

08

Влияние однородных магнитного и электрического полей на микроструктурные и субструктурные характеристики продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

© А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, А.Я. Пак

Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: pasembellum@mail.ru

(Поступило в Редакцию 13 июля 2015 г.)

Исследовано влияние постоянных электрического и магнитного полей на микро- и субструктурные характеристики продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе. Установлено, что при сгорании нанопорошка алюминия в магнитном поле формируются монокристаллы гексагонального габитуса, а при сгорании в электрическом поле формируются ограненные кристаллиты слоистой морфологии. Поля оказывают заметное влияние на параметры кристаллической решетки оксида и нитрида алюминия: они снижают размеры областей когерентного рассеяния в нитриде алюминия, и повышают их в γ -оксиде алюминия. В то же время смещение атомов относительно положения равновесия уменьшилось для всех кристаллических фаз при действии полей, за исключением нитрида алюминия в магнитном поле. Полученные результаты объясняются ориентирующим и стабилизирующим действием полей на продукты сгорания нанопорошка алюминия в воздухе.

Введение

Ранее считалось [1,2], что при сгорании порошкообразных металлов в воздухе конечными продуктами сгорания являются оксиды этих металлов. В работах [3,4] было установлено, что в конечных продуктах сгорания нанопорошка алюминия и его смесей с оксидами стабилизируются соответствующие нитриды, что не согласуется с данными термодинамических расчетов [5]. При нагревании нанопорошка алюминия (НП) в газообразном азоте образуется нитрид алюминия, при этом сферическая форма частиц сохраняется [6]. Энтальпия образования AlN составляет -320 kJ/mol , что в 2.5 раза меньше энтальпии образования γ -оксида алюминия (-837 kJ/mol), поэтому взаимодействие алюминия с азотом при нагревании протекает в диффузионном режиме, а с воздухом — в режиме теплового взрыва [7]. Формирование нитрида алюминия снижает характеристики высокоэнергетических материалов [8], а форма и размеры продуктов сгорания определяют двухфазные потери твердых топлив. Процесс фазообразования протекает самопроизвольно с участием кислорода и азота воздуха. Температура продуктов горения достигает $2200\text{--}2400^\circ\text{C}$, и наряду с диффузионными процессами окисления и фазообразования протекают процессы испарения–конденсации с образованием нитевидных кристаллов (вискеров) AlN . В процессе горения нанопорошка алюминия наблюдались колебательные процессы (температура–скорость), сопровождающиеся формированием двухуровневых нитевидных кристаллов. Известно, что электрическое и магнитное поля влияют на структурные характеристики продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [9,10]. В то же время практически не изучено

влияние полей на микроструктурные и субструктурные характеристики продуктов сгорания порошкообразного алюминия [11].

Целью работы являлось установление закономерностей влияния постоянных электрического и магнитного полей на микроструктурные и субструктурные характеристики продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе.

Экспериментальные результаты

Для исследования влияния воздействия постоянных магнитного и электрического полей на структуру конечных продуктов сгорания нанопорошка алюминия проводили сжигание образцов в алундовых тиглях. В тигли помещали навеску нанопорошка алюминия (по 3 г) без уплотнения, один тигель помещали на дюралюминиевой пластине в поле постоянного магнита (индукция поля 0.34 T), другой тигель помещали только на дюралюминиевую пластину, третий тигель помещали в постоянное электрическое поле плоского воздушного конденсатора (напряженность поля 10 kV/m). Горение инициировали с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали, во всех тиглях процесс протекал в режиме свободного доступа воздуха. После сгорания и охлаждения тиглей продукты синтеза дезагрегировали и просеивали через сито с размерами ячеек $63 \mu\text{m}$. Рентгеноструктурные исследования образцов продуктов сгорания проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор излучения Shimadzu CM-3121).

Ранее было установлено, что основными кристаллическими фазами продуктов сгорания нанопорошка

алюминия в воздухе являются AlN , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ и несгоревший алюминий [12].

При сгорании нанопорошка алюминия в тигле происходило формирование неограниченных кристаллитов с размерами до $5\text{--}8\ \mu\text{m}$ (рис. 1).

При сгорании нанопорошка алюминия в однородном постоянном магнитном поле в алуновом тигле происходило формирование монокристаллов нитрида алюминия гексагонального габитуса с хорошим ограничением и характерными размерами $2\text{--}4\ \mu\text{m}$ (рис. 2).

На рис. 3 представлена микрофотография образца (общий вид), сожженного в алуновом тигле на расположенной горизонтально пластине, подключенной к электроду с отрицательным электрическим потенциалом.

На микрофотографии (рис. 3) видна микроструктура продуктов сгорания: поверхность образована пластинами (видны ступени роста), что свидетельствует о ступенчато-слоистом росте кристаллов в данных условиях.

Анализ данных рентгенофазового анализа продуктов сгорания нанопорошка алюминия показал, что содержание нитрида алюминия максимально при формировании продуктов сгорания в магнитном поле, затем — в электрическом поле. Минимальное содержание нитрида алюминия обнаружено в продуктах сгорания нанопорошка алюминия в тигле без воздействия полей. Необходимо отметить, что, согласно рентгеноструктурному анализу, структура фазы AlN , сформировавшейся при горении нанопорошка алюминия в тигле в магнитном поле, отличается от структуры этой фазы, сформировавшейся в других условиях: интенсивность дифракционного максимума от плоскости $(10\bar{1}0)$ нитрида алюминия возросла в 1.1 раза (увеличилась на 10%).

Математический расчет параметров кристаллической структуры продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе без воздействия поля, в магнитном поле и в электрическом поле проводили с использованием программного пакета PowderCell 2.4 с использованием структурных параметров из карточек эталонных образцов сравнения базы PDF2+. Результаты рентгеноструктурного анализа приведены в таблице.

Согласно полученным результатам (таблица), образовавшийся в процессе горения AlN имел расчетные значения параметров решетки, различающиеся с эталоном в 4-м знаке после запятой. Нитрид алюминия характеризовался размерами ОКР примерно $119\ \text{nm}$ и смещением атомов относительно положения равновесия $1.9 \cdot 10^{-3}$. Фаза нитрида алюминия, сформированная в магнитном поле, характеризовалась уменьшением параметра a на 0.01% и параметра c на 0.05%. В то же время область когерентного рассеяния уменьшилась на 32%, и наблюдалось небольшое увеличение смещения атомов относительно положения равновесия. Таким образом, воздействие магнитного поля на формирующуюся фазу AlN привело к увеличению механической напряженности решетки: параметры решетки уменьшились, что подтверждается уменьшением величины ОКР и увеличением смещения атомов относительно положения равновесия.

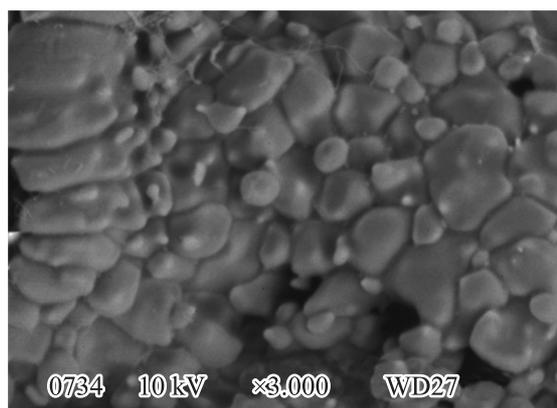


Рис. 1. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алуновом тигле в воздухе.

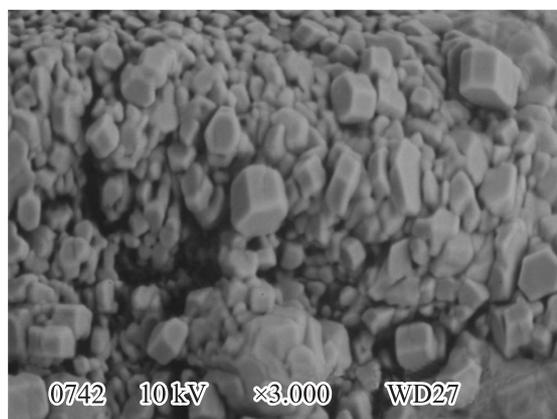


Рис. 2. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алуновом тигле при воздействии однородного постоянного магнитного поля.

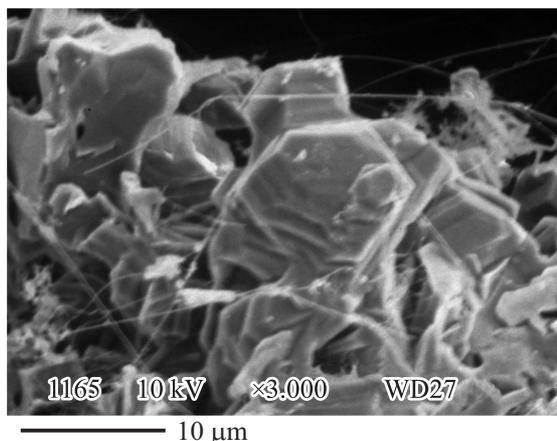


Рис. 3. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе в алуновом тигле, установленном на электроде с отрицательным электрическим потенциалом.

Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов сгорания нанопорошка алюминия

Фаза	Вид воздействия	Параметр решетки, nm		Область когерентного рассеяния (d_{csr}), nm	Смещение атомов относительно положения равновесия, $\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$
		рассчитанный	эталон		
AlN	Без поля	$a = 0.31126$ $c = 0.49781$	$a = 0.3113$ $c = 0.4981$	119	1.90
	Магнитное поле	$a = 0.31124$ $c = 0.49775$		80	1.95
	Электрическое поле	$a = 0.31082$ $c = 0.49666$		77	0.44
γ -Al ₂ O ₃	Без поля	$a = 0.47962$ $c = 1.29177$	$a = 0.4761$ $c = 1.2995$	42	1.61
	Магнитное поле	$a = 0.47587$ $c = 1.29900$		95	0.24
	Электрическое поле	$a = 0.48005$ $c = 1.28934$		70	0.61
Al	Без поля	$a = 0.40490$	$a = 0.4049$	96	0.64
	Магнитное поле	$a = 0.40484$ $c = 0.40484$		255	1.02
	Электрическое поле	$a = 0.40438$		81	0.29

Действие электрического поля на фазу AlN неоднозначно: параметры решетки и размеры ОКР уменьшились, но смещение атомов относительно положения равновесия уменьшилось существенно (примерно в 3 раза).

Субструктурные характеристики γ -Al₂O₃, сформированного в процессе горения без поля, отличаются от эталона только по параметру c (менее 0.59%). Этот образец характеризуется областью когерентного рассеяния размерами 42 nm и величиной смещения атомов относительно положения равновесия $1.61 \cdot 10^{-3}$. При формировании фазы γ -Al₂O₃ в магнитном поле параметры его решетки практически сравнимы с эталоном, но в то же время размеры области когерентного рассеяния увеличились более чем в 2 раза и величина смещения атомов относительно положения равновесия уменьшилась в 6 раз. Следовательно, магнитное поле приводит к стабилизации более стабильной фазы γ -Al₂O₃, в сравнении с аналогичной фазой, сформированной без воздействия поля.

Действие электрического поля на γ -Al₂O₃ привело к увеличению параметра a на 0.82%, а по параметру c — к уменьшению на 0.78%. В то же время область когерентного рассеяния увеличилась примерно в 2 раза, а величина смещения атомов также увеличилась в 2.5 раза относительно субструктуры γ -Al₂O₃, сформированной без поля.

Не сгоревшая фаза алюминия формируется из нанопорошка за счет тепла, выделившегося при горении. Как правило, температура достаточна для спекания нанопорошка алюминия в крупные капли, на которые также действовали поля.

Согласно данным таблицы, кубическая решетка остаточного алюминия по параметру a не изменялась, фаза алюминия после горения характеризуется областью рассеяния 96 nm и смещением атомов относительно положения равновесия $0.64 \cdot 10^{-3}$. Остаточный алюминий в магнитном поле характеризуется уменьшенным параметром решетки (на 0.01%), и размером области когерентного рассеяния 255 nm (в 3 раза больше), и увеличенным в 1.5 раза смещением атомов относительно положения равновесия. Действие электрического поля приводит к более существенному уменьшению параметра решетки, но в то же время область когерентного рассеяния в сравнении с образцом без поля уменьшается на 15%, и смещение атомов относительно положения равновесия также уменьшилось в 2 раза.

Следовательно, действие магнитного поля на алюминий приводит к уменьшению параметра решетки, увеличению размера области когерентного рассеяния и величины смещения атомов относительно положения равновесия, что неоднозначно влияет на стабилизацию фазы алюминия, сформировавшейся в магнитном поле. В то же время электрическое поле уменьшало параметр решетки, но мало влияло на величину области когерентного рассеяния и уменьшало величину смещения атомов относительно положения равновесия: действие полей на стабильность кристаллической решетки алюминия (параметры субструктуры) неоднозначно.

Заключение

Постоянные магнитное и электрическое поля оказывали заметное влияние на микро- и субструктуру основных продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе. Оба поля способствовали кристаллизации продуктов сгорания: в магнитном поле формировались объемные монокристаллы, а в электрическом — плоские кристаллы, образующие друзы.

Более устойчивой структурой является кристаллическая фаза, характеризующаяся максимальным значением размеров области когерентного рассеяния и минимальным смещением атомов относительно положения равновесия — фаза γ - Al_2O_3 , образующаяся при сгорании нанопорошка алюминия в электрическом поле.

Механизм действия полей, предложенный ранее [11], связан со стабилизацией аморфных продуктов сгорания, их переохлаждением и кристаллизацией в тепловой волне. Источник тепловой энергии — запасенная энергия наноструктур, образующихся при горении нанопорошка алюминия. Анализ субструктурных характеристик продуктов сгорания показал, что наиболее устойчивой (стабильной) кристаллической структурой является γ - Al_2O_3 , сформированный в электрическом поле.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ. Грант № 15-03-05385.

Список литературы

- [1] Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972. 294 с.
- [2] Сарнер С. Химия ракетных топлив. М.: Мир, 1969. 488 с.
- [3] Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. Вып. 2. С. 71-74.
- [4] Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. // Порошковая металлургия. 1990. Вып. 9. С. 32-35.
- [5] Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 1983. Вып. 3. С. 22–29.
- [6] Кориунов А.В. Размерные и структурные эффекты в процессах окисления металлов. Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2013. 360 с.
- [7] Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. 154 с.
- [8] Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус К, 2000. 596 с.
- [9] Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Смоляков В.К., Итин В.И. СВС. Теория и практика. Черноголовка: Территория, 2001. С. 215–235.
- [10] Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / Под ред. А.Г. Мержанова. Черноголовка: Территория, 2003. 368 с.
- [11] Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Рот Л.О. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 20. С. 49–53.
- [12] Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Тимченко Н.А. // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. Вып. 3. С. 72–76.