ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ ПРЕССОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ СВЕРХТОНКОГО ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ

В.О. Попов¹, В.Н. Комов¹, Е.М. Попенко^{2,3}, А.В. Сергиенко²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Российской академии наук

²Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

³Акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

Данная статья посвящена исследованию влияния пористости прессованных таблеток из сверхтонкого порошка алюминия (СТП Al). Определен механизм горения, протекающий в две стадии: первая, медленная, включающая в себя как «кольцевое» горение боковой поверхности, так и параллельное горение концентрическими слоями, вторая стадия объемная, сопровождающаяся резким самопроизвольным увеличением температуры горения и интенсивности свечения. Показано, что увеличение плотности упаковки СТП Al позволяет замедлить процесс окисления алюминия более чем в два раза. Это обусловлено снижением газопроницаемости таблетки и затруднением доступа воздуха вглубь образца. Повышение пористости материала позволяет регулировать процесс нитридообразования за счёт увеличения содержания азота в продуктах при фильтрационном механизме горения, что открывает возможности получения тугоплавких материалов.

Ключевые слова: Пористость, фильтрационное горение, нитридообразование, закономерности горения сверхтонкого порошка алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

В предшествующих работах [1–4] авторами показано, что при сжигании на воздухе свободнаасыпанного конуса сверхтонкого порошка алюминия (СТП Al) происходит взаимодействие алюминия с азотом воздуха с образованием нитрида алюминия. Выход последнего достигает 50 %. При этом наряду с нитридом алюминия в конденсированной фазе в равновесном состоянии обнаружены оксид и оксинитрид алюминия. Конечные продукты горения СТП Al представляют интерес как компоненты тугоплавких керамических материалов. В процессах технологического горения широко используются прессованные порошковые системы. При горении систем «металл-газ» важное значение имеет газопроницаемость образцов. В связи с этим, в настоящей работе исследовано влияние пористости прессованных таблеток СТП Al на температурно-кинетические и массовые характеристики процесса горения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовались цилиндрические образцы высотой 5÷8 мм, отпрессованные в пресс-форме диаметром 30 мм. Для изготовления таблеток использовался СТП Al, полученный методом электрического взрыва проводника на предприятии ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск. Характеристики порошка приведены в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики сверхтонкого порошка алюминия

Порошок	Содержание металла, %	$S_{уд}$, м ² /г	Среднечисловой диаметр частиц, нм
Alex	90	15,5	90-110

Среднечисловой диаметр частиц был определен по экспериментальным гистограммам, предоставленным производителем исследуемого порошка. Величина площади удельной поверхности ($S_{уд}$) СТП алюминия определена методом низкотемпературной адсорбции азота.

Пористость (Π) рассчитывали по относительной плотности:

$$\Pi = (1 - \rho/\rho_k) \cdot 100 \%,$$

где ρ и ρ_k – соответственно плотности образца и компактного материала. Величина пористости варьировалась изменением давления прессования (рис. 1). В результате были получены высокопористые газопроницаемые таблетки, сохраняющие первоначальную форму в процессе горения. Масса образцов составляла 3 г. Температуру горения измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар из проволоки, диаметром 30 мкм, впрыснутых в центр образца. Иницирование осуществляли с помощью нихромовой спирали в верхней части образца. Регистрацию параметров процесса горения проводили с помощью компьютерного комплекса, обеспечивающего синхронную запись показаний термопар и видеоизображения.

Для регистрации показаний термпар использовалась восьмиканальная плата АЦП Ла2-М3 с максимальной частотой выборки 340 кГц. Видеоизображение процесса горения проводилось синхронно с записью температурных данных с частотой 25 кадров в секунду. Видеоизображение при помощи карты видеозахвата «VideoWonder» конвертировалось в цифровой формат видеозаписи.

Синхронизация видеозаписи и записи температурных данных обеспечивалась с помощью устройства внешнего запуска платы АЦП Ла2-М3. Остановка процесса записи производится одновременно с окончанием процесса горения.

Рис. 1. Зависимость пористости прессованных таблеток СТП А1 от величины удельного давления прессования

T_c – температура, достигаемая в конце периода самоускорения;
 T_{max} – максимальная температура горения; τ_1 – время распространения первой стадии горения по поверхности и вглубь таблетки; $\Delta\tau_2$ – начало периода самоускорения; $\Delta\tau_2'$ – период интенсивного распространения второй стадии по объему образца; $\Delta\tau_3$ – период стационарного протекания второй стадии в объеме образца

Рис. 2. Термограмма процесса горения таблетки СТП А1 с пористостью 75,9 %

Программное обеспечение, использованное в данной работе, позволило одновременно анализировать видеоизображение и температурную кривую горения как в реальном времени, так и в режиме кадравого воспроизведения. Типичная

термограмма процесса горения прессованной таблетки показана на рис. 2.

Высокая электропроводность занижает значения температуры горения, в связи с чем, полученные результаты были использованы для сравнительного анализа влияния пористости образцов на температуру горения.

В ходе химического анализа продуктов горения СТП А1 определяли содержание связанного азота по методу Кьельдаля [5] и остаточного алюминия волюмометрическим методом [6].

Совместный анализ термограмм и видеозаписи позволил сопоставить температурно-временные параметры процесса с особенностями прохождения волны горения по цилиндрическим образцам.

На рис. 3, 4 и 5 представлены видеок кадры горения прессованных таблеток СТП А1 с различной пористостью. Под рисунками указано соответствующее время, в секундах. Горение протекает в две стадии. Первая медленная стадия представляет собой комбинацию двух видов распространения волны горения: по боковой поверхности с образованием сплошного горящего кольца и перемещение фронта горения вглубь образца параллельными концентрическими слоями. В точке инициирования на боковой поверхности таблетки возникает яркое пятно, которое растекаясь по окружности, образует две движущиеся навстречу «волны» (рис. 3 – 0÷5 с, рис. 4 – 0÷7,5 с). Сливаясь, они образуют светящееся кольцо. Далее, кольцевой фронт горения распространяется вглубь таблетки концентрическими слоями.

Опережая концентрическое перемещение фронта горения к центру таблетки, по диаметру таблетки, навстречу друг другу продвигаются две узкие волны горения (рис. 3 – 12÷15 с, рис. 4 – 19÷22 с). Сливаясь, они образуют полосу, строго ориентированную на точку воспламенения (рис. 3 – 15 с, рис. 4 – 22 с). Вследствие локального разогрева, в этой полосе образуется сквозная поперечная трещина, ширина которой по окончании горения составляет 2÷3 мм. Трещина проходит через спай термопары, в результате чего возрастает темп подъема температуры (рис. 2, период $\Delta\tau_2'$). Далее горение переходит в фазу самоускорения (период $\Delta\tau_2'$), в результате которого достигается температура T_c . После прохождения первой стадии горения, в прогретых областях возникают локальные очаги второй стадии, имеющие более высокую температуру и интенсивность свечения (рис. 3 – 7÷15 с, рис. 4 – 7,5÷22 с). Однако, в течение времени τ_1 , не происходит их интенсивного развития, поскольку еще не сформированы условия для прохождения второй стадии.

Самопроизвольное быстрое повышение температуры, сопровождающееся резким увеличением интенсивности свечения, соответствует

распространению второй стадии горения по объему таблетки (рис. 3 – 18÷32 с, рис. 2 – период $\Delta t_2'$). Период Δt_3 (рис. 2) соответствует интенсивному протеканию второй стадии в объеме образца. Изменение температуры в данном периоде незначительно, процесс протекает с постоянной скоростью (рис. 3 – 32÷55 с, рис. 4 – 42÷61 с). По истечении промежутка времени Δt_3 , наступает период догорания и остывания образца.

Рис. 3. Кинограмма процесса горения прессованной таблетки СТП Al с пористостью 75,9 %

По результатам спектрометрических исследований, температура первой стадии составляет 1400 °С [1]. Термопарные измерения показывают более низкие температуры протекания первой стадии горения (700÷1000 °С). Это обусловлено низкой теплопроводностью СТП Al (по сравнению с компактным металлом) и значительным рассеянием тепла из зоны реакции вследствие низких скоростей тепловыделения.

Вторая стадия быстро распространяется по всему объёму образца. Темпы роста температуры на данной стадии свидетельствуют о высоких скоростях протекания и высоком тепловыделении экзотермических реакций окисления.

Рис. 4. Кинограмма процесса горения прессованной таблетки СТП Al с пористостью 73,2 %

Рис. 5. Кинограмма процесса горения прессованной таблетки СТП Al с пористостью 71,1 %

Условия процесса близки к адиабатическим. В результате, значения максимальных температур, достигаемых на второй стадии (в зависимости от пористости образцов $T_{\max} = 2000 \div 2700^\circ\text{C}$) соответствует спектрометрическим величинам (в среднем около 2400°C).

Химический и рентгенофазовый анализ продуктов, образующихся на каждой из стадий, показал, что взаимодействие алюминия с азотом воздуха происходит на второй стадии. Продуктом первой стадии является, в основном, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержание связанного азота не превышает 2%. В продуктах второй стадии горения обнаружены $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN и оксинитрид алюминия. Количество азота составило $11 \div 14\%$.

При уменьшении пористости таблеток с 81,9 до 73,22 %, характер горения не меняется и аналогичен вышеописанному. При дальнейшем уплотнении (образец с пористостью 71,1 %), после прохождения первой стадии, возникает состояние депрессии. На рис. 5 отчетливо видно медленное распространение кольцевого фронта первой стадии горения вглубь образца концентрическими слоями (временной интервал от 25,5 до 68 с). Уменьшение интенсивности свечения образца (вплоть до полного затухания) и прекращение роста температуры (плато в интервале $\Delta\tau_1'$, рис. 6) свидетельствует о торможении окисления алюминия. Это обусловлено снижением газопроницаемости таблетки с низкой пористостью и затруднением доступа воздуха вглубь образца. В результате снижения интенсивности тепловыделения не компенсируются тепловые потери в окружающую среду и затраты тепла на плавление алюминия. Плато на термограмме горения образца с пористостью 71,1 % наблюдается при температуре плавления алюминия (660°C). Падение температуры вызывает локальную кристаллизацию алюминия с выделением тепла. Дополнительное тепловыделение за счет кристаллизации компенсирует отвод тепла из зоны реакции и выводит систему из состояния «депрессии». Таким образом, в момент депрессии, падение температуры ограничено температурой плавления алюминия.

При выходе системы из депрессии, на поверхности образца появляется светящийся очаг (рис. 5, 6÷8 с). Интересно отметить, что данный очаг является началом второй стадии горения, а не возобновлением первой стадии. Об этом свидетельствует начинающееся через некоторое время (рис. 5, 68÷91 с)

самоускорение процесса, протекающее за время $\Delta\tau_2$ (рис. 6), интервал $91 \div 125$ с на рис. 5).

После достижения максимальной температуры, наблюдается стационарное протекание второй стадии в объеме образца (рис. 6, период $\Delta\tau_2'$).

τ_1 – время распространения первой стадии горения по боковой поверхности таблетки; $\Delta\tau_1$ – время распространения первой стадии горения вглубь образца; $\Delta\tau_1'$ – период депрессии; $\Delta\tau_2$ – период самоускорения второй стадии горения; $\Delta\tau_2'$ – стационарное протекание второй стадии в объеме образца

Рис. 6. Термограмма процесса горения таблетки СТП Al с пористостью 71,1 %

Математическая обработка результатов с помощью электронных таблиц «Excel» позволила получить корреляционные зависимости параметров процесса горения от пористости образцов (рис. 7-12).

Полученные зависимости свидетельствуют об усилении интенсивности реакции, протекающих при горении прессованных образцов СТП Al, с увеличением их газопроницаемости.

С ростом пористости возрастает содержание азота в продуктах горения (рис. 10), количество остаточного алюминия падает (рис. 11), увеличивается прирост массы образцов (рис. 12) наблюдается значительное повышение максимальной температуры горения и темпа ее подъема (рис. 8, 7). Найденные закономерности позволяют классифицировать режим горения прессованных таблеток как фильтрационный. Газообразный реагент (воздух) подводится к фронту реакции гидродинамически, путём фильтрации по пористому образцу. Фильтрация происходит за счет возникшей разности давления в результате поглощения компонентов воздуха в зоне реакции. При способе сжигания, осуществленном в данной работе, подвод воздуха вглубь образца осуществляется через продукты горения. Образцы сохраняют газопроницаемость после прохождения волны горения. Увеличение пористости уменьшает гидродинамическое сопротивление фильтрационному потоку газообразного реагента, что приводит к интенсификации процесса горения.

Рис. 7. Зависимость скорости подъема температуры второй стадии горения от пористости образцов СТП Al

Рис. 8. Зависимость максимальной температуры горения от пористости таблеток СТП Al

Рис. 9. Зависимость времени достижения максимальной температуры горения от пористости таблеток СТП Al

Рис. 10. Зависимость содержания связанного азота в продуктах горения от пористости таблеток СТП Al

Рис. 11. Зависимость содержания остаточного алюминия в продуктах горения от пористости таблеток СТП Al

Рис. 12. Зависимость привеса массы при сгорании таблеток СТП Al от их пористости

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показана решающая роль пористости в формировании температурно-кинетических и массовых параметров процесса горения прессованных образцов СТП Al. Найдены корреляционные зависимости максимальной температуры горения, темпа её подъёма, состава продуктов горения от пористости образцов. Определен фильтрационный режим горения.

Найденные закономерности могут быть использованы для регулирования процесса нитридообразования в волне горения прессованного СТП Al с целью получения тугоплавких материалов.

Работа выполнена в рамках проекта № 0308-2021-0003 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сургин В.А., Кондратьев С.К., Попенко Е.М., Ильин А.П., Громов А.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащих соединений в волне горения порошков алюминия// Механика летательных аппаратов и современные материалы: Сборник избранных докладов 7 Всероссийской научно-технической конференции. - Томск: ТГУ. - 2000. - с.87.
2. Young-Soon Kwon, Gromov A.A., Popenko E.M., Ilyin A.P. The mechanism of the combustion of superfine aluminium powders / Combustion and Flame. - 2003. - Vol.133, No 4. - P. 385-391.
3. Y-S. Kwon, J-S. Moon, A.P. Ilyin, A.A. Gromov, E.M.Popenko. Estimation of the reactivity of aluminum superfine powders for

energetic applications / Combustion Science and Technology. – 2004. – Vol.176. – P. 277-288.

4. A.A. Gromov, E.M.Popenko, Yu.I. Pautova, E.A. Chaplina, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl. SEM-EDX study of the crystal structure of the condensed combustion products of the aluminum nanopowder burned in air under the different pressures / Applied Surface Science, 2011. – Vol. 257. – P. 3641–3644

5. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд.2-е доп. М.:Химия. – 1975.- 224с.

6. Цветные металлы и сплавы. Плоский прокат: Справочник / Таубкин М.Б., Цукерман С.А., Карпачев Д.Г. и др.// М.: Металлургия. – 1975.-т. 1.

Попенко Елена Михайловна - кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры химической технологии энергонасыщенных материалов и изделий Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползунова (БТИ АлтГТУ), e-mail: emr@bti.secna.ru.

Сергиенко Алексей Викторович - кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии энергонасыщенных материалов и изделий Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползунова (БТИ АлтГТУ), e-mail: abc@bti.secna.ru.

Попов Виталий Олегович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии азотсодержащих соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)305850, e-mail. popovvo@inbox.ru.

Котов Виталий Николаевич – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических основ создания энергонасыщенных конденсированных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)305850, e-mail: witalij-kotov@mail.ru.

INFLUENCE OF POROSITY OF PRESSED SAMPLES OF SUPERFINE ALUMINUM POWDER ON COMBUSTION PARAMETERS

V.O. Popov¹, V.N. Komov¹, E.M. Popenko^{2,3}, A.V. Sergienko²

¹*Federal State Budgetary Institution of Science Institute for Problems of Chemical and Energy Technologies of the Russian Academy of Sciences*

²*Biysk Technological Institute (branch) of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "Altai State Technical University named after I.I. Polzunova "*

³*Joint Stock Company "Federal Research and Production Center "Altai"*

This article is devoted to the study of the effect of porosity of compressed tablets from ultrafine aluminum powder (STP Al). The combustion mechanism was determined, which proceeds in two stages: the first, slow, which includes both "ring" combustion of the side surface and parallel combustion with concentric layers, the second stage is volumetric, accompanied by a sharp spontaneous increase in the combustion temperature and glow intensity. It has been shown that an increase in the packing density of HFC Al makes it possible to slow down the process of aluminum oxidation by more than two times. This is due to a decrease in the gas permeability of the tablet and the difficulty of air access deep into the sample. An increase in the porosity of the material makes it possible to regulate the process of nitride formation by increasing the nitrogen content in the products during the filtration mechanism of combustion, which opens up the possibility of obtaining refractory materials.

Key words: Porosity, filtration combustion, nitride formation, regularities of combustion of ultrafine aluminum powder

REFERENCES

1. Surgin V.A., Kondratyuk S.K., Popenko E.M., Ilyin A.P., Gromov A.A. Self-propagating high-temperature synthesis of nitrogen-containing compounds in the combustion wave of aluminum powders // *Mechanics of aircraft and modern materials - Collection of selected reports of the 7th All-Russian Scientific and Technical Conference.* – Tomsk – TSU. – 2000. – p. 87.
2. Young-Soon Kwon, Gromov A.A., Popenko E.M., Ilyin A.P. The mechanism of the combustion of superfine aluminium powders / *Combustion and Flame.* – 2003. – Vol.133, No 4. – P. 385-391.
3. Y-S. Kwon, J-S. Moon, A.P. Ilyin, A.A. Gromov, E. M. Popenko. Estimation of the reactivity of aluminum superfine powders for energetic applications / *Combustion Science and Technology.* – 2004. – Vol.176. – P. 277-288.
4. A.A. Gromov, E.M. Popenko, Yu.I. Pautova, E.A. Chaplina, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl. SEM-EDX study of the crystal structure of the condensed combustion products of the aluminum nanopowder burned in air under the different pressures / *Applied Surface Science*, 2011. – Vol. 257. – P. 3641–3644
5. Klimova V.A. Basic micromethods for the analysis of organic compounds. 2nd edition add. M.Khimiya. – 1975. – 224s.
6. Non-ferrous metals and alloys. Flat products: Handbook / Taubkin M.B., Tsukerman S.A., Karpachev D.G. et al. // M.: Metallurgy. – 1975. – t. 1

Popov Vitaliy Olegovich – Candidate of Engineering Senior Researcher assistant of the laboratory of chemistry of nitrogen-containing compounds, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel. (3854)305850, e-mail. popovvo@inbox.ru.

Komov Vitaliy Nikolaevich – postgraduate, junior research assistant of the laboratory of Physicochemical Bases of Energetic Condensed Systems, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel. (3854)305850, e-mail: witalij-komov@mail.ru.

Popenko Elena Mikhailovna - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Chemical Technology of Energy-Saturated Materials and Products of the Biysk Technological Institute (branch) of the Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, (AltSTU), e-mail: emp@bti.secna.ru.

Sergienko Aleksey Viktorovich - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Energy-Saturated Materials and Products of the Biysk Technological Institute (branch) of the Altai State Technical University named after V.I. I.I. Polzunova, (AltSTU), e-mail: abc@bti.secna.ru.