

КОНЕЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ В ВОЗДУХЕ СМЕСЕЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ С ЦИАЛЕМ

А. П. Ильин, В. В. Ан, В. И. Верещагин*, Г. В. Яблуновский

Научно-исследовательский институт высоких напряжений Томского политехнического университета,
634050 Томск

*Томский политехнический университет, 634050 Томск

Исследован химический состав продуктов горения в воздухе смесей порошков промышленного цирконийалюминиевого сплава циаль (массовое содержание циркония 84 %, алюминия 16 %) и ультрадисперсного порошка Al, полученного с помощью электрического взрыва проводников в аргоне. Проанализирована способность таких смесей к химическому связыванию азота воздуха. Установлено, что при определенных условиях конечные продукты могут содержать до 60 % смеси $AlN + ZrN$.

Интерес к порошкообразному цирконию связан с возможностью повышения плотности ракетных топлив [1]. Кроме того, конечные продукты горения порошкообразных металлов могут использоваться для получения тугоплавких керамических материалов. Соединения, образующиеся при горении металлов на воздухе, обладают целым комплексом ценных свойств, позволяющих использовать их в жестких условиях: при высоких температурах и в агрессивных средах [2]. К таким материалам относятся оксиды, оксинитриды и нитриды соответствующих металлов [3]. Вместе с тем актуальна проблема пожаро- и взрывобезопасности порошкообразных металлов [4]. В работе [5] продемонстрирован эффект химического связывания азота воздуха при окислении ультрадисперсного порошка (УДП) алюминия (содержание нитрида алюминия в конечных продуктах достигало 50 %).

С целью выявления общих закономерностей связывания азота воздуха были исследованы конечные продукты горения порошкообразных металлов и изучены возможности получения тугоплавких нитридов, в частности нитрида циркония. Порошкообразный цирконий чрезвычайно пирофорен, и поэтому использовался более стабильный цирконийалюминиевый сплав — циаль (84 % Zr, 16 % Al). В частности, в настоящей работе изучались продукты горения в воздухе смесей УДП алюминия и порошка сплава циаль со среднечисловым диаметром частиц $d \leq 40$ мкм. Используемый в работе УДП Al получали с помощью электрического взрыва проводников в среде ар-

гона. Среднеповерхностный диаметр его частиц 0,15 мкм, а их среднечисловое распределение близко к нормально-логарифмическому. Содержание металлического алюминия составляло ≈ 91 % (по массе). Примеси газов (O_2 , H_2O и др.), адсорбированных на поверхности частиц, составляли не более 6 %, а примеси других металлов — не более 0,5 %. Содержание циаля в исходных смесях варьировалось от 10 до 60 %.

Горение навесок конической формы (массой 5 г) инициировалось пропусканием импульса электрического тока через нихромовую спираль. Температура в зоне горения контролировалась при помощи стандартной хромель-алюмелевой термопары (диаметр проводников 0,5 мм) и самописца КСП-4. Термопарный спай был защищен корундовым колпачком от воздействия активных паров алюминия, поэтому фиксированная в работе температура является условной. Исходные порошки и продукты их горения в воздухе изучали с помощью рентгенофазового, химического и термического анализов.

С увеличением массового содержания циаля наблюдается рост максимальной температуры при горении порошков (рис. 1). Кроме того, процесс горения после очень короткой первой стадии практически сразу переходил во вторую (высокотемпературную) стадию и сопровождался весьма ярким свечением.

Полученные продукты, представляющие собой легкоразрушаемые спеки, измельчались и подвергались рентгенофазовому анализу. Штрихрентгенограммы (рис. 2) свиде-

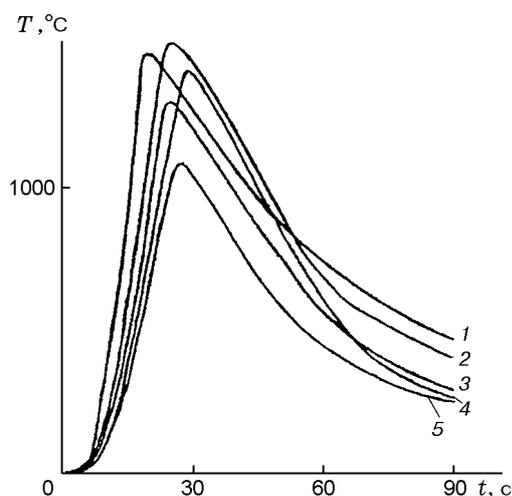


Рис. 1. Зависимость температуры в зоне горения от времени при различном содержании порошка циркаля в исходной шихте:
1 — 50 %, 2 — 40 %, 3 — 30 %, 4 — 20 %, 5 — 10 %

тельствуют о наличии в продуктах горения фаз AlN, ZrN, α -Al₂O₃, ZrO₂ (моноклинная), AlON и Al. Следует отметить, что уменьшение содержания циркаля в исходных смесях приводит к снижению интенсивности 100 %-х рефлексов ZrN и, наоборот, к увеличению интенсивности рефлексов AlN. Заметна и положительная взаимосвязь между содержанием УДП Al в исходных смесях и содержанием остаточного алюминия Al⁰ в продуктах горения, за исключением смеси № 1 (табл. 1). По-видимому, это связано с различными условиями окисления ультрадисперсного алюминия и алюминия, находящегося в виде твердого раствора с цирконием. Обычно алюминий окисляется с образованием на поверхности частиц труднопроницаемой оксидной пленки, замедляющей процесс.

Таблица 1

Массовое содержание связанного азота в продуктах горения смесей УДП Al и циркаля (по методу Кьельдаля)

| Номер образца | Состав исходных смесей, % | | [N ₂], % |
|---------------|---------------------------|---------|----------------------|
| | УДП Al | Циркаль | |
| 1 | 40 | 60 | 10,6 |
| 2 | 50 | 50 | 14,6 |
| 3 | 60 | 40 | 15,3 |
| 4 | 70 | 30 | 15,8 |
| 5 | 80 | 20 | 16,1 |
| 6 | 90 | 10 | 16,6 |

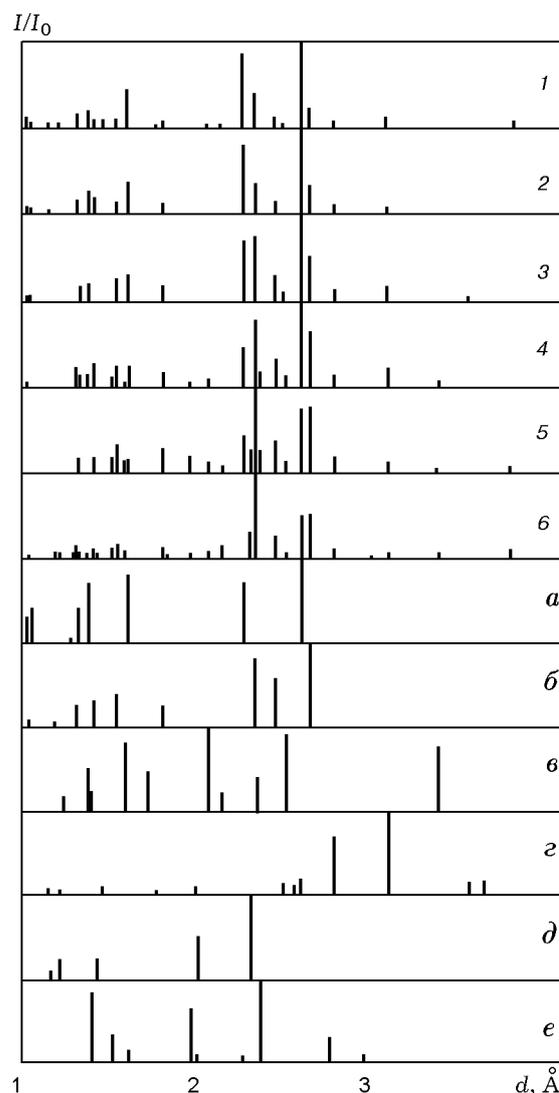


Рис. 2. Штрихрентгенограммы: продукты горения смесей УДП Al с циркалем, % (по массе): 1 — 40 : 60, 2 — 50 : 50, 3 — 60 : 40, 4 — 70 : 30, 5 — 80 : 20, 6 — 90 : 10; стандарт ASTM: а — ZrN, б — AlN, в — α -Al₂O₃, г — ZrO₂, д — Al, е — AlON

В процессе прогрева и при окислении расплавленные частицы алюминия активно коалесцируют и образуют крупные капли. Окисление крупных капель алюминия протекает по диффузионному механизму. Увеличение скорости окисления возможно при нарушении сплошности оксидной пленки, что может быть вызвано взаимодействием оксида алюминия с алюминием и образованием летучего субоксида. На целостность пленки также влияет формирование самостоятельных фаз нитридов, отличия которых по теплофизическим характеристикам от

оксидов приводят к ее растрескиванию. Образующаяся при окислении циаля пленка продуктов гетерофазна и проницаема для газов, поэтому процесс окисления сплава протекает более интенсивно. Высокая скорость окисления циаля объясняется отсутствием сплошной пленки продуктов окисления, и процесс окисления циаля протекает практически до конца, так как на рентгенограммах продуктов горения не фиксируются рефлексы циаля. Таким образом, из-за гетерогенности продуктов горения степень превращения циаля выше, чем для УДП алюминия.

Содержание связанного азота в продуктах горения определяли по методу Кьельдаля (табл. 1). Из данных таблицы видно, что связанного азота больше в образцах с наибольшим содержанием УДП Al: при сгорании смеси УДП Al с циаем в соотношении 40 : 60 содержание азота составляло 10,6 %, а при соотношении 90 : 10 оно возросло до 16,6 %. При сгорании УДП Al без добавок содержание связанного азота составляло ≈ 16 %. Следует отметить, что увеличение содержания циаля в исходных образцах (согласно данным рентгенофазового и дифференциального термометрического анализов) приводит к увеличению массового содержания ZrN в продуктах. Это говорит о том, что эффективность химического связывания азота воздуха (соотношение нитрид : исходный металл) при окислении УДП Al ниже, чем у циркония (табл. 2), но общее содержание нитридов проходит через максимум, достигая почти 60 %. Если масса навески исходных смесей была менее 1 г, процесс протекал в одну стадию. При этом в конечных продуктах обнаруживались лишь следы нитри-

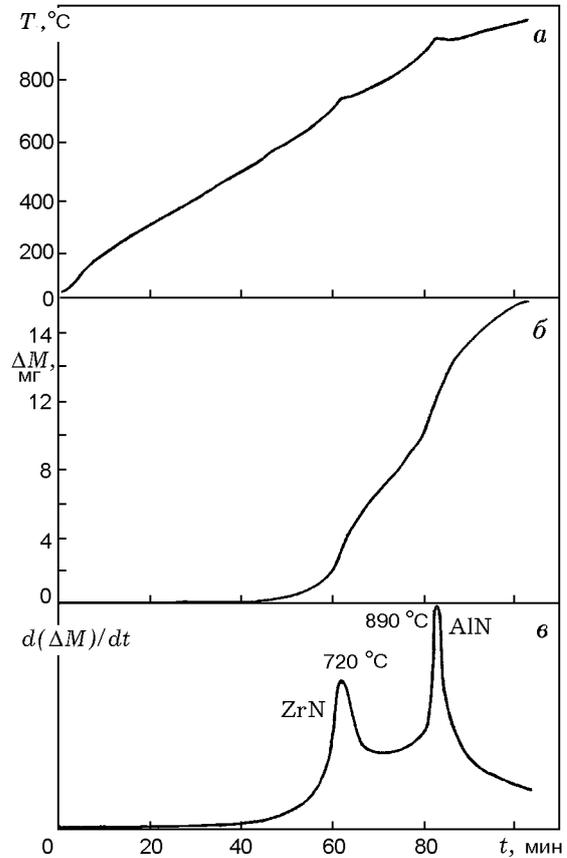


Рис. 3. Дериватограмма продуктов горения в воздухе смеси УДП Al с циаем в соотношении 40 : 60:

a — температурная кривая, *б* — термогравиметрическая, *в* — дифференциально-термическая

Таблица 2
Химический состав конечных продуктов горения УДП Al с циаем в воздухе (% по массе)

| Номер образца | AlN | ZrN | AlN + ZrN | Al ₂ O ₃ (α + γ) | ZrO ₂ | Al ⁰ | Остальное |
|---------------|------|------|-----------|--|------------------|-----------------|-----------|
| 1 | 20,3 | 27,4 | 47,7 | 24,2 | 17,8 | 7,3 | 3,0 |
| 2 | 32,3 | 27,0 | 59,3 | 27,3 | 8,4 | 1,6 | 3,4 |
| 3 | 35,2 | 24,4 | 59,6 | 29,7 | 3,2 | 4,1 | 3,4 |
| 4 | 39,9 | 16,5 | 56,4 | 32,7 | 3,7 | 4,9 | 2,3 |
| 5 | 44,3 | 7,9 | 52,2 | 36,5 | 4,8 | 5,2 | 1,3 |

Примечание. 1. Остальное — сорбированные газы, вода и другие летучие примеси.

2. Данные по Al⁰, ZrO₂ и Al₂O₃ получены с помощью термогравиметрического и дифференциального термического анализов. Суммарное содержание нитридов определяли по химическому анализу на азот, а соотношения между ними — методом термогравиметрии.

дов (менее 0,5 %). Для больших навесок процесс протекал в две стадии. Образование нитридов происходило на второй стадии, которая характеризуется быстрым повышением скорости окисления и температуры (см. рис. 1). В то же время за счет образования нитридов уменьшаются тепловые эффекты. Например, окисление алюминия до нитрида дает в $\approx 2,5$ раза меньше тепла, чем окисление до оксида. Таким образом, при горении смесей УДП Al с цирконием в воздухе наблюдается повышение скорости горения при стабилизации термодинамически менее выгодных продуктов — нитридов.

Наличие в конечных продуктах самостоятельных фаз нитридов означает, что на определенных стадиях процесса горения формируются только нитриды. Предполагаемым механизмом нитридообразования может быть реакция между летучими субоксидами, частично потерявшими средство к кислороду, и молекулярным азотом. Устойчивость конечных продуктов на воздухе (рис. 3) может быть связана с капсулированием нитридных фаз оксинитридными и оксидными продуктами. Более точный механизм горения порошков с образованием нитридов может быть установлен при использовании дополнительных методов исследования.

ВЫВОДЫ

Горение в воздухе смесей УДП Al с цирконием (84 % циркония, 16 % алюминия) дает возможность при определенных соотношениях порошков (50 ÷ 60 % УДП Al) получать тугоплавкие конечные продукты, содержащие до 60 % $AlN + ZrN$.

За счет изменения содержания циркония (циала) в смеси порошков общее содержание связанного азота можно варьировать от 10 до 16,6 %.

Процесс окисления порошкообразных металлов с участием азота приводит к увеличению скорости, но образование нитридов алюминия и циркония значительно уменьшает и энергетические характеристики.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-02-16321).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сарнер С.** Химия ракетных топлив. М.: Мир, 1969.
2. **Андреевский Р. А.** Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. 1994. № 5. С. 431–448.
3. **Самсонов Г. В., Кулик О. П., Полищук В. С.** Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. думка, 1978.
4. **Диагностика** металлических порошков / В. Я. Буланов, Л. И. Кватер, Т. В. Долгаль, Т. А. Угольникова, В. Б. Акименко. М.: Наука, 1983.
5. **Ильин А. П., Проскуровская Л. Т.** Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. 1990. № 1. С. 71–72.

*Поступила в редакцию 27/X 1998 г.,
в окончательном варианте — 9/VII 1999 г.*