

ОБ АКТИВНОСТИ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ

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

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, 634050 Томск

В качестве теста для определения активности порошков алюминия предлагается использовать следующие параметры: температуру начала окисления, максимальную скорость окисления, степень превращения (степень окисленности) алюминия, приведенное (условное) отношение теплового эффекта к единице прироста массы. Такие параметры для оценки активности порошков были выбраны при анализе результатов неизотермического окисления порошков различной дисперсности в условиях программируемого нагрева (окислитель — воздух). В соответствии с предложенной методикой тестирования наибольшей среди изученных порошков активностью обладает образец сверхтонкого порошка СТПА-4, полученный с помощью электрического взрыва проводников.

ВВЕДЕНИЕ

Порошкообразный алюминий является эффективным горючим, по массовой калорийности он более чем в два раза превосходит магний и, хотя уступает по этому показателю бору и бериллию, значительно превосходит последние по плотности [1]. Кроме того, бериллий и продукты его горения токсичны, а бор тугоплавок и его вязкий легкоплавкий оксид блокирует доступ окислителя в зону горения. Поэтому алюминий — наиболее оптимальное горючее для металлизированных смесевых составов [1].

Одной из проблем использования алюминия как горючего является определение активности порошков алюминия. При получении, хранении, транспортировке и переработке порошков алюминия желательна их пониженная активность, а при окислении необходима высокая скорость процесса.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Под активностью (активным алюминием) традиционно понимается содержание металлического алюминия в порошке [2], что не вызывает проблем в случае грубодисперсных порошков. При таком подходе к определению активности трудно объяснить различное поведение сверхтонких порошков (СТП) при окислении. Как известно, такие порошки при равном содержании алюминия в них в зависимости от формы, размеров и функции распределе-

ния частиц имеют различные скорости окисления, степени окисленности и т. д. С увеличением дисперсности порошков в них, как правило, снижается содержание металла, но может увеличиваться скорость окисления. Существенными проблемами при использовании грубодисперсных порошков, особенно для высокометаллизированных составов, являются агломерация, недогорание и двухфазные потери [1]. Повышение активности грубодисперсных порошков возможно путем сплавления их с редкоземельными элементами [3], легированием поверхности частиц тугоплавкими металлами [4], введением в порошки катализаторов окисления [5]. Все эти методы имеют общий недостаток: вводимые дополнительные компоненты оказываются энергетическим балластом, снижающим теплоту сгорания горючего. Другим способом повышения реакционной способности порошков алюминия за счет увеличения площади их поверхности является использование пудр (частицы — чешуйки). Однако плоские частицы пудр ухудшают физико-механические характеристики топливных композиций и увеличивают пожаро- и взрывоопасность переработки последних. В связи с этим актуальной становится проблема использования новых видов сферических алюминиевых порошков, сочетающих в себе высокую активность при относительно высоком содержании металла.

Цель данной работы — на основе экспериментальных данных показать, что активность порошкообразного алюминия, особенно в случае СТП, определяется не только содержанием металла, но и другими параметрами. Для экспресс-анализа активности порошков пред-

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

лагается использовать следующие параметры: температуру начала окисления (T_n , °C), максимальную скорость окисления ($v_{ок}$, мг/с), степень превращения (степень окисленности) алюминия в определенном температурном интервале (α , %), приведенное (условное) отношение теплового эффекта к приросту массы ($S/\Delta m$). Такие параметры для оценки активности порошков могут быть получены при обработке результатов неизотермического окисления в условиях программируемого нагрева (окислитель — воздух).

В последние годы наряду с разработкой новых марок порошков, получаемых по технологии производства алюминия сферического дисперсного, наметился переход к использованию в топливных системах сверхтонких порошков алюминия (СТПА) (характерный размер частиц менее 1 мкм) [6]. Следует особо отметить, что для характеристики исследуемых порошков авторы не используют название «ультрадисперсные порошки», так как этот термин относится к физическому состоянию вещества [7]. Среди множества методов получения СТПА следует выделить электро-взрывной, выгодно отличающийся по энергозатратам, производительности и характеристикам получаемых порошков [8]. Определение параметров неизотермического окисления в стандартных условиях программируемого нагрева в воздухе [9] достаточно хорошо проработано и обосновано, что может обеспечить сопоставимость результатов и позволяет определять активность порошка сразу по нескольким параметрам [10]. В литературе встречаются другие методологические подходы к исследованию кинетики окисления СТПА в воздухе. В работе [11] в качестве метода исследования используют дериватографию, но ее результаты представлены в виде кинетических уравнений, отражающих лишь формальные параметры процессов. Это значительно усложняет обработку результатов и сравнение параметров активности порошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ

Сопоставимость результатов дериватографического анализа порошков обеспечивается одинаковыми условиями эксперимента. Стандартная масса исследуемых образцов СТПА $\approx 5 \cdot 10^{-5}$ кг, скорость нагрева ≈ 10 °C/мин, другие параметры ранее бы-

ли обоснованы многочисленными экспериментами [12].

В таблице представлены характеристики различных изучаемых порошков: промышленные порошки алюминия (образцы 1 и 2); пудра РУ87 фирмы «Pechiney» (образец 3); порошок СТПА-ИК, полученный методом испарения — конденсации в аргоне (образец 4); порошки СТПА, полученные с помощью электрического взрыва проводников: порошок Alex фирмы «Argonide Corp.» [13] (образец 5), порошки СТПА-1, СТПА-4, полученные на опытно-промышленном участке НИИ высоких напряжений при ТПУ (образцы 6, 7). Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) исследуемых образцов определяли методом БЭТ (низкотемпературной адсорбции азота). Содержание металла измеряли волюмометрическим способом — по объему водорода, выделившегося при взаимодействии порошков с 5 %-м раствором NaOH, а температуру начала окисления (по методу Пилюяна [9]) — по кривой изменения массы (ТГ) дифференциального термического анализа (ДТА).

Из данных таблицы следует, что с увеличением $S_{уд}$ (уменьшением среднеповерхностного диаметра частиц a_s) в порошках снижалось массовое содержание неокисленного металла (C_{Al^0}). При этом уменьшалась насыпная плотность ρ_0 . Температура начала интенсивного окисления образцов 1 и 2 значительно превышала температуру плавления алюминия (660 °C). Для остальных образцов значения T_n находятся ниже точки плавления алюминия (наиболее значительно для образца 7 — ниже на 120 °C). Степень окисленности металла до плавления для образцов 1 и 2 не превышала 3 %, а для образца 3 — 10 %. Для СТПА (образцы 4–7) степень превращения алюминия до температуры плавления составляла более 20 % (максимально для образца 7 — 50,1 %). Участок наиболее интенсивного окисления определяли по кривой ТГ (участки AB и $A'B'$ на рис. 1). Наибольшая скорость окисления наблюдалась для образца 4. Образцы 1, 2 и 6, 7 имели сравнимые скорости окисления, в то время как образцы 1 и 2 начинали интенсивно окисляться при 920 и 820 °C соответственно, а образцы 6 и 7 — при температуре почти на 400 °C ниже, чем образцы 1 и 2. Удельное тепловыделение $S/\Delta m$ определялось путем деления площади пика тепловыделения (кривая ДТА) на соответствующее увеличение мас-

Образец	$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	a_s , мкм	C_{Al^0} , %	ρ_0 , г/см ³	T_n , °С	α , %	
						до 660 °С	до 1000 °С
1	0,15	80,0	99,5	1,60	920	0,65	52,2
2	0,38	9,0	98,5	0,87	820	2,5	41,8
3	5,91	Пудра	96,0	0,315	580	8,0	40,5
4	11,00	0,20	86,0	0,21	555	39,9	69,3
5	12,10	0,18	94,8	—	548	39,4	45,0
6	7,80	0,28	91,0	0,13	560	23,9	74,3
7	16,00	0,13	89,0	0,11	540	50,1	78,6

Образец	$v_{ок}$, мг/с (в диапазоне температур, °С)	$S/\Delta m$, отн.ед.	Примечания
1	0,04 (920–950)	2,1	Навеска массой 86,2 мг
2	0,05 (970–980)	—	—
3	0,025 (580–650)	—	Диаметр чешуйки от 2 ÷ 3 до 5 ÷ 6 мкм, толщина 0,15 мкм
4	0,125 (560–570)	7,7	Навеска массой 26,8 мг
5	0,05 (541–554)	—	[13]
6	0,04 (565–590)	7,0	—
7	0,05 (550–605)	8,7	—

сы (мг) образца (кривая ТГ). Параметр $S/\Delta m$ максимален для образца 7 и более чем в четыре раза превышает таковой для образца 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из анализа данных таблицы следует, что в соответствии с предлагаемыми параметрами тестирования наиболее активным является образец 7 (СТПА-4). Дериватограммы образцов 2 и 7 приведены на рис. 1. Окисление образца 7 проходит в две макроскопические стадии: первая начинается при температуре 550 °С; вторая — менее интенсивная — при 750 °С и продолжается до полного окисления алюминия (более 1000 °С). Для образца 2 можно выделить четыре стадии окисления: 1 — 560 ÷ 640 °С, 2 — 810 ÷ 970 °С, 3 — 970 ÷ 980 °С, 4 — 980 °С и далее до полного окисления. Степень окисленности образцов 7 и 2 до плавления составляет 50,1 и 2,5 % соответственно. Первая макростадия окисления образца 7 также проходит в несколько этапов: на кривых ДТА и ДТГ (дифференциальной термогравиметрии) заметны четыре участка повышения — понижения температуры. Раздель-

ное выгорание при $T > 2000$ °С нескольких близких по размеру фракций порошка маловероятно: распределение частиц электровзрывных СТПА по размеру бимодальное (максимумы в областях 1 ÷ 3 и 0,1 мкм) [14], а не тетрамодалное. Возможное объяснение такого впервые наблюдаемого для СТПА явления может быть дано, если сделать предположение о протекании горения в квазиadiaбатических условиях. Резкое повышение температуры, вероятно, приводит к «запуску» эндотермических процессов, прежде всего таких, как кипение алюминия, азотирование с образованием AlN или AlON, испарение и диссоциация оксида алюминия. Так, затраты тепла на испарение 1 моля Al₂O₃ при температуре кипения эквивалентны количеству тепла, выделяемого при сгорании 1,2 молей металла в адиабатических условиях в кислороде [1]. Забирая тепло реагирующей системы, эндотермические процессы снижают температуру, и так может повторяться несколько раз (для образца 7 — четыре раза). За счет существующей таким образом обратной связи осуществляются процессы самоорганизации при горении порошков с большой скоростью. Вероятность протекания эндо-

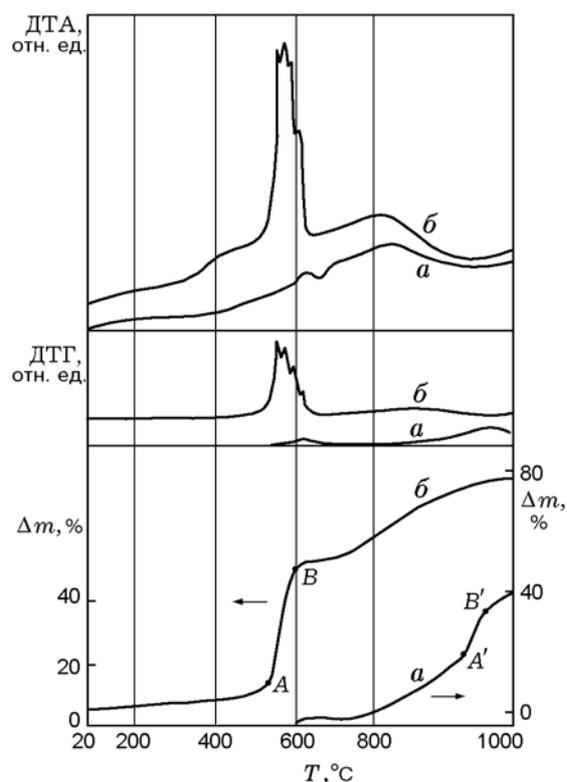


Рис. 1. Дериватограммы образцов 2 (а) и 7 (б) (номера образцов соответствуют таблице):

$m = 5 \cdot 10^{-5}$ кг, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в воздухе, эталон — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

термических реакций подтверждается данными химического анализа и электронной микроскопии. На фотографиях (рис. 2) продукты горения образца 7 представляют собой субмикронные иглы, в то время как продукты горения образца 2 — это сферы, т. е. микроструктура продуктов горения СТПА-4 сильно изменилась по сравнению с исходным порошком, а микроструктура продуктов окисления промышленного порошка практически не изменилась. Появление продуктов горения в виде игл субмикронного диаметра, по-видимому, является следствием участия газовой фазы в формировании конечных продуктов [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для диагностики сверхтонких порошков алюминия следует использовать ряд характеристик, которые входят в стандарты для обычных порошков: форма и распределение частиц по размерам, площадь удельной поверхности

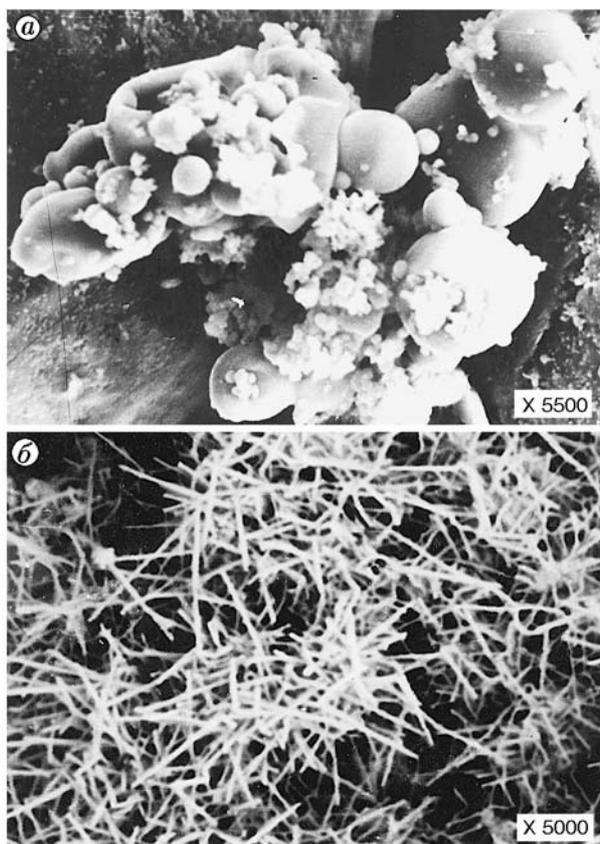


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии продуктов окисления в воздухе образцов 2 (а) и 7 (б) (номера образцов соответствуют таблице)

и др. [1]. В то же время параметрами, отражающими активность порошков, являются:

- температура начала окисления;
- максимальная скорость окисления;
- степень превращения (степень окисленности) алюминия;
- отношение величины теплового эффекта к единице прироста массы, измеренные в стандартных условиях (см. рис.1).

Эти параметры могут быть получены для порошков в условиях их неизотермического окисления при линейном нагреве в воздухе. Их совокупность отражает не только активность порошков, но и их индивидуальность, т. е. может быть тестом на конкретный порошок (см. таблицу). При использовании других окислителей активность таких порошков может быть также определена по приведенным выше параметрам с учетом особенностей системы «порошок алюминия — окислитель».

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. **Сарнер С.** Химия ракетных топлив. М.: Мир, 1969.
3. **Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Латош И. Н. и др.** Влияние размерного фактора и легирования на процесс окисления алюминиевых порошков // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 68–71.
4. **Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И.** Пути модификации металлического горючего конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 1. С. 97–104.
5. **Шевченко В. Г., Волков В. Л., Кононенко В. И. и др.** Влияние поливанадатов натрия и калия на процесс окисления порошка алюминия // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 4. С. 91–94.
6. **Tepper F., Ivanov G., Lerner M., Davidovich V.** Energetic formulations from nanosize metal powders / Intern. Pyrotechn. Seminars: Proceedings (US). Chicago, 1998/07. N 24. P. 519–530.
7. **Петрунин В. Ф., Рябев Л. Д.** Состояние и перспективы развития проблемы «Ультрадисперсные (нано-) системы» / Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всерос. конф. М.: МИФИ, 1998. С. 15–20.
8. **Яворовский Н. А.** Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва проводников // Изв. вузов. Физика. 1996. № 4. С. 114–135.
9. **Уэндландт У.** Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
10. **Ильин А. П.** Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом взрыва проволок // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 3. С. 94–97.
11. **Иванов В. Г., Гаврилюк О. В.** Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 6. С. 53–60.
12. **Ильин А. П., Проскуровская Л. Т.** Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы. Черкассы, 1988. Деп. в ОНИИ ТЭХИМ XII, 1988. № 905.
13. **Mench M. M., Kuo K. K., Yeh C. L., Lu Y. C.** Comparison of thermal behaviour of regular and ultrafine aluminum powders (alex) made from plasma explosion process // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 135. P. 269–292.
14. **Лернер М. И.** Управление процессом образования высокодисперсных частиц в условиях электрического взрыва проводников: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1988.
15. **Ильин А. П., Яблуновский Г. В., Громов А. А. и др.** Горение аэрогелей смесей сверхтонких порошков алюминия и бора // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 6. С. 61–64.

*Поступила в редакцию 11/IV 2000 г.,
в окончательном варианте — 5/IX 2000 г.*