

УДК: 621.791;533.9

Агеєв М. Д.¹, Німич А. В.², Шевчук В. Г.³, Копійка Б. О.⁴

^{1,2,3} Військова академія (м. Одеса)

⁴ Одеський національний морський університет

E-mail: shevchukonuph@gmail.com

ORCID: ² <https://orcid.org/0000-0003-3314-5356>

³ <https://orcid.org/0000-0003-0666-0549>

Синтез нанопорошків оксиду алюмінію в ламінарному дисперсному дифузійному факелі

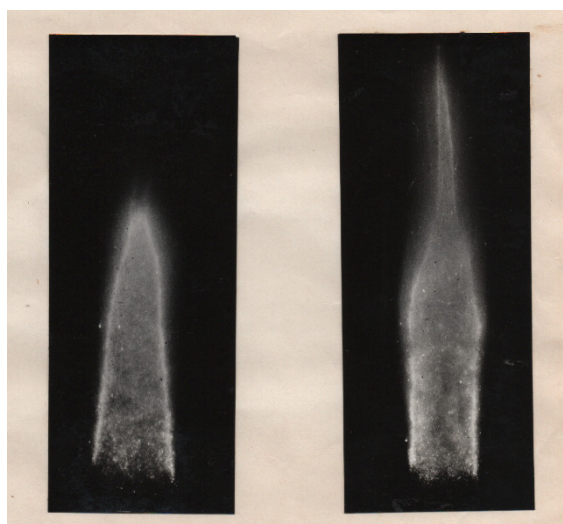
В роботі експериментально досліджуються дисперсні характеристики порошку оксиду алюмінію, отриманого в умовах стаціонарного ламінарного, дифузійного, дисперсного факелу алюмінію, сформованого в умовах пилового пальника. Використовувався промисловий порошок алюмінію АСД-4 ($d_{10} = 5,7$ мкм). Встановлено двомодовий характер розподілу частинок Al_2O_3 за розміром. Перша мода, яка складає приблизно 3% від загальної маси – частинки оксиду та незгорівшого алюмінію з розмірами, співпадаючими з вихідним алюмінієм. Друга мода являє собою субдисперсний оксид алюмінію (γ -модифікацією) з найбільш вірогідним розміром 0,04 мкм, складає 97% загальної маси. Дисперсні характеристики практично не залежать від характеристик вихідних потоків газозавису алюмінію в азоті і зовнішнього потоку окиснювача.

Ключові слова: порошок, ламінарний факел, оксид алюмінію, синтез, мода.

Нанотехнології – наукоємні технології, що дозволяють цілеспрямовано створювати та використовувати матеріали на нанорозмірному рівні ($r \lesssim 100$ нм). Методи отримання наноматеріалів умовно діляться на дві основні підходи [1, 2]: зверху-вниз ("top-down"), заснований на розбитті макроматеріалів (наприклад, механічне подрібнення, детонаційне руйнування тощо), і знизу-вверх ("bottom-up", наприклад, конденсація, хімічне осадження, хімічні реакції, плазмохімічний синтез, піроліз тощо), заснований на з'єднанні атомів і молекул в наночастинки.

Мабуть важко назвати сферу людської діяльності, де б не використовувались нанотехнології: енергетика, екологія, електроніка, медицина, хімічні й біологічні технології, сільське господарство тощо. Кількість робіт у цьому напрямку прогресивно зростає, як і кількість методів, заснованих на різноманітних фізико-хімічних підходах. При цьому важливу роль відіграють екологічні та економічні аспекти використання методів отримання наноматеріалів. З нашої точки зору дуже перспективними в цьому плані є методи, засновані на процесах горіння, перше за все, саморосповсюджуючий високотемпературний синтез (СВС-синтез) і синтез в дисперсному двофазному горючому факелі. Тому **метою роботи** є дослідження високотемпературного синтезу нанопорошків.

Постановка задачі і експеримент. Металеві порошки і їх оксиди – один із основних продуктів сучасних нанотехнологій [2]. Ступінь їх використання приблизно така: нікель - 16.5 %, мідь - 16.5 %, залізо - 14 %, алюміній - 13 %, титан



а) б)
Рис. 1. Ламінарний, дифузійний, дисперсний факел алюмінію.
 а) $m_{O_2} > 0.5$; б) $m_{O_2} < 0.5$.

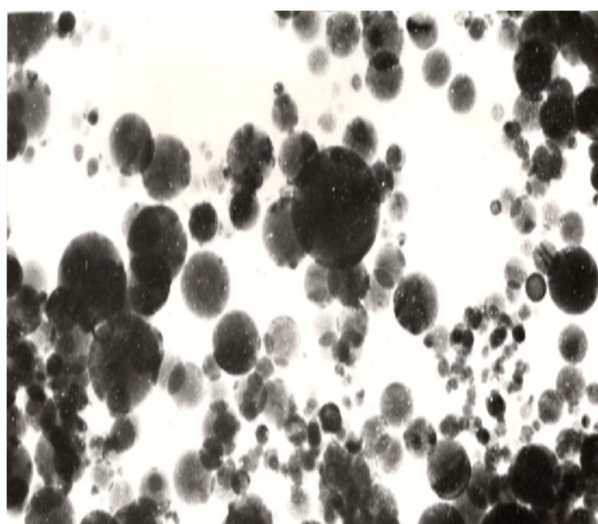


Рис. 2. Фото продуктів горіння ЛДДФ алюмінію. Збільшення 3270X

- 13 %, цинк - 10 %, молібден - 5 %. В групі оксидів металів: SiO_2 – 50%, Al_2O_3 – 18%, TiO_2 – 10%. В даній роботі експериментально вивчаються особливості організації горіння алюмінію з метою отримання нанопорошків оксиду алюмінію та властивості цього продукту.

В залежності від способу підведення реагентів в зону горіння розрізняють два принципово відмінних по своїй природі типи полум'я. Полум'я першого типу, що створюється при подачі в зону горіння завчасно перемішаної суміші реагентів, прийнято називати завчасно перемішаним. Полум'я другого типу створюється при роздільному підводі пального і окиснювача. Процес горіння в цьому випадку протікає одночасно з процесами перемішування реагентів. Оскільки зазвичай швидкість хімічної реакції набагато більше швидкості дифузії, то лімітуючим є саме процес створення суміші і такий тип полум'я називають дифузійним. Кожен з цих методів має свої переваги та недоліки. Метод завчасного перемішування дозволяє отримати високі масові швидкості горіння і можливість регулювання самої швидкості, але, зважаючи на можливість проскоку полум'я в систему підводу горючої суміші, є більш пожежовибухонебезпечним. Другий метод характеризується найбільш простим і безпечним роздільним способом підводу компонентів. По такому принципу працюють більшість технічних пальників, газотурбінних двигунів, енергосилових установок.

Вперше використання дифузійного полум'я для отримання нанопорошків оксидів металів, зокрема оксиду алюмінію, було запропоновано в роботах [3,4]

В цій роботі ламінарний двофазний дисперсний факел (ЛДДФ) алюмінію стабілізується на зрізі внутрішньої труби, по якій подавався газозавис порошок алюмінію та азоту. По зовнішній трубі подається суміш кисню та азоту. Концентрація кисню та алюмінію могла змінюватись. Факел має форму правильного конуса з злегка згладженою вершиною – рис.1.

По аналогії з газовими факелами у ЛДДФ алюмінію можна виділити три взаємопов'язаних структури: зону спалахування (внутрішню), зону горіння і приграничний шар. Зона спалахування розташована на деякій відстані від зрізу пальника і залежить від значень об'ємної швидкості і концентрації реагентів. Зона горіння являє собою суцільну яскраву замкнуту зону скінченної товщини, границі якої достатньо чітко окреслені. Виміряні по фотографіям товщини зони горіння не залежать від масової концентрації алюмінію і складають $1.5 \div 2$ мм. Це значення перевищує аналогічну величину в газах, але значно менше характерного розміру системи (радіус пальника - 2.8 см, довжина - 0.7 м). Основний вплив на товщину зони горіння виявляє розмір частинок алюмінію. В експериментах використовувався промисловий порошок алюмінію АСД-4 ($d_v = 3.9$ мкм, $d_{10} = 5.7$ мкм, $d_{20} = 6.1$ мкм, $d_{30} = 6.5$ мкм).

Пограничний шар в ЛДДФ формується із продуктів згорання і розміщується вздовж зовнішньої границі конуса зони горіння. Враховуючи малу рухливість частинок оксиду алюмінію, він практично не розширюється в потік окиснюючого газу, хоча його товщина дещо зростає з висотою факела, оскільки фронт полум'я переміщується до осі потоку. Характерною особливістю форми ЛДДФ алюмінію є те, що діаметр любого його поперечного перерізу завжди менший діаметра внутрішньої труби пальника, по якій подається газозавис. Отже, на відміну від газових сумішей, не можливе існування двофазного факелу, що розширюється в бік зовнішньої окиснюючої суміші, оскільки коефіцієнт дифузії частинок пального практично дорівнює нулю.

Експерименти проводились за слідуючою методикою. Встановивши необхідні витрати газу через систему подачі алюмінію (об'ємна витрата становила в усіх дослідах $4 \cdot 10^{-3}$ м³/с), шляхом підбору швидкості руху і насипної густини порошку в системі подачі задавали масову витрату металу. Запалювання газозавису здійснювалося пропан-кисневим пальником, який відключали після стабілізації факелу. Масову концентрацію визначали шляхом зважування фільтрів, через які потік газозавису пропускався заданий час (5 с.). Середньоквадратична похибка вимірювання концентрації (за 10 пробамі) не перевищувала 7 %.

Відбір конденсованих продуктів згорання (Al_2O_3) здійснювався на скляну пластинку, що вводилась в потік гарячого оксиду на відстані 10 – 15 см від вершини факелу. В результаті термофорезу проходило інтенсивне осідання частинок оксиду на поверхню пластини (рис. 2). Потім оксид зчищали в герметично закриті бокси для наступного аналізу. Дисперсний аналіз продуктів згорання ЛДДФ факелу алюмінію виконувався з використанням оптичного та електронного мікроскопів.

Результати досліджень. Дисперсний аналіз продуктів згорання ЛДДФ алюмінію показав, що при горінні створюються сферичні частинки оксиду алюмінію, розділені за розміром на дві моди. Першу моду, яка складає приблизно 3 % від загальної маси проби, можна умовно розділити на три фракції: перша фракція,

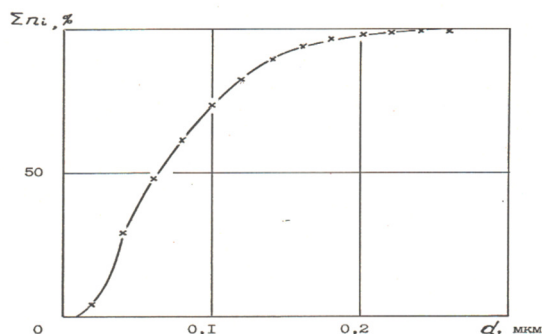


Рис. 3. Інтегральний розподіл частинок Al_2O_3 за розміром для другої моди. Найбільш вірогідний розмір $d_V = 0.04$ мкм

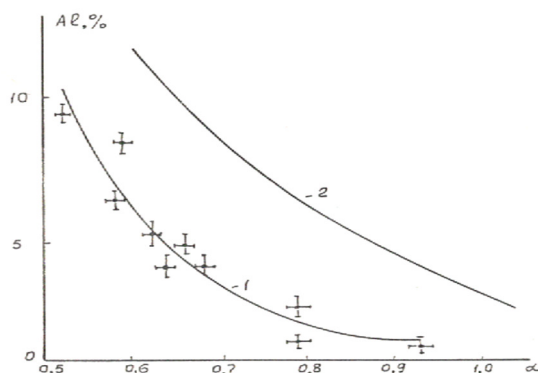


Рис. 4. Вміст вільного алюмінію в конденсних продуктах згорання

що складає 88 % від загальної кількості являє собою “коржики” з найбільш вірогідним розміром $d_V = 12.7$ мкм; друга 10 % – порожнисті сфери з $d_V = 6.2$ мкм, що є близьким до початкового розміру частинок алюмінію; третя (2 %) – частинки не згорівшого алюмінію з $d_V = 8.7$ мкм.

Друга мода являє собою субдисперсний оксид алюмінію і складає 97 % загальної маси проби. Інтегральний розподіл для другої моди наведений на рис. 3, найбільш вірогідний розмір – $d_V = 0.04$ мкм

Отриманий бімодальний розподіл конденсованих продуктів згорання частинок алюмінію добре узгоджується з теоретичними розрахунками, проведеними в роботі [5]. Поява першої моди, з відносно великими порожнинними сферами зумовлено накопиченням оксиду на поверхні частинки металу в процесі її горіння, а “коржики” – при коагуляції малих частинок оксиду. Друга мода є результатом хімічної конденсації у газовій фазі, яка і визначає кількість та розміри наночастинок оксиду.

Відібрані продукти згорання аналізувались на нітрид алюмінію і вільний неокиснений алюміній. Аналіз проб відібраних в діапазоні надлишку окиснювача $\alpha = 1 \div 0.5$ показав, що вміст в пробі нітриду алюмінію слабо корелює з величиною масової концентрації завису і не перевищує 1.5 %. В той же час існує якісне узгодження між залежністю коефіцієнта надлишку і вмістом металічного алюмінію – рис. 4. Однак, як видно із рисунка, замірваний вміст неокисненого алюмінію

Таблиця 1. Розподіл частинок алюмінію за розміром для другої моди

Середньо-арифметичний діаметр, d_{10} , мкм	0.09
Діаметр середньої поверхні, d_{20}	0.1
Діаметр середнього об'єму, d_{30}	0.11
Найбільш вірогідний діаметр, d_V	0.04
Медіанний діаметр, d_m	0.06
Параметр форми, σ , мкм	0.583
Коефіцієнт кореляції, мкм	0.991

систематично, майже в два рази нижче термодинамічно рівноважного. Ця відмінність може бути пов'язана з недостатньо швидким загартуванням відібраних продуктів, що призводить до додаткового створення Al_2O_3 із недооксидів, так і можливим існуванням недооксидів алюмінію (Al_2O , AlO) в κ -фазі.

Рентгенофазний аналіз продуктів згорання ЛДДФ алюмінію показав, що структура кристалів оксиду відповідає фазі $\gamma - Al_2O_3$. Відмітимо також, що зміна масової концентрації металу та окиснювача при $m_{O_2} > 0.5$ практично не впливає на результати як дисперсного так і рентгенофазного аналізу. Це свідчить про стійкість метода ЛДДФ, що реалізується в пиловому пальнику, по відношенню до якості отриманого нанодисперсного оксиду алюмінію.

Оскільки майже вся маса оксиду алюмінію зосереджена в другій (нанодисперсній) фазі проведемо для неї оцінку отриманої питомої поверхні продуктів згорання. Обробка результатів дисперсного аналізу частинок другої моди показала (табл. 1), що розподіл частинок за розмірами слідує логарифмічно нормальному закону:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp\left\{-\frac{(\ln d - \ln d_m)^2}{\sigma^2}\right\}, \quad (1)$$

де σ – параметр форми функції розподілу; d_m – медіанний діаметр, мкм; d – діаметр частинки, мкм.

Легко показати, що при цьому питома поверхня $S_{\text{пит}}$ визначається виразом

$$S_{\text{пит}} = \frac{3}{\rho_{\text{ок}} \cdot d_m} \exp\left(-\frac{5}{2}\sigma^2\right), \quad (2)$$

де $\rho_{\text{ок}}$ – густина оксиду алюмінію, $\text{кг}/\text{м}^3$, а розмірність медіанного діаметру – метр.

Підставляючи чисельні значення в (2) отримаємо $S_{\text{пит}} = 8 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$. Це значення майже в 5 разів перевищує питому поверхню оксиду, отриману традиційними способами.

Висновок. З аналізу наведених результатів можна зробити висновок, що в умовах ЛДДФ алюмінію кількість незгорівшого алюмінію в продуктах згорання складає не більше $6 \cdot 10^{-2} \%$ загальної маси (повнота згорання-99,94%), а основна частина (приблизно 97%) продуктів згорання являє собою нанодисперсний оксид алюмінію. Метод ламінарного дисперсного двофазного факелу металів є дуже перспективним для отримання нанодисперсних порошків оксидів металів як з технологічної, так і енергетичної точки зору.

Література:

1. Charles P. Poole, Jr. Frank J. Owens. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
2. Kozytsyi S.V., Kirilian S.V. Properties and behavior of nanoparticles // Фізика Аеродисперсних Систем. – 2022. – Вип. 60. С. 17-30.
3. Агеев Н.Д., Вовчук Я.І., Горошин С.В., Золотко А.Н. Спосіб отримання ультрадисперсного порошку оксидів металів., АС.274593, 1988.

4. Ageev N.D., Vovchuk Ya.I., Goroshin S.V. et al. Steady combustion of solid gas-suspensions. Laminar diffusion two-phase flame, Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1990. – V 26. – P. 669-677.
5. Гремячкин В.М., Истратов А.Г., Лейпунський О.И. К теории горения металлической частицы. Физические процессы при горении и взрыве. – М.: Атомиздат, 1980. – С. 4-67.

Ageev M. D., Nimych A. V., Shevchuk V. G., Kopyka B. O.

Synthesis of aluminum oxide nanopowders in a laminar dispersed diffusion flame

This work presents an experimental investigation of the dispersed characteristics of aluminum oxide powder produced under conditions of a steady laminar diffusion dispersed aluminum flame formed using a powder burner. Industrial aluminum powder ASD-4 ($d_{10} = 5.7 \mu\text{m}$) was used as the feedstock. A bimodal particle size distribution of Al_2O_3 was established.

The first mode, accounting for approximately 3% of the total mass, consists of oxide particles and unburned aluminum with sizes comparable to those of the initial aluminum powder. The second mode represents subdispersed aluminum oxide in the γ -modification, with a most probable particle size of $0.04 \mu\text{m}$, and accounts for 97% of the total mass. The dispersed characteristics are found to be practically independent of the parameters of the initial aluminum–nitrogen aerosol flow and the external oxidizer flow.

Keywords: powder, laminar flame, aluminum oxide, synthesis, mode.