

УДК 544.452.2

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ХРОМА (III) НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ

Л.О. Роот, К.С. Сморгина, Е.С. Звягинцева, А.П. Ильин

Томский политехнический университет
E-mail: genchem@mail.ru

Изучено влияние добавок оксида хрома (III) на процесс горения нанопорошка алюминия в воздухе и параметры его химической активности. Определено, что максимальная скорость окисления повышалась с увеличением содержания исследуемой добавки в смеси и достигала максимума (24,15 мас. %/мин) для смеси нанопорошка алюминия с 1,6 моль. % Cr_2O_3 . Установлено, что добавки оксида хрома (III) (0,1...1,6 моль. %) способствуют увеличению выхода нитрида алюминия, при этом снижая содержание несгоревшего алюминия. Сделан вывод о каталитическом действии добавок оксида хрома (III) на процессы окисления нанопорошка алюминия.

Ключевые слова:

Нанопорошки, нитрид алюминия, нитрид хрома, фазовый состав, термический анализ, горение, тепловой взрыв, синтез сжиганием.

Key words:

Nanopowders, aluminium nitride, chromium nitride, phase content, thermal analysis, burning, heat explosion, combustion synthesis.

Введение

В настоящее время прогресс в материаловедении связывают с применением керамики и металлокерамики, а также нанопорошков (НП) металлов, сплавов и химических соединений в различных областях науки и техники [1]. Перспективным направлением в получении новых материалов является энергосберегающий синтез сжиганием [2]. Для этого необходимы вещества, которые при сгорании дают большой тепловой эффект – энергоаккумулирующие смеси [3]. В середине 80-х гг. прошлого века было установлено, что сжигание ряда порошков металлов и их смесей с оксидами дает возможность получать нитриды в условиях горения в воздухе [4]. Химическое связывание азота воздуха при высоких температурах позволяет получать до 40...80 мас. % нитридов (AlN , TiN , ZrN , HfN и др.). Особый интерес представляет синтез нитрида алюминия, обладающего уникальными свойствами: высокими теплопроводностью и электроизоляционными свойствами [5].

Ранее было установлено, что добавки грубодисперсного порошка хрома оказывают влияние на процесс горения нанопорошка алюминия и на состав конечных продуктов его сгорания [6]. Интерес представляло изучение влияния добавки оксида хрома (III) в малых концентрациях на активность нанопорошка алюминия при его горении,

ее влияния на выход нитрида алюминия и на возможное образование нитридов хрома.

Целью данной работы являлось повышение параметров активности нанопорошка алюминия в смесях с малыми добавками порошка оксида хрома (III) и увеличение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания этих смесей в воздухе.

1. Характеристики исходных материалов

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия, полученный в условиях электрического взрыва алюминиевых проводников в среде газообразного аргона [7]. Микро- и наноструктурные характеристики НП алюминия были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (JSM-6500F). НП алюминия представлял собой частицы преимущественно диаметром 100 нм, форма частиц была близка к сферической [6]. Площадь удельной поверхности (по БЭТ, газоанализатор AS-AP 2020, Philips) была равна $\sim 12 \text{ м}^2/\text{г}$, а насыпная плотность данного образца НП была равна $0,12 \text{ г}/\text{см}^3$. По данным рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Rigaku) НП алюминия состоял из одной фазы – металлического алюминия. При нагревании в воздухе согласно дифференциально-термическому анализу (ДТА) (термоанализатор SDT Q 600 Научно-аналитического центра ТПУ) НП алюминия был не активен до 500...550 °С.

Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГ) заметна десорбция газообразных веществ, сорбированных частицами (~3 мас. %). Выше 550 °С НП проявлял высокую активность: происходило резкое увеличение скорости роста массы (ТГ) и выделение теплоты, носящие взрывоподобный характер (ДТА). Это пороговое явление связано с разрушением защитного двойного электрического слоя и изучено в работе [6].

Порошок оксида хрома (III) был получен с помощью разложения дихромата аммония, размер частиц от 30 до 80 мкм. Частицы представляли собой поликристаллические образования с характерным размером кристаллитов 0,5...1,0 мкм.

2. Результаты экспериментов

Приготовленные смеси исследовали методом ДТА: скорость нагревания 10 град/мин, атмосфера – воздух. На полученных термограммах (рис. 1, 2) видно, что процесс окисления протекал в две стадии. Стадии окисления нанопорошка алюминия в воздухе в условиях линейного нагрева отличаются по температуре и по своей природе от стадий горения, инициированного нагретой нихромовой спиралью. Если при инициировании горения первая стадия связана с выгоранием абсорбированного водорода, то вторая – с высокотемпературным горением самого алюминия [4]. При термическом анализе происходит плавное повышение темпера-

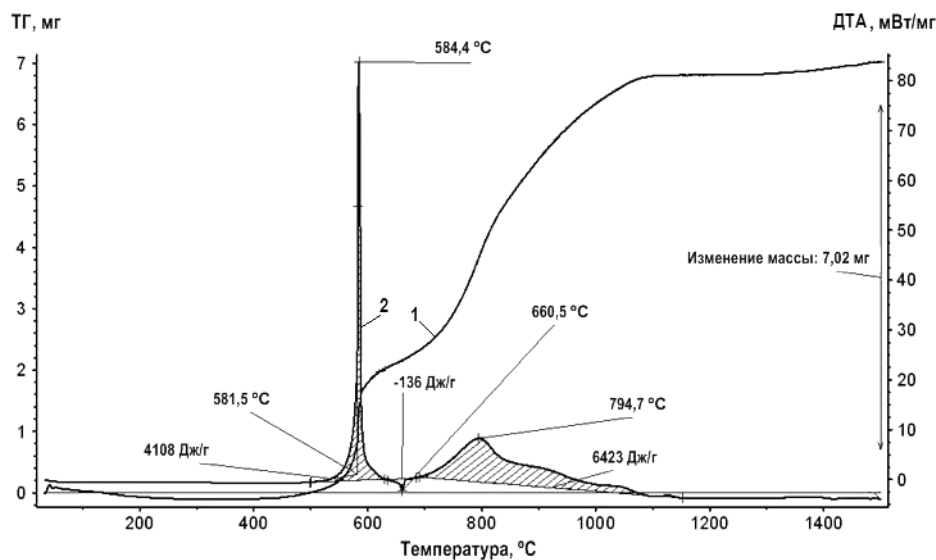


Рис. 1. Термограмма нанопорошка алюминия. Зависимости: 1) ТГ; 2) ДТА

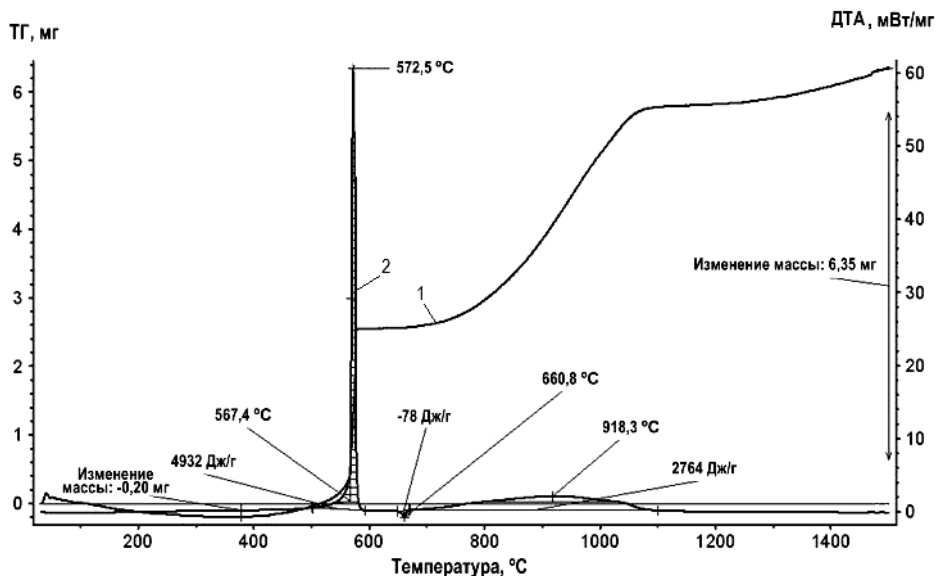


Рис. 2. Термограмма нанопорошка алюминия с добавкой 1,6 моль. % оксида хрома (III). Зависимости: 1) ТГ; 2) ДТА

туры образца, и согласно термограмме (ТГ) водород удаляется вместе с другими газообразными примесями при 100...300 °С (уменьшение массы на 3 %). Поэтому при 450 °С происходит воспламенение металлического алюминия в нагретом нанопорошке. В процессе горения одновременно протекает коалесценция расплавленных наночастиц алюминия и образование крупных капель, которые окисляются при более высоких температурах (вторая стадия окисления алюминия при ДТА) [4].

По данным термограмм были изучены процессы, протекающие при окислении, и рассчитаны параметры химической активности [6] нанопорошка алюминия и его смесей с оксидом хрома (III): температура начала окисления ($T_{н.о.}$, °С), максимальная скорость окисления (V_{max} , мас. %/мин), степень окисленности образца при нагревании до 660 °С (α_{660} , %), тепловой эффект первой стадии (Q_{max1} , Дж/г), степень окисленности образца при нагревании до 660 и 1550 °С (α_{1500} , %), тепловой эффект второй стадии (Q_{max2} , Дж/г). Результаты расчетов приведены в таблице.

Таблица. Параметры химической активности нанопорошка алюминия и его смесей с оксидом хрома (III)

№ п/п	Добавка Cr_2O_3 , моль. %	$T_{н.о.}$, °С	V_{max} , мас. %/мин	α_{660} , %	Q_{max1} , Дж/г	α_{1500} , %	Q_{max2} , Дж/г
1	0	410	6,84	25,5	4108	82,6	6423
2	0,1	410	9,56	25,4	4161	86,8	7704
3	0,2	430	9,05	25,2	3810	83,3	7645
4	0,4	415	10,33	22,3	3103	84,5	9119
5	0,8	405	14,65	25,6	3831	84,9	8040
6	1,6	400	24,15	35,8	4932	86,2	2764

По результатам расчета параметров химической активности было установлено, что добавка оксида хрома (III) не оказывает существенного влияния на температуру начала окисления смесей (415 ± 15 °С). В то же время, добавка Cr_2O_3 даже в минимальном количестве (0,1 моль. %) повышает скорость горения и приводит к перераспределению доли алюминия, сгоревшего во время первой и второй стадий в пользу первой стадии, а также увеличивается количество выделившейся теплоты: на первой стадии – 4108 и 4161 Дж/г, на второй стадии – 6423 и 7704 Дж/г, соответственно, для нанопорошка алюминия без добавки и с добавкой 0,1 моль. % оксида хрома (III) (образец № 2, таблица). В то же время, при добавлении 1,6 моль. % оксида хрома (III) различие увеличивается, и для этого образца составляет: на первой стадии – 4108 и 4932 Дж/г, на второй стадии – 6423 и 2764 Дж/г, соответственно, для нанопорошка алюминия без добавки и с добавкой 1,6 моль. % оксида хрома (III) (образец № 6, таблица).

Для изучения состава продуктов сгорания исследуемые смеси насыпали на подложку из нержавеющей стали и инициировали горение свободной навески нагретой электрическим

током нихромовой спиралью. Образованные в результате горения легкоразрушаемые спеки были дезагрегированы и подвергнуты РФА. На рентгенограммах образцов присутствовали рефлексы, соответствующие следующим фазам: нитриду алюминия, оксинитриду алюминия, оксиду алюминия и остаточному алюминию (рис. 3, 4).

Согласно результатам РФА введение в смесь добавки оксида хрома (III) снижало содержание несгоревшего алюминия и повышало относительное содержание нитрида алюминия в конечных продуктах: максимальный рефлекс нитрида алюминия увеличивался с 79 % при сгорании НП алюминия без добавок (рис. 3) до 100 % для смеси с содержанием 1,6 моль. % оксида хрома (III) (рис. 4). Одновременно максимальный рефлекс остаточного алюминия уменьшился для данных образцов со 100 до 75 %, соответственно.

В продуктах сгорания с добавкой 1,6 моль. % оксида хрома (III), по сравнению с продуктами сгорания НП алюминия без добавок, относительно максимального рефлекса нитрида алюминия возросли по интенсивности рефлексы всех остальных фаз, в то время как максимальный рефлекс {111} несгоревшего алюминия снизился.

В продуктах сгорания не обнаружены кристаллические фазы нитридов хрома и других кристаллических фаз соединений хрома, что наиболее вероятно связано с растворением соединений хрома и образованием различного вида шпинелей, которые сохраняют структуру Al_2O_3 . Вероятность образования шпинелей либо нитридов хрома может быть установлена при тщательном исследовании рефлексов кристаллических фаз в области 2θ 50...60 и 120...130°.

3. Обсуждение результатов

Согласно полученным результатам, введение добавки оксида хрома (III) повышает скорость окисления почти в 4 раза: с 6,84 по 24,15 мас. %/мин. С увеличением содержания добавки оксида хрома (III) доля окисленного алюминия при нагревании до 660 °С практически не меняется. В то время как остаточный после первой стадии алюминий, согласно полученным значениям степени окисленности образца при нагревании до 1500 °С, с увеличением содержания добавки – возрастает. Величины тепловых эффектов, полученных на первой и второй стадиях, подтверждают данные по степени окисленности. С увеличением содержания добавки оксида хрома (III) тепловой эффект первой стадии сначала снижается, а затем резко возрастает при содержании добавки Cr_2O_3 1,6 моль. %. Тепловой эффект, соответствующий второй стадии окисления при введении добавки оксида хрома (III) возрастает, что приводит к увеличению выхода нитрида алюминия.

Каталитическое действие добавки Cr_2O_3 установлено при анализе фазового состава продуктов сгорания: относительное содержание нитрида алюминия возрастало в соответствии с увеличением со-

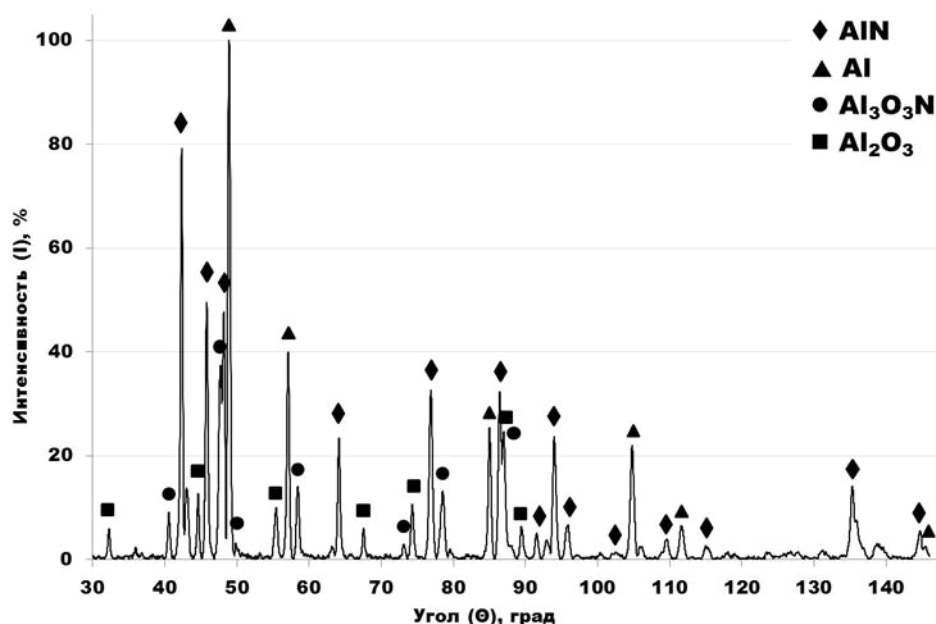


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов сгорания нанопорошка алюминия

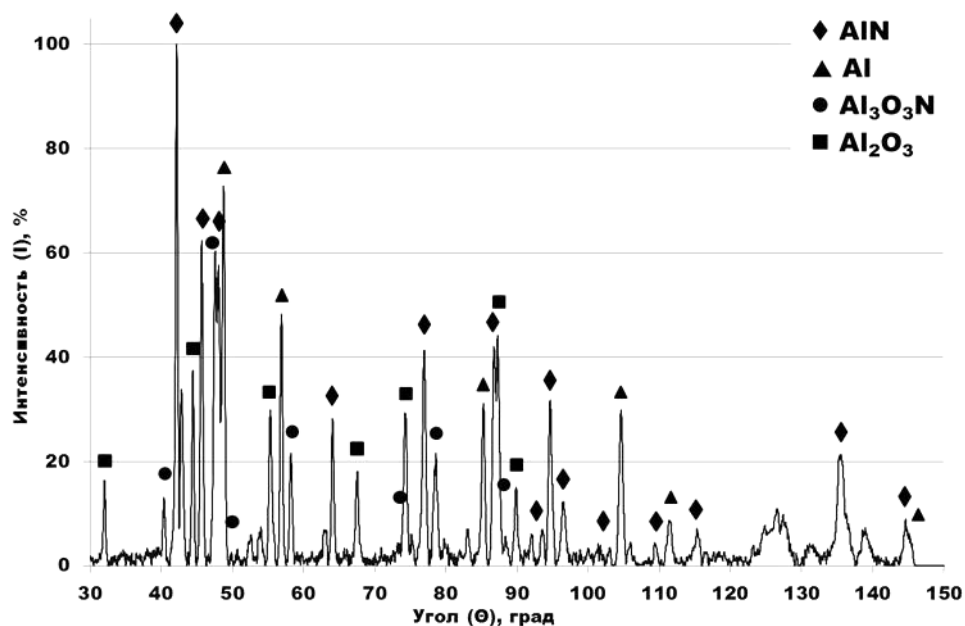


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с оксидом хрома (III) (1,6 моль. %)

держания добавки. Возможным проявлением каталитического эффекта может быть снижение энергии активации процесса образования нитрида алюминия: нитриды хрома устойчивы до 3000 °С и могли являться зародышами в формировании менее термостойкого (до 2400 °С) нитрида алюминия из газовой фазы.

В отличие от ранее проведенных исследований продуктов сгорания смесей НП алюминия с порошком хрома, в которых были обнаружены фазы нитридов хрома, в случае добавки оксида хрома, они не были установлены. Необходимо отметить,

что в конечных продуктах сгорания не были зафиксированы и другие соединения хрома, что, наиболее вероятно, связано с растворением Cr_2O_3 в Al_2O_3 , в соответствии со сходством свойств соединений алюминия и трехвалентного хрома.

Выводы

1. Экспериментально установлено, что добавки порошкообразного оксида хрома (III) в процессе горения нанопорошка алюминия в воздухе повышают выход нитрида алюминия в конечных продуктах сгорания: максимальный ре-

- флекс нитрида алюминия увеличивался на 21 %, в то время как максимальный рефлекс остаточного алюминия уменьшился на 25 % для образца с содержанием 1,6 моль. % оксида хрома (III) по сравнению с образцом нанопорошка алюминия без добавок.
- Установлено, что при сгорании смесей нанопорошка алюминия с порошком оксида хрома (III) нитриды хрома не обнаружены, как и другие соединения хрома, что объясняется образованием различного вида шпинелей, которые сохраняют структуру оксида алюминия вследствие сходства свойств соединений алюминия и трехвалентного хрома.
 - Согласно полученным экспериментальным результатам, каталитическое действие добавок оксида хрома (III), связано с увеличением скорости окисления смесей и относительного выхода нитрида алюминия в конечных продуктах сгорания, а также с понижением энергии активации при образовании зародыша нитрида хрома как более тугоплавкого в сравнении с нитридом алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — № 5. — С. 431–448.
- Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида. — М.: Металлургия, 1986. — 279 С.
- Марчук Г.И., Образцов И.Ф., Седов Л.И. и др. Научные основы прогрессивной техники и технологии. — М.: Машиностроение, 1976. — 376 с.
- Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. — 1990. — № 9. — С. 32–34.
- Самсонов Г.В. Нитриды. — Киев: Наукова думка, 1969. — 371 с.
- Ильин А.П., Толбанова Л.О. Температура начала окисления нанопорошков алюминия, молибдена, вольфрама, порошка хрома и их смесей // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 317. — № 3. — С. 19–24.
- Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. — Томск: Изд-во ТГУ, 2005. — 147 с.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 546.3:537.39:544.77.023.523

ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

А.В. Коршунов

Томский политехнический университет
E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием комплекса методов, включающего растровую и просвечивающую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбцию аргона и динамическое рассеяние света изучен дисперсный состав и морфология частиц электровзрывных порошков металлов Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W. Показаны особенности применения методов к образцам с полимодальным распределением частиц по диаметру, уточнена зависимость вида функции распределения по диаметру от плотности металла и условий электрического взрыва. На основании экспериментально установленных морфологических и структурных различий частиц наноразмерного диапазона с диаметром менее 50...80 нм, имеющих преимущественно полиэдрическую форму, и сферических частиц микронного диапазона, а также термодинамических расчетов предложено объяснение процесса формирования частиц различных размеров в условиях электрического взрыва на основе эффекта переохлаждения малых объемов расплавленного металла.

Ключевые слова:

Металлы; электровзрывные порошки; наночастицы; дисперсность, морфология, структура.

Key words:

Metals; powders produced by the method of electric explosion of wires; nanoparticles; dispersivity, morphology, structure.

Введение

Перспективы применения высокодисперсных порошков металлов (субмикронных и нанопорошков) связаны с возможностью их использования в качестве компонентов твердых топлив, при получении функциональных наноструктурированных материалов, в органическом и неорганическом синтезе [1–4]. Получение нанопорошков металлов, как правило, сопряжено с необходимостью высокоэнергетического

воздействия (плазмохимический синтез, лазерная абляция, электроразрядные методы, электрический взрыв проводников и др.) на вещества [2]. Неравновесные условия, в которых происходит формирование наночастиц, способствуют протеканию физико-химических процессов (фазовые переходы, химические реакции) с высокой скоростью при больших градиентах температуры и давления [2] и оказывают влияние на структуру частиц и свойства порошков.