

## О ГОРЕНИИ СВЕРХТОНКОГО АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ

А. П. Ильин, А. А. Громов, В. И. Верещагин, Е. М. Попенко\*,  
В. А. Сургин\*, А. Лен\*\*

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, 634050 Томск,  
admin@admin.hvri.tpu.edu.ru

\*Бийский технологический институт Алтайского государственного технического университета,  
659305 Бийск

\*\*D.L.D. International, Париж, Франция

Исследован процесс горения сверхтонкого порошка алюминия (среднеповерхностный диаметр частиц  $\approx 0,1$  мкм) в закрытой бомбе при начальном давлении воздуха 1 атм. Горение протекает в две стадии, как и на открытом воздухе. Показано, что в процессе двухстадийного горения сверхтонкого порошка алюминия в бомбе массовое содержание химически связанного азота в конечных продуктах увеличивается на  $\approx 20\%$  в пересчете на нитрид алюминия. Увеличение фиксации азота в замкнутом объеме подтверждает предложенный ранее механизм связывания азота воздуха с участием газовой фазы при горении алюминия.

## ВВЕДЕНИЕ

Стадийность при горении порошкообразного алюминия и других металлов наблюдали достаточно давно [1], и предложенный в работе [2] механизм позволяет объяснить многие закономерности этого явления. Тем не менее до сих пор интерес к изучению природы стадий не ослабевает [3]. Следует отметить, что сгорание порошкообразных металлов происходит в две и более стадий в различных газовых средах (воздух, смеси кислорода с инертными газами и т. д.). В случае грубодисперсных порошков для организации самоподдерживающихся режимов горения требуется предварительный их подогрев. Температура зажигания сверхтонких порошков (СТП) не превышает  $500^\circ\text{C}$ , и в результате двухстадийного процесса сгорания СТП алюминия в конечных продуктах стабилизируется более  $50\%$  (по массе) нитридов и оксинитридов [4]. При одностадийном процессе конечные продукты горения того же СТП содержат лишь следы химически связанного азота. Позднее образование нитрида алюминия обнаружено при горении в воздухе пиррофорной смеси, приготовленной механическим перемешиванием порошков алюминия и графита [5]. К сожалению, в ряде работ при подробном исследовании закономерностей горения порошкообразного алюминия в воздухе участие азота не учтено [1–3].

Для повышения эффективности связывания азота воздуха возможно использование катализаторов. Известно, что переходные металлы играют активную роль в низкотемпературном связывании азота воздуха [6]. Поэтому в работе [7] была предпринята попытка за счет добавок увеличить содержание связанного азота в конечных продуктах горения СТП алюминия. Сверхтонкие порошки Cu, Ni, Fe, Sn, W, Mo, Si, C, B в количестве  $9\%$  каждый смешивали с СТП алюминия в сухом виде механическим способом (масса образцов 4 г). Горение инициировали локальным нагревом образца нихромовой спиралью. Сверхтонкие порошки Cu, Ni, Si, C и B практически не влияли на содержание связанного азота: в пересчете на AlN в конечных продуктах горения СТП алюминия содержание нитрида изменилось от  $(53,0 \pm 0,6)$  до  $(55,8 \pm 1,7)\%$  в сравнении с  $(53,4 \pm 0,5)\%$  для СТП алюминия без добавок. Добавка СТП Sn уменьшала содержание связанного азота до  $(29,2 \pm 0,6)\%$  в пересчете на AlN. Повышение содержания связанного азота (на  $5,6 \div 13,3\%$  в пересчете на AlN) наблюдалось в присутствии добавок СТП Fe, Mo, W. Влияние этих добавок объясняется повышением температуры горения смесей. В работе [8] исследовалось влияние катализатора горения высокоэнергетических смесевых систем — ацетата палладия PdAc<sub>2</sub> — в количестве  $0,05 \div 1,6\%$  на процесс и продукты горения СТП алюминия в воздухе. Добавка PdAc<sub>2</sub> не влияет на содержание связанного азота в

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

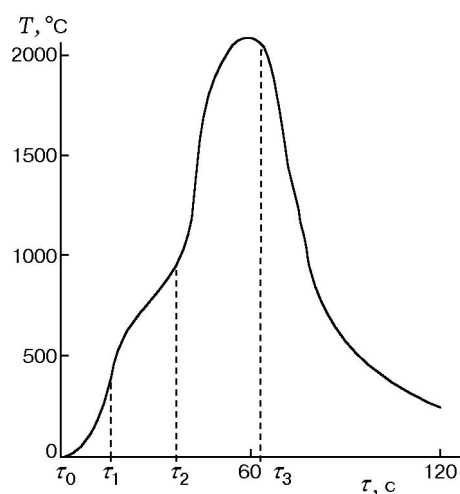


Рис. 1. Типичная зависимость максимальной температуры образца от времени горения:

$\tau_0 - \tau_2$  — первая стадия,  $\tau_2 - \tau_3$  — вторая стадия

продуктах горения и, вероятно, не участвует ни в одной из стадий, составляющих механизм горения. При горении СТП алюминия в воздухе образуются высокодисперсные порошки ( $S_{уд} \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$ ), которые при повторном их нагревании начинают окисляться при  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ : происходит окисление остаточного алюминия и доокисление нитрида алюминия. В то же время в условиях синтеза AlN происходит разогрев до  $2200 \div 2400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Учитывая факт стабилизации AlN (более 50% по массе), нами было сделано предположение о его капсулировании. Полученные результаты связаны с новым явлением — синтезом нитрида в присутствии кислорода. Другие способы синтеза AlN исключают кислородсодержащую среду.

Таким образом, известные добавки, катализирующие процесс горения, слабо влияют на нитридообразование и механизм горения СТП алюминия. В то же время известно, что процессы горения с участием газообразных реагентов, промежуточных соединений и продуктов сильно зависят от давления окружающей среды. В данной работе представлены результаты исследования процесса горения СТП в замкнутом объеме — в стальной герметичной бомбе. Цель этого исследования — получение информации о влиянии пониженного давления воздуха на механизм нитридообразования при горении.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

При проведении термопарных измерений в процессе горения СТП алюминия (термопара

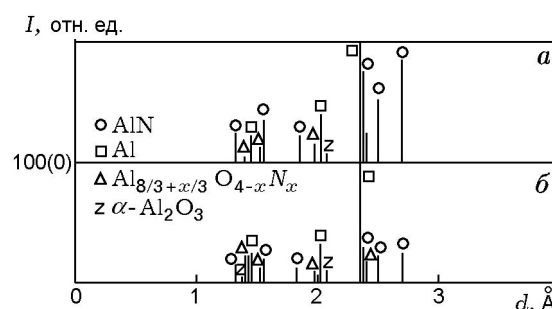


Рис. 2. Штрихрентгенограммы:

*a* — продукты горения СТП алюминия в закрытой бомбе, *b* — продукты горения СТП алюминия на открытом воздухе, *d* — межплоскостное расстояние

ВР 5/20 с защитной керамической оболочкой) установлено, что связывание азота воздуха происходит на второй стадии горения (рис. 1). После прохождения первой стадии массовое содержание связанного азота в конечных продуктах горения по Кьельдалю не превышает 0,5%. Характерное время протекания самопроизвольной второй стадии равно  $30 \div 40 \text{ с}$  (без учета времени охлаждения). Общее увеличение массы навески составляет 30% при скорости связывания азота порядка  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/с}$  на 1 г исходного СТП Al. Содержание неокисленного алюминия в конечных продуктах не превышало  $8 \div 10 \%$ . Образование нитрида алюминия в виде самостоятельной фазы предполагает отдельную стадию его синтеза. Исходя из того, что азота в воздухе больше, чем кислорода, было сделано предположение о возможности повышения содержания связанного азота в конечных продуктах горения путем ограничения количества воздуха или горения в замкнутом объеме. Для проведения экспериментов использовали стальную бомбу объемом 3,43 л. Начальное давление в герметичной бомбе было равно атмосферному. Зажигание порошкообразных образцов осуществляли нихромовой спиралью, через которую пропускался импульс тока. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Согласно полученным результатам ограничение доступа воздуха позволяет увеличить содержание связанного азота (на 13,2% в пересчете на AlN). Рентгенофазовый анализ (РФА) конечных продуктов показывает, что относительная интенсивность рефлексов фазы нитрида алюминия возрастает при сжигании в бомбе по сравнению с рефлексам аналогичной фазы, полученной при сжигании в условиях свобод-

Таблица 1  
Сравнительные результаты сжигания СТП алюминия  
на открытом воздухе и в замкнутом объеме

Условия эксперимента	$m_{об}$ , г	$m_{в}$ , г	Al/воздух	$c_{AlN}$ , %	$\Delta m$ , %
Бомба*	2,00	4,40	1,00/2,20	50,7	34,5
Воздух	2,00	$\infty$	1,00/ $\infty$	37,5	30,5

Примечание. Объем 3,43 л; начальное давление 101,8 кПа;  $m_{об}$  — масса образца;  $m_{в}$  — масса воздуха в бомбе;  $c_{AlN}$  — массовое содержание AlN в продуктах горения;  $\Delta m$  — увеличение массы при горении.

ного доступа воздуха (рис. 2). Результаты экспериментов — повышение содержания AlN при сжигании СТП алюминия в бомбе при начальном давлении 101,8 кПа — не являются очевидными. Снижение давления должно приводить к быстрому затуханию процесса: СТП алюминия устойчиво горит в среде азота лишь при давлении  $\approx 203$  кПа и более. Снижение давления, как известно, способствует протеканию реакций в газовой фазе. При снижении давления при горении в бомбе наблюдалось увеличение содержания AlN в конечных продуктах. Если бы процесс образования AlN происходил в конденсированной фазе, то согласно теории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза выход AlN должен был уменьшиться [5]. Таким образом, экспериментальный факт увеличения выхода AlN при горении СТП алюминия при снижающемся давлении позволил сделать вывод об образовании нитрида в газовой фазе и последующей его конденсации. Следует отметить, что наблюдается увеличение содержания  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в продуктах горения порошков в бомбе в сравнении с составом продуктов горения СТП Al при свободном доступе воздуха. Вместе с тем по данным РФА трудно заметить различие в содержании остаточного алюминия в исследуемых образцах (см. рис. 2). Согласно результатам дифференциально-термического анализа продукты, полученные при сжигании в бомбе, менее устойчивы на воздухе: их скорость окисления выше, чем продуктов, полученных при горении в условиях свободного доступа воздуха. Увеличение массы конечных продуктов горения происходит как при окислении остаточного алюминия Al<sup>0</sup>, так и при окислении нитрида алюминия.

Ранее была изучена зависимость содержания связанного азота при горении в воздухе образцов СТП Al различной массы. Установлено, что с увеличением массы с 0,25 до 30 г содержание AlN в продуктах горения возрастает.

В эксперименте не был достигнут максимум по содержанию AlN. В случае замкнутого объема (бомба объемом 2,235 л) с увеличением массы образцов СТП Al наблюдаются сначала рост, а затем уменьшение содержания AlN. Результаты экспериментов приведены в табл. 2. В сравнении с контрольным образцом массой 5,0 г, сгоревшим в условиях свободного доступа воздуха, увеличение содержания AlN при сжигании в замкнутом объеме составляет 17,8%. Согласно полученным результатам содержание несгоревшего металлического алюминия антибатно зависимости содержания AlN от массы образцов СТП Al: минимум наблюдается для образца 3. Следует отметить, что горение СТП Al в замкнутом объеме приводит к заметному уменьшению давления остаточных газов. С увеличением навески образцов СТП Al от 0,1 до 7,0 г давление в бомбе уменьшилось с 101,3 кПа (атмосферное давление) до 61,4 кПа. Это оказало влияние на протекание как первой, так и второй стадии процесса горения СТП Al.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

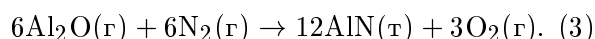
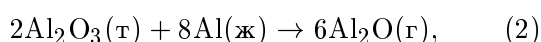
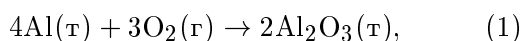
Наличие небольших количеств связанного азота в продуктах горения алюминия в воздухе не является чем-то особенным, так как в составе воздуха содержится  $\approx 80\%$  азота. Вероятность образования оксинитрида как соединения, отражающего одновременное присутствие двух окислителей, согласно термодинамике, достаточно высока. Полуколичественная оценка в работе [3] показала, что конечные продукты горения алюминия в воздухе содержат  $3 \div 5\%$  связанного азота по отношению к связанному кислороду. Наличие самостоятельной фазы AlN в конечных продуктах горения является особенностью горения, противоречащей термодинамическим расчетам (нитрид должен доокисляться на воздухе), и предполагает, что в локальной области порошка или на каком-либо отрезке времени происходит

Таблица 2  
Результаты сжигания СТП алюминия в замкнутом объеме (бомба объемом 2,235 л, начальное давление 101,3 кПа)

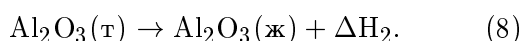
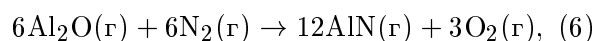
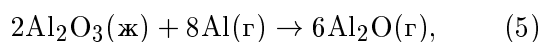
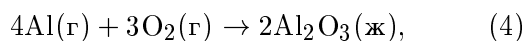
Номер образца	$m_{об}$ , г	Al/воздух	$\tau_2 - \tau_0$ , с	$\tau_3 - \tau_2$ , с	$c_{AlN}$ , %	$c_{Al}$ , %	$p_k$ , кПа	$p_n - p_k$ , кПа
1	0,1	1/26,9	3,2	4,9	34,8	16,8	100,6	0,7
2	0,3	1/9,0	3,0	12,8	42,9	14,2	99,1	2,2
3	0,5	1/5,4	3,3	19,3	53,0	9,7	97,3	4,0
4	1,0	1/2,7	3,2	20,6	47,2	13,2	94,4	6,9
5	3,0	1,1/1	4,3	41,7	48,9	14,7	81,0	20,3
6	5,0	1,9/1	6,9	51,0	45,7	18,7	70,3	31,0
7	7,0	2,6/1	12,7	64,2	42,1	20,6	61,4	39,9

Примечание.  $p_n$  — начальное давление,  $p_k$  — конечное давление.

накопление только нитрида за счет химического связывания азота. При этом существенной особенностью является стабилизация больших количеств (более 50 %) AlN, т. е. в условиях высоких температур происходит капсулирование нитрида; в противном случае происходило бы его доокисление. При низких температурах ( $T \approx 293$  К) процессы окисления протекают за счет диффузии окислителей через слой продуктов и уменьшение давления в бомбе должно приводить к снижению скоростей реакций (1) и (3):



При высоких температурах ( $T = 2800$  К) необходимо учитывать реакции (7) и (8):



Понижение давления в процессе горения приводит к торможению реакций (4) и (5) и к ускорению процессов (6)–(8). Таким образом, происходит потеря основного источника тепла и

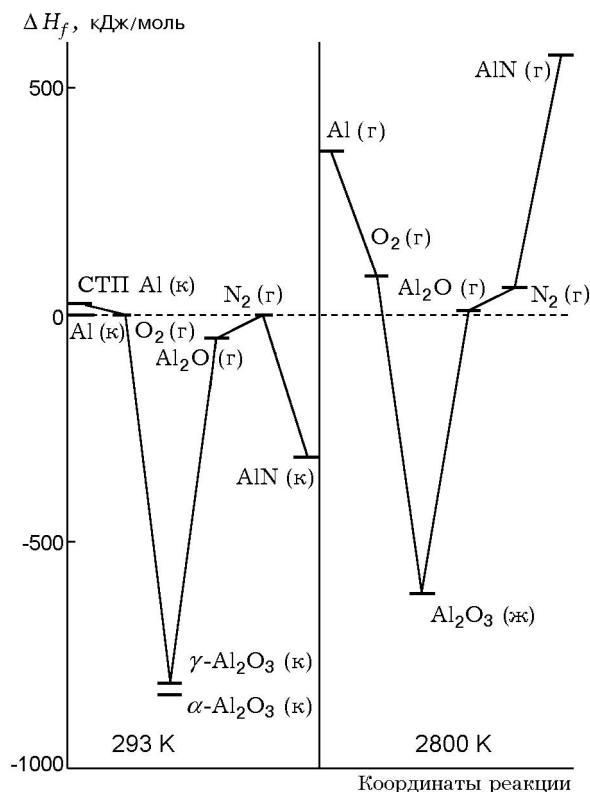


Рис. 3. Схема образования фазы нитрида алюминия при окислении алюминия в воздухе

температура горения понижается. Прирост содержания нитрида алюминия на 17,8 % связан, по-видимому, с «запасом по температуре» и достаточным количеством воздуха в бомбе (образец 3). Уже для следующего образца, вероятно, было недостаточно воздуха, что привело к увеличению содержания остаточного алюминия (образец 4, см. табл. 2).

Схема термодинамического состояния исходных, промежуточных и конечных продуктов

горения алюминия при наличии двух окислителей (кислорода и азота) представлена на рис. 3. Анализ схемы показывает, что единственным источником теплоты при высокой температуре (2800 К) является реакция окисления алюминия до  $Al_2O_3$  (процесс образования  $AlN$  в газовой фазе является эндотермическим). Образование  $AlN$  в газовой фазе при 2800 К протекает с поглощением тепла:  $\Delta H_f^{2800\text{ K}}(AlN_r) \approx 585$  кДж/моль [9]. После образования в газовой фазе (см. рис. 3)  $AlN$  конденсируется при более низких температурах с выделением тепла. Таким образом, при низких температурах с выделением теплоты образуются  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O$  и  $AlN$ .

Полученные результаты дают основание предполагать образование  $AlN$  в газовой фазе в эндотермической реакции на второй (высокотемпературной) стадии горения (см. рис. 3). При этом происходят два взаимоисключающих процесса: повышение скорости и температуры горения и одновременно понижение теплового эффекта. Энтальпия образования  $AlN$  примерно в 2,5 раза меньше энтальпии образования  $Al_2O_3$ .

Сжигание СТП алюминия в замкнутом объеме приводит к увеличению содержания  $AlN$  в конечных продуктах: причиной этого может быть снижение давления в камере и смещение равновесия в соответствии с принципом Ле-Шателье — Брауна в сторону образования газообразных продуктов ( $Al_2O$  и  $AlN$ ). Жидкая фаза  $AlN$  в условиях данного эксперимента не существует: газ конденсируется в твердое состояние, в то время как  $Al_2O_3$  формируется из жидкого состояния. Возможно, что именно локализация процесса окисления с образованием субоксида алюминия и высокая температура определяют процесс нитридообразования. Таким образом, при определенных условиях горения СТП алюминия в воздухе при избытке кислорода алюминий не реагирует, в первую очередь, с кислородом, а дает нитрид алюминия в газовой фазе.

Образование и стабилизация нитридов при горении простых порошкообразных веществ в воздухе является закономерностью, характерной не только для алюминия, бора, титана, циркония и кремния, но и для других простых веществ. Недавно обнаружено, что при окислении порошкообразного лантана в воздухе в конечных продуктах содержится  $\approx 50\%$  нитрида лантана [10].

Авторы выражают благодарность проф. И. А. Тихомирову за полезные предложения при обсуждении механизма горения СТП алюминия.

## 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. **Петров Ю. И., Бибилашвили Р. Ш.** О выделении газообразных продуктов при окислении алюминия и превращениях его окисной оболочки // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38, № 11. С. 2614–2624.
3. **Edward L. Dreizin.** Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air // Combust. Flame. 1996. V. 105. P. 541–556.
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. **Takeshi Tsushida, Takeshi Hasegawa, Michio Inagaki.** Self-combustion reaction induced by mechanical activation: formation of aluminum nitride from aluminum-graphite powder mixture // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77, N 12. P. 3227–3231.
6. **Николаева Г. В., Денисов Н. Т., Ефимов О. Н., Шилов А. Е.** Восстановление молекулярного азота  $Ti(II)$  в протонной среде // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 1. С. 186–187.
7. **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.
8. **Puyn A. P., Gromov A. A., Popenko E. M.** Role of palladium at superfine aluminum powder combustion in air / The Third Russian-Korean Intern. Symp. on Science and Technology: Proc. (KORUS'99). Novosibirsk: NSTU, 1999. P. 622–624.
9. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ:** Справочник. В 2-х т. / Под. ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2. С. 672.
10. **Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Луккин И. В. и др.** Влияние условий нагрева порошкообразного лантана на его взаимодействие с воздухом // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 1. С. 85–88.

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