

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Рук. деп. в ВИНТИ №43-В2024 от 25.11.2024г.

УДК 541.123.81+669.71

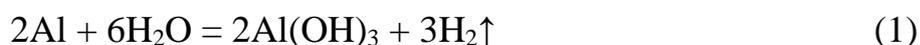
Терещенко А.Г.

Гигроскопичность порошков алюминия:
экспериментальные данные и анализ процессов

Томск, 2024

1. Введение

Гигроскопичность порошков алюминия систематически почти не исследовалась, что косвенно говорит о том, что на практике со стабильностью порошков алюминия особых проблем не возникает. Из энциклопедий и справочников [1 – 4] можно узнать, что в обычных условиях алюминий покрыт тонкой окисной плёнкой и поэтому стабилен на воздухе, однако при удалении защитной пленки, например, амальгамированием, реагирует с водой, в том числе с парами воды с образованием гидроксида алюминия:



при высокой температуре с образованием оксида – Al_2O_3 .

Взаимодействие порошков алюминия с насыщенными парами воды чаще рассматривается с точки зрения энергоиспользования алюминия [5, 6]. В монографии [7] кратко упоминаются результаты выдержки крупно- и мелкодисперсных порошков алюминия при 70 % относительной влажности воздуха (ОВ) и комнатной температуре. Мелкодисперсные порошки без изменений выдерживают 2-х месячную выдержку, а крупнодисперсные после 26 дневной выдержки выделение водорода снижают почти в два раза, после 35 суток вообще не реагируют с водой.

Более часто встречаются сведения о микронных порошках алюминия в сравнении с нанопорошками, например, в [8] кратко упомянуто, что алюминий марки АСД-4 практически не взаимодействовал с парами воды при комнатной температуре, в то время как нанопорошок полностью прореагировал при 97% ОВ в течение месяца. Аналогичные результаты, без конкретизации, упомянуты в работе [9]. Статья [10] посвящена исследованию индукционного периода взаимодействия нанопорошков алюминия с насыщенным влажным воздухом от дисперсности порошков. В работе [11] рассматривается влияние водорода на коррозию алюминиевого сплава во влажном воздухе, которое приводит к снижению механической прочности металла.

В данной работе приведены экспериментальные данные по гигроскопичности порошка алюминия марки АСД-4, приведена кинетика сорбции паров воды. Показано, что химическая реакция паров воды с порошком алюминия характеризуется индукционным периодом, этот период подробно рассмотрен для процессов при 97 % ОВ. Для объяснения экспериментальных данных предложен многофакторный механизм процессов и последовательность химических реакций, протекающих в оболочке и ядре гранул порошка алюминия. Рассмотрена роль водорода, как автокатализатора процесса.

2. Экспериментальная часть

2.1. Вещества

Исследовался порошок алюминия марки АСД-4 по ТУ 1791-99-019-98 коммерческой чистоты, размер частиц менее 15 мкм, удельная поверхность 0,34-0,38 м²/г.

2.2. Методика исследования сорбции паров воды.

При оценке гигроскопичности порошка алюминия использовался классический эксикаторный метод измерения кинетики сорбции паров воды и определения изотермы сорбции паров воды при комнатной температуре 25±1 °С [12]. Исследование проводили в режиме внутрилабораторной прецизионности: навески массой 2 – 4 грамма помещали в стандартные стеклянные бюксы Ø40*25 мм, параллельные определения включали в себя три бюкса, помещавшиеся в трех разных стандартных эксикаторах объемом 1,5 л. В эксикаторах, кроме других образцов разных марок порошков алюминия, на керамическом вкладыше размещался бюкс Ø60 мм с насыщенным раствором соли, задающим относительную влажность воздуха в эксикаторе [13] (0 % ОВ – задавался гидридом кальция, 100 % - водой). Бюксы с порошком периодически взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Увеличение массы образцов (хемосорбция паров воды образцами) через время выдержки τ (W_τ , % масс.) рассчитывалось по формуле

$$W_\tau = \frac{m_\tau - m_0}{m_0 - m_6} 100\%.$$

где m_6 – масса бюкса, г; m_0 – исходная масса образца с бюксом, подготовленная для выдержки, г; m_τ – масса образца с бюксом после выдержки через период времени τ , г. При окончании эксперимента W_τ будет равно W_k – конечному равновесному увеличению массы образцов. Считалось что равновесная масса достигнута, если среднеарифметическое увеличение массы в последних взвешиваниях не превышала 1 % масс. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

2.3. Методика исследования факторов, влияющих на кинетику сорбции паров воды

При исследовании различных факторов в основе лежала методика описанная в п. 2.2., но эксперименты не доводились до равновесия, использовались не только эксикаторы, но и другие контейнеры/камеры, другие бюксы (большого диаметра или высоты, другой формы и из других материалов), все особенности экспериментов указаны в заголовках таблиц, в которых приведены результаты экспериментов. Исходная влажность порошков АСД-4 принята равной нулю по эксперименту при нулевой ОВ.

Введение в газовую фазу эксикатора водорода проводилось помещением в эксикатор (1,5 л) небольшой спецкамеры, в которой размещались бюкс с гидридом кальция (около 1,5 г) и бюкс водой (1 мл), расчетный объем выделения водорода примерно 1 л. Спецкамера имела отверстие для выхода водорода в газовый объем эксикатора с исследуемыми бюксами, в отверстие спецкамеры вставлялась ватка для фильтрации возможных дисперсных частиц.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Таблица – 1 – Кинетика хемосорбции паров воды порошкообразным алюминием марки АСД-4 и данные по равновесной хемосорбции паров воды. Увеличение массы (% масс.) образцов алюминия от времени выдержки при различных ОВ в условиях внутрилабораторной прецизионности. Масса навесок 2-3 грамма. Жирным шрифтом указаны: а) первые значения увеличения массы образцов выше 1 % масс при каждой ОВ (окончание индукционного периода) и б) конечное равновесное значение хемосорбции для каждой относительной влажности воздуха.

Дни	Относительная влажность воздуха, φ, % ОВ								
	0 CaH ₂	75,3 NaCl	84,2 KCl	90,2 BaCl ₂	93,6 KNO ₃	94,2 NH ₄ ClO ₄	97,3 K ₂ SO ₄	98,4 BaNO ₃	100 H ₂ O
1	-0,03	0,00	+0,01	+0,02	+0,04	+0,05	+0,08	+0,11	+0,16
2	-0,03	0	+0,01	+0,03	+0,03	+0,05	+0,08	+0,11	+0,15
5	-0,03	0	+0,02	+0,04	+0,05	+0,07	+0,13	+0,17	+0,25
8	-0,02	+0,01	+0,04	+0,06	+0,08	+0,11	+0,20	+0,28	+0,42
12	-0,04	+0,01	+0,03	+0,06	+0,08	+0,15	+0,36	+1,09	+1,12
14		+0,04	+0,03	+0,06	+0,08	0,18	0,55	2,69	+3,14
16					+0,11	0,24	1,24	7,00	10,87
17		+0,03			+0,12	0,30	2,25	13,80	21,76
19					+0,12	0,38	7,36	31,09	40,38
20						0,44	11,58	40,12	44,66
21						0,59	15,74	46,60	47,19
22						0,80	20,40	49,58	48,13
23						1,09	27,28	51,08	48,54
26						4,86	48,91	52,14	49,06
27				+0,11	0,35	7,21	50,33	52,21	49,08
28						8,62	50,89	52,28	49,13
29				+0,13	0,49	10,07			-
30	-0,03	+0,03	+0,06	+0,15	0,64	11,75	51,28	52,39	49,29
33					1,44	26,76	51,54	52,49	49,40
34					1,71	32,55			
35					2,13	38,59			
37					3,55	46,57			
47			+0,10	31,94	41,30	50,04			
55			+0,14		41,78	50,27			
62			+0,18		41,94	50,38			
69			+0,23		42,06	50,45			

76	-0,04	+0,04	+0,35	38,99	42,16	50,52	52,23	53,03	50,81
83			0,55						
90			0,76						
91			0,83						
96			1,12						
98			1,25						
99		+0,04	1,36	39,17	42,33	50,70	52,27	53,15	51,19
110	-0,05		2,30						
151			7,72						
176			37,38						
191	-0,03		37,57						
357			37,95						

Несмотря на значительное увеличение массы образцов, объем и форма образцов не меняется, только слегка измениться цвет – светло-серый порошок становился несколько более темным. Для образцов со значительным увеличением массы, при извлечении их из бюксов по окончанию эксперимента, обнаруживалась определённая прочность слежавшихся порошков.

В этой серии экспериментов, как и в других конкретных экспериментах, разброс между параллельными к концу эксперимента обычно не превышает 1-2 % масс, но в разных экспериментах разброс между конечными результатами значительно больше, например, для 97% ОВ результаты лежат в диапазоне от 42 до 56 % масс.

Эксперимент (таблица 1) показал наличие индукционного периода для химической реакции паров воды с порошком алюминия, во время которого изменения массы образцов (до 0,1%) сопоставимо с неопределенностью (погрешностью) эксперимента. Для повышения точности эксперимента, по протеканию индукционного периода хемосорбции паров воды порошком алюминия, был проведен эксперимент с увеличенными исходными массами навесок до 40 грамм (таблица 2).

Таблица – 2 – Увеличение массы образцов и скорость хемосорбции паров воды порошком марки АСД-4 от времени при 97 % ОВ по более чувствительной методике. Усредненные данные по трем параллельным (по трем бюксам в трех разных эксикаторах), масса навесок 40 – 45 грамм в бюксах Ø70×35 мм.

Время, сут.	Увеличение массы, % масс.	Скорость увеличения массы, % масс./сутки
1	0,08	0,078
2	0,09	0,012
6	0,15	0,015
7	0,17	0,027
8	0,21	0,041
9	0,28	0,062
10	0,38	0,108
13	2,98	0,867
14	5,01	2,026
15	6,94	1,936
16	9,47	2,712
17	12,06	2,789
20	20,20	2,825
21	22,39	2,121
22	24,28	1,926
23	25,28	1,008
24	26,08	0,802

В первый день (таблица 2) увеличение массы, видимо, за счет примесей. Далее регистрируется четкое увеличение массы образцов с первых дней (скорость около 0,005 г/день), которое явно превышает неопределенность эксперимента. Кроме того, индукционный период демонстрирует нарастающую скорость хемосорбции от 0,01 до 0,1 г/день в течение первых десяти дней, с выходом на постоянную скорость (2-3 г/день) в течение третьей недели, и далее медленный спад скорости. Скорость хемосорбции паров воды в первую неделю эксперимента и во время третьей недели различаются в сотню раз.

Далее были проведены эксперименты по оценки ряда факторов на течение индукционного периода

Таблица - 3 – Кинетика хемосорбции паров воды порошком алюминия АСД-4 при 97 % ОВ. Влияние формы бьюксов, степени заполнения бьюксов порошком и массы навески на увеличение массы от времени выдержки в разных эксикаторах одинакового размера. В-п - высокие бьюксы Ø35×70 мм, полностью заполненные порошком алюминия; В-с - бьюксы Ø35×70 мм, заполненные до середины; В-н - бьюксы Ø35×70 мм, минимальное заполнение; Н – бьюксы Ø40×25 мм, минимальное заполнение.

Эксикатор	С-6				С-7			
	В-п	В-с	В-н	Н	В-п	,	В-н	Н
Навески	40 г	17	3	3	40	17	3	3
7 сут	0,17- 0,20	0,27	0,11- 0,14	0,10	0,13- 0,14	0,14	0,12- 0,13	0,13- 0,14
14 сут	1,16- 1,12	1,98	0,81- 1,48	0,09- 0,13	0,32- 0,38	0,44	0,27- 0,38	0,21- 0,22
21 сут	2,89- 3,14	5,16	12,0- 12,2	1,96- 0,36	0,89- 1,00	1,48	2,32- 2,43	1,48- 1,89
28 сут	6,10- 5,59	10,3	29,4- 28,3	18,9- 23,5	3,37- 3,40	5,94	18,5- 15,9	25,3- 24,8
35 сут	9,98- 9,36	16,6	37,0- 36,4	41,0- 39,3	7,48- 7,46	13,2	32,4- 34,7	40,0- 40,5
65 сут	23,0- 22,3	27,4	38,1- 38,5	41,4- 43,8	21,7- 21,9	26,5	34,6- 36,4	41,0- 41,7
89 сут	24,2- 24,7	27,9	38,5- 39,0	41,5- 44,2	24,0- 23,9	27,0	35,0- 36,8	41,5- 42,2
166 сут	25,8- 25,4	28,8	39,3- 39,9	42,5- 44,9	25,3- 25,5	28,0	35,8- 37,8	42,2- 42,9

Эксперимент (таблица 3) показывает, что увеличение массы образцов за счет хемосорбции паров воды зависит от степени заполнения бьюксов по высоте для высоких бьюксов, так как снижается доступность паров воды к образцу. Если навеска одинакова по массе, то высота бьюкса над навеской не снижает сорбцию, как это следовало бы из закономерностей массообменных

процессов, а увеличивает хемосорбцию в период окончания индукционного периода.

Наблюдаются существенные различия в скорости увеличения массы образцов в одних и тех же бюксах, размещенных в разных эксикаторах. В период перехода от индукционного периода к активной хемосорбции (время выдержки 14 и 21 сутки) масса разнится в 2 – 5 раз для одинаковых бюксов, находящихся в разных эксикаторах.

Таблица – 4 – Кинетика хемосорбции паров воды порошком алюминия АСД-4 в различных бюксах и контейнерах при 97 % ОВ. Фторопластовые бюксы Ø29×15 мм, масса 4 г, Нержавеющие бюксы Ø34×15 мм, масса 5 г, Фторопластовые бюксы Ø27×10 мм, масса навески 2 грамма, Титановые бюксы Ø34×15 мм, масса 5 г. Бюксы находились в двух контейнерах (камеры из пластмассы h = 8 см; Ø16 см), в каждом контейнере по 12 бюксов (по три бюкса от каждого типа бюкса) и бюкс с насыщенным раствором сульфата калия (кристаллы+жидкость из одной ёмкости), задающий ОВ.

Время, сут.	Контейнер 1				Контейнер 2			
	Фт 29	Нер 34	Фт 27	Тит 34	Фт 29	Нер 34	Фт 27	Тит 34
6	0,24	0,20	0,13	0,24	0,17	0,21	0,13	0,17
7	0,35	0,28	0,17	0,34	0,24	0,29	0,11	0,22
9	0,64	0,52	0,26	0,66	1,15	1,25	0,81	1,16
10	0,95	0,78	0,39	0,93	3,34	3,15	4,01	3,60

Разница (таблица 4) в увеличении массы между разными бюксами практически не просматривается, на фоне разницы в увеличении масс проб, находящихся в разных контейнерах.

Таблица – 5 – Кинетика увеличение массы порошка АСД-4 (результаты единичных измерений и среднеарифметические) в плоских фторопластовых и титановых бюксах (Ø33×8 мм, навеки 1,5 – 2 г) в трех полимерных

контейнерах (h = 6 см; Ø14 см) при относительной влажности воздуха 97 %
ОВ.

Время, сут.	Контейнер 1		Контейнер 2		Контейнер 3	
	Фтор	Титан	Фтор	Титан	Фтор	Титан
7	0,04	0,11	0,09	0,06	0,04	0,07
	0,08	0,08	0,09	0,04	0,04	0,09
	0,08	0,10	0,09	0,06	0,09	0,08
	=0,07	=0,10	=0,09	=0,05	=0,05	=0,08
10	0,11	0,19	0,02	0,13	0,08	0,12
	0,16	0,12	0,14	0,09	0,07	0,12
	0,12	0,13	0,14	0,10	0,11	0,12
	=0,13	=0,15	=0,14	=0,11	=0,09	=0,12
11	0,16	0,24	0,04	0,19	0,10	0,15
	0,20	0,17	0,17	0,11	0,07	0,15
	0,16	0,16	0,16	0,14	0,14	0,15
	=0,17	=0,19	=0,12	=0,15	=0,10	=0,15
14	8,78	8,74	1,73	2,83	0,50	0,39
	8,38	8,64	2,76	2,48	0,31	0,44
	7,06	6,89	3,11	2,58	0,69	0,41
	=8,07	=8,09	=2,53	=2,63	=0,49	=0,41
15	18,38	18,32	9,83	9,38	1,22	1,22
	16,72	18,15	9,15	12,26	0,85	0,98
	13,59	15,24	9,41	9,95	1,61	1,10
	=16,23	=17,24	=9,46	=9,78	=1,23	=1,10
18	43,42	39,84	35,58	31,14	19,92	15,80
	40,46	41,88	33,58	33,74	17,65	16,33
	33,57	38,85	31,09	34,67	14,53	16,07
	=39,15	=40,19	=33,42	=33,18	=17,37	=16,07
21	46,55	44,21	45,50	42,30	43,98	40,28
	44,45	45,21	41,78	43,92	41,68	39,50
	39,98	45,72	40,37	43,44	35,97	39,65
	=43,66	=45,21	=42,54	=43,05	=40,53	=39,81
25	47,18	44,81	45,75	43,52	46,43	45,09
	45,06	46,39	42,56	44,71	45,24	43,31
	40,45	46,88	41,20	44,30	40,85	43,00
	=44,23	=46,03	=43,17	=44,18	=44,18	=43,80

Результаты эксперимента (таблица 5) в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности очень различны. Например, через 14 дней разброс между результатами параллельных измерений внутри эксикаторов для фторопластовых бюксов не превышает 50 %: $8,07 \pm 21$ % отн.;

2,53±13 % отн.; 0,49±49 % отн., в то же время между эксикаторами разница в 16 раз ($8,07/0,49 = 16$). Такую разницу сложно объяснить разбросом от неопределенности измерений, проводимых в одинаковых условиях. Явно в разных эксикаторах результаты эксперимента существенно отличаются, хотя размеры эксикаторов и бьюксов одинаковы, раствор, задающий ОВ, использован из одной и той же емкости, расположение бьюксов в контейнерах и вокруг бьюкса с сульфатом калия тоже одинаковы. При этом разница в увеличении массы между фторопластовыми и титановыми бьюксами не просматривается. К окончанию эксперимента сорбция во всех бьюксах и контейнерах практически одинакова.

Из этих экспериментов можно сделать вывод, что контейнерах формируется очень значительная разница в газовой фазе, которая влияет на результаты протекания индукционного периода хемосорбции. Были выполнены эксперименты по увеличенному первоначальному увлажнению навесок, по влиянию дыхания в объем эксикатора (результаты не приводятся) – но такие эксперименты не дали каких-то заметных эффектов, превышающих погрешность эксперимента. Тогда было решено проверить влияние конечного продукта химической реакции (водорода) в газовой фазе на индукционный период этой реакции.

Таблица – 6 – Кинетика увеличение массы порошка АСД-4 при 97 % ОВ в присутствии повышенной концентрации водорода в газовой фазе эксикатора/контейнера. В двух эксикаторах (1,5 л) и двух контейнерах (Ø14 см, 1 л) размещались по два бьюкса с АСД-4 (1 – 2 грамма) и бьюкс с насыщ. р-ром K_2SO_4 . В одном эксикаторе и одном контейнере дополнительно помещалась спецкамера, внутри которой находились бьюкс с гидридом кальция (1,5 г) и бьюкс с водой (1 мл), объем спецкамеры сообщался с объемом эксикатора/контейнера. Навеска гидрида кальция не обновлялась в процессе эксперимента.

Время, сут.	Контейнер – Без источника водорода	Контейнер - С источником водорода	Эксикатор – Без источника водорода	Эксикатор – С источником водорода
3	0,04	13,93	0,10	17,86
4	0,05	26,03	0,10	31,02
5	0,05	37,65	0,08	43,20
6	0,04	44,02	0,09	48,70
7	0,08	47,09	0,10	52,01
10	0,12	51,97	0,18	55,97
11	0,16	52,30	0,16	56,15
14	0,31	52,43	0,28	56,45
18	12,71	-	1,95	-

Из таблицы 6 следует, что в эксикаторе/контейнере с водородом индукционный период закончился на второй день, на третий день идет активная хемосорбция; в эксикаторе/контейнере без водорода через две недели ещё продолжается индукционный период. Отдельными экспериментами выяснено, что основная масса гидрида кальция в этих условиях взаимодействует с парами воды, выделяя водород, уже в течение первых суток. Расчетное количество выделившегося водорода от 1 грамма гидрида кальция - порядка одного литра, концентрация водорода не измерялась, при снятии крышек с емкостей повышенного давления внутри емкостей не ощущалось, эксперимент носит качественный характер.

Таблица – 7 – Уточняющие эксперименты по влиянию водорода на кинетику хемосорбции порошка алюминия. Изменение массы порошка АСД-4 от времени при 97 % ОВ в присутствии водорода; навеска гидрида кальция и вода в спецкамере обновлялась после каждого взвешивания.

Время выдержки, часы	Увеличение массы образцов, % масс.
24	0,59%
30	0,67%
48	1,55%
72	7,28%
96	16,59%

Уточняющий эксперимент (таблица 7) показал, что, в присутствии значительного количества стороннего водорода, индукционный период существует, но он сокращается до двух суток. Наличие постороннего водорода создает условия, при которых атомарный водород не выходит в атмосферу эксикатора, а более полно реагирует внутри оксидно-гидроксидной оболочки гранул порошка алюминия, эффективно разрушая оболочку гранул.

Таблица – 8 – Кинетика увеличение массы порошка АСД-4 при относительной влажности воздуха 97%. Оценка влияния накопления водорода, от реакции образца порошка алюминия с парами воды, в верхней части реакционного объема. Два бюкса (Ø40*25 мм, 2 г) с порошком алюминия и такой же бюкс с насыщенным раствором сульфата калия находились на подставке, в верхнем уровне объема перевернутого эксикатора (1,5 л). Бюксы взвешивались и эксикаторы использовались только один раз, каждый результат – это отдельный эксикатор.

Время выдержки, сут	Увеличение массы, % масс.
2	0,07
3	0,07
5	0,09
6	0,10
7	0,11
8	0,17
9	0,17
10	0,20
12	0,13
14	0,35
16	0,38

Из таблицы 8 следует, что взвешиваем ли мы бюксы каждый день, разгерметизируя при этом эксикатор, или эксикатор выдерживаем герметично и через две недели взвешиваем первый раз - результат один и тот же. Это можно интерпретировать как то, что только часть атомарного водорода

реагирует по реакции (2), а большая часть водорода по реакции (3) превращается в обычный водород, который уходит в объем эксикатора. При этом образующаяся концентрация водорода в эксикаторе пренебрежительно мала и на процесс не влияет. Не замечено влияния концентрирования водорода в объеме эксикатора вообще и в верхней части объема реакционного пространства, в частности. Хотя, если бюкс высокий, а навеска небольшая, то водород, находящийся в бюксе, ускоряет окончание индукционного периода (таблица 4).

Хотя в данной работе рассмотрена гигроскопичность только порошка алюминия марки АСД-4, но автором были получены аналогичные результаты с марками АСД-1, АСД-6, и с марками порошков алюминия: ПА, ПАД и других.

4. Обсуждение возможных процессов и реакций, протекающих в грануле алюминия во время индукционного периода химической реакции паров воды с порошком алюминия.

Представленные результаты экспериментов имеют предварительный качественный/полуколичественный характер, характеризуются большим разбросом данных, но тем не менее эти эксперименты достаточны для обоснования механизма взаимодействия процессов между парами воды и порошком алюминия (на примере АСД-4 при 97% ОВ).

В исходном состоянии, в первый момент контакта паров воды с гранулой порошка алюминия, гранула алюминия покрыта оксидно-гидроксидной оболочкой, которая препятствует прямому контакту паров воды с металлическим алюминием (рис. 1.а.). После окончания процесса, в конечном равновесном состоянии образец порошка алюминия АСД-4, увеличив свою массу на 50 % масс., тем не менее не меняет свои размеры и форму (рис. 1.б.). Теоретически, при полном прохождении реакции паров воды с алюминием до гидроксида алюминия, масса алюминия могла бы увеличиться до 189%, то есть в рассматриваемом примере, примерно, только $\frac{1}{4}$

металлического алюминия реагирует с парами воды, далее процесс взаимодействия металла с парами воды тормозится. Это зависит от диаметра гранулы порошка (марки алюминия), нанопорошки практически полностью реагируют с парами воды [8], но внешне форма образцов не меняется.

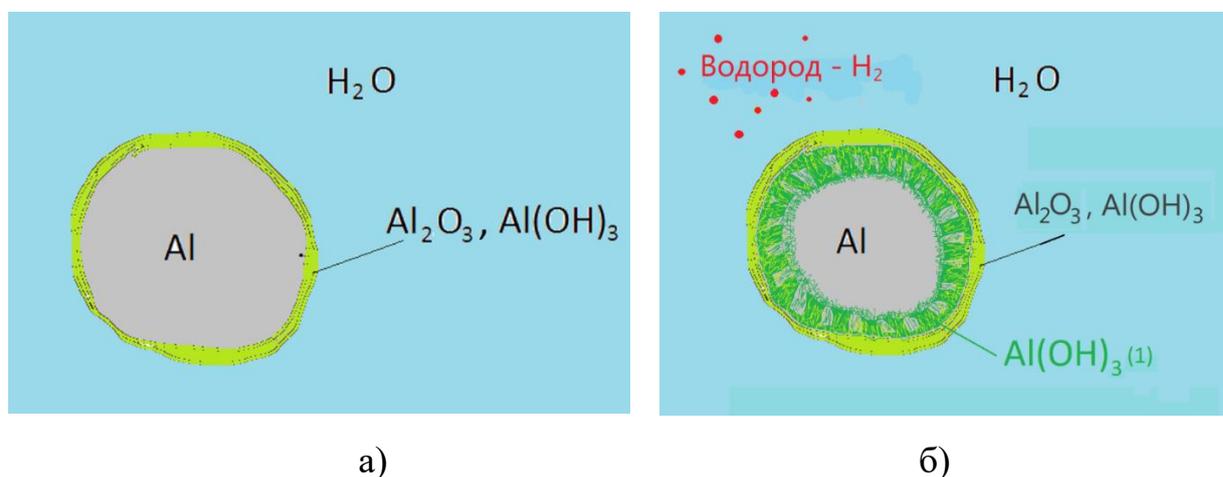


Рис. 1 – Схема гранулы алюминия во влажном воздухе: а) до начала реакции с парами воды, б) после окончания реакции с парами воды.

Al – металлическое ядро гранулы порошка алюминия.

Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ – исходная оксидно-гидроксидная оболочка гранулы.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ – продукт реакции алюминия с парами воды, образовавшийся внутри ядра гранулы.

Химическая реакция начинается с индукционного периода, который характеризуется очень медленной начальной скоростью, которая постепенно ускоряется. Из литературы известно [1, 2], что наличие индукционного периода говорит о сложных химических процессах, протекающих в это время в реакционной среде. В нашем случае диффузионный поток паров воды проникает через довольно плотную оксидно-гидроксидную пленку к металлическому алюминию (рис. 2). Скорость этого процесса очень мала. Пары воды взаимодействуют с металлом по реакции (1), образуя $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделяя водород (рис.2.). Скорость явно определяется диффузией паров воды через исходную оболочку гранулы. Образующийся продукт (гидроокись

алюминия) реакции не выходит за пределы ядра алюминия, если бы выходил, то это бы приводило к вздутию гранулы и увеличению видимого объема образца. Таким образом, сама основная реакция (1) не может, разрушить защитную оболочку и ускорить скорость процесса.

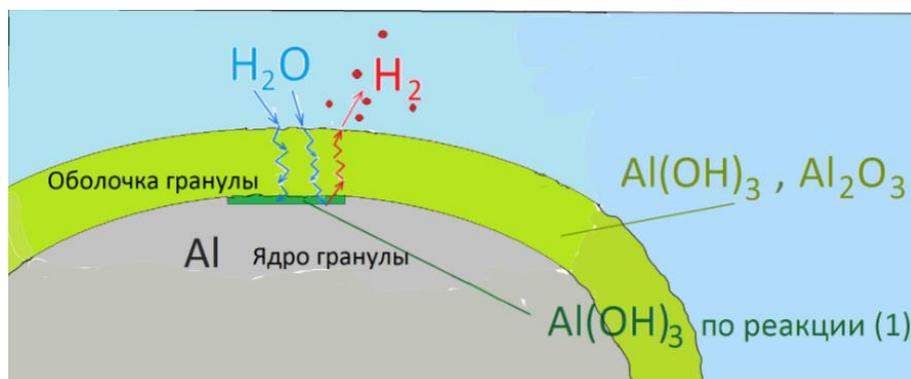


Рис. 2 – Схема химической реакции (1), протекающей между парами воды влажного воздуха и металлическим алюминием в грануле порошка алюминия, с образованием гидроксида алюминия ($Al(OH)_3$) внутри ядра гранулы и газообразного водорода, поступающего в воздух. Оболочка гранулы при этом не нарушается.

Ускорение основной химической реакции можно объяснить процессами, протекающими в исходной оксидно-гидроксидной оболочке гранулы, которые разрушают оболочку. Например, тем, что водород по реакции (1) выделяется не в виде молекулярного водорода, а в виде атомарного по реакции (1.а.):



Именно атомарный водород (водород в момент выделения) проходит через оболочку гранулы (рис. 3.). Атомарный водород обладает повышенной реакционной способностью [2], можно предположить, что атомарный водород может реагировать с гидроокисью алюминия в оболочке гранулы, разрушая плотность оболочки.

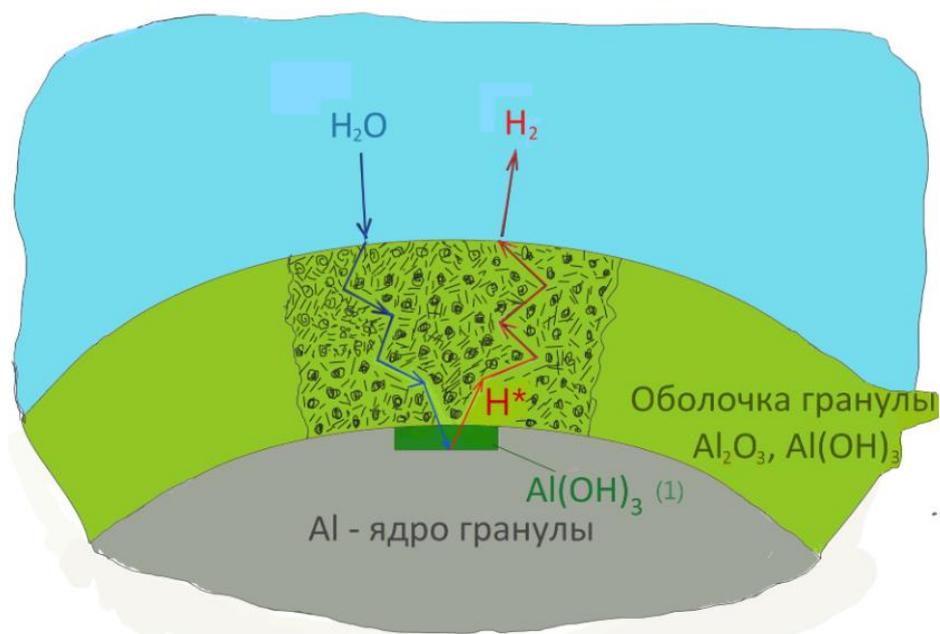


Рис. 3 – Атомарный водород диффундирует через оболочку гранулы порошка алюминия.

Диффундируя через оболочку атомарный водород частично взаимодействует с этой оксидно-гидроксидной оболочкой по реакции (2):



разрушая эту оболочку, увеличивая доступность паров воды из атмосферы к металлу гранулы (рис. 4).

Однако основная масса атомарного водорода проходит оболочку гранулы, не успевая вступить в реакцию (2) (рис.5), проходит через оболочку, превращается в молекулярный водород по реакции (3):

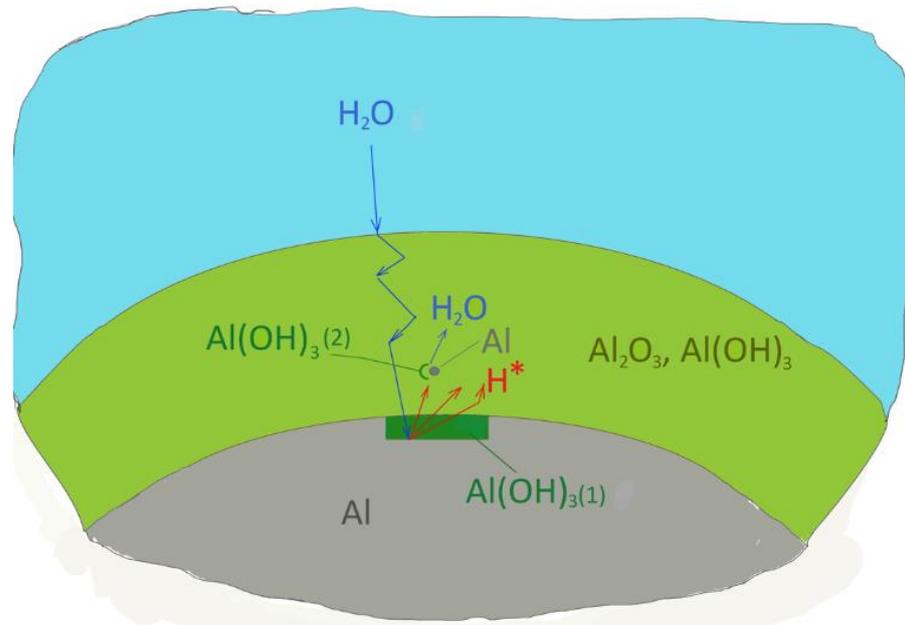


Рис. 4 – Схема химической реакции (2). Атомарный водород (H*), диффундируя через оболочку гранулы, встречает молекулы гидроокиси алюминия (Al(OH)₃ (2)), в результате химической реакции (2) образуются пары воды и металлический алюминий внутри оболочки гранулы.



который покидает гранулу (рис. 5).

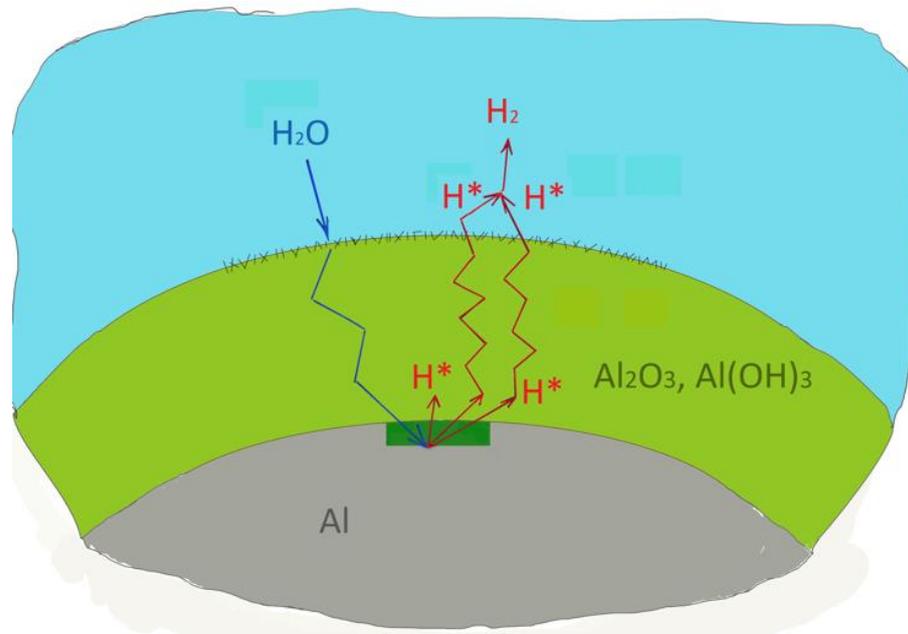


Рис. 5 – Схема химической реакции (3). Прохождение атомарного водорода через защитную оксидно-гидроксидную оболочку гранулы, без

взаимодействия с ней, с образованием молекулярного водорода по реакции (3) в объеме газовой фазы.

Металлический алюминий, образующийся по реакции (2), отлагается не на поверхности исходного металлического алюминия, а внутри оксид-гидроксидной оболочки гранул алюминия. Поступающие пары воды реагируют с вновь образовавшимся алюминием по реакции (4), аналогичной реакции (1.а):



образуя новые кристаллы $\text{Al}(\text{OH})_3(4)$ (рис. 6).

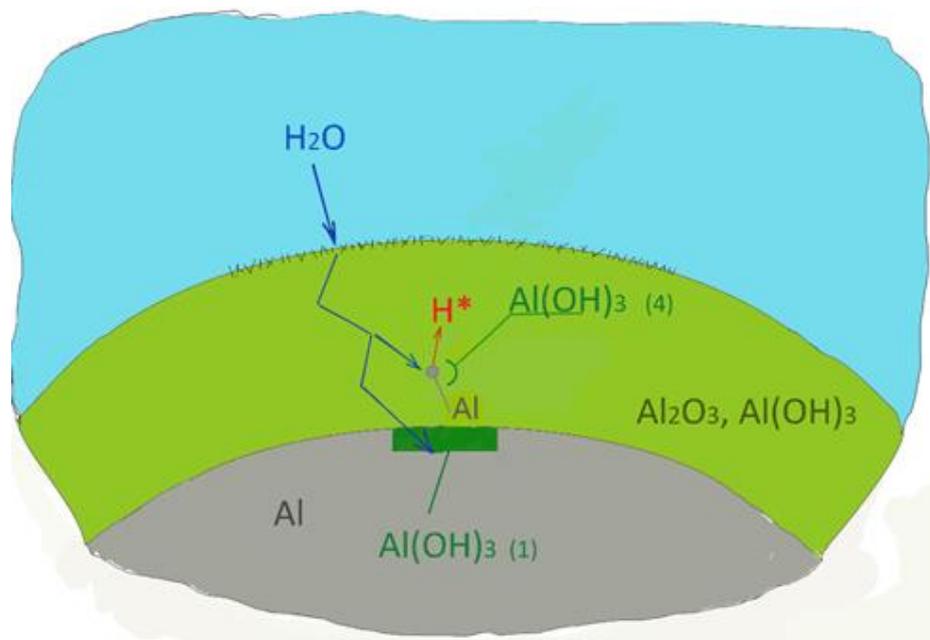


Рис. 6 – Схема химической реакции (4). Металлический алюминий (Al), образовавшийся внутри оболочки гранулы взаимодействует с парами воды, образуя новые кристаллы гидроокиси алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3(4)$), разрушающие исходную плотную структуру исходной оболочки гранулы порошка алюминия.

Вновь образовавшиеся кристаллы ($\text{Al}(\text{OH})_3(4)$) не входят в структуру старой оксидно-гидроксидной оболочки гранул порошка алюминия, они искажают структуру исходной оболочки, разрушая плотность оболочки. Увеличивается площадь поперечного сечения для диффузионного потока паров воды, направленного к доступной поверхности ядра гранул металлического алюминия. Увеличение массы образца порошка алюминия до 1 % масс. за счет хемосорбции паров воды, практически полностью разрушает структуру исходной оболочки гранулы, при этом увеличении массы заканчивается индукционный период, скорость реакции (1) увеличивается сотни раз.

Расчетные концентрации водорода в газовой фазе эксикатора за счет реакции хемосорбции находятся на уровне 0,001 – 0,01 г/л, но при таких концентрациях они, видимо, не влияют на основной процесс; на него не влияет число взвешиваний (разгерметизаций эксикатора) образцов до окончания индукционного периода. Однако введение значительного количества (около 0,1 г/л) постороннего водорода практически останавливает диффузию атомарного водорода через оболочку гранулы, и почти весь атомарный водород участвует в разрушении плёнки (рис. 7.).

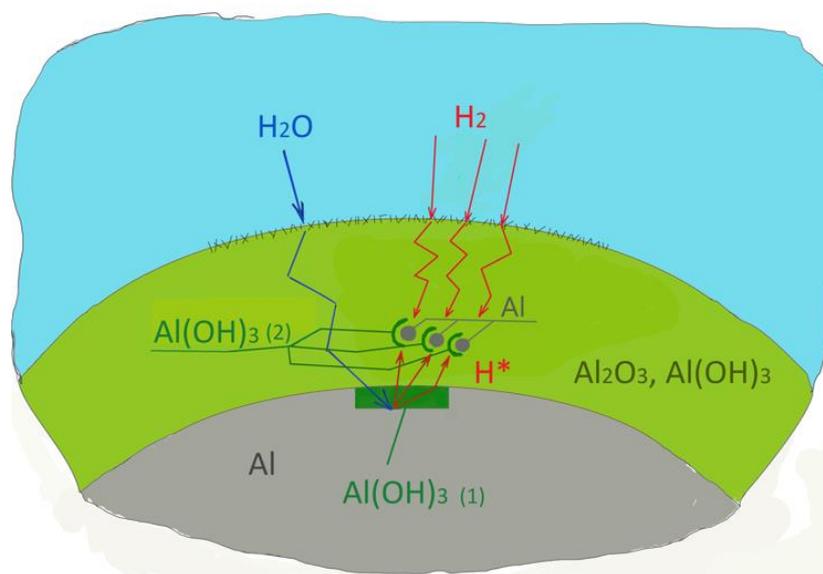


Рис. 7 – Схема изменения процессов при введении значительного количества постороннего водорода. Весь атомарный водород реагирует с гидроокисью алюминия $Al(OH)_3(2)$ в оболочке гранулы, разрушая её по реакции (2), в результате этого длительность индукционного периода реакции (1) сокращается в 5-10 раз.

5.Выводы

Рассмотрена кинетика гигроскопического процесса хемосорбции паров воды порошком алюминия (на примере марки АСД-4), которая характеризуется индукционным периодом. Показана сложность процессов, выявлены химические реакции и процессы в оболочке и ядре гранул порошка, которые обуславливают механизм и длительность индукционного периода. Показано, что основным фактором, ускоряющим гигроскопический процесс, является образование атомарного водорода по основной химической реакции. Атомарный водород, диффундируя через защитную оксидно-гидроксидную оболочку гранул порошка алюминия, вступает в реакцию с гидроокисью алюминия оболочки, и разрушает исходную защитную оболочку гранул. Увеличение массы образцов порошка до 1 % масс. практически полностью разрушает оболочку гранулы, что ведет к окончанию индукционного периода, после чего скорость гигроскопического процесса увеличивается в сотни раз. Введение постороннего водорода в газовую фазу реакционной камеры тормозит диффузию атомарного водорода через оболочку гранулы, благодаря этому увеличивается доля атомарного водорода, участвующая в реакции с гидроксидом алюминия оболочки. Это способствует ускоренному разрушению оболочки и сокращению времени индукционного периода в несколько раз.

Литература

1. Химическая энциклопедия. Том 1. Под ред.: Кнунянц И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1988. — 623 с.

2. Краткая химическая энциклопедия. Том 1. Под ред. Кнунянца И.Л. М.: «Советская энциклопедия», 1961. – 1262 стб.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. Под ред. Р. А. Лидина. — 3-е изд., испр. М. Химия, 2000. 480 с.
4. Алюминий. портал «РУВИКИ»
<https://ru.ruwiki.ru/wiki/%D0%90%D0%BB%D1%8E%D0%BC%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D0%B9>
5. Власкин М.С., Школьников Е.И., Лисицын А.В. и др. Термодинамический расчет параметров реактора окисления алюминия во влажном насыщенном паре // Теплоэнергетика. 2010. №9, С.60-66.
6. Prabhsharan K., Gaurav V. A critical assessment of aluminum-water reaction for on-site hydrogen-powered applications // Materials Today Energy.2024. Vol. 40, 101508.
7. Школьников Е.Н., Жук А.З., Булычев Б.М., и др. Окисление алюминия водой для эффективного производства электроэнергии. М.: Наука, 2012. – 173 с.
8. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т., Терещенко А.Г. Влияние относительной влажности воздуха на стабильность ультрадисперсных порошков алюминия. // Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений. Тезисы докладов Росс. конф. – Томск, НИИ ВН при ТПУ. 1993, С.52.
9. Kwok Q.S.M., Fouchard R.C., Turcotte A.-M., и др. Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2002. Vol. 27, P. 229-240 ()
10. Мутас И.Ю., Ильин А.П. Взаимодействие нанопорошков алюминия различной дисперсности с газообразной водой // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 4, С. 89-92
11. Schwarzenbock E., Wiehler L., Heidenblut T. и др. Crack initiation of an industrial 7XXX aluminum alloy in humid air analyzed via slow strain rate testing

and constant displacement testing // Materials Science & Engineering A. 2021. Vol. 804, 140776.

12. Статический (эксикаторный) метод определения изотерм сорбции паров воды. Сайт «Справочник по гигроскопичности» https://portal-storage.tpu.ru/documents/site-9/62f6ec57a70092a9980d7f6615fe6ee5_1623311317.pdf

13. ASTM E 104-02. Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. - 2012.

Печатается в соответствии с решением Ученого совета Инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета от 29 октября 2024 г., протокол № 10.