



ГОРЕНИЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

Г.Шувалов¹, к.т.н., И.Клековкин¹, А.Ильин, д.ф.-м.н.,
Д.Тихонов², к.т.н. / dv_1@mail.ru

Исследование горения на воздухе нанопорошка алюминия позволило установить характер процесса горения, определить скорость изменения плотности тепловых потоков, проанализировать конечные продукты горения. В работе использовался прибор "Термомет-1", созданный с целью измерения плотности тепловых потоков в диапазоне от 10 до 100 Вт/м², при применении навесок различной массы.

Порошки алюминия широко применяются в качестве добавок в ракетных топливах и пиротехнических смесях [1]. С увеличением дисперсности порошков уменьшаются потери и улучшаются другие характеристики топлив, но снижается содержание металлического алюминия и увеличивается вероятность появления пирофорных свойств [2]. Целью проведенной в научно-аналитическом центре Томского политехнического университета работы являлось исследование особенностей процесса горения на воздухе нанопорошка алюминия (НПА).

Исследуемые образцы НПА получены с помощью электровзрывной экспериментальной установки УДП-4Г (рис.1) [3, 4] с автоматической подачей проводника при частоте электровзрывов 0,6–0,8 Гц. В качестве взываемого проводника использовалась проволока диаметром 0,35 мм с массовой долей алюминия 99,8%.

В качестве рабочего газа применялся аргон при давлении 0,6 МПа. Условия получения нанопорошков представлены в табл.1. Взрывы проводились в режиме "быстрого взрыва" [5] и осуществлялись с дуговой стадией. Энергии – удельная введенная (W/W_c) и дуговой стадии (W_d/W_c) регулировались изменением зарядного напряжения (U_0) или длины (l) проводника (W – энергия, введенная в проводник на стадии взрыва, W_d – энергия, введенная на стадии дугового разряда, W_c – энергия сублимации взываемого проводника). Исследовался нанопорошок, пассивированный в среде аргона с контролируемым содержанием воздуха.

¹ Сибирский государственный НИИ метрологии (Новосибирск)

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет

COMBUSTION OF ALUMINUM NANOPOWDER

G.Shuvalov, PhD., I.Klekovkin¹, A.Ilyin, D.Sc.,
D.Tikhonov², Ph.D. / dv_1@mail.ru

Research of combustion of the aluminum nanopowder in the air allowed to determine the character of the process of burning, the speed of a density variation of the thermal flows and to analyze the end products of burning. The instrument used in this work, Termomet-1, was developed for the purpose of measurement of the density of the thermal flows within the range from 10 up to 100 W/m² with application of attachments of various weights.

Aluminum powders are widely applied as additives to rocket fuels and pyrotechnic mixes [1]. An increase of dispersion decreases the powders' losses and improves the other characteristics of the fuels, but, at that, the content of a metal aluminum is also decreased and the risk of occurrence of pyrophoric properties [2] is higher. The purpose of the work undertaken in the scientific-analytical centre of Tomsk Polytechnic University was research of the specific features of the process of burning of aluminum nanopowder (ANP) in the air.

The examined samples of ANP were obtained with the help of electroblasting experimental installation UDP-4G (fig.1) [3, 4] with an automatic conductor supply and with the frequency of the electric blasts of 0.6–0.8 Hz. The blast conductor was a wire with diameter of 0.35 mm and content of aluminum of 99.8%.

The working gas was argon applied at pressure 0.6 MPa. The conditions for obtaining of nanopowders are presented in table 1. Blasts were done in a quick explosion mode [5] and carried out with an arc stage. Energies – the specific entered energy (W/W_s) and that of an arc stage (W_d/W_s) were regulated by changing the charge pressure (U_0) or the length (l) of the conductor (W – energy entered into the conductor at the explosion stage, W_d – energy entered at the stage of the arc discharge, W_s – energy of sublimation of the blasting conductor). Under investigation was a nanopowder passivated in the argon environment with a controllable content of the air.

The phase composition of nanopowders was determined with use of X-ray diffractometer Shimadzu XRD-7000

¹ Siberian State Research Institute of Metrology (Novosibirsk)

² National Research Tomsk Polytechnic University

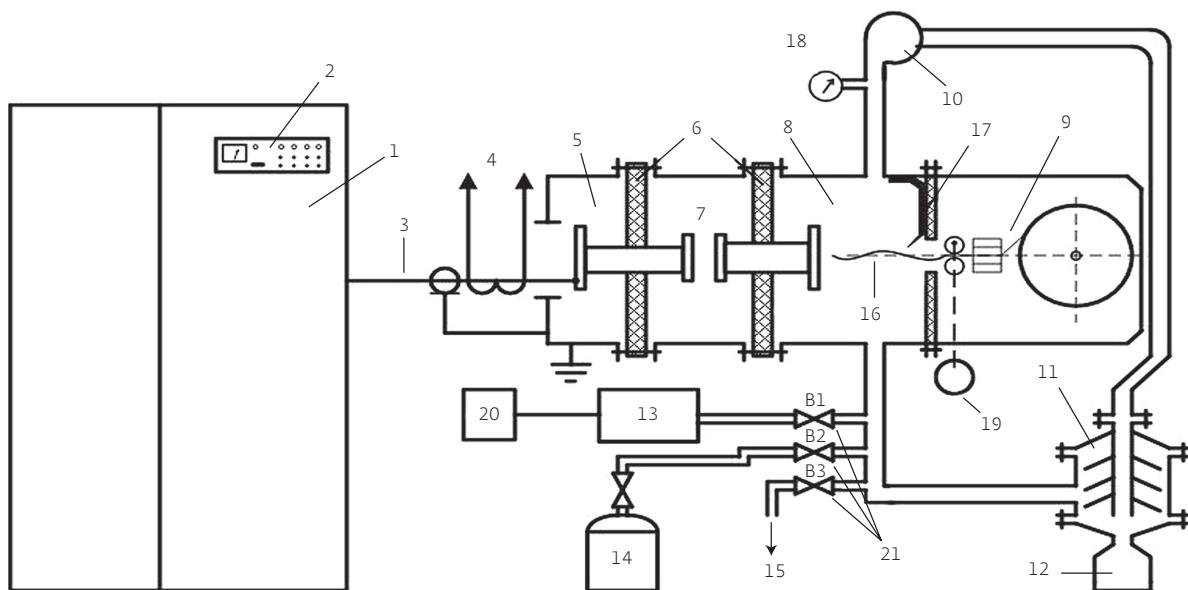


Рис.1. Схема установки UDP-4Г: 1 – блок питания; 2 – пульт управления; 3 – высоковольтные кабели; 4 – токовый шунт; 5 – камера высоковольтного ввода; 6 – проходные изоляторы; 7 – разрядник; 8 – взрывная камера; 9 – механизм подачи проводника; 10 – вентилятор; 11 – фильтр-ловушка нанопорошка; 12 – сборник нанопорошка; 13 – форвакуумный насос; 14 – баллон с газом; 15 – трубопровод для сброса газа в вытяжную вентиляцию; 16 – взрывающийся проводник; 17 – заземленный электрод; 18 – вакуумметр; 19 – двигатель механизма подачи проводника; 20 – пульт управления форвакуумным насосом; 21 – газовые краны

Fig.1. Scheme of UDP-4G installation: 1 – power unit; 2 – control panel; 3 – high-voltage cables; 4 – current shunt; 5 – chamber of high-voltage input; 6 – feedthrough insulators; 7 – discharger; 8 – blasting chamber; 9 – conductor feeder; 10 – fan; 11 – filter-catcher of nanopowder; 12 – collector of nanopowder; 13 – forevacuum pump; 14 – gas cylinder; 15 – pipeline for exhaust of gas into ventilation; 16 – blasting conductor; 17 – earthed electrode; 18 – vacuummeter; 19 – engine for the conductor feeder; 20 – control panel of the forevacuum pump; 21 – gas cocks

Фазовый состав нанопорошков определялся с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK α). Размер и форма частиц анализировались с помощью растрового микроскопа Jeol JSM-7500FA. Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) измерялась низкотемпературной адсорбцией азота по методу БЭТ. Реакционная способность НПА определялась по химической активности [6] с учетом температуры начала окисления, максимальной скорости окисления, степени окисленности НПА и удельного теплового эффекта окисления. Для расчета использовались термограммы, полученные с помощью термометризатора Q600.

Для измерения мощностей тепловых потоков при сгорании НПА использовался прибор "Термомет-1" (ТМ-1) [7], который предварительно калибровался с помощью установки УТМ-1 с теплометрической камерой, обеспечивающей создание теплового потока плотностью от 10 до 2000 Вт/м². В соответствии с методикой измерения по ГОСТ 1855-88 (погрешность не более 1,5%)

Таблица 1. Оптимальные характеристики проводника
Table 1. Optimal characteristics of a conductor

d , мм d , mm	0,35
l , мм l , mm	80
U_0 , кВ U_0 , kW	26
W/W_c W/W_s	1,55
W_d/W_c W_d/W_s	0,3

(CuK α). The size and form of the particles were analyzed by means of raster microscope Jeol JSM-7500FA. The area of the specific surface (S_{sp}) was measured by a low-temperature adsorption of nitrogen by BET method. The reactionary ability of ANP was determined by the chemical activity [6] with account of the temperature



для определения действительной плотности теплового потока в рабочей камере установки использовался эталонный датчик ЭДТП 0924.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Перед помещением образца в камеру ТМ-1 записывалась термограмма и рассчитывались параметры активности НПА (рис.2). В результате определялась его устойчивость (пирофорность) при комнатной температуре.

Основной тепловой поток от НПА наблюдается до 660°C. Он вносит главный вклад в общее тепловыделение: окисляется 68,9% металлического алюминия (табл.2) и выделяется 5956 Дж/г теплоты.

Образец НПА взвешивался на электронных весах (AND, WTB-200). Для воспламенения навески НПА использовался красный полупроводниковый лазер мощностью 200 мВт. При горении НПА сигнал напряжения с центрального датчика в верхней части камеры ТМ-1 подавался на компьютер через АЦП и непрерывно регистрировался во времени. При измерении тепловых потоков от горящих образцов НПА использовались навески от 0,2 до 0,8 г. Типичная зависимость изменения мощности теплового потока от времени при горении НПА показана на рис.3.

Максимальная скорость возрастания плотности теплового потока зависит от величины навески (табл.3). При этом для НПА характерны две стадии горения: начальная относительно медленная – с момента зажигания до 20-й секунды, и более быстрая – с 20-й с до 30-й секунды. Для первой стадии при навеске 0,8 г характерна средняя скорость возрастания плотности теплового потока 2,19 Вт/с·м², а для второй – 3,79 Вт/с·м².

После сжигания НПА в камере ТМ-1 фазовый состав продуктов сгорания анализировался с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Как показано на рис.4, основная кристаллическая фаза в продуктах горения – нитрид алюминия. Необходимо также отметить, что в этих продуктах присутствует исходный НПА в сравнимых с нитридом количествах.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Если масса навески изменялась от 0,800 до 0,812 г (табл.3, образцы 1-7), то скорость роста плотности тепловых потоков горящего НПА изменялась от 1,68 до 2,65 Вт/с·м². На первой стадии наблюдалось нестационарное горение НПА [8] и происходило выгорание водорода, образовывавшегося при адсорбции и диссоциации молекул воды на поверхности наночастиц при пассивировании. После диффузии протонов внутрь наночастицы происходило восстановление протонов до атомов водорода и окисление металла [9]. Массовая доля абсорбированного водорода в НПА достигала 1,5%.

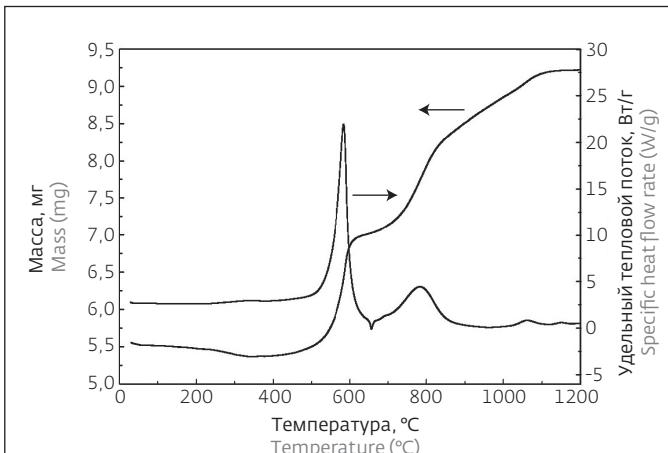


Рис.2. Термограмма НПА при скорости нагрева 10°C/мин в воздухе

Fig.2. Thermogram of ANP at the speed of heating of 10°C/min in the air

of the beginning of oxidation, the maximal speed of oxidation, the degree of oxidation of ANP and the specific thermal effect of oxidation. For calculation the thermograms obtained by means of Q600 thermoanalyzer were used.

For measurement of the power of the thermal flows during combustion of ANP Termomet-1 (TM-1) device [7] was used, preliminary calibrated by means of UTM-1 installation with a thermometrical chamber ensuring a thermal flow with density from 10 up to 2000 W/m². According to the measurement technique corresponding to GOST 1855-88 (error not more than 1.5%) for determination of the actual density of a thermal flow in the working chamber of the installation EDTP 0924 master transducer was used.

EXPERIMENT

Before a sample was placed in TM-1 chamber, a thermogram was recorded and parameters of activity of ANP (fig.2) were calculated. As a result, its

Таблица 2. Параметры активности НПА
Table 2. Parameters of activity of ANP

T_h , °C T_h , °C	450
α , % до 660 °C α , % below 660 °C	68,9
V_{OK} , мг/мин, (T, °C) V_{OK} , mg/min, (T, °C)	0,08 (450-650)
ΔH , Дж/г ΔH , J/g	5956

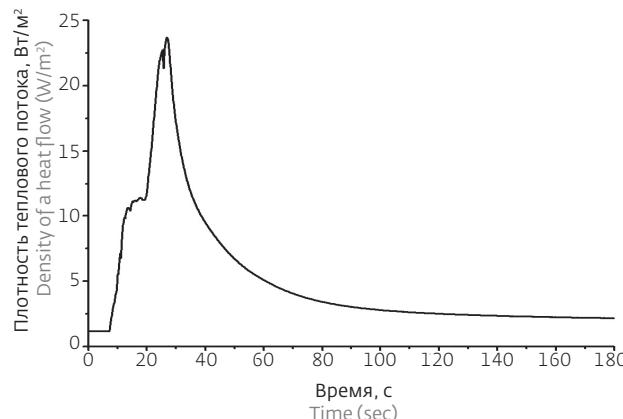


Рис.3. Зависимость плотности теплового потока от времени при горении НПА (навеска 0,812 г)
Fig.3. Dependence of the density of a heat flow on the time during burning of ANP (attachment of 0.812 g)

Энтальпия сгорания алюминия на первой стадии зависит от формы навески, ее плотности и содержания водорода, поэтому наблюдался значительный разброс плотности теплового потока. Аналогичные результаты

stability (pyrophoric ability) was determined at a room temperature.

The major thermal flow from ANP is observed at temperatures below 660°C. It brings the main contribution to the total thermal emission: 68,9% of the metal aluminum is oxidized (table 2) and 5956 J/g of heat are emitted. A sample of ANP was weighed on electronic scales (AND, WTB-200). For ignition of the attachment of ANP a red semi-conductor laser was used with power of 200 mW. During burning of ANP a signal of voltage from the central gauge in the top part of TM-1 chamber was sent to a computer through ADC and continuously recorded in time. For measurement of the thermal flows from the burning samples of ANP attachments from 0.2 up to 0.8 g were used. A typical dependence of variation of the rate of a heat flow on the time during burning of ANP is shown in fig.3.

The maximal speed of growth of the density of a heat flow depends on the size of the attachment (table 3). At that, two stages of burning are typical for ANP: the initial one is rather slow – from the moment of ignition up to the 20th second, and a faster one – from the 20th second up to the 30th second. The first stage with attachment of 0.8 g is characterized by an average speed of the growth of the density of a heat flow of 2.19 W/s·m² and the second – 3.79 W/s·m².

Таблица 3. Энергетические характеристики НПА при горении
Table 3. Power characteristics of ANP during burning

№пп №	m, г m, g	1-я стадия, V, Вт/с·м ² First stage, V, W/s·m ²	V _{ср.} , Вт/с·м ² V _{av.} , W/s·m ²	2-я стадия, V, Вт/с·м ² Second stage, V, W/s·m ²	V _{ср.,} Вт/с·м ² V _{av.,} W/s·m ²	Плотность тепловой энергии, Дж/м ² Density of the heat energy, J/m ²	E _{ср.,} Дж/м ² E _{av.,} J/m ²
1	0,812	1,68	2,19	2,42	3,79	699,52	661,16±38,36
2	0,807	2,47		4,81		623,80	
3	0,807	2,65		4,84		622,80	
4	0,801	1,53		3,18		672,08	
5	0,804	2,40		3,88		699,20	
6	0,808	2,28		4,16		676,96	
7	0,800	2,34		3,28		641,90	
8	0,700	1,34	-	4,17	-	603,29	-
9	0,600	2,13		1,94		535,33	
10	0,500	1,12		2,54		422,44	
11	0,400	1,54		1,95		489,62	
12	0,400	1,32		2,78		337,68	
13	0,300	0,88		1,76		249,54	
14	0,200	0,93		1,32		172,92	

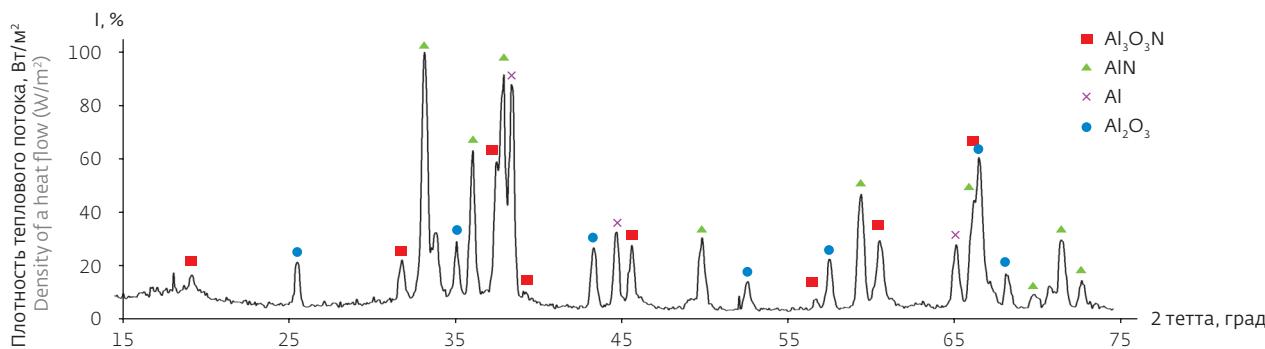


Рис.4. Рентгенограмма продуктов сгорания нанопорошка
Fig.4. Roentgenogram of the combustion products of a nanopowder

получены на меньших навесках (табл.3, обр. 8-14), хотя плотность такого потока, согласно полученным данным, понижается с уменьшением массы образцов.

Вторая стадия горения НПА протекает более интенсивно, и плотность теплового потока в среднем увеличивается в 1,5 раза. При этом разброс плотности не уменьшался – экспериментальные данные различаются примерно в два раза. Средние значения скорости роста плотности тепловых потоков для первой и второй стадий горения НПА составляют соответственно 2,19 и 3,79 Вт/с·м². Среднее значение плотности тепловой энергии при горении НПА в первой серии экспериментов (навески 0,800–0,812 г) составляет $661,16 \pm 38,36$ Дж/м².

Таким образом, горение НПА на первой и второй стадиях отличается от горения горючих материалов в массивном состоянии нестационарностью. Характерное свойство НПА – зависимость скорости изменения плотности тепловых потоков от массы навески. Плотность тепловой энергии зависит от соотношения оксида и нитрида алюминия в конечных продуктах горения.

ЛИТЕРАТУРА

- Сарнер С. Химия ракетных топлив. Перевод с английского / Под ред. В.А. Ильинского. М.: Мир, 1969, с.448.
- Буланов В.Я., Кватер Л.И., Долгаль Т.В. и др. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983, с.278.
- Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Формирование наночастиц в условиях электрического взрыва проводников. – Томск, И: ТПУ, 2008, с.87.
- Азаркевич Е.И., Ильин А.П., Тихонов Д.В., Яблуновский Г.В. Электровзрывной синтез ультради-

After burning of ANP in TM-1 chamber the phase composition of the combustion products was analyzed with the help of a roentgenophase analysis (RPA). As fig.4 demonstrates, the basic crystalline phase in the combustion products is aluminum nitride. It is necessary also to point out that the initial ANP is present in those products in quantities comparable with the nitride.

RESULTS

If the mass of an attachment varied from 0.800 up to 0.812 g (table 3, samples 1-7), the speed of growth of the density of the heat flows changed from 1.68 up to 2.65 W/s·m². At the first stage a nonstationary burning of ANP was observed [8], and the oxygen, which accumulated during adsorption and dissociation of the molecules of water on the surface of nanoparticles during passivation, burnt out.

After a diffusion of the protons inside of the nanoparticles there happened a restoration of the protons up to the atoms of hydrogen and oxidation of a metal [9]. The mass share of the absorbed hydrogen in ANP reached 1.5%. The enthalpy of aluminum combustion at the first stage depends on the form of an attachment, its density and content of hydrogen, therefore a considerable difference in the density of a heat flow was observed. Similar results were obtained with smaller attachments (table 3, samples 8-14), although, according to the received data, the density of such a flow goes down with the reduction of the weight of the samples.

The second stage of ANP burning goes on more actively and the density of a heat flow increases on average 1.5 times. At that, the spread of the values of density did not decrease – the values of the experimental data differ



специальных порошков сплавов и интерметаллических соединений. – ФХОМ, 1997, № 4, с. 85–88.

5. Bennet F.D. High-temperature Exploding Wires. Progress in High-temperature Physics and Chemistry. N.Y.: Pergamon Press, 1968, vol. 2, p.1-63.
6. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. Об активности порошков алюминия. – ФГВ, 2001, Т. 37, №4, с.58–62.
7. Госстандарт РФ. МИ 109-2011. Методика измерений теплового потока при горении нанопорошков металлов.
8. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск, ТГУ, 2002, с.154.
9. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч.2. – И: ИЛ, 1963, с.275.

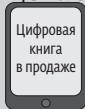
roughly two times. The average values of the speed of growth of the density of the heat flows for the first and second stages of ANP burning are equal, correspondingly to 2.19 and 3.79 W/s·m². The average value of the heat energy during ANP burning in the first series of experiments (attachments of 0.800–0.812 g) equals to 661.16±38.36 J/m².

Thus, burning of ANP at the first and second stages differs from the burning of combustible materials in a massive state by its nonstationarity. A characteristic property of ANP is dependence of the speed of change of the density of the heat flows on the weight of an attachment. The thermal energy density depends on a correlation of the aluminum nitride and oxide in the combustion end products. ■

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"



Цена 517 руб.



ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ (В 2 ТОМАХ). Т. 1

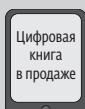
И.В.Суминов, П.Н.Белкин, А.В.Эпельфельд, В.Б.Людин, Б.Л.Крит, А.М.Борисов

В книге рассмотрены явления катодного и анодного нагрева токопроводящих материалов в водных растворах электролитов; процессы локального вскипания электролитов в окрестности электрода с малой поверхностью; формирование сплошной и устойчивой парогазовой оболочки; электрическая проводимость в парогазовой среде; теплофизические и электрохимические аспекты анодного варианта нагрева. Дан критический обзор результатов применения анодного нагрева для закалки, нитроакалки среднеуглеродистых или инструментальных сталей, цементации и нитроцементации конструкционных сталей или железографитов, оксидирования стальных или титановых сплавов. Описаны фазовый состав, структура и эксплуатационные свойства упрочненных материалов. Изложены способы и устройства для нагрева металлов и сплавов в электролите, режимы обработки, составы электролитов и результаты их практического использования. Для научных работников, инженеров, а также преподавателей, аспирантов и студентов физических, химических и технических специальностей.

М.: Техносфера, 2011 – 464 с.
ISBN 978-5-94836-266-3 (общ.)
Т. 1 – ISBN 978-5-94836-267-0



Цена 583 руб.



ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ (В 2 ТОМАХ). Т. 2

И.В.Суминов, П.Н.Белкин, А.В.Эпельфельд, В.Б.Людин, Б.Л.Крит, А.М.Борисов

Во второй части книги систематизированы сведения о современном методе поверхностной обработки и упрочнения металлов, позволяющем получать многофункциональные защитные покрытия, – микродуговом оксидировании (МДО). Рассмотрена история развития исследований по данному вопросу, механизм формирования анодных оксидных пленок, система металл–оксид–электролит и ее особенности, асимметрия проводимости в этой системе, пробой анодных оксидных пленок и искрение, основные представления о процессе МДО и его механизме, роль разряда и динамика его развития при формировании покрытий, получаемых методом МДО, классификация микроплазменных методов, основы технологии МДО (электролиты, режимы), оборудование микродугового оксидирования. Дан сравнительный анализ различных методов анодирования и микродугового оксидирования, проанализирована практика микродугового оксидирования. Подробно рассмотрены состав, структура и свойства МДО-покрытий.

Для инженерно-технических и научных работников, студентов технических вузов.

М.: Техносфера, 2011 – 512 с.
ISBN 978-5-94836-266-3 (общ.)
Т. 2 – ISBN 978-5-94836-268-7

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319 Москва, а/я 91; ☎ (495) 956-3346, 234-0110; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru

