

UDC 544.43

IDENTIFICATION OF MATHEMATICAL MODELS OF REDUCED REACTION SCHEME

V.A. Vaytiev, E.V. Stepashina, S.A. Mustafina

Sterlitamak Branch of Bashkir State University

The authors have developed the algorithm to solve an inverse problem for the reduced reaction schemes which allows determining kinetic parameters of reaction schemes with smaller dimension preserving dynamics of concentration target substances. The mathematical model of the reduced scheme of α -methylstyrene dimerization was identified. Rate constants of stages and activation energy values were found for this model.

Key words:

Inverse problem, reduction of the kinetic schemes, reaction mechanism.

REFERENCES

1. Stepashina E.V., Mustafina S.A. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 320, 3, pp. 31–36.
2. Baytimerova A.I. *Matematicheskoe modelirovanie i chislennoe issledovanie kataliticheskikh processov v kaskade reaktorov*. Diss. ... cand. fiz.-mat. nauk. (Mathematical modeling and numerical investigation of catalytic processes in reactor column): Diss. ... Cand. fys-math. Sci. Ufa, 2009. 127 p.
3. Stepashina E.V. *Algoritmy redukcii kineticheskikh skhem slozhnykh khimicheskikh protsessov*. Diss. ... cand. fiz. and mat. nauk. (Algorithms of reduction of kinetic diagrams in complex chemical processes) Diss. ... Cand. fys-math. Sci. Ufa, 2013. 160 p.
4. Stepashina E.V., Mustafina S.A. *Sistemy upravleniya i informatsionnye tekhnologii*, 2012. 47, 1, pp. 14–19.
5. Xia G., Michelangeli D.V., Makar P.A. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009. 9, pp. 4341–4362.

УДК 544.452.2

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ОТ МАССЫ НАВЕСКИ И ДАВЛЕНИЯ ВОЗДУХА ПРИ ГОРЕНИИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

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

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

Экспериментально обоснованы методы повышения выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания нанопорошка алюминия в воздухе: повышение массы навески нанопорошка алюминия и повышение давления воздуха. Установлено, что с помощью увеличения массы навески сжигаемого нанопорошка алюминия до 15 г или при повышении давления воздуха до 120 кПа увеличивается выход нитрида алюминия примерно на 30 %. Экспериментально подтвержден ранее предложенный механизм формирования нитевидных кристаллов из газовой фазы.

Ключевые слова:

Нитрид алюминия, оксид алюминия, нанопорошок алюминия, горение, продукты сгорания, газофазная реакция, высокотемпературная реакция, синтез сжиганием, нитридсодержащие керамические материалы.

Введение

Изучение горения в воздухе нанопорошков (НП) алюминия, бора, кремния, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала и хрома, а также смесей их оксидов с НП алюминия показало, что в составе продуктов их сгорания в воздухе содержались в виде самостоятельных кристаллических фаз соответствующие нитриды [1–3]. Среди различного вида материалов интерес представляет нитрид алюминия и нитридсодержащие композиты на его основе, что связано с его уникальными свойствами: нитрид алюминия является хорошим изолятором, устойчив в среде азота до высоких температур, в то же время по теплопроводности сравним с серебром. В настоящее время алюминонитридная керамика широко используется в качестве

подложек в электронике. Нитрид алюминия не смачивается жидким алюминием, поэтому изделия из него широко применяются в литейном производстве.

Одним из наиболее перспективных методов получения нитридсодержащих композитов является синтез сжиганием порошкообразного алюминия или нанопорошка алюминия в воздухе [4]. Это направление в настоящее время интенсивно развивается, так как синтез протекает в самоподдерживающемся экзотермическом режиме за относительно короткое время. Для масштабного производства нитридсодержащих материалов и технической керамики с помощью синтеза сжиганием в воздухе необходимо разработать методы повышения выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания.

Целью данной работы являлось экспериментальное определение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания нанопорошка алюминия в зависимости от массы нанопорошка алюминия и от давления воздуха.

Методики эксперимента и характеристика исходных материалов

НП алюминия получали с помощью электрического взрыва алюминиевых проводников в среде газообразного аргона [5]. Для этого использовали опытно-промышленную установку «УДП-4Г», изготовленную в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета. Схема установки приведена на рис. 1.

Техническая реализация данного метода получения нанопорошков основана на распылении металлических проводников мощными импульсами электрического тока при разряде батареи конденсаторов.

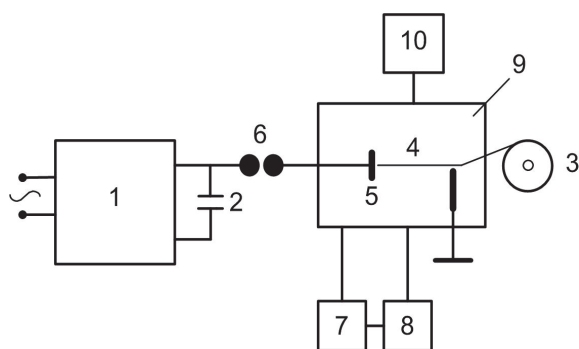


Рис. 1. Схема электровзрывной установки УДП-4Г

Взрываемая проволока с помощью механизма подачи – 3 непрерывно движется во взрывную камеру – 9. В это время происходит зарядка емкостного накопителя – 2 от источника питания – 1. При достижении проволокой минимального зазора до высоковольтного электрода – 5 происходит взрыв отрезка проволоки – 4. Образующийся аэрозоль с помощью системы циркуляции газа – 8 поступает в накопитель – 7, где НП отделяется от аргона. К установке подключена система вакуумирования и подачи газа – 10. Рабочее напряжение, подаваемое на проводник, регулируется с помощью коммутатора – 6. Частота взрывов составляет около 1 Гц. Производительность установки по алюминию составляет 50 г/ч, а по вольфраму – 300 г/ч. Для других металлов производительность установки УДП-4Г лежит в пределах 50–300 г/ч [6].

Порошки для исследования получали взрывом проволок диаметром 0,3 мм длиной 60 мм в среде аргона. Величина введенной в проводник энергии составила 1,5 энергии его сублимации при напряжении 26 кВ. Содержание примесей металлов в исходном проводнике алюминия составляло 0,3 мас. %. Полученные НП пассивировали в среде аргона при медленном окислении малыми добавками воздуха. Содержание металлического алюминия в полученном НП было определено с использованием волюмометрии и составляло 91 мас. %. Распределение ча-

стиц по диаметру было близко к нормально-логарифмическому [5]. НП алюминия представлял собой частицы диаметром 100 нм, форма частиц была близка к сферической, имелись отдельные агломераты частиц, которые были частично спечены (рис. 2). Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляла 12 м²/г.

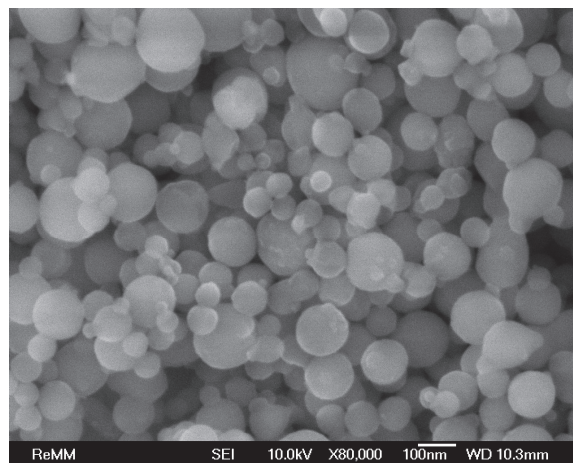


Рис. 2. Микрофотография исходного нанопорошка алюминия

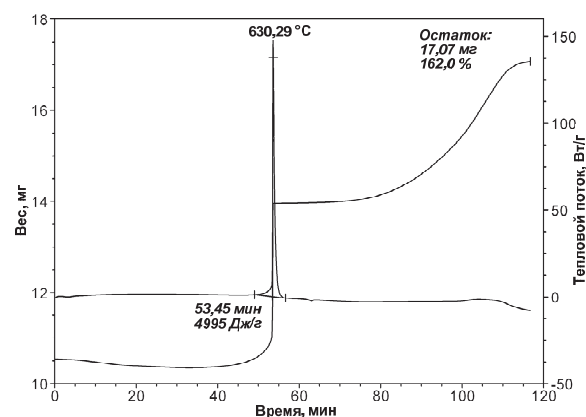


Рис. 3. Термограмма исходного нанопорошка алюминия

Исходный НП алюминия анализировали на термическую устойчивость с помощью термоанализатора SDT Q600 Научно-аналитического центра Томского политехнического университета. По результатам термогравиметрического анализа была заметна десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц (~3 мас. %). Затем происходило ступенчатое увеличение массы и интенсивное выделение теплоты, несущее взрывоподобный характер (рис. 3).

Таким образом, после пассивирования НП алюминия устойчив при стандартной температуре, но при нагревании в воздухе, согласно дифференциально-термическому анализу, НП алюминия проявлял высокую активность. В то же время частицы НП алюминия были защищены достаточно плотной и термически устойчивой оксидно-гидроксидной оболочкой [7].

Для изучения состава продуктов сгорания исследуемые образцы сжигали по методике [2]. По-

сле остывания образцов продукты сжигания дезагрегировали в агатовой ступе и подвергали рентгенофазовому анализу (РФА) для установления фазового состава. РФА проводили с помощью дифрактометра ДРОН 3,0 по стандартным методам [1].

Результаты экспериментов

Влияние массы образца нанопорошка алюминия на выход нитрида алюминия. Результаты исследований показали, что с увеличением массы образцов исходного НП алюминия содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания увеличивалось, содержание остаточного алюминия было антибатно содержанию нитрида алюминия. Выход нитрида алюминия не достигал максимума и имел тенденцию к росту с увеличением массы исходного НП алюминия (таблица).

Соотношение оксид/нитрид, равное 1/3, в продуктах сгорания менялось слабо при увеличении массы образцов. Рассчитанная по составу продуктов сгорания степень превращения исходного алюминия в продукты (без учета недогорания) показала, что во всем диапазоне масс образцов алюминий реагировал преимущественно с азотом. Самостоятельная фаза нитрида алюминия в продуктах сгорания являлась основной (по результатам РФА), начиная с массы исходных образцов 1,0 г. Рефлексы оксида алюминия присутствовали на рентгенограммах, но максимальная относительная интенсивность его 100-процентного рефлекса не превышала 30 % по отношению к 100-процентному рефлексу нитрида алюминия.

Таблица. Компонентный состав и масса продуктов сгорания нанопорошка алюминия при свободном доступе воздуха

Масса исходных образцов, г	AlN (в пересчете на связанный азот), мас. %	Al ₂ O ₃ ($\alpha+\gamma$), мас. %	Al, мас. %	Увеличение массы образцов при горении, %
0,1	20,8±1,0	42,9±2,1	36,3±1,1	34,4±3,1
0,3	40,2±2,0	37,2±2,6	22,6±0,6	35,1±3,3
0,5	39,2±2,0	37,2±2,7	23,6±0,7	36,5±3,3
1,0	43,9±2,2	34,5±2,8	21,6±0,6	38,4±3,2
3,0	50,4±2,5	29,0±3,1	20,6±0,6	41,5±3,4
5,0	64,4±3,2	23,2±3,6	12,4±0,4	40,4±3,2
7,0	68,8±3,4	21,0±3,7	10,2±0,3	39,1±3,4
15,0	69,6±3,7	20,5±3,5	9,8±0,3	38,9±3,4

Проведенные эксперименты по увеличению выхода нитрида алюминия показали, что при использовании навесок более 15 г выход нитрида алюминия увеличивался примерно на 30 %. В то же время возникала проблема с термостойкостью подложек и их устойчивости к резкому перепаду температур: известные термостойкие материалы (корунд, алунд, поликор, гексагональный нитрид бора) разрушались в процессе синтеза за счет высокой температуры (2200–2400 °С) и диффузионного проникновения паров алюминия в материал.

Влияние давления воздуха на выход нитрида алюминия. Согласно полученным данным, ограничение доступа воздуха позволяло увеличить содержание связанного азота в конечных продуктах горения (на 13,2 мас. % в пересчете на нитрид алюминия). Снижение давления в результате преимущественного выгорания кислорода воздуха должно приводить к быстрому затуханию процесса: НП алюминия устойчиво горит в среде азота уже при избыточном давлении 103 кПа и более. В то же время снижение давления должно способствовать протеканию реакций в газовой фазе (по правилу Ле-Шателье-Брауна) при горении НП алюминия в воздухе. Рентгенофазовый анализ продуктов показал, что относительная интенсивность рефлексов фазы нитрида алюминия возрастала при сжигании в бомбе по сравнению с рефлексами нитрида алюминия, полученного при сжигании в условиях свободного доступа воздуха.

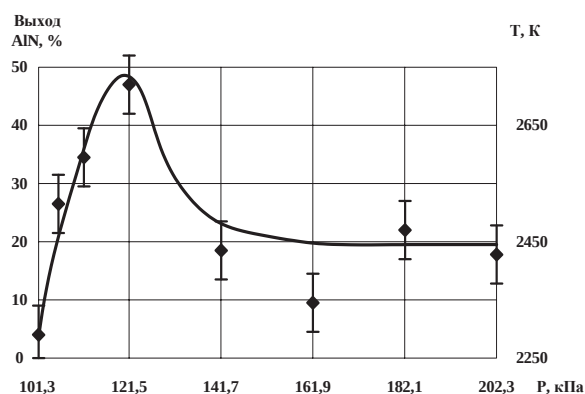


Рис. 4. Зависимость выхода нитрида алюминия при сгорании нанопорошка алюминия в воздухе от давления в зоне горения

С увеличением давления воздуха наблюдалось повышение выхода нитрида алюминия, что сопровождалось повышением температуры в процессе горения. Ранее было установлено, что нитрид алюминия синтезируется при высоких температурах (2200–2400 °С) и кристаллизуется из газовой фазы [8]. При этом образовывались нитевидные кристаллы (вискеры). При дальнейшем увеличении давления перевод нитрида алюминия в газовую фазу становился менее эффективным и выход нитрида алюминия снижался (рис. 4), что соответствует ранее предложенному механизму синтеза нитрида алюминия сжиганием НП алюминия в воздухе.

Увеличение массы навески НП алюминия при ее одинаковой конической форме приводит к повышению температуры при горении, которая ограничена температурой диссоциации нитрида алюминия (~2700 К). К аналогичному результату приводит и небольшое повышение давления: увеличивается температура горящего НП алюминия. Таким образом, наблюдается прямая корреляция между температурой горения и выходом нитрида алюминия в продуктах сгорания НП алюминия в воздухе.

Выводы

1. Увеличение выхода нитрида алюминия (примерно на 30 %) достигается путем увеличения массы навески сжигаемого нанопорошка алюминия до 15 г.
2. При понижении давления воздуха за счет выгорания кислорода выход нитрида алюминия увеличивается на 5–8 мас. %, но в тоже время возрастала доля несгоревшего нанопорошка алюминия.
3. При повышении давления воздуха до 120 кПа выход нитрида алюминия увеличивается примерно на 28 мас. %, но при дальнейшем повы-

шении давления выход нитрида алюминия снижается до 20 мас. %.

4. Выход нитрида алюминия с повышением давления воздуха при горении нанопорошка алюминия увеличивается, что согласуется с ранее полученными данными по формированию нитевидных кристаллов из газовой фазы: в процессе горения при высоком давлении снижается доля нитевидных кристаллов нитрида алюминия, образовавшихся из газовой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ НИР 3.3055.2011 и при частичной поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
2. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама и молибдена и порошком хрома: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2007. – 19 с.
3. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
4. Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида; пер. с яп. В.Я. Серебрякова, А.Н. Синицыной. – М.: Металлургия, 1986. – 276 с.
5. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.

6. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 133–139.
7. Ильин А.П. Получение и свойства электровзрывных нанопорошков металлов, сплавов и интерметаллидов // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 71–74.
8. Ильин А.П., Толбанова Л.О., Акопджанов А.Г. Синтез вискеро-нитридов алюминия в условиях горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 6. – С. 23–26.

Поступила 07.03.2013 г.

UDC 544.452.2

THE DEPENDENCE OF ALUMINUM NITRIDE YIELD ON WEIGHT MASS AND AIR PRESSURE AT ALUMINUM NANOPOWDER COMBUSTION

L.O. Root, E.S. Zvyagintseva, A.P. Ilyin

Tomsk Polytechnic University

The authors have proved by the experiment the methods for increasing aluminum nitride yield in air combustion products of aluminum nanopowder: the increase of mass of aluminum nanopowder weight and air pressure rise. It was ascertained that increasing the mass of combusted aluminum nanopowder weight to 15 g or rising air pressure to 120 kPa it is possible to increase aluminum nitride yield approximately by 30 %. The earlier proposed mechanism of forming whiskers from gas phase was proved by the experiments.

Key words:

Aluminium nitride, aluminium oxide, aluminium nanopowder, burning, combustion products, gasphase reaction, high-temperature reaction, combustion synthesis, nitridecontaining ceramic materials.

REFERENCES

1. Ilyin A.P., Gromov A.A. *Gorenie aluminia i bora v sverkh-tonkom sostoyanii* (Combustion of aluminum and boron in hyperfine state). Tomsk, 2002. 154 p.
2. Tolbanova L.O. *Sintez keramicheskikh nitriddosoderzhashchikh materialov szhiganiem v vozdukh smesey nanoporoshka alyuminya s nanoporoshkami volframa i molibdena i poroshkom khroma*. Avtoref. diss. ... cand. tekh. nauk. (Synthesis of ceramic nitride-containing materials by air combustion of mixtures of aluminum, tungsten and molybdenum nanopowders and chrome powder): Diss. ... Cand. tech. Sci. Tomsk, 2007. 19 p.
3. Gromov A.A., Khabas T.A., Ilyin A.P. *Gorenie nanoporoshkov metallov* (Metal nanopowder combustion). Tomsk, Deltaplan, 2008. 382 p.

4. Yanagid Kh. *Tonkaya tekhnicheskaya keramika* (Fine technical ceramics). Moscow, Metallurgiya, 1986. 276 p.
5. Nazarenko O.B. *Elektrovzryunye nanoporoshki: poluchenie, svoystva, primeneniye* (Electroexplosive nanopowders: production, properties, application). Tomsk, 2005. 148 p.
6. Ilyin A.P. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2003. 306, 1, pp. 133–139.
7. Ilyin A.P. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2005. 308, 4, pp. 71–74.
8. Ilyin A.P., Tolbanova L.O., Akopdzhanov A.G. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2007. 6, pp. 23–26.