

УДК 544.452.2

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ КАРБОНАТА ЛИТИЯ С НАНОПОРОШКОМ АЛЮМИНИЯ

Ильин А.П., Кривошеина В.В., Рот Л.О.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, e-mail: genchem@mail.ru*

В работе исследованы промежуточные продукты горения смеси нанопорошка алюминия с карбонатом лития. Для получения промежуточных продуктов при достижении образцом максимальной температуры (светимости) образец раздавливали между двумя массивными стальными пластинами. После охлаждения продукты осматривали и затем их подготавливали для рентгенофазового анализа. Состав продуктов представлен следующими кристаллическими фазами: γ - Al_2O_3 , AlN , остаточный алюминий и предположительно Li_3N . Это может быть объяснено тем, что в процессе горения нанопорошка алюминия в воздухе достигается температура 2200–2400°C, при которой снижается химическая активность молекулярного кислорода, и происходит процесс химического связывания азота воздуха с образованием нитридов алюминия и лития. Косвенными подтверждениями формирования нитрида лития являются окрашивание промежуточных продуктов горения в красно-коричневый цвет и наличие дополнительного экзотермического пика на термограмме смесей нанопорошка алюминия с карбонатом лития.

Ключевые слова: нанопорошок алюминия, карбонат лития, параметры химической активности, промежуточные продукты сгорания, синтез сжиганием, нитрид алюминия, нитрид лития

INTERMEDIATE PRODUCTS OF COMBUSTION LITHIUM CARBONATE WITH ALUMINUM NANOPOWDER

Ilin A.P., Krivosheina V.V., Root L.O.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: genchem@mail.ru

The intermediate products of combustion of the mixture of aluminum nanopowder with lithium carbonate were investigated in the paper. For obtaining of the intermediate products, the sample was crushed between two massive steel plates when it reached of maximum temperature (luminosity). After cooling, the products were visually inspected, and then they were prepared for x-ray analysis. Products composition represented by the following crystalline phases: γ - Al_2O_3 , AlN , residual aluminum, and presumably Li_3N . This can be explained by the fact that in the process of aluminum nanopowder combustion in the air the temperature is achieved 2200–2400°C, and chemical activity of molecular oxygen is decreased and which the reduced reactivity of molecular oxygen, and occur the process of chemical binding of atmospheric nitrogen with formation aluminum and lithium nitrides. An indirect confirmation of the lithium nitride formation are staining the intermediate products of combustion which have red-brown color and the presence of additional exothermic reflex on the thermogram mixtures of aluminum nanopowder with lithium carbonate.

Keywords: aluminum nanopowder, lithium carbonate, chemical activity parameters, intermediate combustion products, burning synthesis, aluminum nitride, lithium nitride

Известно, что при сгорании в воздухе нанопорошок (НП) алюминия взаимодействует с азотом с образованием нитрида алюминия [1], при этом на промежуточных стадиях горения выход нитрида алюминия выше, чем в конечных продуктах [2]. В условиях горения происходит дезактивация кислорода воздуха [3], и процесс азотирования алюминия происходит в течение определенного времени в определенном объеме, т.е. образуется только нитрид алюминия, который при охлаждении частично переходит в γ -оксид алюминия [4].

При комнатной температуре только литий взаимодействует с азотом воздуха, образуя Li_3N , который окрашен в красно-коричневый цвет [5]. При комнатной температуре реакция с азотом протекает медленно, поэтому необходим поиск методов быстрого синтеза нитрида лития. При изу-

чении конечных продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с оксидами магния и кальция обнаружены кристаллические фазы, рефлексы которых были отнесены к кристаллам нитридов магния и кальция вытянутой формы [6, 7]. Учитывая, что оксиды щелочных металлов сильно гигроскопичны, вместо них для приготовления смесей с НП алюминия были использованы соответствующие карбонаты [8].

Цель работы – определение фазового состава промежуточных продуктов горения НП алюминия с добавками карбоната лития.

Материалы и методы исследования

В работе использовался НП алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников в аргоне [9]. Схема установки для получения НП показана на рис. 1. Установка работает следующим образом: от высоковольтного источника питания – 1 заряжается емкостный накопитель энергии – 2.

Механизм подачи проволоки – 3 обеспечивает автоматическую подачу взрываемого отрезка проволоки – 4 в межэлектродный промежуток. При достижении проволокой высоковольтного электрода – 5 срабатывает коммутатор – 6, происходит разряд накопителя на этот отрезок проволоки, и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе – 7. Очищенный от порошка газ с помощью вентилятора – 8 подается обратно в камеру – 9. Объем камеры перед работой вакуумируется, а затем заполняется требуемой газовой атмосферой. Эти функции выполняет система газовой снабжения – 10.

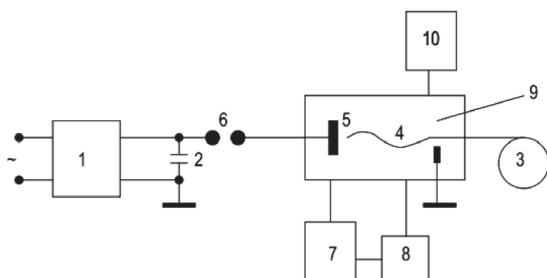


Рис. 1. Принципиальная схема установки для производства нанопорошков металлов в условиях электрического взрыва проводников

Нанопорошок алюминия, полученный в среде аргона, является пирофорным, т.е. воспламеняется при контакте с воздухом. Его пассивировали медленным окислением малыми добавками воздуха [9]. Нанопорошок алюминия характеризовался следующими параметрами активности: температура начала окисления 450 °С; степень окисленности 63,8%; максимальная скорость окисления 0,13 мас. %/°С; удельный тепловой эффект 4995 Дж/г. В экспериментах использовали реактив оксида кальция (ч.д.а.).

Для выполнения качественного и количественного фазового анализа использовали дифрактометр ДРОН-3,0 [10]. Диапазон сканирования углов составлял 20–90 град. В работе применяли излучение медной трубки CuK α . Для идентификации кристаллических фаз использовали картотеку PDF-4. Предварительно продукты сгорания дезагрегировали и просеивали через сито с размером ячеек 63 мкм.

Дифференциальный термический анализ [11] (ДТА) проводили с использованием термоанализатора SDT Q600 Научно-аналитического центра ТПУ. Точность измерения температуры составляла 0,001 °С. Исходные смеси нанопорошка алюминия с карбонатом лития проверяли на пирофорность путем расчета по ДТА четырех параметров активности [12]: температура начала окисления ($t_{н.о.}$), максимальная скорость окисления (V_{max}), степень окисленности (α), приведенный тепловой эффект (ΔH). Все приготовленные смеси имеют температуру начала окисления выше 300 °С, поэтому не пирофорны.

Электронный микроскопический анализ продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с карбонатом лития проводили с использованием электронных микроскопов Jeol-840 и Hitachi SU8000. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего клея. Морфологию образцов исследовали в естественных условиях, чтобы исключить поверхностные эффекты от напыления проводя-

щего слоя [13–14]. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 4–5 мм.

Навески нанопорошка алюминия и карбоната лития смешивали в боксе на кальке с использованием пробки, обернутой в кальку, так как неизвестны характеристики смесей, связанных с трением. Смешивание проводили до тех пор, пока не исчезла неравномерность в окраске смеси. Всего было приготовлено 4 образца, соотношение Li₂CO₃:НП Al = 0,5:3,5; 1:3; 2:2; 3:1. Нанопорошок без добавок использовали в качестве образца сравнения. Инициирование процесса горения осуществляли с помощью нихромовой спирали, через которую пропускали электрический ток, при этом навеске старались придать коническую форму. Процесс горения проходил на подложке из нержавеющей стали толщиной 2 мм.

Горение исследуемых смесей прекращали при достижении максимальной яркости раздавливанием образца двумя массивными стальными плитами.

Результаты исследования и их обсуждение

Для проверки нанопорошка алюминия и его смесей с карбонатом лития на пирофорность была исследована их термическая устойчивость. Образцы нагревали в воздухе со скоростью 10°/мин до 900 °С (Q 600). Термограммы образцов представлены на рис. 2, 3.

При нагревании НП алюминия в воздухе происходила десорбция молекул воды и газов. Повышение температуры приводило к окислению алюминия (430 °С). Процесс окисления происходил в режиме теплового взрыва [15]. После температурного интервала нагрева НП алюминия с замедлением окисления при дальнейшем нагревании происходило ускорение окисления (рис. 2).

Введение в НП алюминия добавок Li₂CO₃ привело к появлению экзотермического эффекта с максимумом при 711 °С, интенсивность которого усиливалась по мере увеличения содержания добавки. Согласно термограммам смесей НП алюминия с карбонатом лития этот экзотермический эффект обнаруживается (максимум 711 °С) после разложения карбоната лития (680 °С). По расчетам разложение карбоната лития – эндотермический процесс с поглощением 226,3 кДж/моль.

В промежуточных продуктах сгорания образца смеси с максимальным содержанием карбоната лития после прерывания горения наблюдали кольцо продуктов красно-коричневого цвета (рис. 4), что является подтверждением наличия в продуктах сгорания нитрида лития. Температура в зоне горения превышала температуру разложения нитрида лития (400 °С). Температура в зоне горения НП алюминия превышала 2000 °С, поэтому в центре образца нитрид лития не сохранился: температура его разложения 440 °С.

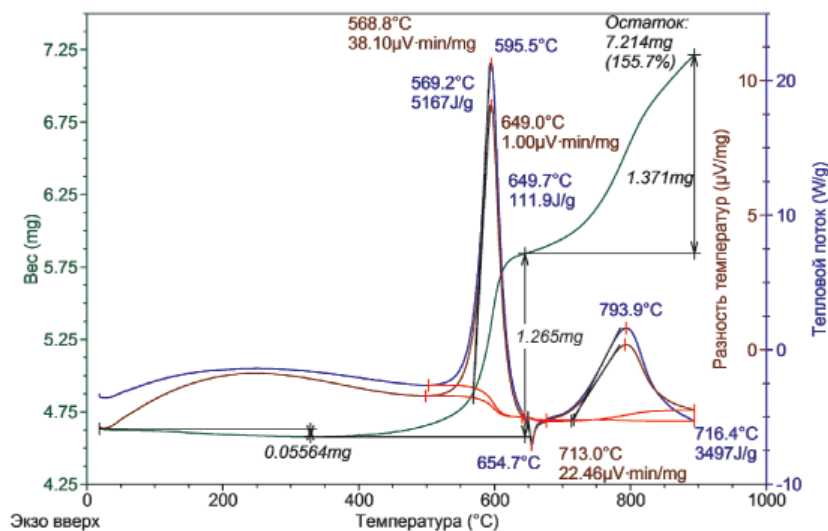


Рис. 2. Термограмма исходного нанопорошка алюминия (обр. 4:0, атмосфера – воздух, скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, масса навески 4,634 мг)

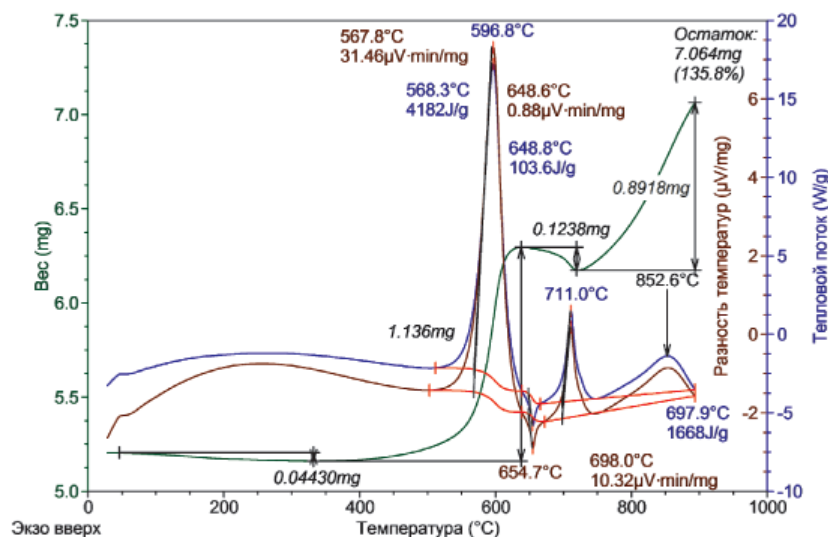


Рис. 3. Термограмма смеси нанопорошка алюминия с карбонатом лития (обр. 3,5:0,5, атмосфера – воздух, скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, масса навески 5,202 мг)



Рис. 4. Фотография промежуточных продуктов горения смеси нанопорошка алюминия с карбонатом лития (образец 1:3)

Согласно полученным данным (табл. 1) с увеличением содержания карбоната лития в смеси температура начала окисления возрастала с 330 до 370°C , при этом максимальная скорость окисления снижалась с увеличением содержания карбоната лития, для образца 1:3 она снизилась на 97%. Степень окисленности алюминия в смесях ниже, чем у исходного НП алюминия: для образца 1:3 она снизилась на 82%. Удельный тепловой эффект с ростом содержания карбоната лития также снижался, для образца 1:3 он снизился на 75%.

Таблица 1

Параметры активности смесей нанопорошка алюминия и карбоната лития

Соотношение НП Al к Li ₂ CO ₃	Параметры активности смесей				
	Температура начала окисления, °C	Максимальная скорость окис- ления, мг/мин	Степень окисленно- сти, %	Удельный тепло- вой эффект окис- ления смеси, Дж/г	Удельный тепло- вой эффект алю- миния*, Дж/г
4:0	330	0,15	0,28	5167	5167
3,5:0,5	340	0,14	0,23	4182	4521
3:1	360	0,13	0,19	3953	3875
2:2	360	0,01	0,13	2453	2583
1:3	370	0,01	0,05	995	1292

Примечание. * При расчетах α , ΔH введена поправка на содержание НП алюминия.

Таблица 2

Характеристики горения смесей нанопорошка алюминия и карбоната лития до максимальной яркости и промежуточных продуктов горения

№ п/п	Состав образца НП Al:Li ₂ CO ₃	Описание процесса горения	Описание промежуточных продуктов горения
1	3,5:0,5	– при горении наблюдались искры	– на обеих пластинах присутствовал осадок оранжевого цвета; – наличие металлических «пластинок» в промежуточных продуктах
2	3:1	– при горении наблюдались искры; – цвет пламени оранжево-красный	– образования красного цвета на нижней пластине по кольцу
3	2:2	– при поджигании образец «вспыхнул»; – горение протекало быстро	– при горении наблюдались искры; – после горения остались следы коричневого цвета на пластинах; – промежуточные продукты сыпучие, но твердые
4	1:3	– горение протекало медленно; – красный цвет пламени	– при горении наблюдались искры; – продукты горения черного цвета; – образец прогорел не весь, спёкся

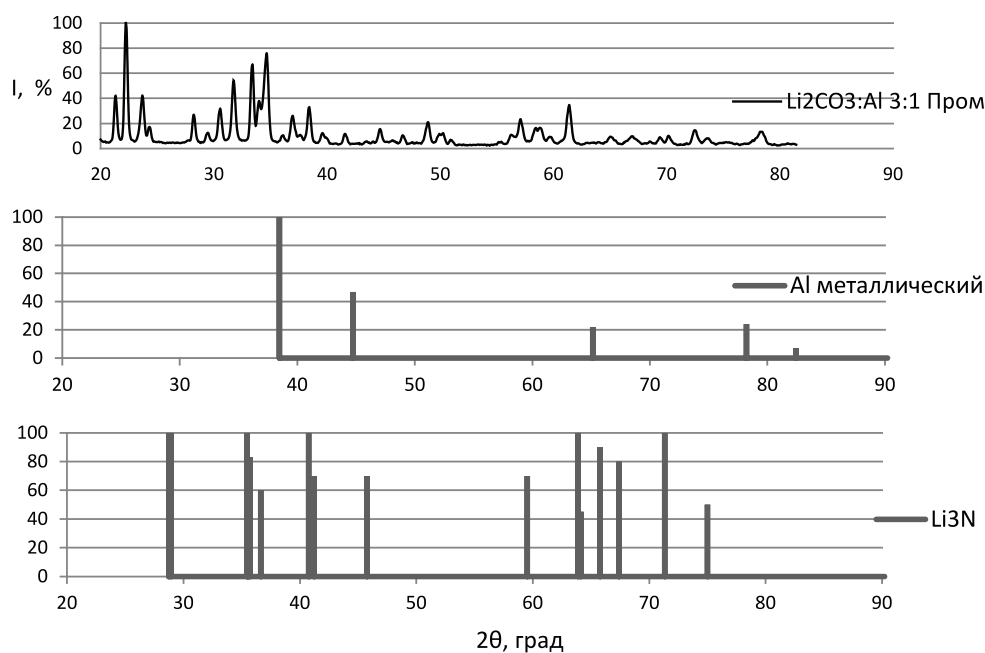


Рис. 5. Типичная рентгенограмма промежуточных продуктов горения смеси нанопорошка алюминия с карбонатом лития (образец 5) и итрихдиаграмма алюминия и Li₃N (данные картотеки PDF-4)

Промежуточные продукты окисления (Li_2O , Al_2O_3) не могут быть при нагревании окислены, поэтому наличие экзоэффекта объясняется как результат окисления металлического лития, восстановленного при высокой температуре НП алюминия и последующего формирования оксида или нитрида лития. Согласно термодинамическим расчетам, восстановление лития из оксида лития: $3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Li}$ маловероятно ($\Delta G > 0$). Наиболее вероятен процесс замещения атомов кислорода атомами азота при высокой температуре как это было обнаружено экспериментально при горении НП алюминия. Энтальпия образования Li_2O и Li_3N составляют -1191 и -328 кДж/моль соответственно.

На рис. 5 представлена типичная рентгенограмма промежуточных продуктов горения смеси нанопорошка алюминия с карбонатом лития и штрихдиаграммы нанопорошка алюминия и нитрида алюминия.

Заключение

Согласно проведенным экспериментам добавка карбоната лития повышает температуру начала окисления (табл. 1) с 330 (для НП алюминия без добавок) до 370°C (образец 1:3). С введением добавки карбоната лития максимальная скорость окисления сначала повышалась на 23% , а затем резко снизилась на 87% . Степень окисленности образцов практически не изменялась, но для образца 1:3 резко уменьшилась на 36% . Удельный тепловой эффект изменялся неоднозначно: он был максимален для образца 3:1 (5270 Дж/г) и минимален для образца 1:3.

Для образца 3,5:0,5 на термограмме отмечено уменьшение массы навески и после температуры плавления алюминия экзоэффект с максимумом $711,0^\circ\text{C}$ (рис. на образец 3,5:0,5), который не наблюдался в образце НП алюминия без добавок (рис. 4:0). С увеличением содержания карбоната лития интенсивность экзоэффекта ($717,7^\circ\text{C}$) возрастала. В продуктах сгорания визуально был обнаружен продукт красно-коричневого цвета, а на рентгенограмме (рис. 5) обнаружено увеличение рефлексов, которые не совпадают ($2\theta < 30^\circ$) с рефлексами известных для продуктов сгорания НП алюминия фаз, поэтому наиболее вероятно кристаллическая фаза красно-коричневого цвета принадлежит фазе Li_3N [5]. В условиях горения НП алюминия карбонат лития разложился (730°C) и образовавшийся оксид лития восстановился до элементного состояния. При взаимодействии с воздухом литий об-

разовал нитрид лития красно-коричневого цвета, и этот процесс сопровождался экзоэффектом, который отсутствовал на термограмме НП алюминия.

Увеличение интенсивности рефлекса при малых углах ($2\theta = 22^\circ$) связано с увеличением содержания карбоната лития, вероятно связано с формированием алюмината лития [8].

Список литературы

1. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтапан, 2008. – С. 172.
2. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том ун-та, 2002. – 154 с.
3. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Тимченко Н.А. Изучение последовательности фазообразования при горении пресованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – № 3. – С. 72–76.
4. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двустадийное – Горение ультрадисперсного порошка алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 71–72.
5. Ильин А.П., Роот Л.О. Высокотемпературное химическое связывание азота воздуха // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11/3. – С. 312–317.
6. Ильин А.П., Роот Л.О., Кривошеина В.В. Влияние добавки оксида кальция на состав продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 325. – № 3. – С. 137–143.
7. Ильин А.П., Роот Л.О., Кривошеина В.В. Влияние добавки оксида магния на состав продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326, № 6. – С. 56–61.
8. Ильин А.П., Роот Л.О., Мостовщиков А.В. Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – Вып. 8. – С. 140–142.
9. Ильин А.П., Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе // Известия ТПУ / Томский политехнический университет (ТПУ). – 2008. – Т. 313, № 3: Химия. Физика. – С. 19–24.
10. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С. и др. // Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии // Успехи химии. – 2013. – № 82. – С. 648–685.
11. Кашин А.С., Анаников В.П. Формирование наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путем магнетронного распыления и их исследование методом сканирующей электронной микроскопии // Изв. академии наук Сер. Хим. – 2011. – № 12. – С. 2551–2556.
12. Назаренко О.Б., Ильин А.П., Тихонов Д.В. Электрический взрыв проводников. Получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co/KG. – 2012. – 274 с.
13. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 390 с.
14. Химическая энциклопедия Т. 2. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990. – С. 607.
15. Il'in A.P., Gromov A.A., Yablunovskii G.V. Reactivity of Aluminium Powders // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2001. – Vol. 37. – № 4. – P. 418–422.