

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ В ВОЗДУХЕ АГЛОМЕРИРОВАННЫХ СВЕРХТОНКИХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ

А. П. Ильин, Е. М. Попенко*, А. А. Громов, Ю. Ю. Шамина*,
Д. В. Тихонов

НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете, 634050 Томск
yellow@mail2000.ru

*Бийский технологический институт Алтайского государственного технического университета,
659305 Бийск

Экспериментально показано, что агломерация сверхтонких порошков алюминия снижает их активность при неизотермическом окислении в воздухе. При нормальном и пониженном давлении концентрация связанного азота в продуктах горения агломерированного порошка ниже, а при повышенном давлении (> 120 кПа) — выше, чем в продуктах сгорания неагломерированного порошка.

Ключевые слова: сверхтонкий порошок, алюминий, агломерация, горение, активность, нитрид алюминия.

В настоящее время известно несколько способов повышения активности порошков алюминия [1–3]. Один из наиболее эффективных — уменьшение размеров частиц порошков [4], однако частицы сверхтонких порошков алюминия (СТПА) (характерный размер частиц $\approx 0,1$ мкм) уже в процессе их получения могут агломерировать. Агломераты изменяют свойства СТПА и являются одной из наиболее вероятных причин ухудшения качества изделий, содержащих СТПА. Для снижения агломерации существуют различные технические решения в рамках традиционных [5] и новых [6] способов получения СТПА. В работе [6] предложено получать не содержащие агломератов сверхтонкие порошки металлов, частицы которых капсулированы хлоридом натрия. Имеются данные [7] о снижении агломерации при получении СТПА электровзрывом в аргоне с добавками химически активных газов (кислорода и азота) [5].

Известно, что горение СТПА в воздухе происходит в двухстадийном режиме [8]. При этом основным конечным продуктом горения является нитрид алюминия, массовое содержание которого более 50 %. В проведенных ранее работах по горению СТПА в воздухе [8–10] исследовались порошки с относительно небольшим количеством агломератов, влияние которых не учитывалось. Такой подход оправдан в случае выяснения основных особенностей горения СТПА в воздухе. Цель данной рабо-

ты — исследование влияния СТПА, агломерирующихся в процессе получения, на характеристики горения и состав продуктов горения в воздухе при различном давлении (атмосферном, пониженном и повышенном).

Исследование горения агломерированных и неагломерированных СТПА в воздухе проводилось в промышленной бомбе постоянного давления объемом 2,235 л. Бомба представляла собой цилиндрический толстостенный стакан, снабженный патрубками для подвода и отвода газов. Для контроля давления газовой среды при горении образцов СТПА бомба была снабжена мановакууметрическим датчиком МП-3 и датчиком ЛХ-415/10 (для работы при повышенных давлениях). Сигналы от первичных приборов (термопары ВР 5/20 диаметром 50 мкм и датчика давления) поступали на светолучевой осциллограф Н-117/1. Спай термопары был защищен корундовым колпачком, и в таком виде термопара была проградирована. Образцы СТПА насыпали на подложку из нержавеющей стали, придавая навеске форму усеченного конуса. Спай термопары помещали в центр навески. Образцы поджигали нихромовой спиралью, на которую подавался импульс электрического тока. Горение образцов проходило в две стадии [8–10]. После инициирования очага локального горения образца от точки воспламенения по поверхности распространялись тепловые волны красного цвета. Затем наблюдалось быстрое самопроизвольное увеличение

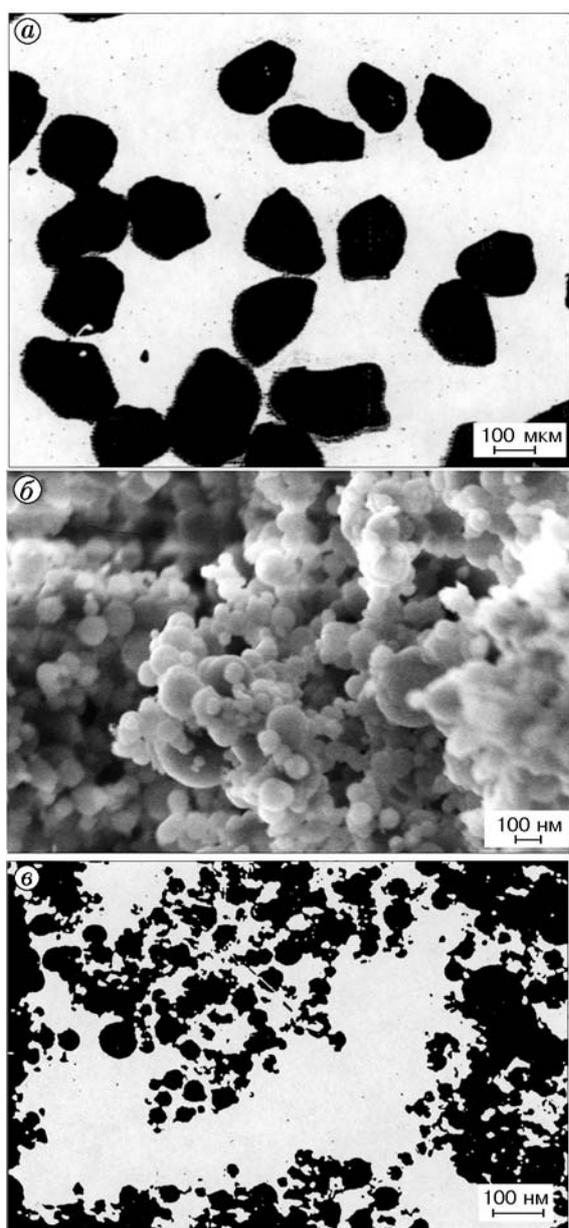


Рис. 1. Фотографии агломерированного СТПА (а, б) и СТПА, не содержащего агломератов (в)

температуры образца, сопровождающееся ярким белым свечением.

Агломераты частиц электровзрывных СТПА представляют собой легко разрушаемые пористые объемные структуры, которые состоят из наночастиц, находящихся в состоянии начальной стадии спекания: между мелкими ($< 0,06$ мкм) частицами имеются зоны контакта, изменяющие форму частиц (рис. 1, а, б). Размеры агломератов могут достигать $50 \div 250$ мкм в зависимости от условий получения порошков. При введении агломерированных порошков в смесевые композиции теряются преимущества использования СТПА: при нагревании до температуры более 660 °С агломераты могут коалесцировать в капли, достигающие размеров промышленных порошков.

В качестве объекта исследования выбраны два образца электровзрывных СТПА: не содержащий агломератов и агломерированный (табл. 1). Не содержащий агломератов образец порошка получен с помощью электрического взрыва алюминиевых проводников диаметром $0,25$ мм в аргоне с добавлением азота. Агломерированный СТПА приготовлен путем отсева фракции $63 \div 100$ мкм из СТПА, полученного при взрыве в аргоне алюминиевой проволоки диаметром $0,40$ мм. На рис. 1, в приведена фотография неагломерированного СТПА. Размер большинства частиц порошка менее 100 нм. Пористые агломераты (см. рис. 1, б) превосходят по размерам отдельные частицы СТПА в $10^3 \div 10^4$ раз. Удельная площадь поверхности частиц ($S_{уд}$) неагломерированного порошка на 2 м²/г больше, чем у агломерированного (см. табл. 1), что указывает на некоторое взаимодействие между частицами при формировании агломератов, не ограничивающееся, вероятно, только точечными контактами между частицами. Массовое содержание металлического алюминия $[Al^0]$ для неагломерированного СТПА несколько меньше, чем для агломерированного. Насыпная плотность ρ_0 также меньше для неагломерированного порошка в связи с тем, что плотность агломератов в $1,5$ – 2 раза превышает плотность неагломерированных частиц, покрытых газовой оболочкой (см. рис. 1). Газовая оболочка частиц — это адсорбированные на поверхности частиц сверхтонких порошков компоненты воздуха: кислород, азот, вода и другие газы. Сверхтонкие порошки по классификации Оствальда, принятой в коллоидной химии,

Таблица 1

Характеристики образцов СТПА

Образец СТПА*	Параметр		
	$S_{уд}^{**}$, м ² /г	[Al ⁰], % (по массе)	ρ_0 , кг/м ³
Неагломерированный	10,8	88,0	96
Агломерированный	8,8	90,9	122

Примечание. * Образцы получены при одинаковой введенной в проводник удельной электрической энергии. ** Удельная площадь поверхности определена по методу БЭТ.

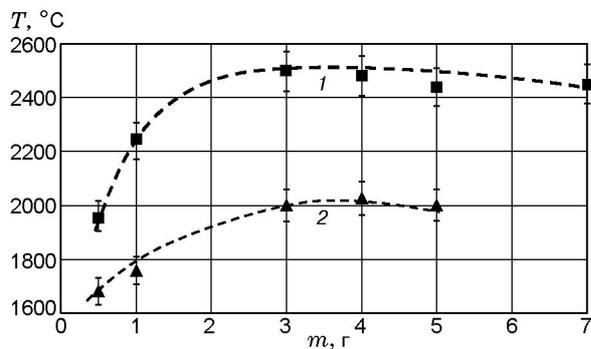


Рис. 2. Максимальные температуры горения образцов агломерированного СТПА в зависимости от массы навески:

1 — свободный доступ воздуха, 2 — ограниченный доступ воздуха

представляют собой аэрогели, которые удерживают до 5 ÷ 7 % (по массе) адсорбированных газов [10]. За счет газовой оболочки насыпная плотность СТПА мала (≈ 100 кг/м³). Следует отметить, что насыпная плотность агломерированных СТПА остается в ≈ 7 раз ниже насыпной плотности промышленного порошка АСД-4 [3].

Для сравнительной оценки активности [3] агломерированных и неагломерированных СТПА порошки исследовали методом дифференциального термического анализа в воздухе (дериватограф Q-1500 D) при стандартных условиях: скорость нагрева образца 10 К/мин, масса навески 0,05 г, эталон — α -Al₂O₃. Активность СТПА определяли по четырем параметрам [3]: температуре начала окисления (T_{init} , °С), максимальной скорости окисления (v_{ox} , мг/мин), степени превращения (степени окисленности) алюминия в определенном интервале температур (α , %), приведенному (условному) тепловому эффекту — отношению площади пика на кривой тепловыделения (ДТА) к приросту массы анализируемого об-

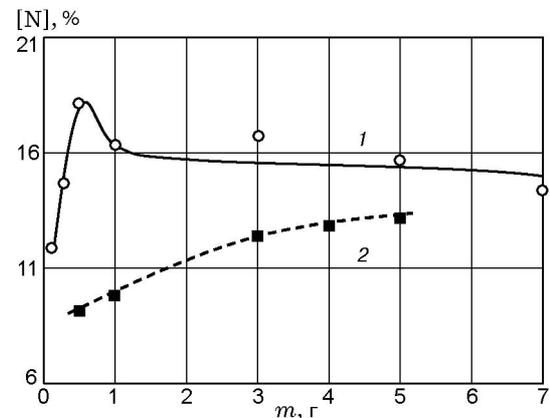


Рис. 3. Концентрация связанного азота в продуктах горения образцов СТПА, сгоревших в закрытой бомбе, в зависимости от массы навески:

1 — неагломерированный СТПА, 2 — агломерированный СТПА

разца ($S/\Delta m$, отн.ед.) (табл. 2).

Проведенные исследования показали, что по активности при неизотермическом окислении в воздухе агломерированные и неагломерированные СТПА различаются мало. Исключение составляет степень окисленности при нагревании до 660 °С (α_1): агломерация приводит к уменьшению α_1 на 12,2 % (см. табл. 2), что коррелирует с уменьшением удельной площади поверхности (на 18,5 %).

Особенности горения навесок агломерированных СТПА массой $m = 0,5 \div 7,0$ г изучали в условиях ограниченного доступа воздуха ($p_{init} = 101,3$ кПа, закрытая бомба) и неограниченного доступа воздуха ($p_{const} = 101,3$ кПа, открытая бомба), а также при избыточном давлении воздуха ($101,3 < p < 202,6$ кПа). Максимальные значения температуры горения различных навесок агломерированного СТПА, сгоревших при неограниченном и ограниченном доступе воздуха, приведены на рис. 2.

Таблица 2

Параметры активности образцов агломерированных СТПА в сравнении с неагломерированными СТПА

Образец СТПА	$T_{init}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_1, \%$ ($T \leq 660 ^\circ\text{C}$)	$\alpha_2, \%$ ($T \leq 1000 ^\circ\text{C}$)	$v_{ox}, \text{мг/мин}$	$S/\Delta m, \text{отн.ед.}$
1	525	43,0	74,7	5,0 (550 ÷ 580 $^\circ\text{C}$)	3,0
2	545	30,8	75,3	4,5 (545 ÷ 555 $^\circ\text{C}$)	2,9

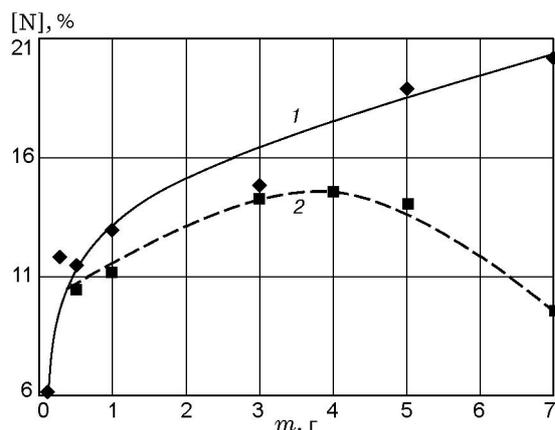


Рис. 4. Концентрация связанного азота в продуктах горения образцов СТПА, сгоревших в открытой бомбе, в зависимости от массы навески:

1 — неагломерированный СТПА, 2 — агломерированный СТПА

Температуры горения образцов агломерированных СТПА в условиях свободного доступа воздуха ($\approx 1950 \div 2500 ^\circ\text{C}$) существенно выше температур горения в условиях ограниченного доступа воздуха ($\approx 1690 \div 2010 ^\circ\text{C}$) (см. рис. 2). Горение агломерированных СТПА при ограничении доступа воздуха (в закрытой бомбе) приводит к уменьшению (на $\approx 5 \%$ по массе) концентрации связанного азота $[N]$ в конечных продуктах в сравнении с таковой в продуктах горения неагломерированного СТПА (рис. 3). Полученный результат коррелирует с температурой горения (см. рис. 2): концентрация связанного азота в продуктах уменьшается при более низкой температуре в случае горения агломерированного СТПА. Влияние агломерации особенно заметно при горении различных по массе навесок при неограниченном доступе воздуха (рис. 4): для неагломерированного СТПА с увеличением массы навески наблюдается сначала быстрый, а затем практически линейный рост $[N]$ до $20,2 \%$ при $m = 7 \text{ г}$. Причем максимум $[N]$ в условиях данного эксперимента не был достигнут. Значение $[N]$ в

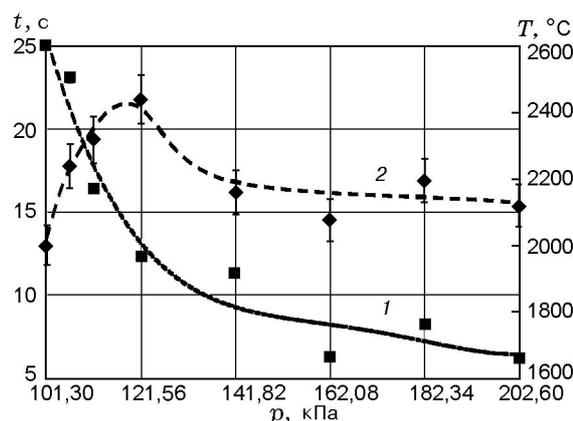


Рис. 5. Длительность процесса горения (1) и максимальные значения температуры горения (2) агломерированного СТПА ($m = 3 \text{ г}$) в закрытой бомбе в зависимости от давления воздуха

продуктах горения агломерированного СТПА проходит через максимум ($m = 3 \div 4 \text{ г}$). Такой ход зависимости $[N](m)$ коррелирует с температурой горения СТПА (см. рис. 2).

Согласно данным, полученным при изучении влияния давления воздуха на горение агломерированного СТПА, с повышением давления до $202,6 \text{ кПа}$ длительность процесса горения уменьшается, а температура горения сначала растет, а затем уменьшается (рис. 5). Такие зависимости могут быть связаны с уменьшением доли реакций, протекающих с образованием газообразных продуктов при горении агломерированных СТПА по сравнению с неагломерированными СТПА. В то же время повышение давления на небольшую величину ($5 \div 15 \text{ кПа}$) приводит к росту концентрации связанного азота на $3,0 \div 3,5 \%$ в продуктах горения обоих образцов, но для неагломерированного СТПА с дальнейшим увеличением давления наблюдалось резкое снижение значений $[N]$ (рис. 6). В случае агломерированного СТПА значение $[N]$ с увеличением давления практически не менялось. Поскольку механизм высокотемпера-

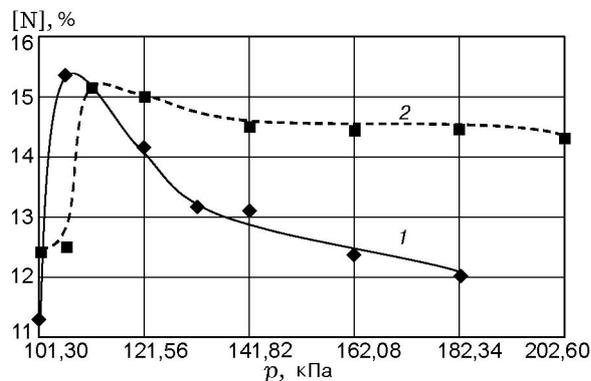


Рис. 6. Концентрация связанного азота в продуктах горения образцов СТПА ($m = 3$ г) в зависимости от давления воздуха:

1 — неагломерированный СТПА, 2 — агломерированный СТПА

турного окисления (горения) СТПА включает стадии с участием промежуточных продуктов в газовой фазе [10], повышение давления, в соответствии с принципом Ле-Шателье — Брауна, приведет к подавлению процессов перехода веществ из конденсированного состояния в газовую фазу.

Итак, активность агломерированных СТПА при их неизотермическом окислении в воздухе снижается в сравнении с неагломерированными СТПА. Продукты двухстадийного горения в воздухе агломерированного СТПА содержат на $3 \div 5$ % меньше связанного азота, чем продукты горения СТПА, не содержащего агломератов. При повышении давления воздуха (от 141,8 до 202,6 кПа) концентрация связанного азота в конечных продуктах горения агломерированных СТПА остается постоянной ($\approx 14,5$ %).

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Ильин А. П., Громов А. А., Яблуновский Г. В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 4. С. 58–62.
4. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. М.: Наука, 1972.
5. Лернер М. И. Управление процессом образования высокодисперсных частиц в условиях электрического взрыва проводников: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1988.
6. Dufaux D. P., Alexbaum R. L. Nanoscale unagglomerated nonoxide particles from a sodium coflow flame // Combust. Flame. 1995. V. 100. P. 350–358.
7. Азаркевич Е. И., Ильин А. П., Тихонов Д. В., Яблуновский Г. В. Электровзрывной синтез ультрадисперсных порошков, сплавов и интерметаллических соединений // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 4. С. 85–88.
8. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 2. С. 71–72.
9. 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.
10. 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 5/X 2001 г.,
в окончательном варианте — 21/V 2002 г.