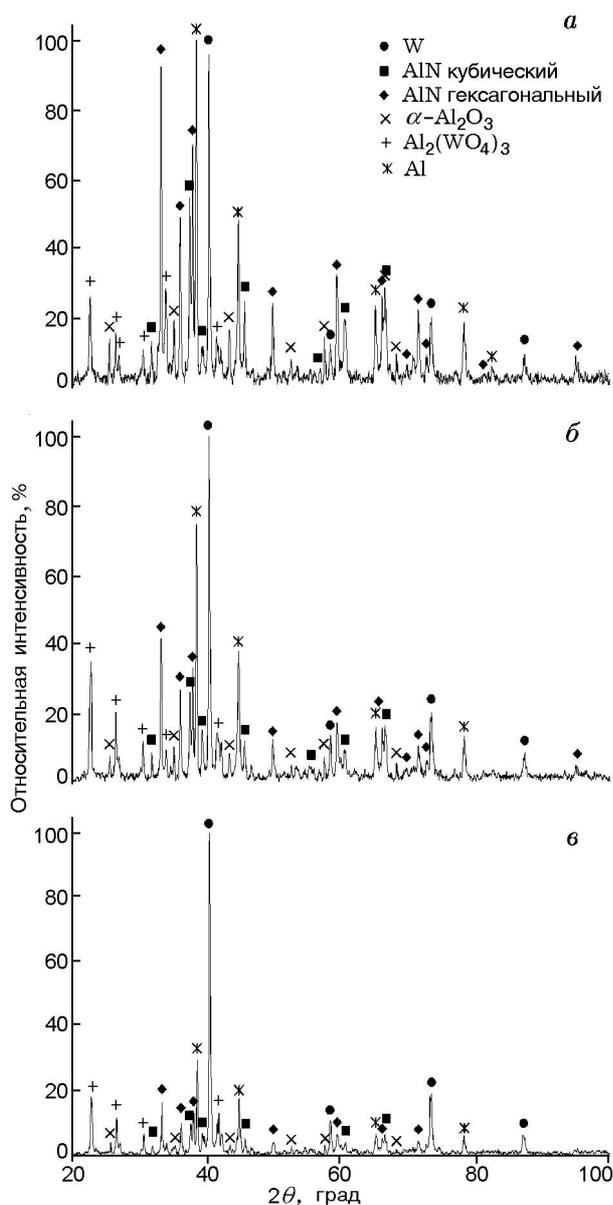


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов горения смеси Al—W:

а — образец 2, б — образец 3, в — образец 4 (см. табл. 1)

мально-логарифмическим распределением частиц по диаметру, форма частиц — сферическая, а продукты горения представлены многоуровневыми по размерам кристаллическими структурами, форма которых чаще всего несимметрична: это плоские кристаллы, висеры (см. рис. 4) и сферические пористые структуры с рыхлой поверхностью.

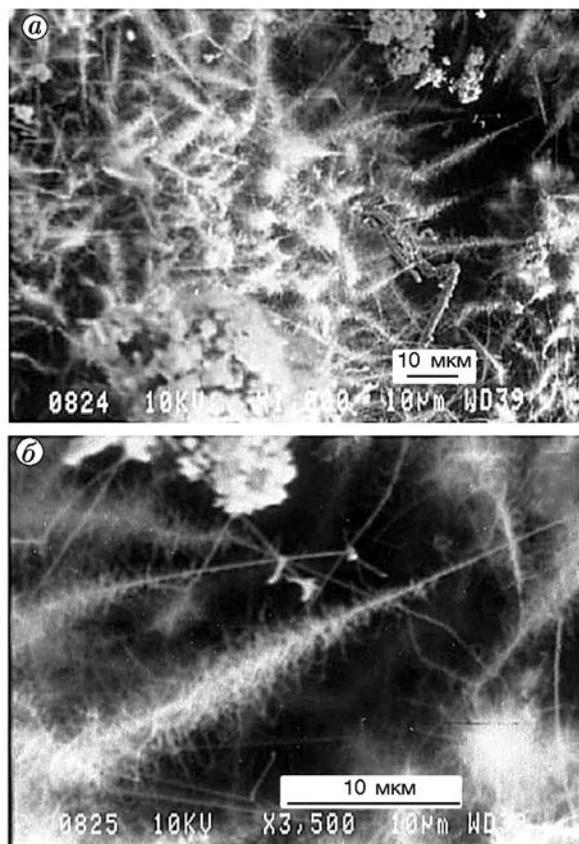


Рис. 4. Микрофотографии спеков, образующихся после прерывания горения образца 3 (см. табл. 1):

а — увеличение $\times 1000$; б — увеличение $\times 3500$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным электронной микроскопии продукты горения смесей нанопорошков алюминия и вольфрама представляют собой крупные спеки (100 мкм) и более мелкие спеки, форма которых близка к сферической. Между спеками располагаются нитевидные образования (см. рис. 4) двух уровней: длинные нити (10 ÷ 30 мкм) и более короткие (до 5 мкм) нитевидные кристаллы, находящиеся на поверхности длинной нити и ориентированные перпендикулярно к ней. Известно, что нитевидные кристаллы в основном формируются из газовой фазы, и в лабораторных условиях данный вид кристаллов чаще всего выращивают конденсацией паров на пористой подложке [13, 14]. Следовательно, наиболее вероятно, что нитевидные кристаллы сформировались в условиях взаимодействия веществ, находящихся в га-

зовой фазе, при горении смеси нанопорошков алюминия и вольфрама и взаимодействии с азотом и кислородом воздуха.

При горении нанопорошка алюминия максимальная температура достигает $2200 \div 2400$ °С. Участие нанопорошка вольфрама в процессе горения (табл. 2, образец 3) приводит к увеличению скорости окисления в четыре раза по сравнению с нанопорошком алюминия без добавок и соответственно к росту температуры в образце. Это, вероятно, способствует формированию в газовой фазе летучих субоксидов вольфрама (W_2O , WO [15]), которые, взаимодействуя с азотом воздуха, могут образовать нитриды вольфрама ($\delta-WN$, $\beta-W_2N$). Возможно, что алюминий в газовой фазе способствует частичному восстановлению WO_3 (WO_2) до субоксидов или до металла, о чем свидетельствует отсутствие фаз оксидов по данным рентгенограмм (см. рис. 3). Необходимо отметить, что вольфрам (температура плавления 3360 °С) и его нитриды являются тугоплавкими соединениями, и вероятность их присутствия в газовой фазе при горении мала. Фазы нитридов вольфрама могут присутствовать в промежуточных продуктах горения смесей нанопорошков вольфрама (d -элемента) и алюминия (p -элемента).

Результаты рентгенофазового анализа (см. рис. 3) показали, что при горении смесей нанопорошков вольфрама и алюминия наряду с гексагональным нитридом алюминия образуется кубический нитрид, который более устойчив в воздухе по сравнению с первым. Вероятно, что в ранее опубликованных работах [3, 4, 6, 7, 11] сохранение в воздухе нитрида алюминия в продуктах полного сгорания порошков алюминия объясняется формированием более устойчивого кубического нитрида.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что параметры активности смесей нанопорошков алюминия и вольфрама изменяются немонотонно, достигая максимума для смеси, содержащей 83.3 % алюминия. В условиях горения этой смеси формируются нитевидные кристаллы двух уровней: диаметром $0.1 \div 0.5$ мкм и длиной $10 \div 30$ мкм и осажденные на них нити диаметром менее 0.1 мкм и длиной до 5 мкм.

2. Исследование методом рентгенофазового анализа промежуточных продуктов горения смеси нанопорошков вольфрама и алюминия,

стабилизированных путем прекращения доступа воздуха к ним и их быстрого охлаждения, показало наличие кубического нитрида алюминия, более устойчивого в воздухе, чем гексагональный. В качестве промежуточных продуктов горения, возможно, образуются нитриды вольфрама.

ЛИТЕРАТУРА

1. Teipel U. Energetic Materials. Particle Processing and Characterization. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. ISBN 3-527-30240-9.
2. Ильин А. П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Изв. Том. политехн. ун-та. 2003. Т. 306, № 1. С. 133–139.
3. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. 2. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы / ТПИ. Томск, 1988. Деп. в ОНИИЭХИМ, № 905-ХП 88.
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. Боборыкин В. М., Гремячкин В. М., Истратов А. Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 3. С. 22–30.
6. Ильин А. П., Громов А. А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002.
7. Громов А. А., Квон Я. С., Ильин А. П., Верещагин В. И. Особенности окисления нанопорошка вольфрама // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 9. С. 1698–1702.
8. Тихонов Д. В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2000.
9. Уэндлант У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
10. Ильин А. П., Громов А. А., Яблуновский Г. В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 4. С. 58–62.
11. 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.
12. Громов А. А., Ильин А. П., Верещагин В. И. Исследование процесса окисления электровзрывного нанопорошка вольфрама в воздухе // Изв. Том. политехн. ун-та. 2003. Т. 306, № 6. С. 59–62.

-
13. **Козлова О. Г.** Рост и морфология кристаллов. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1980.
14. **Теория** роста и методы выращивания кристаллов / Под ред. К. Гудмана. М.: Мир, 1977.
15. **Термодинамические** свойства индивидуальных веществ / Под ред. Л. В. Гурвича, И. В. Вейца, В. А. Медведева и др. М.: Наука, 1982. Т. IV, кн. 1.

*Поступила в редакцию 21/VII 2006 г.,
в окончательном варианте — 26/XII 2006 г.*
