

ГОРЕНИЕ В ВОЗДУХЕ СМЕСЕЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ СО СВЕРХТОНКИМИ ПОРОШКАМИ АЛЮМИНИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Е. М. Попенко, А. П. Ильин*, А. М. Громов**, С. К. Кондратюк**,
В. А. Сургин, А. А. Громов*

Бийский технологический институт Алтайского государственного технического университета,
659305 Бийск

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

**Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322 Бийск

Исследованы особенности горения в воздухе смесей промышленных порошков алюминия АСД-1 и АСД-4 со сверхтонкими порошками Al и γ -Al₂O₃. Показано, что при горении грубодисперсных промышленных порошков происходит связывание азота воздуха с образованием AlN и AlON. Горение смесей протекает в двухстадийном режиме с вероятным образованием промежуточных газообразных и жидких продуктов. Существенную роль при горении смесей промышленных порошков алюминия со сверхтонкими играют процессы спекания и недогорания.

ВВЕДЕНИЕ

Горение промышленных порошков алюминия в высокотемпературных окислительных средах изучено подробно [1, 2]. Имеется также ряд работ обзорного характера по исследованию процессов воспламенения и горения промышленных порошков алюминия (АСД-1 и АСД-4) и отдельных частиц порошков в воздухе [3–5]. В этих работах показано, что температура воспламенения микронных частиц алюминия в воздухе существенно превышает температуру плавления алюминия (660 °С) и близка к температуре его кипения (2520 °С) [4], а степень превращения в продукты окисления невелика (имеет место недогорание). В настоящее время многочисленными экспериментами доказано, что температура воспламенения сверхтонких порошков алюминия (СТПА) в воздухе (характерный размер частиц $\leq 0,1$ мкм) ниже температуры плавления, массовое содержание остаточного алюминия в продуктах горения не превышает 10% и связано, в первую очередь, с наличием микронных частиц в исходных порошках [6]. Причем при горении в воздухе СТПА «в слое» в двухстадийном режиме конечные продукты горения содержат значительное количество AlN (тер-

модинамически менее выгодный продукт, чем Al₂O₃) [7].

Ранее было исследовано горение смесей СТПА с добавками различных сверхтонких порошков металлов и неметаллов [8], а также с добавкой сверхтонкого порошка бора [9]. В этих исследованиях использовались порошки разных горючих приблизительно одинаковой дисперсности (площадь удельной поверхности ≈ 10 м²/г). Продолжением этих работ является изучение совместного горения порошков различной дисперсности одного металла — алюминия. Представляет интерес исследование горения смесей промышленных порошков алюминия и СТПА, так как эти порошки различаются характеристиками горения и, вероятно, могут использоваться в топливных композициях [10]. Кроме того, требует уточнения вопрос о связи дисперсности порошков алюминия и нитридообразования: является ли оно характерным только для СТПА или нитриды при горении в воздухе могут образовывать и грубодисперсные порошки.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ И МЕТОДИКА СЖИГАНИЙ

СТПА и промышленные порошки алюминия различаются размерами частиц и содержанием металла (таблица). Смеси готовили механическим перемешиванием сухих порошков и

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-02-17948).

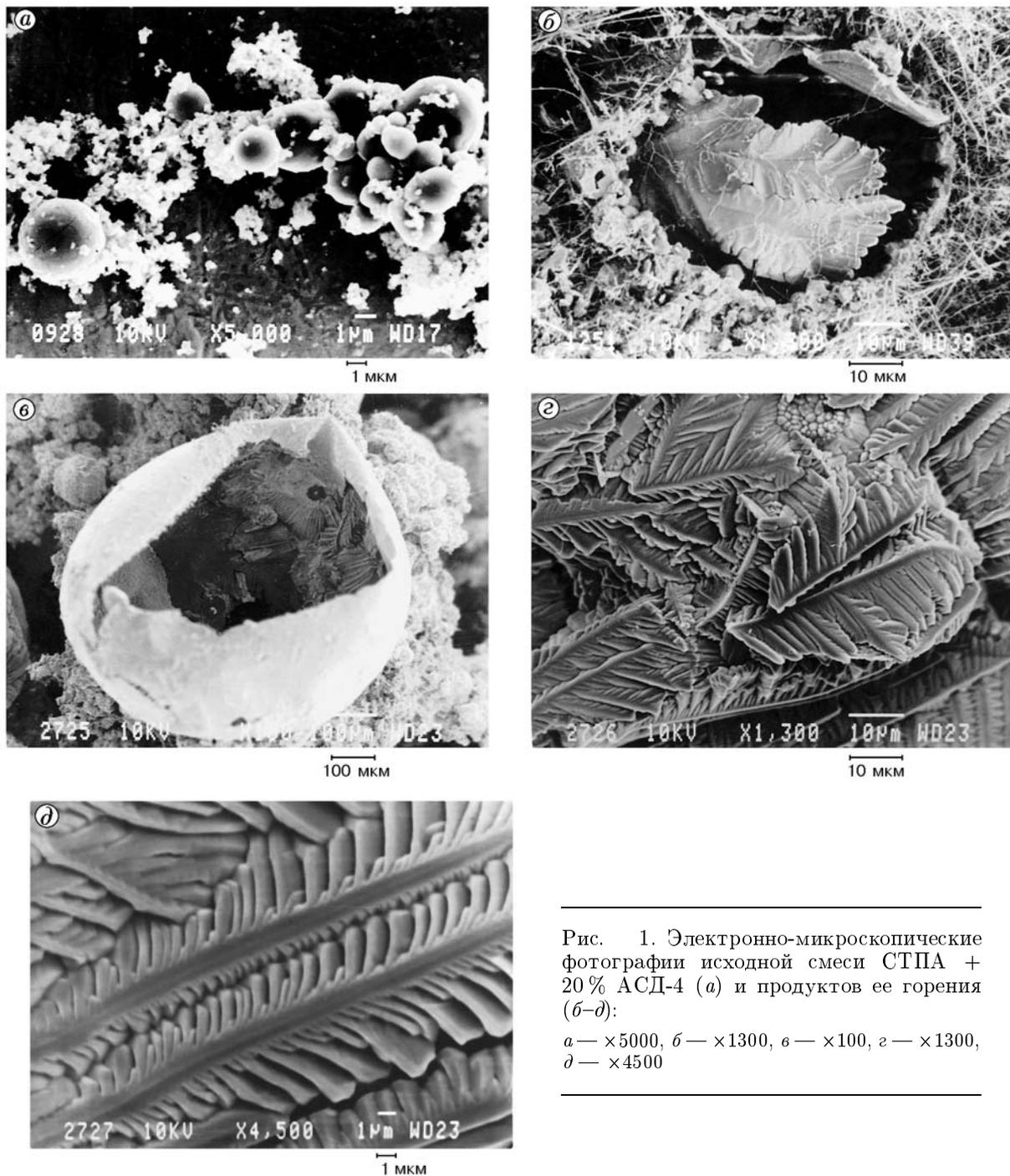


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии исходной смеси СТПА + 20% АСД-4 (а) и продуктов ее горения (б-д):

а — $\times 5000$, б — $\times 1300$, в — $\times 100$, г — $\times 1300$, д — $\times 4500$

Характеристики СТПА и промышленных порошков

Порошок	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Диаметр частиц, мкм	Массовое содержание металлического алюминия, %	Насыпная плотность, г/см ³
АСД-1	0,15	80,0	99,5	1,6
АСД-4	0,38	9,0	98,5	0,9
СТПА	8,5	0,25	90,0	0,18

многократным просеиванием через сито с размером ячеек 500 мкм. Смеси насыпали на подложку из нержавеющей стали, придавая навеске форму усеченного конуса. Горение инициировали локальным нагревом образца с помощью нихромовой спирали. Эксперименты проводили при фиксированной массе навесок $m = 3$ г в диапазоне концентраций СТПА в смесях 10 ÷ 100 %. Выбор такой массы навесок обусловлен необходимостью надежного обеспечения двухстадийности процесса: горение навесок массой менее 1 ÷ 2 г может протекать в одну стадию. При концентрации СТПА в смеси с АСД-1 менее 10 % инициирование горения затруднено.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Горение в воздухе образцов СТПА с добавкой АСД-1 или АСД-4 (при различном содержании СТПА), как и в случае СТПА без добавок, протекает в две стадии. Максимальная температура на первой и второй стадиях составляет ≈ 1200 и ≈ 2400 °С соответственно (пирометр ЛОП-72). Визуальные наблюдения процесса горения показали, что длительность первой стадии горения растет с увеличением содержания промышленных порошков в исходных смесях. Причем для смесей СТПА с порошком АСД-1 длительность первой стадии больше, чем для смесей с АСД-4. Состав конечных продуктов горения образцов определяли с помощью химического анализа на содержание связанного азота (по методу Кьельдаля) и рентгенофазового анализа (ДРОН-3,0; $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Проводилось также повторное взвешивание продуктов горения после их остывания. Электронно-микроскопические фотографии исходной смеси (СТПА +20 % АСД-4) и конечных продуктов ее горения представлены на рис. 1. На рис. 1,а видны сферические частицы порошка АСД-4 диаметром более 1 мкм и субмикронные частицы СТПА в виде агломератов разного раз-

мера. Продукты горения различаются морфологическими характеристиками и представляют собой совокупность субмикронных игл, формирующихся из газовой фазы [9] (рис. 1,б) и дендритных кристаллов, образующихся из расплава. Дендритные кристаллы образуются, в частности, на внутренней поверхности частицы АСД-4 (рис. 1,в-д). Формирование игольчатых кристаллов из газовой фазы и дендритных образований из расплава является результатом протекания неравновесных процессов.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) в конечных продуктах горения смесей СТПА + АСД содержатся следующие фазы (в порядке увеличения содержания в образцах): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlON, AlN, Al⁰. В отличие от состава продуктов горения СТПА без добавок [8] преобладает фаза металлического алюминия Al⁰: для массивных частиц порошков АСД наряду с горением существенную роль играют конкурирующие процессы плавления и спекания. Зависимость содержания связанного в продуктах горения азота (рис. 2) и зависимость отношения содержания AlN в продуктах горения к содержанию СТПА в исходных смесях (рис. 3) от концентрации АСД в исходных смесях имеют два характерных участка: [АСД]= 10 ÷ 70 % и [АСД]> 70 %. Первый участок на рис. 2 представляет собой плато, т. е. при увеличении содержания порошков АСД в смеси от 10 до 70 % выход нитрида алюминия практически не снижается. Данные рис. 2, 3 показывают, что промышленные порошки практически наравне с СТПА участвуют в образовании нитридов, хотя самостоятельно порошок АСД-1 не горит «в слое» (см. рис. 3, участок 2). При дальнейшем увеличении содержания АСД в исходной смеси (см. рис. 2, 3, участок 2) выход азотсодержащих продуктов снижается: по видимому, при [АСД]> 70 % толщина прослоек СТПА становится меньше критического значения и они не обеспечивают достаточной теплоизоляции. Кроме того, тепловой поток, идущий из зоны окисления СТПА, становится недоста-

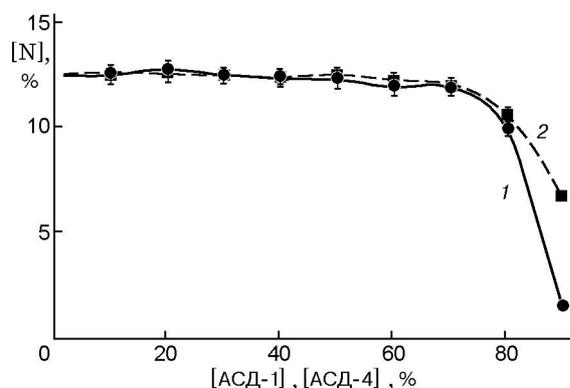


Рис. 2. Концентрация связанного азота в продуктах горения смесей СТПА + АСД-1 (АСД-4) в зависимости от содержания в исходной смеси порошков АСД-1 (1) и АСД-4 (2)

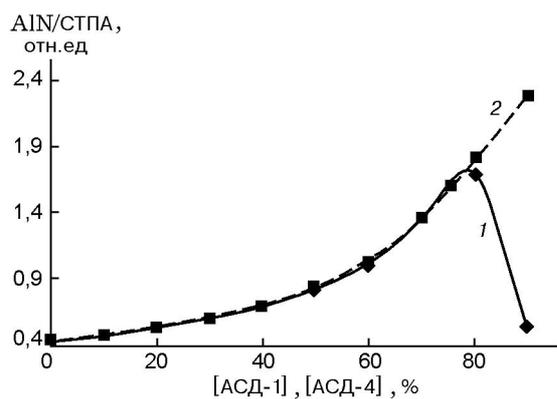


Рис. 3. Относительное содержание AlN в конечных продуктах горения смесей СТПА + АСД-1 (АСД-4) в зависимости от содержания в исходной смеси порошков АСД-1 (1) и АСД-4 (2)

точным для прогрева более крупных частиц АСД-1 и АСД-4 до температуры воспламенения. В результате резко снижается выход нитрида алюминия. Этот факт аналогичен закономерности, установленной ранее для смесей СТПА со сверхтонкими порошками бора: содержание связанного азота в конечных продуктах горения тем больше, чем выше температура горения образца.

Процесс горения смесей СТПА с АСД можно представить следующим образом. Под действием начального теплового импульса воспламеняется СТПА (температура воспламенения $\approx 550^\circ\text{C}$). Сверхтонкие порошки имеют струк-

туру аэрогеля и низкую теплопроводность [6]. Вследствие этого тепло, выделяющееся при горении прослоек СТПА, за счет низкой теплопроводности смеси разогревает близлежащие частицы АСД до температуры воспламенения. Установлено, что порошки АСД участвуют в процессе нитридообразования наравне с СТПА. СТПА, в свою очередь, обеспечивает вовлечение порошков АСД в процесс горения. Предложенная схема процессов подтверждается результатами электронной микроскопии: значительная доля частиц порошков АСД при горении газифицируется, образуя AlN, хотя имеет место плавление алюминия (дендритные кристаллы на рис. 1, в-д) и, следовательно, недогорание.

Низкая температура воспламенения СТПА — следствие локализации теплового разогрева как в отдельной частице, так и в объеме СТПА из-за низкого теплоотвода в окружающую среду [6]. Поэтому было сделано предположение о возможности локализации тепловыделения и достижения температуры воспламенения частиц и порошка АСД-4 в случае увеличения толщины пленки оксида алюминия на частицах. Порошок АСД-4 подвергался длительному прогреву в сухом воздухе при температуре 200°C . После прогрева содержание металла в порошке снизилось до 86 %, и его горение инициировали нихромовой спиралью. Кроме того, с целью дополнительной теплоизоляции частиц друг от друга «свежий» порошок АСД-4 смешивали со сверхтонким порошком (СТП) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (площадь удельной поверхности $252\text{ м}^2/\text{г}$), содержание остаточного алюминия $\approx 3\%$. Эти смеси готовили в сухом виде механическим способом. Исследования проводили в диапазоне концентраций АСД-4 в смеси $5 \div 100\%$ при фиксированной массе навески $m = 10\text{ г}$.

Визуальное наблюдение горения смесей АСД-4 с СТП $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выявило взаимосвязь характера горения и состава смесей. При $[\text{АСД-4}] = 20 \div 40\%$ горение имеет неустойчивый «пульсирующий» характер и происходит без высокотемпературной стадии (белого свечения). Это вызвано, вероятно, недостаточной концентрацией алюминия в смеси, значительная часть теплоты окисления расходуется на прогрев прослоек СТП $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание связанного азота в конечных продуктах горения в зависимости от концентрации АСД-4 в исходной смеси с СТП $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведено на

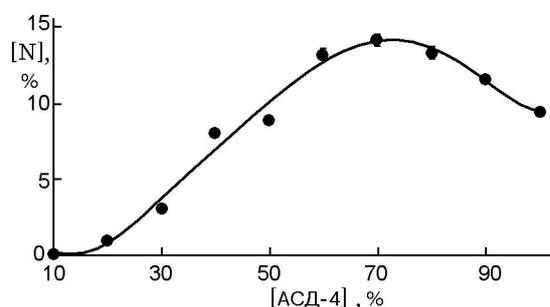


Рис. 4. Концентрация связанного азота в продуктах горения смеси АСД-4 + СТП Al_2O_3 в зависимости от содержания порошка АСД-4 в исходной смеси

рис. 4. В области концентраций $[\text{АСД-4}] < 50\%$ значение $[\text{N}]$ не превышает 9% . При $[\text{АСД-4}] = 40 \div 80\%$ наблюдается устойчивый двухстадийный режим горения образцов с образованием до 48% AlN в конечных продуктах. Причем низкотемпературная стадия процесса горения гораздо менее длительная, чем высокотемпературная. Содержание связанного азота по Кьельдалю в конечных продуктах горения проходит через максимум при 70% АСД-4 в исходной смеси. По данным РФА аналогично изменяется и содержание фазы AlN в конечных продуктах (рис.5). Азот воздуха при горении смесей АСД-4 + СТП Al_2O_3 связывается в виде нитрида и оксинитрида алюминия. При устойчивом двухстадийном горении ($40 \div 80\%$ АСД-4) образуется в основном AlN . Содержание AlON максимально при одностадийном горении ($20 \div 40\%$ АСД-4).

Продукты горения АСД-4 без добавок и с небольшими добавками СТП Al_2O_3 (до 10%) представляют собой спеки, внутри которых видны застывшие капли и «прожилки» металлического алюминия. Для этих образцов существенную роль при горении играют процессы плавления алюминия и коалесценции в крупные капли. Содержание металлического алюминия Al^0 (по РФА) для этих образцов максимально (см. рис. 5). Но уже для смеси СТП Al_2O_3 + 80% АСД-4 содержание Al^0 в конечных продуктах горения резко снижается, и для образцов с меньшей концентрацией АСД-4 оно минимально. Следует отметить, что при $[\text{АСД-4}] < 20\%$ исходный СТП $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полностью превращается в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На рентгенограммах продуктов горения смесей СТП Al_2O_3 + АСД-4 рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не зафиксированы.

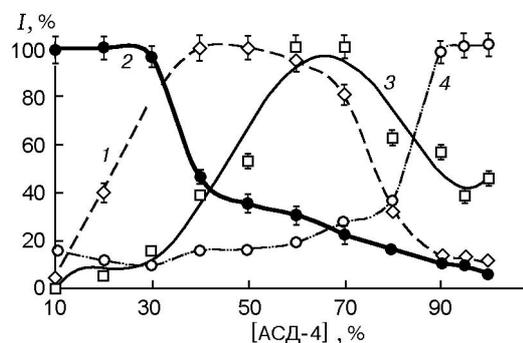


Рис. 5. Концентрация кристаллических фаз в конечных продуктах горения в зависимости от содержания АСД-4 в смеси с СТП Al_2O_3 (по данным РФА):

1 — AlON , 2 — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 — AlN , 4 — Al^0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- В работе экспериментально показано, что горение в воздухе смесей порошков СТПА с добавкой до 70% АСД протекает в двухстадийном режиме аналогично горению СТПА без добавок. При этом увеличивается длительность первой стадии горения, что связано с более высокой температурой воспламенения порошков АСД и с более низкой скоростью горения. Содержание связанного азота в продуктах горения этих смесей существенно снижается при концентрации СТПА в смеси менее 20% : существенную роль при этом играют конкурирующие с горением процессы спекания и недогорания порошков АСД.

- Порошок АСД-4 горит в воздухе в самоподдерживающемся режиме при снижении его теплопроводности за счет увеличения оксидной пленки на частицах и/или при разбавлении его сверхтонким порошком оксида алюминия. Изменяя режим горения смесей (соотношение АСД-4/СТП Al_2O_3), можно получить AlON или AlN в качестве одного из основных продуктов. Механизм синтеза AlN (AlON) при горении смесей СТП Al_2O_3 + АСД-4, по-видимому, аналогичен таковому для СТПА без добавок [11] (сходство режимов горения и состава конечных продуктов).

- Порошки АСД-1 и АСД-4 участвуют в нитридообразовании при горении в воздухе наряду с СТПА, но с меньшими скоростями и степенями превращения.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ФНПЦ «Алтай» Н. В. Бычину за проведение электронно-микроскопического

анализа и получение изображений на высоком профессиональном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
2. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпов Л. Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
3. Гуревич М. А., Озеров Е. С., Юринов А. А. О влиянии пленки окисла на характеристики воспламенения алюминия // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 4. С. 50–55.
4. Dreizin Edward L. Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air // Combust. Flame. 1996. V. 105. P. 541–556.
5. Раздобреев А. А., Скорик А. И., Фролов Ю. В. К вопросу о механизме воспламенения и горения частиц алюминия // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 2. С. 203–208.
6. Ильин А. П., Громов А. А. Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора. Томск: Томский политехн. ун-т, 1999.
7. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы. Деп. в ОНИИ ТЭХИМ, декабрь 1988. № 905.
8. 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.
9. 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.
10. Tepper F., Ivanov G., Lerner M., Davidovich V. Energetic formulations from nanosize metal powders / 24th Intern. Pyrotechn. Seminars: Proceedings. Chicago, 1998. P. 519–530.
11. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 2. С. 71–72.

Поступила в редакцию 13/XII 2000 г.
