

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

В. Г. Иванов, О. В. Гаврилюк, О. В. Глазков, М. Н. Сафронов

Институт химии нефти СО РАН, 634021 Томск

Исследованы процессы горения смесей ультрадисперсного электровзрывного порошка алюминия с водой, загущенной 3 %-й добавкой полиакриламида. Реакция в режиме горения сопровождается образованием перегретого вспенивающегося слоя в гелеобразной воде. Обнаружена неполнота сгорания алюминия в стехиометрической смеси, объясняемая выкипанием воды из реакционной зоны. Термопарными измерениями и расчетом по составу продуктов сгорания определены максимальные температуры горения в различных условиях. Показана возможность получения ультрадисперсного или монолитного корунда в качестве продукта реакции.

Ультрадисперсные порошки металлов (УДП), полученные методом электрического взрыва проводников, обладают комплексом необычных свойств, отличающих их от других высокодисперсных материалов. Устойчивые по отношению к воздуху и другим активным газам до некоторых «пороговых» температур ($473 \div 773$ К в зависимости от вида металла), они становятся высокоактивными в момент десорбции содержащихся в них газов и выделения избыточной энергии [1–3].

С точки зрения использования УДП в энергетических материалах представляют интерес электровзрывные УДП алюминия [2, 4]. Характерная особенность таких порошков — способность, подобно щелочному металлу, непосредственно взаимодействовать с водой уже при температурах $T > 323$ К с выделением водорода. Нагрев стехиометрической смеси (50/50) до 343 К приводит к сильному самоускорению реакции и переходу процесса в режим теплового взрыва, развитие которого ограничивается выкипанием воды при 373 К. Загущение воды небольшими (до 3 %) добавками водорастворимых полимеров, например полиакриламидом, переводящими воду в состояние вязкого геля, позволяет осуществить реакцию УДП алюминия с водой в режиме послойного горения, аналогичном горению порохов и ВВ [5–7].

В настоящей работе, в развитие результатов работы [5], исследованы процессы горения смесей электровзрывного УДП алюминия с гелеобразной водой с целью оценки возможностей использования их в качестве энергетического материала, например источника горячего водорода в газогенераторах, а также для получения

конденсированных продуктов с ценными свойствами.

Термодинамические параметры и расчетные характеристики горения стехиометрической смеси приведены ниже:

Плотность ρ	1,459 г/см ³
Теплота сгорания Q	7570 кДж/кг
Температура горения:	
при постоянном давлении T_p	3200 К
в замкнутом объеме T_v	≈ 4450 К
Средняя молекулярная масса продуктов сгорания μ	27
Удельная работоспособность:	
$R_0 T_p$	0,985 МДж/кг
$R_0 T_v$	1,379 МДж/кг
Единичный импульс тяги	
при степени расширения 70 : 1	2500 (Н·с)/кг
Газовыделение	622 см ³ /г

R_0 — приведенная газовая постоянная продуктов сгорания.

По энергетическим параметрам смесь Al + H₂O превосходит большинство жидких монотоплив и нитроцеллюлозные пороха и приближается к смесевым твердым ракетным топливам. Необходимо подчеркнуть, что термодинамические расчеты выполнены без учета «запасенной» энергии УДП, т. е. без поправки на «ненулевую» теплоту образования электровзрывных УДП металлов, величина которой не может быть точно учтена на данном этапе исследований и по различным оценкам может превышать теплоту плавления металла [1–4].

Как отмечалось в работе [5], смеси УДП алюминия с дистиллированной водой, загущенной добавкой водорастворимого полимера, способны самовоспламеняться при $T = 361$ К. При



Рис. 1. Образование метастабильного перегретого слоя пены при кратковременном нагреве электрической спиралью воды, загущенной 3 % полиакриламида (температура в пенном слое 540 К)

приготовлении этих смесей дистиллированную воду переводили в гелеобразное состояние путем введения 3 % полиакриламида. Для полного растворения полимера и гомогенизации системы воду с добавкой полиакриламида непрерывно перемешивали в течение 6 ч в термостате при температуре 333 К, а затем выдерживали в течение 3 суток для стабилизации вязкости. Полученный водный гель смешивался с УДП алюминия в различных соотношениях. В данном случае использовался УДП алюминия с удельной поверхностью $18 \text{ м}^2/\text{г}$ (средний размер частиц 0,12 мкм) с содержанием активного металла 96,5%. Характерная особенность таких паст — высокая текучесть под давлением и восстановление высокой вязкости при снятии нагрузки — объясняется неньютоновскими свойствами гелеобразной воды [8].

Горение смесей УДП алюминия с водой исследовалось в условиях постоянного давления в бомбе Б-150 в среде аргона и в замкнутом объеме в манометрической установке УВД-350. Смеси УДП алюминия с водой помещали в кварцевые стаканчики диаметром 10 и высотой 30 мм. Зажигание смесей осуществляли электрической спиралью, скорость горения определяли фоторегистратором, темпе-

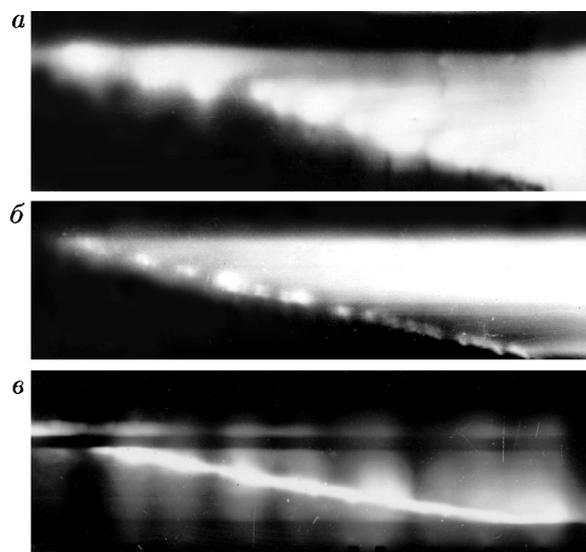


Рис. 2. Фоторегистрограммы горения стехиометрической смеси алюминия с гелеобразной водой:

p , МПа: а — 1, б — 3, в — 5

ратурный профиль в волне горения регистрировали Г-образной вольфрамниевой термопарой [9] толщиной 20 мкм.

Специальными экспериментами установлено, что гелеобразная вода при медленном нагреве закипает при $T = 373 \text{ К}$, а при быстром нагреве допускает перегрев на $170 \div 200 \text{ К}$ выше нормальной температуры кипения при $p = 0,1 \text{ МПа}$. При локальном нагреве электрической спиралью среда сильно вспенивается и расширяется (рис. 1), а измеряемая температура в пенном слое уже при атмосферном давлении достигает $540 \div 570 \text{ К}$, что, очевидно, достаточно для воспламенения УДП в пузырьках, наполненных перегретым паром. При зажигании заряда пенный слой образуется на его поверхности и в процессе горения перемещается по заряду перед фронтом пламени. Воспламенение частиц УДП происходит в пенном слое, что хорошо видно на фоторегистрограммах процесса (ярко светящаяся полоса на поверхности заряда, рис. 2) и на профиле температуры горения (наибольший градиент температуры на границе пены, рис. 3).

При относительно низких давлениях (до $p = 1 \div 2 \text{ МПа}$) воспламенившиеся в пенном слое у поверхности заряда частицы алюминия выносятся потоком пара и сгорают во взвешенном состоянии с большой неполнотой (см. рис. 2, а). С увеличением давления парообразо-

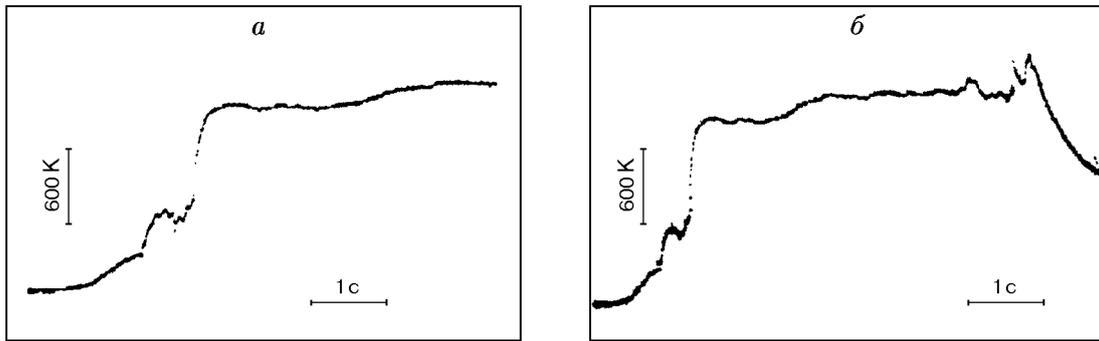


Рис. 3. Температурный профиль при горении смеси 50/50 УДП алюминия с гелеобразной водой при $p = 1$ (а) и 5 МПа (б)

вание уменьшается и алюминий сгорает в виде отдельных фрагментов вблизи поверхности (см. рис. 2, б). При $p = 4 \div 5$ МПа частицы металла образуют сплошную зону горения на поверхности заряда (см. рис. 2, в).

Критический диаметр горения стехиометрической (50/50) смеси в аргоне при атмосферном давлении весьма мал (≈ 1 мм). Однако, концентрационные пределы устойчивого горения для зарядов диаметром 10 мм довольно узкие — от 40 до 55% УДП алюминия.

В интервале $p = 0,1 \div 7$ МПа стехиометрическая смесь устойчиво горит со скоростями $u = 0,1 \div 1,1$ см/с. Зависимость скорости горения от давления сравнительно слабая (рис. 4): u [см/с] = $0,183(p/p_0)^{0,4}$. По-видимому, на скорость влияет частичное выкипание воды из по-

верхностного слоя заряда. Химический анализ продуктов сгорания показывает наличие недогоревшего металлического алюминия, несмотря на весьма высокую реакционную способность электровзрывных УДП [1–6]. В интервале $p = 1 \div 7$ МПа полнота сгорания (степень окисления алюминия водой) $\eta = 0,525 \div 0,625$ (см. рис. 4).

Максимальные температуры горения смеси T_{Γ} , измеренные при различных давлениях по профилю температуры (см. рис. 3), находятся в пределах $1800 \div 2100$ К (рис. 5), что значительно ниже расчетного значения 3200 К. Расчет максимальных температур горения с учетом фактической неполноты окисления УДП и выкипания непрореагировавшей воды проводился по формулам

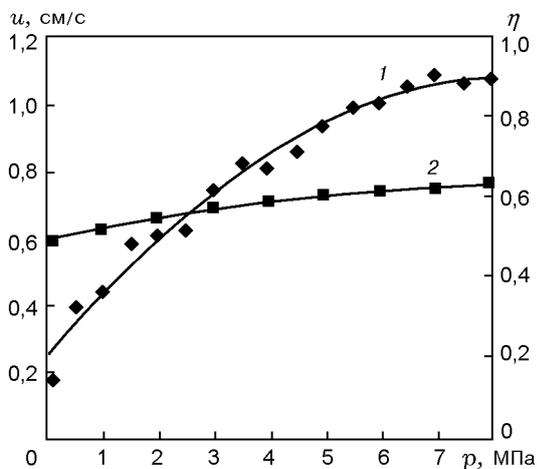


Рис. 4. Зависимости скорости горения (1) и степени окисления алюминия (2) в стехиометрической смеси УДП алюминия с гелеобразной водой от давления

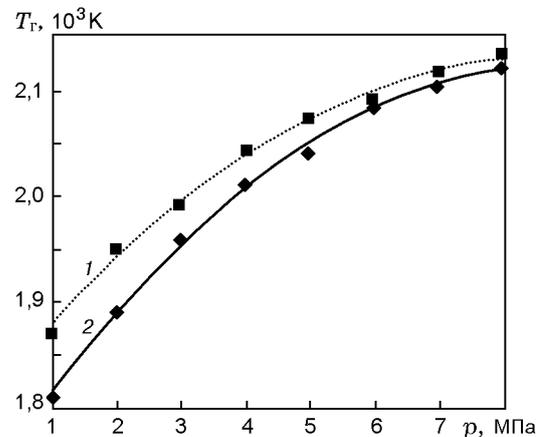


Рис. 5. Влияние давления на температуру горения (2), измеренную термопарой:

1 — расчет по составу продуктов сгорания

$$T_r = T_0 + [\eta Q - 0,5(1 - \eta)Q_{исп}]/c_p, \quad (1)$$

$$c_p = \sum_i n_i c_i, \quad c_i = a + b\bar{T} + c\bar{T}^2, \quad \bar{T} = \frac{T_r + T_0}{2},$$

где T_0 — начальная температура смеси; c_p — теплоемкость при постоянном давлении; Q — теплота сгорания стехиометрической смеси алюминия с водой, кДж/г; $Q_{исп}$ — теплота испарения воды; 0,5 — массовая доля воды в стехиометрической смеси; n_i — массовая доля компонента в продуктах сгорания; \bar{T} — средняя температура в зоне горения. Такой расчет дает хорошую сходимость рассчитанных по результатам анализа продуктов сгорания и непосредственно измеренных температур горения (см. рис. 5). Реальный состав продуктов сгорания определялся на основе анализа и включал Al_2O_3 , водород, непрореагировавшие алюминий и воду. Значения термодинамических параметров (c_p , Q , $Q_{исп}$) взяты из [10]. Наблюдаемое различие значений может быть связано с экстраполяцией справочных данных по теплоемкости компонентов в область более высоких температур, а также с возможным доокислением алюминия парами воды за фронтом пламени и увеличением η относительно ее значения в зоне основной реакции.

Неполнота сгорания УДП алюминия в стехиометрических смесях представляется связанной с частичным выкипанием воды из реакционной зоны. Скорость испарения воды, очевидно, выше скорости химического взаимодействия алюминия с водой, в результате чего в зоне реакции фактически имеется избыток горючего.

Окисление УДП алюминия водой в конденсированной фазе можно рассматривать как разновидность СВС. Теория СВС-процессов [11–13] обычно дает следующую взаимосвязь между скоростью, эффективной температурой и кинетикой реагирования:

$$u \sim \sqrt{T_{эф}^2 \exp(-E/RT_{эф})/\varphi(\eta)}. \quad (2)$$

Конкретный вид кинетической функции $\varphi(\eta)$ неизвестен, и ее определение в данном случае связано с методическими трудностями (одновременное изменение полноты окисления и температуры, неопределенность состава реакционной зоны при избытке одного из компонентов). Поэтому для оценки эффективной энергии активации окисления УДП алюминия водой с учетом того, что в интервале $p = 2 \div 7$ МПа величина η меняется сравнительно слабо (от 0,55

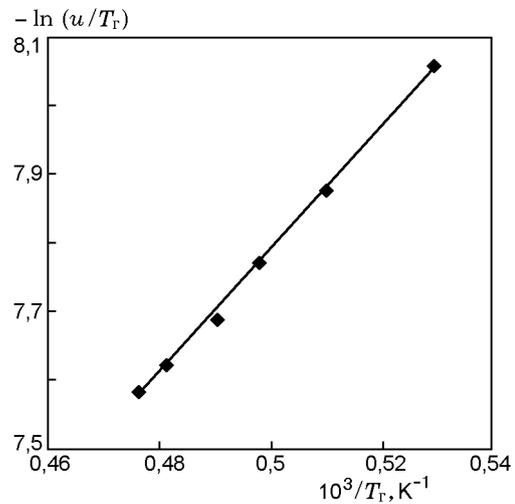


Рис. 6. К определению энергии активации при горении смеси УДП алюминия с водой

до 0,62, см. рис. 4), а основная часть металла сгорает в узкой зоне вблизи T_r (см. рис. 2, 3), значение $\sqrt{\varphi(\eta)}$ можно считать постоянным $T_{эф} \approx T_r$. Тогда по углу наклона прямой в координатах $(\ln(u/T_r), 1/T_r)$ можно оценить энергию активации E . Как показано на рис. 6, экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую. При этом $E = 150$ кДж/моль, что превышает полученное в работе [14] значение $E = 100 \div 113$ кДж/моль для процесса медленного окисления водой более крупных УДП алюминия, но практически совпадает с определенным термогравиметрическим методом значением E при окислении УДП алюминия кислородом воздуха [7].

При сильном испарении одного из компонентов соотношение реагентов в ведущей зоне горения сильно отличается от стехиометрического [15, 16] и полнота реакции может быть увеличена путем введения избыточного количества окислителя — воды. Этот эффект действительно наблюдается при горении смесей, содержащих 40% УДП алюминия и 60% воды (рис. 7). Расчетная теплота сгорания этой смеси с учетом испарения избыточной воды $Q = 5610$ Дж/г, а $T_r = 2450$ К. Расчет выполнен для случая полного окисления УДП алюминия в смеси с избытком воды с учетом затрат тепла на испарение избыточной воды при температуре ее кипения при $p = 7$ МПа.

В условиях эксперимента при определенной энергии активации значения T_r (рис. 8) определяются взаимным влиянием двух фак-

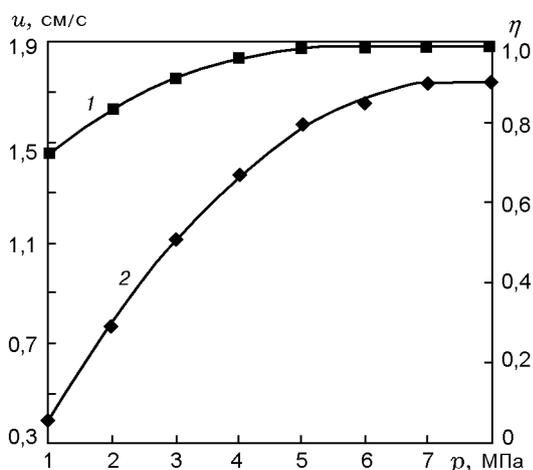


Рис. 7. Зависимости скорости горения (2) и степени окисления (1) алюминия в смеси 40 % УДП + 60 % H_2O от давления

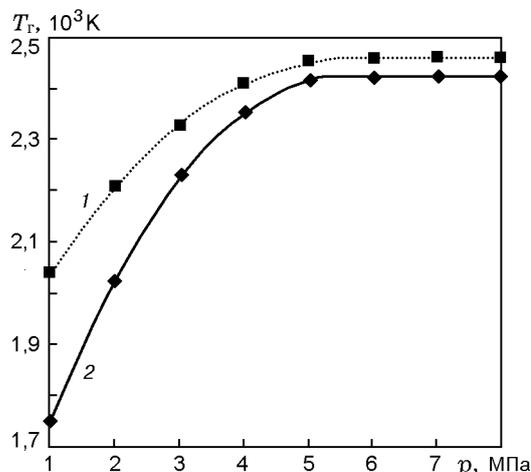


Рис. 8. Зависимости расчетной (1) и измеренной термопарой (2) температур горения смеси 40 % УДП + 60 % H_2O от давления

торов: увеличением T_g за счет увеличения η и снижением T_g в результате затрат тепла на нагрев и испарение избытка воды, причем действие первого фактора значительно сильнее, так как $Q \gg Q_{исп}$. Скорость горения, в соответствии с зависимостью (2), уменьшается с ростом полноты окисления за счет автоторможения нарастающим слоем продукта [11–13] и возрастает с увеличением T_g , которая, в свою очередь, зависит от тепловыделения при окислении алюминия ($T_g \sim \eta Q$). Более сильная (экспоненциальная) зависимость скорости горения от температуры по сравнению со степенной зависимостью от η может обеспечивать более высокий уровень скоростей горения смесей с недостатком алюминия (см. рис. 7).

Полнота сгорания УДП (в пересчете на чистый алюминий) достигает 0,99 уже при $p = 5$ МПа (см. рис. 7), а температуры горения УДП выше, чем для стехиометрической смеси (см. рис. 5 и 8). Рассчитанные по степени окисления с использованием формулы (1) значения T_g также хорошо согласуются с измеренными термопарой (рис. 8).

Скорость горения смесей с 40 % УДП более сильно зависит от давления (см. рис. 7) до значения $p = 5$ МПа. Зависимость $u = 0,05(p/p_0)^{0,9}$ в данном случае определяется уже не динамикой выкипания воды (соотношением компонентов в реакционной зоне), а в условиях избытка воды — собственно кинетикой окисления алюминия. При этом показатель степени в

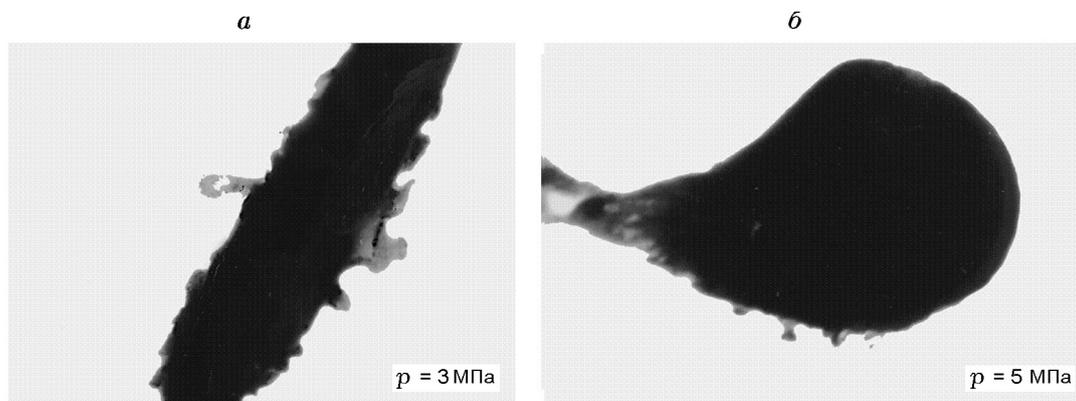


Рис. 9. Микрофотографии продуктов сгорания смеси 40 % УДП алюминия с водой ($\times 70\,000$)

законе горения $\nu = 0,9$ примерно соответствует второму порядку реакции ($\nu = n/2$). При $p > 5$ МПа температура горения становится практически постоянной (см. рис. 8), зависимость $u(p)$ ослабевает и определяется давлением паров воды в зоне реакции.

Можно рассматривать горение смесей УДП алюминия с водой не только как источник энергии, но и как способ получения оксида алюминия. В этом случае свойства образующихся продуктов имеют важное значение. При горении стехиометрических смесей в области $p \leq 7 \div 10$ МПа продукты представляют собой смесь $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и непрореагировавшего алюминия в виде спеченных и сплавленных фрагментов. Нестехиометрическая смесь с 40% УДП алюминия, сгорающая при $p = 2 \div 4$ МПа, образует вытянутые ультрадисперсные частицы корунда с небольшой примесью остаточного алюминия и удельной поверхностью $5 \div 15 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 9, а). При $p > 4 \div 5$ МПа, когда $\eta \approx 99\%$, а температура горения уже превышает температуру плавления Al_2O_3 — 2320 К (см. рис. 7, 8), образуются субмикронные оплавленные частицы корунда, форма которых приближается к сферической (рис. 9, б) со средним размером $0,1 \div 0,5$ мкм. Этот продукт отличается хорошими абразивными свойствами и, будучи запечен в матрицу из УДП алюминия, прекрасно показал себя в качестве материала для тонкой шлифовки прецизионных деталей.

Дальнейшее увеличение давления нецелесообразно, так как приводит к сильной агломерации оплавленных частиц и образованию крупных фрагментов неправильной формы с размерами более миллиметра.

При горении в замкнутом объеме в условиях непрерывного роста давления (манометрическая бомба со свободным объемом 150 см^3) в области максимальных давлений ($15 \div 100$ МПа) УДП алюминия почти полностью окисляется даже в стехиометрических смесях вследствие подавления выкипания воды из горящего слоя заряда. Продукт сгорания представляет собой монолитный оптически прозрачный корунд. Интересно, что при формировании слитка происходит своеобразная «самоочистка» корунда, в результате которой часть оксида, загрязненная примесями (карбидом и нитридом алюминия, образующимися в результате разложения полиакриламида), концентрируется на внешней поверхности слитка корунда в виде рыхлого спека (рис. 10).

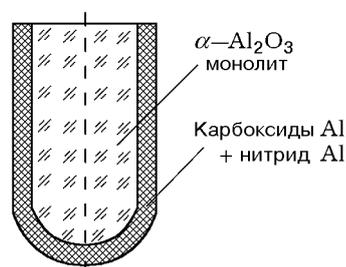


Рис. 10. Типичный вид продуктов горения смеси УДП алюминия с водой в манометрической бомбе

Таким образом, процессы горения смесей ультрадисперсного алюминия с гелеобразной водой могут быть использованы как в качестве источника тепловой энергии или горячего легкого газа, так и для получения ультрадисперсного или монолитного корунда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котов Ю. А., Яворовский Н. А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 24–30.
2. Яворовский Н. А. Получение ультрадисперсных порошков металлов методом электрического взрыва // Изв. вузов. Физика. 1996. № 4. С. 114–135.
3. Иванов Г. В., Яворовский Н. А., Котов Ю. А. и др. Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных металлических порошков // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275, № 4. С. 873–875.
4. Ivanov G. V. Combustion and explosion of pyrotechnic mixtures based on ultrafine Al powder // Chemical Gasdynamics and Combustion of Energetic Materials. (Workshop-95). Tomsk, 1995. P. 10.
5. Иванов В. Г., Леонов С. Н., Савинов Г. Л. и др. Горение смесей ультрадисперсного алюминия с гелеобразной водой // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 167–168.
6. Ivanov V. G., Ivanov G. V., Gavriluk O. V., Glazkov O. V. Combustion of ultrafine aluminium in fluid media // Chemical Gasdynamics and Combustion of Energetic Materials. (Workshop-95). Tomsk, 1995. P. 40–41.
7. Иванов В. Г., Гаврилюк О. В., Глазков О. В., Сафронов М. Н. Свойства и реакционная способность электровзрывных порошков металлов // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всерос. конф. М.: МГИФИ, 1998. С. 139–140.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.

9. **Исаев Б. М., Канахин С. П., Кожух М. С., Токарев Н. П.** Исследование процесса горения некоторых органических азидов // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций: Материалы VI Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Черногловка: ОИХФ, 1980. С. 97–101.
10. **Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф.** Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия, 1977.
11. **Хайкин Б. И.** К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка: ОИХФ, 1975. С. 227–244.
12. **Мержанов А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 5–45.
13. **Мержанов А. Г.** Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 6. С. 1130–1133.
14. **Ляшко А. П., Медвинский А. А., Савельев Г. Г. и др.** Особенности взаимодействия субмикронных порошков алюминия с жидкой водой: макрокинетика, продукты, проявление саморазогрева // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, вып. 4. С. 967–972.
15. **Бахман Н. Н., Беляев А. Ф.** Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
16. **Гусаченко Л. К., Зарко В. Е., Зырянов В. Я. и др.** Моделирование процессов горения твердых топлив. Новосибирск: Наука, 1985.

*Поступила в редакцию 12/XI 1998 г.,
в окончательном варианте — 17/III 1999 г.*
