

# ГОРЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

*А. А. Громов, Т. А. Хабас, А. П. Ильин, Е. М. Попенко, А. Г. Коротких,  
В. А. Архипов, А. А. Дитс, Ю. И. Строкова, Л. О. Толбаева*

*Под редакцией А. А. Громова*

Томский политехнический университет  
Бийский технологический институт (филиал) Алтайского  
государственного технического университета им И. И. Ползунова  
Томский государственный университет

А. А. Громов, Т. А. Хабас, А. П. Ильин,  
Е. М. Попенко, А. Г. Коротких, В. А. Архипов,  
А. А. Дитц, Ю. И. Строкова, Л. О. Толбанова

## **ГОРЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ**

Под редакцией А. А. Громова

Томск  
2008

УДК 621.762.541.126  
ББК 34.39:24.54  
Г87

Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 08-03-07011



Научные рецензенты  
член-корреспондент РАН, доктор технических наук  
*Александр Сергеевич Жарков;*  
профессор, доктор физико-математических наук  
*Александр Борисович Ворожцов;*  
профессор, доктор физико-математических наук  
*Владимир Егорович Зарко.*

**Громов А. А., Хабас Т. А., Ильин А. П. и др.**  
Г87 Горение нанопорошков металлов / Под ред. А. А. Громова. — Томск. Дельтаплан, 2008. — 382 с.

ISBN 978-5-94154-143-0

В книге обобщены закономерности горения в воздухе и энергетических конденсированных системах нанопорошков и грубодисперсных порошков металлов (Al, В, Zr, Ti, W, Mo, Cr, Fe) и их смесей с добавками. Экспериментально подтверждено и теоретически обосновано формирование нитридов как основных фаз продуктов сгорания металлов в воздухе. Обсуждаются вопросы физикохимии нитридообразования при горении, новые механизмы горения, стабилизация неравновесных продуктов, характеристики горения систем, содержащих нанопорошки металлов.

Книга предназначена для исследователей в области физики горения металлов, материаловедения, химической технологии

УДК 621 762 541 126  
ББК 34 39 24 54

© А. А. Громов, А. П. Ильин,  
Т. А. Хабас, Е. М. Поленко,  
А. Г. Коротких, В. А. Архипов,  
А. А. Дитц, Ю. И. Строкова,  
Л. О. Толбанова, 2008

ISBN 978-5-94154-143-0 © Оформление ООО «Дельтаплан», 2008

*Посвящается памяти основоположников  
отечественной космонавтики*

**Юрия Васильевича Кондратюка  
и Фридриха Артуровича Цандера**

## Оглавление

<b>Условные обозначения</b> . . . . .	8
<b>Предисловие</b> .....	10
<b>Введение</b> ...	11
<b>Глава 1. Окисление нанопорошков металлов</b>	16
1.1. Получение нанопорошков металлов	18
1.2. Пассивирование нанопорошков металлов	
1.2.1. Химический механизм пассивирования поверхности наночастиц алюминия . . . . .	22
1.2.2. Стабилизация наночастиц алюминия неоксидными пассивирующими покрытиями . . . . .	34
1.3. Неизотермическое медленное окисление нанопорошков металлов . . . . .	36
1.3.1. Параметры активности . . . . .	36
1.3.2. Влияние типа пассивирующего покрытия и сроков хранения порошков алюминия на их активность в процессах окисления . . . . .	42
1.3.3. Структура нанопорошков металлов и их устойчивость к окислению . . . . .	52
1.3.4. Самовоспламенение нанопорошков металлов .. . . .	68
1.4. Сравнительные характеристики нано- и грубодисперсных порошков металлов при их окислении в воздухе . . . . .	79
1.4.1. Кинетика окисления нано- и грубодисперсных порошков алюминия в воздухе . . . . .	83
<b>Список литературы к введению и главе 1</b> .. . . .	90
<b>Глава 2. Горение нанопорошков металлов в воздухе.         Нитридообразование</b> .....	100

<b>2.1. Горение грубодисперсных порошков металлов в воздухе (экспериментальные и теоретические основы) . . . . .</b>	<b>100</b>
2.1.1. Влияние структуры оксидной пленки на воспламенение и горение грубодисперсных порошков металлов . . . . .	101
2.1.2. Неизотермическое окисление грубодисперсных порошков алюминия в воздухе ..	104
2.1.3. Температура воспламенения грубодисперсных частиц алюминия . . . . .	104
2.1.4. Горение грубодисперсных частиц алюминия и бора в воздухе . . . . .	106
2.1.5. Образование нитридов металлов в присутствии кислорода воздуха . . . . .	110
2.1.6. Проблемы химического связывания азота воздуха . . . . .	112
<b>2.2. Закономерности нитридообразования при горении нанопорошка алюминия в воздухе . . . . .</b>	<b>115</b>
2.2.1. Экспериментальная методика сжиганий порошков металлов . . . . .	116
2.2.2. Влияние массы (объема) образцов нанопорошка алюминия на нитридообразование при горении в воздухе . . . . .	121
2.2.3. Горение пористых образцов нанопорошка алюминия . . . . .	127
2.2.4. Горение нанопорошка алюминия при различных давлениях воздуха и степени агломерированности порошков ..	133
2.2.5. Горение нанопорошка алюминия в азот-кислородных газовых смесях . . . . .	145
<b>2.3. Влияние добавок на нитридообразование при горении нанопорошка алюминия в воздухе. . . . .</b>	<b>148</b>
2.3.1. Добавки нанопорошков . . . . .	150
2.3.2. Добавка нанопорошка бора . . . . .	155
2.3.3. Добавка грубодисперсных порошков алюминия . . . . .	164
2.3.4. Добавка фторида лития . . . . .	167
2.3.5. Добавка грубодисперсного порошка хрома . . . . .	169
2.3.6. Добавки нанопорошков молибдена и вольфрама . . . . .	173
2.3.7. Микроструктурные особенности продуктов сгорания нанопорошков алюминия в воздухе . . . . .	178
2.3.8. Механизм формирования нитевидных кристаллов . . . . .	192
<b>2.4. Горение нанопорошка вольфрама в воздухе . . . . .</b>	<b>196</b>
<b>Список литературы к главе 2. . . . .</b>	<b>198</b>

<b>Глава 3. Горение нанопорошков алюминия в составе энергетических конденсированных систем.....</b>	<b>208</b>
<b>3.1. Влияние нанопорошков алюминия на характеристики горения модельных энергетических конденсированных систем.</b>	<b>211</b>
3.1.1. Влияние добавок нанопорошков алюминия на реологические свойства, скорость горения и ее зависимость от давления в энергетических конденсированных системах.	212
3.1.2. Влияние дисперсности порошков алюминия на скорость горения энергетических конденсированных систем.	221
3.1.2.2. Горение модельных энергетических конденсированных систем, содержащих нанопорошки алюминия	223
3.1.3. Влияние дисперсности порошков алюминия на воспламенение энергетических конденсированных систем	228
<b>3.2. Нестационарное горение модельных энергетических конденсированных систем, содержащих порошок алюминия, при резком сбросе давления</b>	<b>240</b>
3.2.1. Акустическая проводимость горячей поверхности энергетической конденсированной системы	245
<b>Список литературы к главе 3.</b>	<b>253</b>
<b>Глава 4. Технологическое горение в воздухе нано-, микронных и грубодисперсных порошков металлов и смесей на их основе. Получение оксидных, оксинитридных и нитридных керамических материалов</b>	<b>258</b>
<b>4.1. Синтез керамических материалов в системе «MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>» сжиганием в воздухе смесей оксидов и минералов с нанопорошком алюминия</b>	<b>263</b>
4.1.1. Горение в воздухе смесей оксида алюминия с нанопорошком алюминия	264
4.1.2. Горение в воздухе смесей оксида кремния с нанопорошком алюминия	270
4.1.3. Горение в воздухе смесей магнезия, оксида магнезия, оксида алюминия и нанопорошка алюминия	292
Синтез алюмомагнезиальной шпинели.....	292

4.1.4.	Горение в воздухе оксидно-минеральных смесей с нанопорошком алюминия Синтез кордиерита . . . . .	305
<b>4.2.</b>	<b>Синтез нитридных керамических материалов сжиганием в воздухе грубодисперсных порошков металлов .. .. .</b>	<b>319</b>
4.2.1	Горение в воздухе грубодисперсных порошков алюминия, титана, циркония и синтез нитридов . . . . .	320
4.2.2	Горение в воздухе смесей микронного порошка алюминия и нанопорошка оксида алюминия Синтез оксинитрида алюминия . . . . .	335
	<b>Список литературы к главе 4 . . . . .</b>	<b>341</b>
<b>Глава 5.</b>	<b>Физико-химическое моделирование горения нанопорошков металлов. Технологии с использованием горения нанопорошков металлов . . . . .</b>	<b>348</b>
<b>5.1.</b>	<b>Физико-химическое моделирование нитридообразования при горении порошков металлов в воздухе . . . . .</b>	<b>348</b>
5.1.1	Стадийность при горении порошков металлов в воздухе и ее связь со структурой порошков . . . . .	350
5.1.2.	Термодинамика нитридообразования при горении порошков алюминия в воздухе . . . . .	354
5.1.3.	Структура волны горения порошков металлов в воздухе . . . . .	359
<b>5.2.</b>	<b>Перспективы технологического использования нанопорошков металлов и процессов их горения в воздухе . . . . .</b>	<b>363</b>
5.2.1	Химическое связывание азота воздуха при горении . . . . .	363
5.2.2.	Горение тепловыделяющих порошкообразных смесей «металл—оксид» в воздухе . . . . .	366
5.2.3.	Перспективы применения нанопорошков металлов в водородной энергетике и проблемы безопасности нанопорошков . . . . .	368
	<b>Список литературы к главе 5 . . . . .</b>	<b>373</b>
<b>Заключение . . . . .</b>		<b>376</b>



## Условные обозначения

- АМШ — алюмомагнезиальная шпинель  
АСД — алюминий сферический дисперсный  
АЦП — аналогово-цифровой преобразователь  
БЭТ — теория адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера  
ВВ — взрывчатое вещество  
ДРОН — дифрактометр рентгеновский общего назначения  
ДТА — дифференциальный термический анализ  
ДЭС — двойной электрический слой  
ИК — инфракрасный  
КСП — контрольный самопишущий потенциометр  
КПД — коэффициент полезного действия  
ЛОП — лабораторный оптический пирометр  
НА — нитрат аммония  
НП — нанопорошок  
НЦ — нитроцеллюлоза  
ОВП — окислительно-восстановительный потенциал  
ОЗВБ — обратная задача внутренней баллистики  
ПАП — пудра алюминиевая пигментная  
ПТМ — порошок титановый мелкий  
ПХА — перхлорат аммония  
ПЦрК — порошок циркония кальцийтермический  
РДТТ — ракетный двигатель твердотопливный  
РФА — рентгенофазовый анализ  
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия  
РЭМ — растровая электронная микроскопия  
СВС — самораспространяющийся высокотемпературный синтез  
СВЧ — сверхвысокочастотный  
ТВС — тепловыделяющие смеси

ТКЛР — температурный коэффициент линейного расширения

ТГ — термогравиметрия

ТГА — термогравиметрический анализ

ТНТ — тринитротолуол

ХЧ — химически чистый

ЧДА — чистый для анализа

ЭВП — электрический взрыв проводников

ЭДС — электродвижущая сила

ЭКС — энергетическая конденсированная система

ЭПР — электронный парамагнитный резонанс

$e/e_c$  — отношение введенной в металлический проводник энергии при электрическом взрыве к энергии сублимации металла

HV — твердость материала по шкале Виккерса, МПа

$S_{уд}$  — площадь удельной поверхности (по БЭТ), м<sup>2</sup>/г

$C_x$  — содержание вещества в образце, мас. %

$T_{н.о}$  — температура начала окисления, °С

$\alpha$  — степень превращения, %

$V_{ок}$  — скорость окисления, мг/с

$a_s$  — среднеповерхностный диаметр частиц, нм

$\phi$  — толщина пассивирующего слоя на частицах, нм

$\Delta m_{пр}$  — потери при прокаливании

$\phi$  — Критерий Шиллинга — Бэдворса

Обозначения математических символов приведены в тексте.

## Предисловие

Интерес к изучению горения порошков мегаллов не ослабевает с тех пор, как в начале XX в. русские ученые Ю. В. Кондратюк и Ф. А. Цандер предложили использовать металлы в качестве энергетических компонентов ракетных топлив. Уже в то время было очевидно, что в гетерогенных процессах горения повышение дисперсности горючих веществ приводит к увеличению скорости и теплоты сгорания. *Горение нанопорошков металлов сопровождается новыми физико-химическими закономерностями* (высокой реакционной способностью при нагревании, пороговыми явлениями, образованием нитридов в воздухе), что позволило авторам всесторонне оценить достоинства и недостатки нанопорошков при их использовании в горючих системах.

Широкомасштабное применение нанопорошков металлов в настоящее время сдерживается отсутствием высокопроизводительных технологий их получения, методик аттестации и стандартизации, нестабильностью при хранении и субъективными факторами — возможной токсичностью нанопорошков, рисками капиталовложений, дороговизмой нанотехнологиями и т. д. Поэтому главной задачей авторов этой книги является доведение до широкого круга читателей результатов фундаментальных и прикладных исследований процессов окисления и горения нанопорошков металлов.

Работы, положенные в основу этой книги, выполнены в рамках грантов и программ Министерства образования и науки РФ, РФФИ, ДААД, ИНТАС, Президента РФ, фонда «Глобальная энергия», совместных проектов с Университетом г. Ульсан (Южная Корея), Институтом химической технологии Фраунхофера (Германия) и Исследовательским центром Карлсруэ (Германия). Авторы выражают благодарность за помощь в обсуждении результатов профессору, д-ру тех наук В. И. Верещагину, старшему научному сотруднику, канд. тех наук А. М. Громову, профессору Я. С. Квону, профессору У. Тайпелю.

Отзывы и запросы о книге можно направлять по электронному адресу: [gromov@tpu.ru](mailto:gromov@tpu.ru).

Авторы

## Введение

Стабилизация веществ в ианосостоянии и их использование в гетерогенных системах, например в виде нанопорошков (НП), позволяют рассматривать *дисперсность* как самостоятельный термодинамический параметр наряду с температурой, давлением и концентрацией реагентов. Использование преимуществ высокой дисперсности НП в процессах окисления и горения приводит к увеличению скоростей гетерогенных реакций, снижению энергии активации процессов воспламенения за счет малых размеров твердофазных реагентов. Закономерности классической химической физики становятся малоприменимыми для анализа процессов горения в наносистемах. Примером таких систем является взрывчатый состав (НП Al/НП MoO<sub>3</sub>), экспериментально определенная теплота взрыва которого превышает теплоту взрыва тринитротолоула (ТНТ) в 1,6 раза.

В СССР ультрадисперсные (нано-)порошки металлов впервые были получены во время Великой Отечественной войны. В 60-е гг в нескольких отраслевых институтах начались работы по получению нанопорошков и возможностей совершенствования технологий при использовании НП в атомной промышленности. По результатам этих работ в 1977 г. в монографии И. Д. Морохова с соавт. были представлены способы получения НП металлов с использованием термораспада солей [1]. В Западной Европе и США термин «нанокристаллические материалы» впервые был употреблен в работе Г. Гляйтера в 1989 г [2].

Одновременно в СССР в 70-е гг XX в. интенсивно изучались возможности использования порошкообразных металлов в качестве добавок в топлива и реагентов для самораспростра-

няющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Было издано несколько монографий (например, работа П. Ф. Похила с соавт. [3]), в которых подробно освещены закономерности горения грубодисперсных и микронных порошков металлов (5–500 мкм) в высокотемпературных окислительных средах. Изучение закономерностей горения порошкообразных металлов проводилось в основном на примере Al, Be, Mg, Ti, Zr, и В<sup>1</sup>, и уже при первых испытаниях металлизированных топлив в 40-х гг. XX в. были выявлены недостатки грубодисперсных металлических порошков: агломерация частиц в зоне прогрева (особенно для алюминия и магния), низкая степень превращения металлов в парогазовой фазе (недогорание), значительные двухфазные потери единичного импульса (15 % и более для составов, содержащих 20–25 мас % алюминия)

Одним из способов снижения указанных недостатков, который был экспериментально подтвержден в 70-х гг. XX в. О. И. Лейпунским с коллегами, является использование металлических горючих и катализаторов горения с повышенной дисперсностью, в частности НП металлов, исследованию физико-химических свойств и процессов окисления которых посвящена глава 1

В главе 2 изучены закономерности горения НП металлов в воздухе, проведен анализ стадийности горения частиц, определен состав возможных промежуточных и конечных продуктов горения, выявлены температурные характеристики горения. Развитие научных представлений об использовании порошков металлов в процессах СВС показало, что, например, для получения приемлемо высоких выходов нитридов при горении металлов в азоте требуются огромные давления (более 50 МПа) и разбавление металлических порошков продуктами — нитридами для большей полноты превращения. В главе 2 проведен анализ использования НП металлов в качестве реагентов СВС, продемонстрирована возможность синтеза нитридов в воздухе при атмосферных давлениях. Долгое время нитридообразование в воздухе считалось невозможным по термодинамике,

---

<sup>1</sup>Здесь и далее бор упоминается среди металлов в соответствии с терминологией, принятой в науке об энергетических материалах, хотя по ряду химических свойств бор — неметалл

так как изобарно-изотермический потенциал ( $\Delta G^\circ$ ) реакций доокисления нитридов алюминия, бора, циркония и титана отрицателен в широком диапазоне температур, и нитриды при высоких температурах могут догорать при свободном доступе кислорода

В ряде работ был теоретически изучен процесс горения металлов на уровне элементарных стадий [4], но учет образующихся промежуточных и конечных азотсодержащих продуктов горения не проводился, так как считалось, что формирование оксидов в высших степенях окисления в качестве продуктов сгорания металлов является неоспоримым [5]. В теоретической работе В. М. Боборыкина с соавт. сделано предположение о возможности образования AlN в качестве промежуточного продукта, который должен доокислиться до оксида [6]. Позже в экспериментальной работе В. Е. Зарко с соавт. по анализу продуктов горения топлив был обнаружен нитрид в следовых количествах [7]. В главе 3 приведены данные по использованию НП Al, полученных электровзрывным способом, в качестве металлизированного горючего модельных топлив на основе нитрата аммония (НА) и перхлората аммония (ПХА) и, как следствие, сделано заключение об их применимости. Исследования характеристик горения модельных топлив, содержащих НП металлов, проведены под руководством В. А. Архипова (НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета) и Е. М. Попенко (Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова)

Открытое и сформулированное в 80-х гг. XX в. А. П. Ильным (НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета) явление образования значительных количеств (более 50 мас. %) фазы нитрида алюминия в составе конечных продуктов горения НП Al в воздухе позволило обосновать новые аспекты горения порошкообразных металлов в азот-кислородных средах, в пиротехнических и смесевых композициях, СВС нитридных керамических материалов в воздухе. Уже в первых публикациях А. П. Ильина был представлен вероятный механизм высокотемпературных процессов, приводящих к стабилизации кристаллической фазы нитрида алюминия в конечных продуктах сгорания (глава 4)

Промышленное «печное» производство нитридов металлов III–IV групп и BN является чрезвычайно энергоемким процессом. Поиски альтернативы печному производству привели к тому, что в последние годы благодаря работам научной школы академика А. Г. Мержанова широкое распространение получил СВС нитридов и нитридосодержащих композитов. При СВС нитридов для снижения температуры и степени их диссоциации исходные реагенты (Al, Ti, B и др.) разбавляют конечными продуктами до 60 мас. % В качестве азотсодержащего реагента СВС нитридов используется азот (аммиак) при избыточном давлении, азиды щелочных металлов или азотсодержащие окислители. Применение НП металлов (среднеповерхностный диаметр частиц  $a_s = 20\text{--}200$  нм) или добавок нанопорошков металлов к микроным и грубодисперсным порошкам ( $a_s = (1\text{--}200) \cdot 10^3$  нм) в качестве исходных реагентов СВС нитридов и оксинитридов позволяет оптимизировать кинетические характеристики синтеза – проводить процесс нитридообразования с высокой скоростью (до 10 см/с), в том числе в режиме теплового взрыва при низкой энергии активации и температурах зажигания, что было исследовано в работах Е. М. Попенко (Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова) и А. А. Громова (Томский политехнический университет). Исследованные металлосодержащие порошкообразные смеси сгорают без уплотнения, процесс СВС нитридов протекает при атмосферном давлении в воздухе. В главе 4 доказано, что анизотропная структура кристаллических продуктов – игольчатых кристаллов (вискеров), волокон, дендритных кристаллов – позволяет применять их в качестве армирующих и/или теплопроводных наполнителей композиционных материалов с керамическими или полимерными матрицами. Закономерности этих процессов обобщены в работах Т. А. Хабас (Томский политехнический университет).

В главе 5 рассмотрен механизм горения нанопорошков металлов в воздухе, а также обсуждаются прикладные аспекты использования продуктов сгорания – нитридосодержащих материалов. Приведен теоретический анализ процессов нитридообразования. Совокупность полученных закономерностей позволила предложить физико-химическую модель горения НП Al

в воздухе, применимую для других металлов III—IV групп и их смесей с учетом стадии сгорания водорода, накопленного при хранении порошков.

В заключении показано, что исследование процессов горения нанопорошков металлов позволило открыть неизвестные ранее закономерности, главная из которых — *нитридообразование в воздухе* — имеет значительные перспективы применения в науке и технике XXI века.



## Глава 1. ОКИСЛЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

За последнее столетие наукой накоплен огромный георетический и экспериментальный материал по окислению и горению металлов в газообразных и жидких средах. Подробно изучено окисление металлов в массивном состоянии и по результатам исследований опубликованы монографии [8–11]. Работа К. Хауффе [8] является одним из первых фундаментальных исследований процессов окисления металлов в массивном состоянии. Им исследованы процессы «окалинообразования» для многих металлов периодической системы Д. И. Менделеева. Хауффе дает следующее определение процесса окисления: «Если металл (или сплав) поместить в атмосферу кислорода (или воздуха) или в атмосферу, содержащую пары галогенов или серы, то вскоре (в особенности при повышенных температурах) на поверхности металла (или сплава) образуется покрытие в виде слоя продуктов реакции. Даже при очень малых толщинах их можно обнаружить по характерным интерференционным цветам (цветам побежалости). Когда толщина слоя продуктов реакции достигает определенной величины, цвета побежалости исчезают и переходят в собственный цвет соответствующего соединения». Термин «окисление» К. Хауффе использует для характеристики процесса взаимодействия металлов и сплавов не только с кислородом, но и с серой, галогенами и т. п. Далее по тексту, согласно терминологии К. Хауффе, *термин «окисление» будет характеризовать взаимодействие металлов с компонентами воздуха и другими окислителями при различных температурах.*

Особое положение в физической химии занимает окисление металлов в порошкообразном состоянии [3]. Активность

порошкообразных металлов повышается значительно по сравнению с массивными металлами из-за развитой поверхности частиц ( $S_{\text{уд}} = 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$  для порошка АСД-1) [12]. Высокая активность порошкообразных металлов связана также с более тонкими пленками оксидов на частицах, чем для массивных металлов. Для только что полученных порошков АСД-1 и АСД-4 толщина оксидной пленки на частицах может составлять 10–50 нм, а для массивного алюминия — несколько микрометров.

Отечественными и зарубежными школами горения подробно изучено поведение порошкообразных металлов в высокотемпературных окислительных средах [12–13]. На территории СССР в XX в сформировалось несколько научных школ горения металлов. Среди них особо следует выделить работы выдающихся ученых Института химической физики им Н. Н. Семенова РАН, Института проблем химической физики РАН, Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Института химической кинетики и горения СО РАН, Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета, Института неорганической химии АН Латв ССР, МВТУ им Баумана, РХТУ им. Д. И. Менделеева, ФЦДТ «Союз» и отраслевых институтов. Особый вклад в формирование советской (российской) школы горения металлов внесли Н. Н. Семенов, Н. Н. Бахман, П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов, О. И. Лейпунский, И. П. Боровинская, В. М. Шкиро, В. Э. Лорян, Ю. М. Максимов, В. И. Итин, В. Г. Иванов, Г. В. Иванов, В. Е. Зарко, Ю. С. Найбороденко, В. И. Шевченко, В. Г. Кононенко, А. К. Локенбах, Д. А. Ягодников и многие другие ученые.

Результаты этих работ широко освещены в периодических изданиях («Химическая физика», «Физика горения и взрыва», «International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis», «Combustion and Flame», «Combustion Science and Technology», «Propellants, Explosives, Pyrotechnics», «Thermochemica Acta» и др.) и монографиях [3, 14, 15].

## 1.1. Получение нанопорошков металлов

Аппаратурная классификация методов получения НП металлов включает методы механического помола в мельницах различных конструкций [16], распыление расплавов в трубчатых реакторах, испарение-конденсацию в вакууме [17] и в газах при пониженных давлениях [18–22]. Каждый метод имеет особенности, но, как правило, для получения порошков большей дисперсности энергозатраты выше. Наиболее распространенными методами получения НП металлов за последние 15–20 лет стали. низкотемпературная конденсация паров [20], механо-синтез (для хрупких металлов), плазмохимическая технология, гидролиз и термолитз прекурсоров, солей и г. д. [23–33]. Среди полупромышленных способов получения НП металлов следует выделить плазмохимический синтез — метод, основанный на испарении грубодисперсных порошков металлов в струе высокотемпературной плазмы [22], и электрический взрыв проводников [34–46], а также СВС для некоторых металлов [47–48].

Технология получения НП методом электрического взрыва проводников (ЭВП) была разработана в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета в 70-х гг. и внедрена на Сибирском химическом комбинате (г. Северск). Электровзрывные НП металлов в настоящее время выпускаются в России с достаточно высокой производительностью — до 1 т/г. (по вольфраму) на одной установке УДП-4 [49]. Электровзрывные НП имеют высокое металлосодержание в сравнении с порошками, полученными другими способами, а их стоимость сопоставима с ценой грубодисперсных порошков при массовом производстве [50–52]. Электровзрывные НП металлов проявляют повышенную химическую активность при высоких температурах и необычно высокую стабильность свойств при хранении [53]. Изменяя параметры электровзрыва, можно регулировать дисперсность порошков и содержание металла в них [51]. Подбор условий пассивирования порошков позволяет регулировать их физико-химические свойства [54–55].

Электровзрывные нанопорошки металлов были выбраны в качестве объектов исследования в связи с их доступностью на мировых рынках, низкой ценой и промышленными масштабами производства. По состоянию на 2007 г., электровзрывные

нанопорошки металлов, сплавов, интерметаллидов и химических соединений производятся несколькими фирмами и институтами в России («Передовые порошковые технологии», г. Томск, НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, Институт электрофизики УрО РАН, Институт сильноточной электроники СО РАН и т. д.), США («Аргонайд корпорейшн»), Западной Европе (Исследовательский центр Карлсруэ), Японии (Университет технологий г. Нагаока), Южной Кореи (Корейский институт передовой науки и технологий, Корейский электрический исследовательский институт, Университет г. Ульсан) и Китае (более 10 производителей).

Согласно [56–58], в процессе электрического взрыва происходит взрывообразное разрушение металлического проводника при прохождении через него импульса тока большой мощности, сопровождающееся яркой вспышкой света, резким звуком и ударной волной. Наиболее просто ЭВП осуществляется с помощью емкостно-индуктивного электрического контура. Электрическая схема LC-контура для получения нанопорошков металлов по методу ЭВП представлена на рис. 1.1 [57]. Установка для получения НП металлов (рис. 1.2) оборудована устройством непрерывной подачи проволоки в камеру. Взрыв может повторяться с частотой ~ 1 Гц. Образовавшийся во взрывной камере золь металла подается вентилятором в электрофильтр

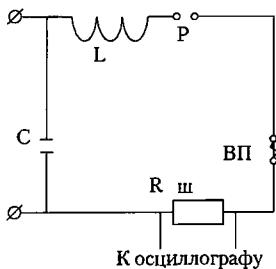


Рис 1.1 LC-контур, использующийся для получения НП методом ЭВП

или циклон, где осаждается. Конструкция установки, а также метод расчета ее электрических характеристик подробно рассмотрены в работах [49, 59, 60]. Дисперсность порошков, получаемых методом ЭВП, определяется удельным энергосодержанием взрывающихся проводников, а также зависит от диаметра проводника и давления среды.

Для получения НП металлов использовали проволоку с содержанием металлов 99,8 мас. %. ЭВП, как метод диспергирова-

ния металлов, характеризуется следующими физическими параметрами [57]:

- время взрыва составляет  $10^{-5} - 10^{-7}$  с;
- величина развиваемой мощности превышает  $10^{13}$  Вт/кг;
- температура в момент взрыва может достигать значения  $10^4$  К;
- давление во фронте взрывной волны —  $10^9$  Па;
- скорость разлета продуктов составляет 1–5 км/с;
- введенная в проводник энергия сравнима с энергией сублимации проводника;
- частицы формируются как за счет конденсации газоподобной фазы, так и за счет диспергирования жидкого металла.

Эти данные позволяют предположить, что свойства порошков, полученных методом ЭВП, будут существенно отличаться от свойств порошков с теми же размерами частиц, но полученных другими методами [59]. В данной работе исследовались НП Al, полученные на опытно-экспериментальной установке УДП-4Г (НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета), схема которой представлена на рис. 1.2.

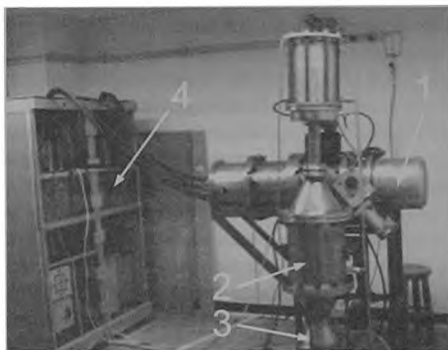


Рис. 1.2. Установка УДП-4 Г для получения НП металлов, сплавов и химических соединений: 1 — взрывная камера; 2 — фильтр для порошка; 3 — сборник порошка; 4 — высоковольтный блок

Основные технические характеристики установки [35]

- максимальное зарядное напряжение до 50 кВ;
- емкость конденсаторной батареи до 4,5 мкФ;
- индуктивность LC-контура 0,5 мкГн;
- длина взрываемого отрезка проводника 0,03–0,11 м;
- диаметр (0,3–0,4)  $10^{-3}$  м;
- частота взрывных импульсов 0,8–1,1 Гц.

Экспериментальные условия получения электровзрывного НП Al приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1  
*Условия получения электровзрывных НП Al*

Материал проволоки (чистота, %)	Al (99,8)
Напряжение при взрыве, кВ	26
$e/e_c$	1,2–2,5
Емкость конденсаторной батареи, мкФ	2,17
Индуктивность контура, мкГн	0,6
Электрическое сопротивление LC-контура, Ом	0,07
Диаметр проволоки, $d \cdot 10^{-3}$ м	0,30–0,40
Длина взрываемого отрезка проволоки, мм	70
Давление газа во взрывной камере, МПа	0,2 0,4
(Ag + 0,1 об. % воздуха), ч	72

Производительность установки УДП-4Г составляет ~ 50 г/ч для НП Al. Параметры установки и характеристики разрядного контура обеспечивают получение порошков в режиме быстрого взрыва по классификации Беннета [57]. В настоящее время в Томске действует парк установок на базе УДП-4Г с автоматической подачей металлических проволок из Al, Cu, Zn, Sn, Ti, Zr, In, Fe, Ni, Mo, W и их сплавов.

## 1.2. Пассивирование нанопорошков металлов

### 1.2.1. Химический механизм пассивирования поверхности наночастиц алюминия

Нанопорошки металлов имеют повышенную химическую активность по сравнению с грубодисперсными и микронными порошками. Например, НП Cu вытесняет водород из кислот, т. е. реагирует с кислотами как Zn в массивном состоянии [61], НП Al при температуре 80 °C реагирует с водой со взрывом, т. е. проявляет свойства щелочных металлов

НП металлов, полученные любым известным способом в среде аргона, водорода или смеси этих газов, являются пирофорными — воспламеняются при контакте с воздухом, поэтому пассивирование поверхности частиц [61–66] является необходимой стадией в технологии производства нанопорошков.

Наночастицы Al, полученные электровзрывным методом, коагулировали и осаждались в специальном контейнере непосредственно после взрыва. При этом не наблюдалось их быстрого спекания при комнатной температуре, как это имеет место в способах получения НП металлов в равновесных условиях. Учитывая, что процесс взрыва осуществляется при небольшом избыточном давлении газа и НП имеют низкую насыпную плотность (~0,1 г/см<sup>3</sup>), было сделано предположение о наличии адсорбированного на поверхности частиц аргона, который не дает возможности контактировать частицам НП и предохраняет их от спекания в первые часы после получения [67].

Нанопорошок, помещенный в герметичный бокс, заполненный газовой смесью (Ar + 0,1 об. % воздуха) при комнатной температуре периодически перемешивался в течение 75 ч, при этом в пассивационном боксе поддерживалась постоянная концентрация воздуха, что контролировалось газоанализатором. Температурный контроль процесса пассивирования осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары, помещенной в объем порошка [68].

На рис. 1.3 представлена зависимость изменения температуры образца НП Al (разности температуры образца и

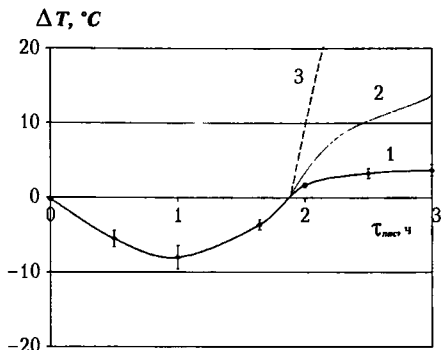


Рис. 1.3. Зависимость изменения температуры образца НП Al (разности температуры образца и температуры пассивирующего газа) от длительности периода пассивирования ( $\tau_{\text{пасс}}$ ) в газовой смеси (Ar+0,1 % об. воздуха):  
 1 — оптимальный режим; 2 — режим медленного саморазогрева,  
 3 — режим самовоспламенения

температуры пассивирующего газа) от длительности периода пассивирования. В первоначальный момент после получения НП Al молекулы аргона удерживаются на поверхности частиц за счет дисперсионного взаимодействия. Согласно данным температурного контроля, десорбция аргона является эндотермическим процессом (см. рис. 1.3). Аргон постепенно вытесняется компонентами атмосферы, сначала адсорбирующимися на поверхности, а затем вступающими и в химическое взаимодействие с образованием защитной оксидно-гидроксидной пленки (собственно пассивирование поверхности), что сопровождается повышением температуры.

До контакта с воздухом аэрозоль наночастиц Al, образовавшихся после ЭВП, осаждался в электрофильтре для установления природы химически связанных газов на поверхности и в объеме частиц. До контакта с воздухом частицы осаждались на положительно и отрицательно заряженных электродах, часть частиц не оседала на электродах, т. е. НП был разделен на три фракции. Результаты масс-спектрометрического анализа га-



зов, выделившихся из отдельных фракций НП Al после предварительного неполного пассивирования порциями воздуха, представлены в табл. 1 2. Основными газами, выделяющимися из указанных фракций при нагревании, являются азот, углекислый газ и вода. Водород начинает выделяться при 200 °С и наиболее интенсивно — при 600 °С. При 770 °С в спектрах термодесорбции появляется газ с отношением  $m/z = 17$  и интенсивностью пика, превышающей интенсивность пика воды. Если учесть, что отношение интенсивностей пика  $H_2O$  ( $m/z = 18$ ) и пика  $OH$  ( $m/z = 17$ ) должно быть равно 3/1, то полученное превышение, по-видимому, связано с появлением в составе термодесорбированных газов аммиака. Наличие водорода в составе термодесорбирующихся газов обусловлено накоплением водорода при окислении алюминия парами воды в процессе пассивирования (протонный механизм окисления). При температуре выше 200 °С наблюдается резкое возрастание скорости выделения водорода, что может быть связано с разложением гидридов и термодесорбцией.

Таблица 1.2

*Результаты масс-спектрометрического анализа газов, выделившихся из различных (по заряду) фракций взрывного НП Al, полученного в среде водорода*

Образцы ианопорошка алюминия	Температура максимумов газовой выделения, °С			
	$m/z = 28$ ( $CO^+$ , $N_2^+$ )	$m/z = 44$ ( $CO_2^+$ )	$m/z = 18$ ( $H_2O^+$ )	$m/z = 17$ ( $OH^+$ , $NH_3^+$ )
С положительного электрода электрофильтра	460	400	240	400
С отрицательного электрода электрофильтра	460		600	
Нейтральная фракция	550		550	
	230	480	300	550
	600	500	500	250—850
			850	

*Примечание:*  $m$  — масса иона в атомных единицах массы,  $z$  — заряд иона

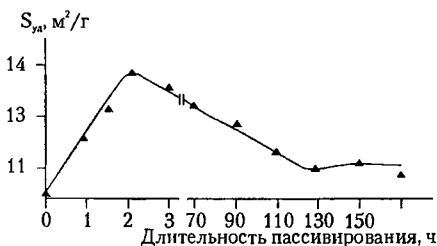


Рис 1.4 Изменение площади удельной поверхности образца НП Al при его пассивировании и хранении в воздухе

Синтез аммиака на поверхности частиц возможен за счет гидролиза  $AlN$ , образовавшегося в реакции металла на поверхности частиц НП Al с азотом воздуха при пассивировании. Другим возможным механизмом образования аммиака при пассивировании может быть каталитическая реакция азота и водорода на поверхности частиц алюминия или оксида алюминия. Таким образом, на поверхности частиц алюминия при пассивировании и хранении образуются оксидные и гидроксидные пленки, которые в значительных количествах адсорбируют атмосферные газы — воду, азот, углекислый газ.

Процессы в оксидно-гидроксидной пленке изучались для образцов НП Al, прошедших неполное пассивирование (№ 6 в табл. 1.3). Измерение площади удельной поверхности этих порошков в процессе пассивирования (рис. 1.4) показало, что на начальном этапе пассивирования она относительно быстро увеличивается — максимально на 30–40 % за 2 ч [53]. Затем  $S_{уд}$  медленно уменьшается на 20–30 % в течение нескольких суток. Вероятно, на первой стадии пассивирования рост  $S_{уд}$  связан с формированием на поверхности металла оксидно-гидроксидной пленки с рыхлой структурой, в дальнейшем происходит ее уплотнение и кристаллизация (при этом  $S_{уд}$  уменьшается).

Содержание кислорода в поверхностном слое частиц увеличивается на заключительной стадии пассивирования НП Al. Согласно данным электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в спектре НП Al наблюдается синглетный сигнал. Интенсивность этого сигнала зависит от парциального давления

кислорода над поверхностью порошка. По данным ИК-спектроскопии (рис. 1 5), полосы поглощения с максимумом в области 950 и 1440 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к хемосорбированной молекуле кислорода. Полуэмпирический расчет с использованием данных ИК-спектроскопии и ЭПР [69] дает основание предположить, что молекула кислорода присоединена к поверхности частицы одной связью: Al—O—O• и является парамагнитным радикалом с соответствующим синглетным сигналом. Рост защитных оксидно-гидроксидных слоев на частицах нанопорошков металлов удовлетворительно соответствует модели образования очень тонких пленок [8]. По данным рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, частицы электровзрывных НП Al имеют рентгенаморфную оксидную пленку.

С увеличением дисперсности электровзрывных НП Al до определенного предела, как правило, наблюдается тенденция к увеличению содержания оксида алюминия и, в то же время, к уменьшению толщины защитной пленки. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образцов НП Al после их пассивирования показали наличие соединений алюминия с дефицитом кислорода в поверхностном и приповерхностном слоях частиц. Отношение атомных концентраций Al/O изменяется от 0,42/1 до 0,61/1 для частично пассивированного НП Al (см. табл. 1 3).

Таблица 1.3

*Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности частиц алюминия при их пассивировании и хранении в воздухе*

№ образца	Образец порошка алюминия	Энергия связи, эВ		Время хранения, ч	Атомные соотношения Al/O (соответствующая формула)
		O 1s	Al 2p		
6	НП Al	531,7	74,3	800	0,44/1 (Al <sub>2</sub> O <sub>4,5</sub> )
		531,8	74,3	700	0,61/1 (Al <sub>2</sub> O <sub>3,27</sub> )
		531,6	74,2	400	0,71/1 (Al <sub>2</sub> O <sub>2,8</sub> )
		531,9	72,7	300	0,95/1 (Al <sub>2</sub> O <sub>2,1</sub> )
		531,1	73,0	200	0,94/1 (Al <sub>2</sub> O <sub>2,1</sub> )
		530,9	72,2	48	0,86/1 (Al <sub>2</sub> O <sub>2,3</sub> )
7	АСД-4 (эталон)	531,6	74,3	15 000	0,53/1 (Al <sub>2</sub> O <sub>3,7</sub> )

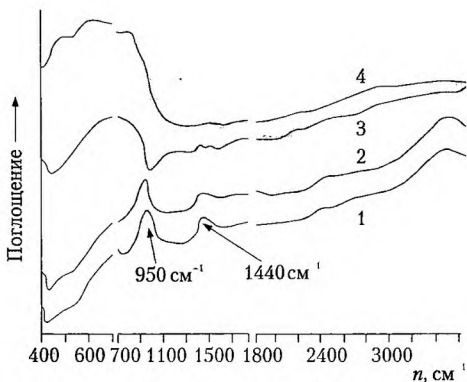


Рис. 1.5. ИК-спектры поглощения образца электровзрывного НП Al, прогретого в воздухе при различных температурах: 1 –  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 4 – ИК-спектр  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Толщина оксидно-гидроксидной пленки (см. табл. 1.4) и ее состав зависят от вида газа-среды, в которой осуществлялся электрический взрыв, и от условий пассивирования. Зная объем сферической частицы и экспериментально определенное содержание металлического алюминия в частицах различного диаметра, рассчитана толщина оксидной пленки (рис. 1.6) в зависимости от диаметра частиц

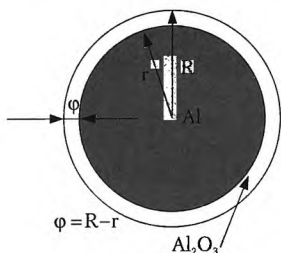


Рис. 1.6. К определению расчетной толщины оксидной пленки на частицах алюминия

(рис. 1.7) по уравнению (1.1). С уменьшением диаметра частиц в них снижается содержание металла, и при диаметре частиц  $\sim 10\text{ нм}$  его содержание составляет лишь 30 мас. %. Расчетная толщина оксидной пленки имеет минимум в области диаметра частиц 100 нм, т. е. такие частицы обладают оптимальным сочетанием важнейших физических свойств – стабильности и содержания металла.



Рис. 1.7. Экспериментально определенное содержание металла в нанопорошках алюминия и расчетные значения толщины оксидных пленок на частицах в зависимости от их диаметра

Более мелкие частицы алюминия имеют низкое содержание металла и, как следствие, более толстую оксидную пленку. Для НП Al, полученного в смеси ( $Ar + H_2$ ) с  $a_s = 140-290$  нм, расчетная толщина оксидной пленки составляет 0,8–1,7 нм при содержании оксида 1,1–3,7 мас. %. Для НП Al, полученных в газообразном аргоне,  $a_s = 120-160$  нм, рассчитанная толщина оксидной пленки — 1,5–2,1 нм, а содержание оксида алюминия — 8,4–8,8 мас. %. Для НП Al, полученного в смеси аргона с азотом (табл. 1.4),  $a_s = 210-290$  нм, расчетная толщина оксидной пленки составила 1,63–2,20 нм, а содержание оксида алюминия — 6,0–9,1 мас. %.

$$\varphi = R - r = \sqrt[3]{\frac{m_{Me} + m_{Ox}}{(\rho_{Me} \cdot x_{Me} + \rho_{Ox} \cdot x_{Ox}) \left(\frac{4}{3} \cdot \pi\right)}} - \sqrt[3]{\frac{m_{Me}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \rho_{Me}}}, \quad (1.1)$$

где  $\varphi$  — толщина оксидной пленки;  $R$  — радиус частицы, покрытой слоем оксида (внешний),  $r$  — радиус металлического ядра (внутренний);  $m_{Me}$  и  $m_{Ox}$  — массы металла и оксида в частице;  $\rho_{Me}$  и  $\rho_{Ox}$  — плотности металла и оксида в частице;  $x_{Me}$  и  $x_{Ox}$  — массовые доли металла и оксида в частице.

Таблица 1.4

Характеристики электровзрывных НП Al,  
полученных в смеси аргона и азота

Удельная введенная в проводник энергия, $e/e_0$ , отн. ед.	Содержание металла, $C_{Me}$ , мас. %	Площадь удельной поверхности, $S_{уд}$ , $m^2/g$	Среднеповерхност- ный диаметр частиц, $d_3$ , нм	Содержание оксидов (расчет), $C_{Ox}$ , мас. %	Толщина оксидной пленки, $\phi$ , нм
1,82	88,0±1,4	10,8±0,3	210	9,0	1,84
1,71	87,9±0,3	9,9±0,3	220	9,1	1,96
1,62	88,1±1,1	9,9±0,9	220	8,9	1,91
1,45	88,5±0,9	9,3±0,3	240	8,4	1,95
1,30	90,9±0,8	8,8±0,3	250	6,1	1,43
1,13	90,0±0,6	6,7±0,2	330	7,0	2,20
0,92	91,0±0,7	7,7±0,3	290	6,0	1,63

Таким образом, толщина оксидной пленки на частицах электровзрывных нанопорошков в - 5 раз меньше, чем на частицах грубодисперсных сферических порошков АСД (табл. 1.5). По данным электронно-микроскопических исследований (рис. 1.8, а) реальная толщина оксидной пленки на частицах НП Al в -2 раза больше расчетной, что обусловлено рыхлостью и рельефностью пассивирующих пленок. Минимальную по толщине оксидно-гидроксидную защитную пленку можно получить при проведении ЭВП в среде Ag или  $H_2$ . Использование добавок азота в аргон при получении НП Al повышает дисперсность, приводит к формированию более толстой рентгеноаморфной (рис 1.8, б) защитной пленки, т. е. при этом уменьшается содержание металлического алюминия. Если взять оксидную пленку (10–20 нм), покрывающую частицу АСД-4 (диаметром - 10 мкм), и рассчитать содержание активного металла в сферической частице НП с оксидной пленкой равной толщины, то оно не будет превышать 40–60 мас. %. Реальное содержание металлов в НП Al достигает 95 мас. %, что указывает на механизм торможения процесса окисления в НП, отличающийся от диффузионного

Диаметр частицы, $\mu\text{м}$	Марка порошка	Объем частицы, $\text{м}^3$	Масса частицы, $\text{кг}$	Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание оксидов, мас. %	Расчетная плотность частицы, $\text{кг}/\text{м}^3$	Толщина оксидной пленки, $\Phi$ , $\text{нм}$	Отношение толщины оксидной пленки к диаметру частиц
10		$5,23 \cdot 10^{-25}$	$1,41 \cdot 10^{-21}$	222,222	70	3603	1,78	0,1784
30		$1,41 \cdot 10^{-23}$	$3,81 \cdot 10^{-20}$	74,074	40	3216	1,78	0,0592
50		$6,54 \cdot 10^{-23}$	$1,76 \cdot 10^{-19}$	44,444	25	3023	1,5	0,0300
60		$1,13 \cdot 10^{-22}$	$3,05 \cdot 10^{-19}$	37,037	20	2958	1,35	0,0225
70		$1,79 \cdot 10^{-22}$	$4,84 \cdot 10^{-19}$	31,746	19	2945	1,47	0,0211
90	НП А1	$3,81 \cdot 10^{-22}$	$1,03 \cdot 10^{-18}$	24,691	13	2870	1,22	0,0136
100		$5,23 \cdot 10^{-22}$	$1,41 \cdot 10^{-18}$	22,222	10	2829	0,99	0,0099
200		$4,18 \cdot 10^{-21}$	$1,13 \cdot 10^{-17}$	11,111	9	2816	1,76	0,0088
500	НП А1 (отсевы)	$6,54 \cdot 10^{-20}$	$1,76 \cdot 10^{-16}$	4,444	7	2790	3,33	0,0067
1000	АСД-8 (пылевка)	$5,23 \cdot 10^{-19}$	$1,41 \cdot 10^{-15}$	2,222	6	2777	5,63	0,0056
10 000	АСД-4	$5,23 \cdot 10^{-16}$	$1,41 \cdot 10^{-12}$	0,222	2	2726	17,9	0,0018
100 000	АСД-1	$5,23 \cdot 10^{-13}$	$1,41 \cdot 10^{-9}$	0,022	1	2713	88,1	0,0009
1 000 000	АСД-1 (отсевы)	$5,23 \cdot 10^{-10}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$	0,002	0,1	2701	87,1	0,0001

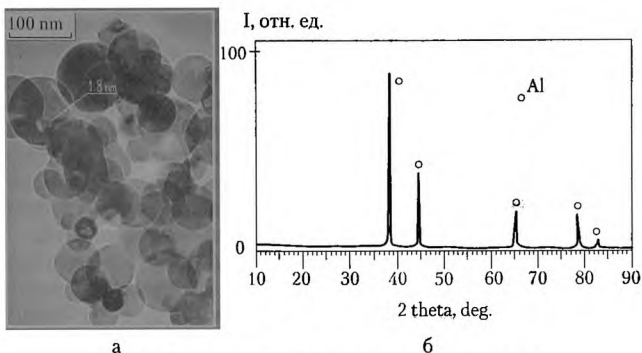


Рис. 1.8. Фотография (а) и рентенограмма (б) электровзрывного НП Al

Случай очень тонких пленок [8] предполагает, что процесс окисления лимитируется электрическим зарядом двойного электрического слоя (ДЭС), т. е. диффузия окислителя к поверхности металла контролируется зарядом ДЭС. В отличие от химически инертных веществ, металлы на поверхности образуют оксидно-гидроксидные пленки. За счет протекания химических процессов на частицах металлов структура ДЭС [70–72] будет иметь определенные особенности. Металлы по своей природе являются восстановителями, и поэтому, отдавая электроны, они заряжаются положительно. Электрический ток, протекающий в ходе электрохимической реакции — окислении металлов кислородом и водой (Фарадеевский ток), — создает дополнительный потенциал [73], большую емкость, которую, в отличие от обычной емкости ДЭС, назвали «псевдоемкостью». Таким образом, общая поляризационная емкость межфазной границы «металл—газ» равна:

$$C_{\text{пол}} = C_{\text{дс}} + C_{\text{пс}}, \quad (1.2)$$

где  $C_{\text{дс}}$  — емкость двойного электрического слоя;  $C_{\text{пс}}$  — псевдоемкость, обусловленная протеканием химической реакции.

Продукты диспергирования металлических проводников с помощью ЭВП разделяются по заряду в электрофильтре. При ЭВП заряд частиц может формироваться в результате термо-



эмиссии и ионизации электрическим полем, а стабилизации зарядовых структур способствуют высокие скорости охлаждения продуктов и наличие электромагнитных полей [74].

В сравнении с нейтральными, заряженные частицы более прочно удерживают дисперсионную среду — аргон — за счет более сильного «диполь—индуцируемый диполь» взаимодействия (рис. 1.9) Частицы, не имеющие электрического заряда, с аргонном будут взаимодействовать по механизму более слабого дисперсионного притяжения. При пассивировании медленным напуском воздуха происходит передача (дрейф через оксид) электронов от металла к окислителю или дрейф окислителя — протонов  $H^+$  к поверхности раздела «металл—оксид». Таким образом, природа потенциального барьера, обеспечивающего стабильность электровзрывных НП, связана с электростатическим полем поверхностных и приповерхностных слоев частицы, имеющих различные заряды.

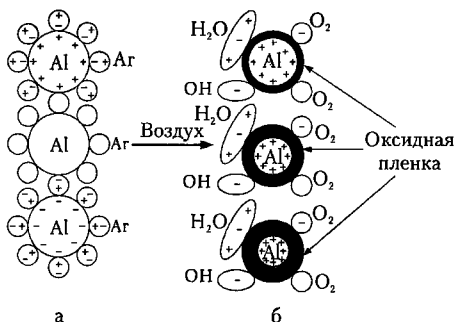


Рис. 1.9. Схема пассивирования наночастиц алюминия при их медленном окислении воздухом (толщина оксидной пленки — не в реальном масштабе)  
*а* — структура частиц до пассивирования; *б* — структура пассивированных частиц.

За счет этих процессов у положительно заряженной в условиях ЭВП частицы положительный заряд увеличивается, быстрее достигая необходимого для торможения процесса окисления электростатического потенциала, чем для частиц, не имеющих заряда

В случае отрицательно заряженных частиц, на первой стадии будет интенсивно протекать процесс окисления—восстановления до полной компенсации этого заряда, а затем окислению подвергается дополнительное количество металла до достижения положительного потенциала, необходимого для стабилизации

Основной причиной удержания НП на электродах электрофильтра является электростатический заряд частиц, образующийся непосредственно при взрыве проводников Фракции алюминиевого нанопорошка с положительно и отрицательно заряженных электродов, а также фракцию, не осевшую на электродах, изучали с помощью бомбовой калориметрии (табл. 1.6). Согласно полученным данным, НП Al во фракции порошка, не осевшей на электродах электрофильтра и характеризующейся наибольшим значением площади удельной поверхности, при горении в бомбе имел самую низкую теплоту сгорания: для НП Al в данной фракции характерна наименьшая среди фракций энтальпия образования оксида (меньше эталонной).

Особо следует отметить, что данные по калориметрии фракций алюминия, полученных делением в электрофильтре по заряду, подтверждают предложению схему (см. рис. 1.9) структуры электровзрывных частиц: для отрицательно заряженных частиц больше энергосодержание (см. табл. 1.6) и больше содержание неокисленного алюминия. Эти результаты также подтверждают заключение о более высокой стабильности к окислению заряженных частиц в сравнении с частицами, не имеющими достаточного заряда.

Можно предполагать возможность формирования сложных (слоистых) зарядовых структур, построенных только из вещества проводника, если исходить из механизма диспергирования проводников при ЭВП-распаде проводников на жидкоподобную кластерную и газоподобную фазы [75]. На начальной стадии диспергирования газоподобная фаза имеет, если исходить из механизма ЭВП, по-видимому, отрицательный заряд, и, как более легкая, быстрее удаляется от оси проводника, но и быстрее тормозится.

На последующей стадии положительно заряженная жидкоподобная фаза догоняет и пронизывает слой газообразных продуктов. Учитывая, что за время относительно раздельного существования продукты ЭВП заметно снижают свою температуру, возможность стабилизации зарядовых структур возрастает.

Таблица 1.6

*Результаты определения энтальпии образования оксида алюминия из различных по заряду фракций электровзрывного НП Al методом бомбовой калориметрии*

Образец (газовая среда при получении)	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Энтальпия образования $Al_2O_3$ , $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
НП Al ( $H_2$ ) средний без разделения на фракции	7,4	-1728,4±6,0
НП Al ( $H_2$ ) с положительного электрода электрофильтра	5,4	-1804,1±6,0
НП Al ( $H_2$ ) с отрицательного электрода электрофильтра	6,1	-1737,5±6,0
НП Al ( $H_2$ ) нейтральная фракция	9,0	-1595,2±5,5
ЛСД-4 (эгалон)	0,8	-1667,7±5,0

Стабильность электровзрывных НП Al при их хранении во многом определяется условиями их получения. Увеличение параметра  $e/e_0$  приводит к снижению содержания металла в порошке после пассивирования за счет более высокой дисперсности. Дополнительное увеличение содержания металла в нанопорошках достижимо за счет пассивирования с помощью пленкообразующих жидкостей. Выбор метода пассивирования нанопорошков металлов определяется их областью применения [76] — для использования НП в высокотемпературных процессах необходимо наносить на частицы покрытия, предохраняющие частицы от взаимодействия с окружающей средой при хранении.

### **1.2.2. Стабилизация наночастиц алюминия неоксидными пассивирующими покрытиями**

Пассивирование НП Al в процессе их получения (при электровзрыве) более эффективно, чем последующее пассивирование воздухом, так как в первом случае снижается пирофорность порошков, упрощается процесс пассивирования и сокращается его длительность. Достигается это добавкой к аргону химически активных газов ( $O_2$  и  $N_2$  и других окислителей), что приводит к формированию пассивирующих пленок на частицах во время

электровзрыва и, одновременно, к повышению дисперсности продуктов ЭВП [77]. Уменьшение размера частиц в этом случае происходит за счет снижения вклада агломерации и спекания в процессе разлета продуктов электрического взрыва проводников. При  $T < 2000$  °С оксид и нитрид алюминия находятся в твердом виде, что исключает возможность жидкокапельной коалесценции и спекания частиц. При использовании добавки азота образующийся в процессе электрического взрыва на поверхности наночастиц AlN, при пассивировании окисляется и гидролизуется, поэтому защитной пленкой и в этом случае является оксид (гидроксид) алюминия.

Таблица 1 7

*Характеристики электровзрывных НП Al*

№ образца	Газовая среда при получении	$e/e_c$ , отн. ед.	$S_{ya}$ , м <sup>2</sup> /г	$C_{Al}$ , мас. %	$C_{Ox}$ (расчет), мас. %	Примечание
1	Ar	1,38	17,0	78,0 + 18,0 % AlB <sub>2</sub>	>1,0	
2	Ar	1,45	9,3	88,5	5,5	
3	Ar+N <sub>2</sub>	1,64	16,0	89,0	9,0	
4	Ar	2,15	12,1	94,8	4,0	[78]

В качестве альтернативы оксидным и нитридным защитным пленкам может использоваться защитное покрытие из боридов алюминия, наносимое на частицы алюминия непосредственно в процессе электрического взрыва [79, 80]. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр ESCALAB-5) полученные при электрическом взрыве алюминиевых проводников с покрытием из бора частицы НП Al капсулированы пленкой борида, близкого по составу к AlB<sub>2</sub>. Таким образом получение электровзрывных порошков с пассивирующими покрытиями при взрыве возможно при использовании химически активных газов (азота) или реагентов, нанесенных на проволоку.

В табл. 1.7 приведены характеристики НП Al с покрытием из диборида алюминия (образец 1) и характеристики других электровзрывных НП Al (образцы 2–4) для сравнения. При охлаждении первичных продуктов электрического взрыва

от  $T \sim 10^4$  К (максимальная температура при взрыве) до верхней температурной границы протекания химических реакций ( $T \sim 4 \cdot 10^3$  К), при наличии газообразных реагентов во взрывной камере происходит образование тугоплавких соединений на поверхности капель, в дальнейшем снижающих агломерацию частиц и их спекание.

Присутствие бора (образец 1) или добавление азота к аргону (образец 3) при электрическом взрыве приводят к увеличению площади удельной поверхности НП Al почти в 2 раза по сравнению с НП Al, полученным в аргоне (образец 2, см. табл. 1.7). При этом введенная в проводник электрическая энергия ( $e/e_0$ ) для образцов 1–3 увеличивается незначительно.

### 1.3. Неизотермическое медленное окисление нанопорошков металлов

#### 1.3.1. Параметры активности

Неизотермическое окисление в воздухе порошков Al различной дисперсности является достаточно универсальным и экспрессным методом оценки их активности в процессах горения [79]. До настоящего времени не существует универсальных критериев (параметров) активности порошков металлов, позволяющих корректно сравнивать их реакционную способность при окислении и горении. В данном разделе предложено определять активность изучаемых образцов НП Al по данным дифференциального термического анализа и четырем параметрам активности (рис. 1 10): температуре начала окисления ( $T_{но}$ , °C), максимальной скорости окисления ( $v_{ок}$ , мг/мин), степени превращения (степени окисленности) Al в определенном интервале температур ( $\alpha$ , %), приведенному (условному) тепловому эффекту — отношению площади экзоэффекта на ДТА к величине прироста массы анализируемого образца ( $S/\Delta m$ , отн. ед.) [80]. Стандартная масса исследуемых образцов НП Al составляла  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  кг, скорость нагрева — 10 °C/мин. Стандартные разбавители для термического анализа ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, каолин) в работе не использовались, так как НП Al при нагревании интенсивно реагируют с

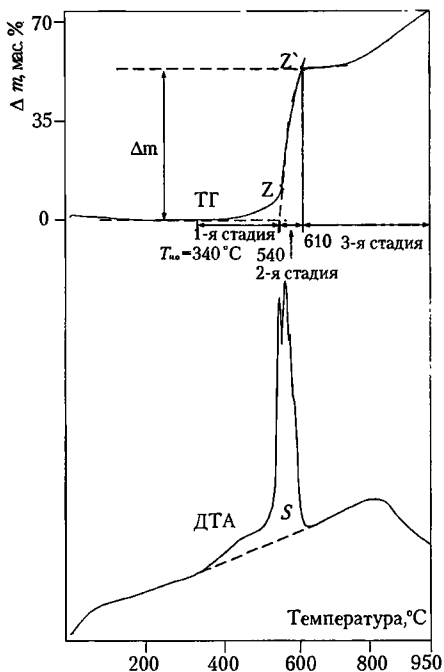


Рис 1 10. Дериватограмма НП Al (марка «НП Al-4») в воздухе.  $m = 50$  мг, скорость нагрева —  $10$  °C/мин, газовая среда — воздух, эталон  $\alpha$ - $Al_2O_3$

оксидами (см. гл 4) С целью уменьшения тепловых эффектов при окислении НП Al в воздухе применялись малые навески ( $5 \cdot 10^{-5}$  кг порошков для дериватографов Q-1500D и  $1-5 \cdot 10^{-6}$  кг для дериватографов NETZSCH). Параметры активности исследуемых НП Al и НП Al ALEX® фирмы «Argonide Corporation» (США) приведены в табл 1.8 (нумерация образцов совпадает с нумерацией в табл 1.7)

Покрытие частиц диборидом алюминия повышает устойчивость НП Al к нагреванию температура начала окисления возрастает на  $30-40$  °C в сравнении с НП, имеющим оксидно-

гидроксидное покрытие. По степени окисленности при нагревании до 660 °С ( $\alpha_1$ ) образец 1 (с покрытием из  $AlB_2$ ) уступает на -6–16 % образцам 2–4, которые начинают окисляться при более низкой температуре. При нагревании до 1000 °С большая часть (70–78,5 %) НП Al окисляется. Сохраняются лишь крупные капли, образующиеся при коалесценции и спекании наночастиц. Образец 4 при нагревании до 1000 °С окисляется менее чем наполовину (45,0 %) его окисление при температуре выше 1000 °С протекает аналогично окислению порошка АСД-4 [81, 82].

Таблица 1 8  
*Параметры активности электровзрывных НП Al  
 (характеристики порошков приведены в табл. 1.7)*

№ образца	$T_{но.}, ^\circ C$	$\alpha_1$ (до 660 °С), %	$\alpha_2$ (до 1000 °С), %	$v_{ок},$ мг/мин, (в диапазоне $T, ^\circ C$ )	S/ $\Delta t$ , отн. ед.	Расчетная теплота сгорания, кДж/г
1	580	34,0	77,8	3,2 (580–600)	6,3	-31,6
2	540	40,0	70,0	5,6 (545–570)	5,6	-27,5
3	540	49,7	78,5	3,0 (550–605)	8,7	-27,6
4	550	39,4	45,0	3,0 (541–555)	—	-29,4

В интервале температур от 660 °С до 1000 °С окисляется значительная часть (более 40 %) Al в НП, частицы которого покрыты диборидом алюминия. Замена на частицах оксидно-гидроксидной защитной пленки на пленку из диборида алюминия, согласно расчетам, повысит теплоту сгорания НП Al на 2–4 кДж/г (см табл 1 8)

В табл. 1.9 представлены характеристики различных по дисперсности порошков Al, активность которых была определена с помощью предложенных параметров: порошки АСД-1 и АСД-4 (образцы 1 и 2); пудра РУ87 фирмы «Pechiney» (Франция) (образец 3), НП Al-ИК, полученный методом испарения – конденсации в аргоне (образец 4); порошки НП Al, полученные с помощью электрического взрыва проводников: порошок ALEX® фирмы «Argonide Corporation» (США) (образец 5), НП Al-1

и НП Al-4 (порошки получены на опытно-промышленном участке НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета) (образцы 6,7). Из данных табл. 1.9 следует, что с увеличением  $S_{\text{л}}$  порошков в них снижается содержание металла. При этом происходит снижение насыпной плотности. Температура начала интенсивного окисления для образцов 1 и 2 значительно превышала температуру плавления Al (660 °С). Для остальных образцов  $T_{\text{н.о}}$  ниже точки плавления Al (наиболее значительно для образца 7 — на 120 °С ниже). Степень окисленности металла до плавления для образцов 1 и 2 не превышала 3 %, а для образца 3 — 10 %. Для НП Al (образцы 4–7) степень превращения Al в оксиды до температуры плавления составляла более 20 % (максимально для образца 7 — 50,1 %). Участок наиболее интенсивного окисления определяли по ТГ (участок Z–Z') (рис. 1.10). Наибольшая скорость окисления наблюдалась для образца 4. Образцы 1, 2, 6 и 7 имели сравнимые скорости окисления, в то время как образцы 1 и 2 начинали окисляться при 920 и 970 °С соответственно, а образцы 6 и 7 — почти на 400 °С ниже, чем образцы 1 и 2.

Параметр  $S/\Delta t$  максимален для образца 7 и более чем в 4 раза превышает таковой для образца 1. В соответствии с предлагаемыми параметрами активности наиболее активным является образец 7 (НП Al-4). Для образца 2 можно выделить 4 стадии окисления: 1-я — 560–640 °С, 2-я — 810–970 °С, 3-я — 970–980 °С, 4-я — 980 °С и далее до полного окисления. Степень окисленности образцов 7 и 2 до плавления составляет 50,1 и 2,5 % соответственно, т. е. образец 7 имеет в ~20 раз большую степень окисленности. Характерной особенностью второй стадии окисления образца 7 (рис. 1.10) является интенсивный саморазогрев образца, начинающийся при температуре 540 °С. Наблюдающийся вслед за этим резкий подъем на ДТА фактически обусловлен воспламенением образца. При этом температура образца может достигать ~2200 °С, в то время как температура нагревателя не превышает 600 °С. Таким образом, вторая стадия окисления образца 7 протекает в режиме горения и проходит в несколько этапов (рис. 1.10). на ДТА и ДТГ заметны 4 участка повышения-понижения температуры. Раздельное выгорание при  $T > 2000$  °С нескольких близких по размеру фракций порошка маловероятно. распределение частиц



электровзрывных НП Al по размеру бимодальное (максимумы в областях 1–3 и 0,1 мкм) [82], а не тетрамодалное (на ДТА регистрируется 4 последовательных экзоэффекта, рис. 1.10). Объяснение такого явления может быть дано, если предположить, что горение протекает в квазиadiaбатических условиях.

Резкое повышение температуры при воспламенении, вероятно, приводит к возможному протеканию эндотермических процессов. Среди них наиболее вероятными являются процессы кипения Al, азотирование Al с образованием AlN или  $Al_3O_3N$ , испарение и диссоциация  $Al_2O_3$ . Так, затраты тепла на испарение 1 моля  $Al_2O_3$  при температуре кипения эквивалентны количеству тепла, выделяемому при сгорании в адиабатических условиях в кислороде 1,2 моля металла [3]. Забирая тепло от реагирующей системы, эндотермические процессы приводят к снижению температуры, и так может повторяться несколько раз (для образца 7 – 4 раза). Вероятность протекания эндотермических реакций подтверждается данными электронной микроскопии.

На фотографии (рис. 1.11) продукты горения образца 7 представляют собой субмикронные иглы, т. е. микроструктура продуктов горения НП Al-4 сильно изменилась по сравнению с исходными порошками. Появление продуктов горения в виде игл субмикронного диаметра, по-видимому, является следствием участия газовой фазы в формировании конечных продуктов окисления.

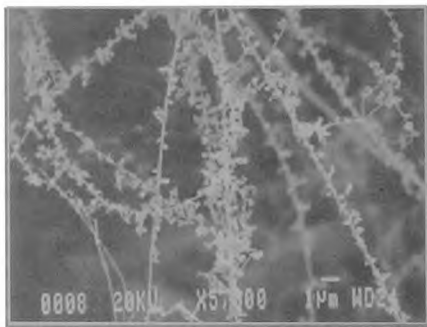


Рис. 1.11. Фотография конечных продуктов окисления на воздухе НП Al (марка «НП Al-4»,  $\times 5000$ )

Таблица 1.9

Параметры активности порошков Al различной дисперсности

№ образца	Марка порошка	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$a_3$ , мкм	$C_{мас.}$ , %	Насынная плотность, г/см <sup>3</sup>	$T_{но.с.}$ , °C	$\alpha$ , % (660 °C)	$\alpha$ , % (1000 °C)	$v_{ок}$ , мг/с (в диапазоне температур, °C)	$S/\Delta t$ , отн. ед.
1	АСД-1	0,15	80,0	99,5	1,60	920	0,65	52,2	0,04 (920-950)	2,1
2	АСД-4	0,38	9,0	98,5	0,87	820	2,5	41,8	0,05 (970-980)	-
3	РУ87	5,91	Иуд-ра	96,0	0,315	580	8,0	40,5	0,025 (580-650)	-
4	НП АЛ-ИК	11,00	0,20	86,0	0,21	555	39,9	69,3	0,125 (560-570)	7,7
5	ALEX	12,10	0,18	94,8	-	548	39,4	45,0	0,05 (541-554)	-
6	НП АЛ-1	7,80	0,28	91,0	0,13	560	23,9	74,3	0,04 (565-590)	7,0
7	НП АЛ-4	16,00	0,13	89,0	0,11	540	50,1	78,6	0,05 (550 605)	8,7

Параметры активности (табл. 1.9) могут быть получены для порошков в условиях их неизотермического окисления при линейном нагреве в атмосфере воздуха. Совокупность параметров отражает не только активность порошков, но их индивидуальность. При использовании других окислителей активность таких порошков может быть также определена по приведенным выше параметрам с учетом особенностей системы «порошок Al—окислитель».

### **1.3.2. Влияние типа пассивирующего покрытия и сроков хранения порошков алюминия на их активность в процессах окисления**

В работах [83—85] широко обсуждается механизм окисления НП Al в различных газообразных модельных средах. Считается, что одним из главных отличий термохимических свойств НП Al (ALEX® и его аналогов) от сферических порошков (АСД) и пудр (ПАП-2 и др.) является низкая температура начала окисления и воспламенения [86]. В работе [83] приводятся данные об окислении порошков Al различной дисперсности (0,01—25,00 мкм) в условиях линейного нагрева в воздухе, но не приведены результаты просвечивающей электронной микроскопии, что позволило бы судить о толщине оксидной пленки на частицах. Это усложняет анализ экспериментальных данных, так как очевидно, что порошки, столь различные по дисперсности, были получены различными методами. ALEX (0,01—0,15 мкм) — электрическим взрывом проводников [87], а более крупные порошки — распылением расплава [88]. Характеристики порошков Al зависят от способа их получения: ALEX имеет дефектную структуру, тонкий оксидный слой (до 8 нм на частицах диаметром 100 нм), гладкие сферические частицы и содержание металлического Al  $C_{Al} \sim 90$  мас. %, в то время как более крупные порошки, полученные в равновесных условиях, — негладкую поверхность частиц и содержание металла на 7—8 мас. % больше [89].

Толщина, состав и структура оксидного слоя на частицах являются основными характеристиками порошков при их гетерогенном окислении, так как определяют скорость диффузии газообразного окислителя при низких температурах, а, следо-

вательно, температуру воспламенения и время задержки воспламенения частиц. Для полноценного сравнения термохимических характеристик разных порошков Al необходимо иметь подробные данные о способе получения и времени хранения порошка, о распределении частиц по размерам, площади удельной поверхности порошков, толщине оксидного слоя на частицах, содержании металла в порошке.

Как микронные, так и НП Al после получения в среде инертных газов (аргона или аргона с азотом) являются пирофорными, поэтому для их стабилизации поверхность частиц подвергают пассивированию. Для НП пассивирование во многом определяет их химическую стабильность и активность в процессах окисления. Традиционный метод пассивирования поверхности микронных порошков — их покрытие предельными углеводородами. Так, пудра ПАП-2, изготовленная по ГОСТ 5494-95, содержит 2–3 мас. % парафина. Частицы электровзрывных НП Al в большинстве случаев пассивированы оксидными пленками, имеющими аморфную или кристаллическую структуру [90]. Оксидные пленки на частицах НП Al формируются при их медленном окислении воздухом в процессе пассивирования. Пленки могут иметь различную толщину и химический состав в зависимости от способа получения и пассивирования порошков. Для электровзрывных НП Al соотношение толщины (2–8 нм) оксидной пленки и диаметра частиц при пассивировании воздухом является минимальным и составляет 0,01–0,05 по данным просвечивающей электронной микроскопии [87]. Для НП, полученных в равновесных условиях, это соотношение может достигать 0,2 в случае частиц диаметром 100 нм с толщиной оксидной пленки, равной 20 нм [91]. Оксиды являются энергетическим балластом при горении порошков в составе энергетических конденсированных систем. Тем не менее, содержание оксида алюминия для большинства НП Al превышает 10 мас. %, в то время как порошки АСД содержат лишь 0,5–2,5 мас. % оксидов. Например, содержание металлического Al в НП Al, стабилизированных органическими реагентами, составляет 86–90 мас. % [91], что, вероятно, связано с недостаточной разработанной методикой пассивирования частиц.

Значительный интерес представляют порошки, пассивированные не оксидными пленками, являющимися «балластом»

при горении, а активными реагентами, увеличивающими эн- тальпию сгорания порошка. Неоксидные пассивирующие по- крытия следует наносить на частицы уже в процессе получения НП Al или после охлаждения частиц, но до их контакта с воз- духом [92], так как при первом же соприкосновении с ним час- тицы Al немедленно окисляются с поверхности и удалить слой оксида при дальнейшей обработке невозможно. В качестве не- оксидных покрытий на частицы электровзрывных НП Al на- носились нитроцеллюлоза, олеиновая и стеариновая кислоты, бор. Для сравнения были исследованы образцы НП Al, име- ющие покрытие из оксида алюминия. Исследованы также микро- и нанодисперсные порошки, хранившиеся в воздухе в течение длительного времени (табл. 1.10)

Таблица 1.10

*Характеристики порошков алюминия*

№ об- разца	Порошок (покрытие), условия хранения	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$a_s^{**}$ , нм	$C_{Al}$ , мас. %	$\varphi$ (расчет), нм
1	НП Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 3 дня хранения	20,5	105	91	0,92
2	НП Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 6 мес хранения	18,6	115	88	1,40
3	НП Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 6 лет хранения	19,4	110	85	1,74
4	АСД-1 (парафин), 6 лет хранения	0,2	10714	98	19,10
5	ПАП-2* (парафин), 6 лет хранения	5,4	397	94	2,24
6	НП Al (HЦ), 3 дня хранения	12,6	170	68	7,18
7	НП Al (B), 3 дня хранения	12,0	179	84	3,05
8	НП Al (стеариновая к-та), 3 дня хранения	12,1	177	79	4,23
9	НП Al (олеиновая к-та), 3 дня хранения	14,3	150	45	15,50

\* Чешуйчатые частицы.

\*\*  $a_s = 6/(S_{уд} \cdot 2,7)$  для сферических частиц Al.

Таблица 1.11.

Параметры активности порошков Al при их линейном нагреве в азоте

№ образца	Порошок (покрытие), условия хранения	$\Delta H$ плавления Al (при 660 °С), Дж/г	$T_{\text{исход}}$ , °С	$\Delta H$ азотирования Al, Дж/г	Масса адсорбированных газов (покрытия), %	Увеличение массы (500–1000 °С), %	Степень превращения Al в AlN (500–1000 °С), %
1	НП Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 3 дня хранения	280	798	-4270	0,4	37,8	79,9
2	НП Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 6 мес хранения	245	749	-2740	1,6	36,4	79,5
3	НП Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 6 лет хранения	164	685	-1170	2,6	33,3**	75,3
4	АСД-1 (парафин), 6 лет хранения	550	—	—	0,9	4,2	8,2
5	ПАП-2* (парафин), 6 лет хранения	529	577	-2850	0,4*	60,7	100,0
6	НП Al (НЦ), 3 дня хранения	89	553	-3940	24,0*	29,1**	82,3
7	НП Al (В), 3 дня хранения	287	749	-534	3,3	33,1**	75,8
8	НП Al (стеариновая кислота), 3 дня хранения	109	690	-584	11,0	16,2	39,4
9	НП Al (олеиновая кислота), 3 дня хранения	84	700	-230	11,6	20,9	89,3

\* Разложение покрытия сопровождается экзотермическим на ДТА (выгорание НЦ для образца 6 и парафина для образца 5)

\*\* До 900 °С

Таблица 1 12

Параметры активности порошков Al при их линейном нагреве в воздухе

№ образца	Порошок (покрытие), условия хранения	$T_{ок}^*$ , °C	$\Delta H$ окисления Al, отн. ед.	Масса адсорбированных газов (покрытия), %	Увеличение массы (400—660 °C), %	Увеличение массы (400—1300 °C), %	Степень превращения Al в $Al_2O_3$ (400—1300 °C), %
1	НП Al ( $Al_2O_3$ ), 3 дня хранения	400	-1,00	1,5	14,6	54,5	67,3
4	АСД-1 (парафин), 6 лет хранения	995	-0,15	1,5	1,1	9,7	11,1
5	ПАП-2 (парафин), 6 лет хранения	405	-3,10	2,4	10,5	63,8	76,2
8	НП Al (стеариновая кислота), 3 дня хранения	390	-1,48	2,9	17,0	47,3	67,2
9	НП Al (олисиновая кислота), 3 дня хранения	375	-1,34	6,9	17,5	38,8	96,8

Пассивирование НП Al нитроцеллюлозой (НЦ), олеиновой, стеариновой кислотой и борорганическим спиртом проводилась с использованием растворов соответствующих органических веществ. Суспензии порошков непрерывно перемешивались в течение 1–2 ч, чтобы предотвратить локальный разогрев. Затем остаточный растворитель удалялся под вакуумом. Порошки АСД-1 и ПАП-2, исследованные в работе, соответствовали ГОСТ 4960-72 и ГОСТ 5494-95.

Термический анализ образцов осуществлялся с помощью термоанализаторов STA-409 при нагревании до 1000 °С в азоте и Q-1500D до 1300 °С в воздухе. При линейном нагревании (10 °С/мин) порошков Al в воздухе продукты окисления всех образцов до 1300 °С, по данным рентгенофазового анализа, состояли из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Степень окисленности Al кислородом воздуха рассчитывалась следующим образом, принимая содержание исходного Al в порошке за единицу массы (кг), после окисления расчетная масса продукта окисления (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) должна составить 1,89, с учетом того, что весь металлический Al окислился. Аналогично для анализа образцов в азоте масса AlN должна составить 1,52, при условии, что нитрид является единственным продуктом азотирования, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. В случае неполного окисления (азотирования) степень окисленности составляла менее 1,89 (1,52) соответственно. Параметры активности изученных порошков Al приведены в табл. 1.10–1.12. При обработке данных ТГ и ДТА определялись температуры начала азотирования ( $T_{\text{нитр}}$ ) и окисления ( $T_{\text{ок}}$ ) путем проведения касательных к ТГ; экзотермические ( $\Delta H$  азотирования Al,  $\Delta H$  окисления Al) и эндотермические ( $\Delta H$  плавления Al при 660 °С) тепловые эффекты при соответствующих температурах; масса адсорбированных газов (покрытия) до 500 °С, равная уменьшению массы по ТГ в процентах при нагревании образцов НП Al, увеличение массы при азотировании ( $T=500$ – $1000$  °С) или окислении ( $T=400$ – $600$  °С и  $T=400$ – $1300$  °С), степень превращения Al в AlN и Al в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вычисленные по формулам (1.3) и (1.4)

$$\alpha(\text{Al} \rightarrow \text{AlN}) = \frac{+\Delta m}{C_{\text{Al}} \cdot 0,52} 100, \% \quad (1.3)$$



$$\alpha(\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{+\Delta m}{C_{\text{Al}} \cdot 0,89} 100, \% \quad (1.4)$$

где  $+\Delta m, \%$  — увеличение массы по ТГ;  $C_{\text{Al}}$ , мас. % — содержание металлического (активного) Al в порошке.

Химический анализ порошков на содержание металлического Al проводили упрощенным волюмометрическим методом по ГОСТ 5494-95 «Пудра алюминиевая». Площадь удельной поверхности исследованных образцов определялась по методу БЭТ. Результаты измерений представлены в табл. 1.10.

**Влияние пассивирующих покрытий на активность порошков (образцы 1, 6—9, табл. 1.10).** Снижение площади удельной поверхности для образцов 6—9, пассивированных в растворах, по сравнению с образцом 1, пассивированном «сухим» способом, связано со значительным количеством остаточного растворителя на частицах (см. табл. 1.10). Это подтверждается снижением содержания металла в образцах 6—9 максимально для НП Al, пассивированного олеиновой кислотой — до 45 мас. %. Следовательно, покрытие частиц органическими реагентами приводит к существенному снижению удельного металлосодержания в порошке. В случае бора эффект снижения не так ярко выражен. Термин «удельное металлосодержание» характеризует массовое содержание металла в порошке, а не в частице.

Наименьшую температуру начала взаимодействия с азотом имел НП Al (НЦ) (образец 6, табл. 1.11), что, вероятно, вызвано предварительной активацией его поверхности при разложении НЦ ( $T_{\text{разл}} = 195 \text{ }^\circ\text{C}$ , рис. 1.12). Наиболее термостабильным в азоте оказался образец НП Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), что, вероятно, объясняется большой прочностью аморфных оксидных пленок на частицах. Экзотермический тепловой эффект азотирования максимален для только что полученного образца НП Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Образец НП Al (НЦ) также имел высокую теплоту азотирования (3940 Дж/г), что может быть обусловлено как одновременным азотированием Al и разложением остаточной НЦ, так и более глубоким азотированием Al за счет предварительной активации поверхности. Степень превращения Al в AlN была максимальной для образца НП Al, пассивированного олеиновой кислотой (образец 9, табл. 1.11). Окисление в воздухе образцов НП Al с покрытиями (рис. 1.13) характеризуется высокой

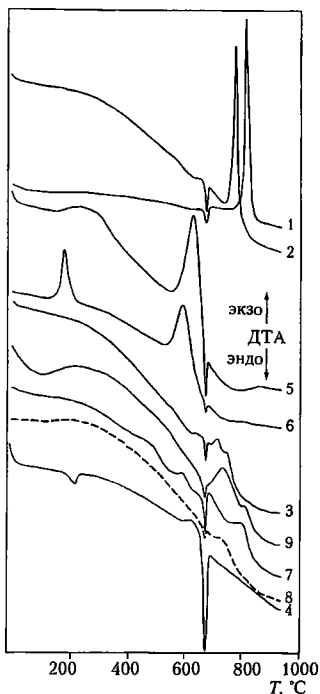


Рис 1.12 ДТА линейного нагрева порошков Al в азоте.  $m=0,05$  г, скорость нагрева —  $10$  °C/мин, эталон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Нумерация образцов соответствует табл. 1.10

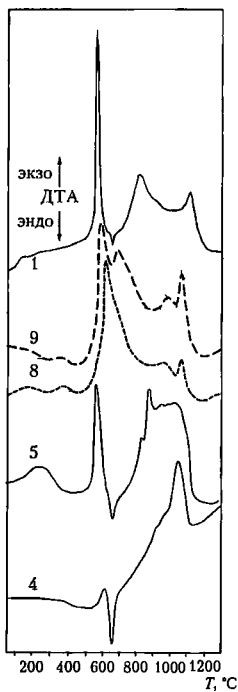


Рис. 1.13 ДТА линейного нагрева порошков Al в воздухе  $m=0,05$  г, скорость нагрева —  $10$  °C/мин, эталон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Нумерация образцов соответствует табл. 1.10

степень превращения, максимальной для образца, пассивированного олеиновой кислотой (табл. 1.12), менее интенсивным окислением для образца НП Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на начальной стадии, наличием интенсивной высокотемпературной стадии окисления, и заканчивается в интервале температур  $1100\text{--}1200$  °C для исследованных порошков с покрытиями.

В воздухе, в отличие от азота, интенсивное окисление НП Al начинается ниже температуры плавления Al (660 °С) и протекает в несколько стадий, самая интенсивная из которых — первая (см рис. 1.13) Уменьшение массы при температуре 900 °С, наблюдаемое для образцов порошков, покрытых олеиновой и стеариновой кислотами, вероятно, объясняется формированием промежуточных термостойких карбид- и/или нитридсодержащих фаз, доокисляющихся в воздухе Последующее снижение массы при температуре более 1100 °С связано с высокой летучестью оксида Al в присутствии жидкого Al [3]. Это объясняет кажущееся не 100-процентное окисление металлического Al даже при 1300 °С (см. табл. 1 12). По данным рентгенофазового анализа, в продуктах окисления фаза металлического Al отсутствует для всех исследованных образцов, т е ее содержание может находиться ниже предела чувствительности метода (3 мас %) Другой вероятной причиной не 100-процентного превращения Al может быть капсулирование металла в центре частиц под толстым слоем оксида, что замедляет диффузию воздуха к поверхности металла и его доокисление даже при 1200 °С

**Влияние формы, размеров частиц и сроков хранения на активность порошков (образцы 1—5, см. табл. 1.10).** Влияние формы частиц порошка на кинетические характеристики процесса окисления в воздухе значительно по данным табл 1 10, пудра ПАП-2 после шести лет хранения, благодаря более крупным частицам, значительно превосходит НП Al шести лет хранения по активности. Даже состаренная пудра ПАП-2 имеет теплоту азотирования, сравнимую с НП Al после 6 мес хранения при значительно большем содержании металлического Al в ПАП-2 (см табл. 1.10) Высокая расчетная степень превращения Al в нитрид (100 %) для ПАП-2 (см табл. 1.11) обусловлена, вероятно, процессом параллельного окисления Al (с увеличением массы образца 5, табл. 1.11) хемосорбированными продуктами (кислородом и водой) наряду с азотированием При окислении в воздухе состаренная пудра ПАП-2 является чрезвычайно активной — по температуре начала окисления она сравнима с только что полученным НП Al ( $Al_2O_3$ ), а по тепловому эффекту окисления превышает образец 1 (см табл. 1.11).

Состаренный порошок АСД-1, напротив, чрезвычайно инертен как при линейном нагревании в азоте, так и в воздухе

(см табл. 1.11, 1 12): по ТГ степень превращения Al в AlN составляет 8,2 % до 1000 °С, а в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11,1 % до 1300 °С. Вероятно, при нагревании для порошка АСД-1 имеют место процесс коалесценции частиц в жидкой фазе и значительное снижение реакционной поверхности, что приводит к низким скоростям реакций окисления и азотирования. Сравнение реакционной способности состаренного и только что полученного порошка АСД-1 показало, что его параметры активности при хранении изменяются незначительно. Для НП Al, пассивированного воздухом и состаренного, реакционная способность нелинейно снижается: содержание металла в порошке за 6 лет хранения уменьшилось на 6 мас. % (см табл. 1.10), тепловой эффект азотирования образца 3 снижается в 3,8 раза (см. табл. 1.11), а степень превращения в AlN увеличивается на 0,6 % по сравнению с образцом 1 (только что полученный порошок). Неожиданным оказалось уменьшение температуры начала азотирования: с 798 °С для только что полученного порошка до 685 °С для порошка, хранившегося 6 лет. Это может быть связано с более хрупкими и/или пористыми оксидными пленками на состаренных частицах, их интенсивным растрескиванием при нагревании и, как следствие, снижением температуры начала азотирования.

Нанесение защитных неоксидных покрытий на частицы НП Al при пассивировании снижает их термостабильность при окислении и при азотировании. Значительно снижается «удельное (массовое) металлосодержание» в НП Al, пассивированных в растворах органических веществ: порошки содержат большое количество сорбированных растворителей, но содержание металла в частицах увеличивается (см. табл. 1.10). НП Al, пассивированный олеиновой кислотой, имеет степень превращения при азотировании и окислении выше, чем контрольный образец, пассивированный воздухом. Содержание металла в образце НП Al, пассивированном воздухом, быстро снижается в течение первых шести месяцев хранения, что, по-видимому, связано с неоптимальными условиями пассивирования. Для таких образцов (аналогов порошка ALEX) целесообразно применение НП Al в течение кратчайшего срока после получения.

### **1.3.3. Структура нанопорошков металлов и их устойчивость к окислению**

В отличие от компактных металлов, для которых окисление при комнатной температуре является кинетически заторможенным процессом за счет низкой скорости диффузии окислителя через толстую пленку оксида на частице, электровзрывные НП стабилизируются благодаря зарядовым структурам, которые тормозят диффузию окислителя. Другими словами, термодинамически разрешенный процесс окисления тормозится электрическим потенциалом, возникающим на поверхности наночастиц уже в процессе ЭВП и возрастающим в условиях дозированного окисления. Согласно измерениям окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) электровзрывных НП меди и серебра, их ОВП смещены более чем на 0,6 В в область отрицательных значений. Термохимически такое состояние равносильно нагреву частиц на сотни градусов или изменению активности металлов — например, НП Al в ряде реакций проявляет свойства металлического натрия. Вместе с тем быстрое охлаждение металлического расплава в процессе ЭВП приводит к существенной и специфичной дефектности кристаллической решетки: стабилизируются состояния с пониженной рентгеновской плотностью и со статическими смещениями атомов относительно положения равновесия [59]. Для металлов и химических соединений, имеющих полиморфные модификации, стабилизируются фазы с пониженной плотностью: как правило, это высокотемпературные модификации. Термодинамическое состояние электровзрывных НП, несомненно, оказывает влияние на кинетические особенности их деградации при хранении и на особенности их взаимодействия с различными реагентами. НП как система «твердое тело—газ» характеризуются низкой теплопроводностью, что резко изменяет закономерности взаимодействия порошков в слое. Спекание и химические реакции с участием НП металлов характеризуются «критическими явлениями»: критической температурой нагрева, критической массой при горении и т. д. Причиной особенностей кинетики процессов с участием НП являются низкая теплопроводность системы «нанопорошок—газ» [71] и саморазогрев частиц —

быстрое увеличение температуры частиц при окислении из-за слабого внутреннего теплорассеяния.

Важным фактором в формировании структуры и свойств малых частиц являются условия получения порошков, в первую очередь — мощность и величина энергетического воздействия на компактный материал при диспергировании. С уменьшением диаметра частиц увеличивается кривизна поверхности и доля атомов, находящихся на поверхности. При этом возрастает напряжение химических связей между атомами на поверхности и увеличиваются амплитуды колебаний атомов [93, 94]. Взаимное влияние поверхности и объема на характеристики частицы наблюдается, если ее диаметр становится менее  $\sim 10$  нм. Объективным критерием для оценки влияния размеров частицы (размерный фактор) на ее устойчивость может быть выбрана величина энтальпии образования одного моля вещества в виде малых частиц ( $\Delta H_f$ ), численно равная стандартной теплоте плавления вещества ( $\Delta H_m$ ). Выбор  $\Delta H_f = \Delta H_m$  имеет принципиальное значение, так как если  $\Delta H_f \geq \Delta H_m$ , то термодинамическое состояние частицы формально должно соответствовать жидкой фазе. Несмотря на то, что экспериментально наблюдаемое состояние частиц с  $\Delta H_f \geq \Delta H_m$  остается твердым, наночастицы по ряду характеристик приближаются к жидкофазному состоянию. Сохранение твердофазного состояния наночастиц по основным их характеристикам при  $\Delta H_f \geq \Delta H_m$  связано с взаимным влиянием поверхности и объема [93, 95]. Результатом такого влияния является стабилизация равновесной кристаллической или аморфной структуры вещества в таких частицах [96]. Отдельная частица любого размера в инертной атмосфере может существовать бесконечно долго, но, например, при контакте малых частиц Al диаметром менее 30 нм происходит их спекание при комнатной температуре с уменьшением площади удельной поверхности. Для повышения стабильности таких частиц их можно осадить на подложку или нанести на их поверхность пленкообразующее или тугоплавкое вещество. В последнем случае частица будет представлять собой макромолекулу [96]. Для хранения порошков возможно также использование специально подобранных жидкостей. Расчетные значения температур плавления сферических частиц калия и серебра приведены в табл. 1.13 [93].

Таблица 1.13

Расчетные значения температур плавления сферических частиц

r, нм	Калий ( $T_{пл}^* = 336$ К)		Серебро ( $T_{пл}^* = 1235$ К)	
	$T_{пл}$ , К	$\Delta T$ , К	$T_{пл}$ , К	$\Delta T$ , К
20	50	286	593	640
30	144	192	800	433
50	222	114	973	260
100	279	57	1110	123

*Примечание*  $r$  – радиус частицы;  $T_{пл}^*$  – температура плавления металла в массивном состоянии,  $\Delta T$  – величина понижения температуры плавления частицы.

Другим аспектом стабильности малых металлических частиц является взаимодействие с компонентами атмосферы – окисление, сопровождающееся разогревом. Для большинства металлов в виде порошков из частиц диаметром менее 100 нм характерна пирофорность. Из распространенных металлов исключение составляют порошки циркония, для которых пирофорность наблюдается при среднечисловом диаметре частиц менее 3 мкм [88]. Для частиц несферической формы устойчивость к окислению, как правило, снижается. В зависимости от природы вещества, в малой частице толщина оксидно-гидроксидной пленки составляет от единиц до нескольких нанометров. Сферические частицы металлов, имеющие диаметр менее 30 нм и сформированные в равновесных условиях, как правило, не удается стабилизировать в воздухе. По-видимому, в частицах таких размеров недостаточно вещества, чтобы сформировать защитную пленку, и они полностью окисляются. В случае формирования частиц в сильно неравновесных и экстремальных условиях, например в условиях электрического взрыва проводников, первоначально образующиеся при распылении с помощью мощных импульсов тока ( $j > 10^9$  А/м<sup>2</sup>) аэрозоли металлов в процессе осаждения образуют аэрогели. Таким образом, электровзрывные НП можно отнести к аэрогелям с твердой дисперсионной средой и газообразной дисперсной фазой (по классификации дисперсных систем Оствальда) [71]. Наличие химически активной газовой среды при взрыве

приводит к образованию аэрогелей химических соединений (оксидов, нитридов и др.) При получении аэрогелей металлов в среде химически инертных газов (гелий, аргон) малые частицы при взрыве покрываются адсорбированными газами, что предотвращает контакт частиц между собой и их спекание в течение продолжительного периода времени или до контакта с воздухом. Устойчивость аэрогелей обусловлена как адсорбированными газами, так и газами, удерживаемыми капиллярной фрактальной структурой

В процессе десорбции адсорбированных газов, согласно термометрическим измерениям, происходит снижение температуры в объеме аэрогеля. При медленном пассивировании происходит десорбция газа — среды, адсорбция компонентов воздуха и формирование оксидно-гидроксидной защитной пленки. Последний процесс является сильно экзотермическим, и при неконтролируемом пассивировании возможно возгорание аэрогелей. При медленном пассивировании аэрогели металлов устойчивы в воздухе и могут храниться длительное время в сухой атмосфере.

Пассивированные медленным окислением электровзрывные НП заметно отличаются по структуре и свойствам от НП, полученных в равновесных условиях. Устойчивые в воздухе электровзрывные порошки металлов содержат на 5–15 мас. % больше неокисленного металла, чем НП, полученные в равновесных условиях. Такие порошки имеют пониженную насыпную плотность, например НП Al — 0,1 г/см<sup>3</sup>, что в 27 раз меньше плотности компактного металла. В отличие от микронных порошков, НП Al имеют низкую теплопроводность, обусловленную плохим контактом частиц из-за адсорбированных газов, и для инициирования их горения требуется относительно небольшая энергия.

**Нанопорошки алюминия.** Особенности структуры электровзрывных НП обусловлены малым размером их частиц и высокой химической активностью. Наибольшую информативность о составе НП, их морфологии дает сочетание рентгенофазового, дифференциально-термического, электронно-микроскопического и химического анализов. На примере электровзрывного НП Al определен необходимый набор параметров для всесторонней аттестации порошкообразных образцов НП Al (табл 1 14)



Таблица 1.14

## Характеристики электровзрывного нанопорошка алюминия

Параметр	Значение	Способ определения
Цвет порошка	Темно-серый без металлического блеска	Спектрофотометр (по спектру отражения)
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,1–0,2	Стандартная методика, скорректированная на сильную агломерацию НП
Среднеповерхностный диаметр частиц, мкм	0,05–0,3	По площади удельной поверхности порошка, измеренной по БЭТ
Содержание металлического Al, мас. %	85–95	Волюмометрический способ (по вытеснению водорода из 5–10 % водного раствора щелочи)
Содержание примесей металлов (Fe, Mn, Cu), мас. %	0,5–0,6	По данным спектрального, радиоактивационного и рентгенофлуоресцентного анализов
Содержание неметаллических примесей, мас. %	4,4–10,5	Термогравиметрия в вакууме и воздухе и РФЭС
Форма частиц	Сфера	По электронным фотографиям
Температура начала окисления, °С	480–620	По данным дериватографического анализа (ТГ–ДТГ–ДТА–ДСК)
Степень превращения $\alpha$ (до 660 и 1000 °С), %	28–49 (660 °С), 60–88 (1000 °С)	
Средняя скорость окисления $V_{ок}$ , мг/с	0,02–0,3	

Фазовый и химический состав НП Al (после пассивирования воздухом) определялся с помощью рентгенофазового и химического анализов. Проводилось определение фазового состава порошков Al, полученных в различных условиях (газовая среда, дисперсность, введенная энергия), а также исследовалась эволюция фазового состава и характеристик порошков при хранении в воздухе. Одной из важнейших физико-химических

характеристик НП является насыпная плотность, отражающая дисперсность, состояние поверхности частиц, наличие адсорбированных газов на поверхности и т. д. Зависимость насыпной плотности НП Al от времени хранения в воздухе приведена в табл. 1.15. Насыпная плотность электровзрывных НП Al на порядок ниже, чем для порошков АСД-4. Фазовый состав порошков изучался путем сопоставления рентгеновских данных для порошка АСД-4 и НП Al, полученного методом ЭВП, а также литературных данных для металлического Al и его соединений. Согласно полученным данным, в только что полученных и хранившихся в воздухе в течение длительного времени порошках Al идентифицируется только фаза металлического Al. Все рефлексы этой фазы кубической сингонии хорошо выражены и присутствуют на рентгенограммах (табл. 1.16). Для НП Al, полученных с помощью ЭВП, характерна кристаллическая структура металлической составляющей без аморфных фаз. Методом РФА в НП Al не обнаружены необычные кристаллические фазы. По результатам волюмометрического анализа содержание металлического Al в порошках составляло 86,3—93,4 мас % (табл. 1.17). Сорбированный водород вносит погрешность при волюмометрическом анализе металлического Al — получаются завышенные на 2—4 % результаты.

Таблица 1.15

*Изменение насыпной плотности порошков алюминия от времени хранения в воздухе*

Образец Al (газовая среда при получении)	Введенная в проводник энергия, $e/e_0$ , отн. ед.	Насыпная плотность $\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	Время хранения, сут.
1(H <sub>2</sub> )	1,4	0,12	3
		0,13	17
		0,14	150
2(H <sub>2</sub> )	1,5	0,15	800
3(H <sub>2</sub> )	1,0	0,15	500
4(H <sub>2</sub> )	2,2	0,15	580
5(H <sub>2</sub> )	1,7	0,16	580
6(H <sub>2</sub> )	1,4	0,14	900
7(Ar+H <sub>2</sub> )	2,5	0,10	580
АСД-4	—	1,17	400

Таблица 1.16

*Рентгеновские данные исследуемых образцов НП Al  
и алюминия по картотеке JCPDS*

Образец Al (газ – среда получения)				Данные картотеки JCPDS*	
Al (H <sub>2</sub> )		Al (Ar)		Al	
d, E	I, %	d, E	I, %	d, E	I, %
2,34	100	2,32	100	2,338	100
2,02	48	2,02	47	2,024	47
1,43	25	1,43	25	1,431	22
1,22	25	1,22	24	1,221	24
1,17	7	1,17	7	1,169	7
1,01	3	1,01	3	1,012	2

\*Здесь и далее приведены данные картотеки JCPDS-ICDD, PCPDFWIN, version 1 30<sup>а</sup>

Таблица 1.17

*Химический состав порошков алюминия*

Образец Al (газовая среда)	C <sub>ме</sub> , мас. %	Газы (по ТГ), мас. %	Ок- сид, мас. %	Примеси, мас. %						
				Радиоактиваци- онный анализ			Спектральный анализ			
				Fe	Cr	Fe	Zn	Cu	Si	Ti
1(H <sub>2</sub> )	91,5	5,0	2,6	0,86	0,012	<1,0	0,01	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>
2(H <sub>2</sub> )	93,4	2,5	3,7	0,30	0,037	<1,0	0,01	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>
3(H <sub>2</sub> )	89,0	3,6	1,1	6,30	0,029	1,0	0,01	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>
4(Ar+H <sub>2</sub> )	86,3	5,0	8,4	0,30	0,030	—	—	—	—	—
5(Ar)	88,5	2,4	8,8	0,30	0,027	—	—	—	—	—
АСД-4	99,5	следы	0,5	—	—	0,15	0,01	0,01	0,01	—
Проволока	99,7	.	0,1	0,15	0,002	0,35	0,05	0,02	0,12	0,01

В эмиссионных спектрах изученных НП Al обнаружены линии следующих элементов: Fe, Zn, Cu, Si, Cr, Ti. Полуколичественная оценка их содержания проводилась путем сравнения спектральных линий определяемого элемента с линиями стандарта.

Нейтронно-активационный анализ образцов показал наличие в исследуемых НП Al элементов Fe, Cr, Co, Sb в количестве 10<sup>-1</sup>–10<sup>-5</sup> мас. % (табл. 1.18). Содержание сорбированных газов

в изученных НП Al рассчитывалось по ТГ зависимостям, полученным при линейном нагревании образцов в воздухе. Их количество составляло 2,5–5,0 мас. % (см. табл. 1 18). Вероятно, полученные по этой методике значения газосодержания являются заниженными вследствие параллельно протекающего окисления. По данным термодесорбции в вакууме для тех же образцов НП Al наблюдалось существенно большее газовыделение — до 7,1 мас. %. Эта разница в количестве десорбированных газов в воздухе и в вакууме подтверждает, что НП Al окисляются сорбированными газами при нагревании в воздухе — до 350 °С процессу десорбции сопутствует процесс окисления порошка. По ДТА в этом температурном интервале протекают процессы тепловыделения. При этом максимум десорбции (до 5,5 мас. %) наблюдается при 250 °С, т. е. десорбция и медленное окисление предшествуют началу интенсивного окисления НП Al при нагревании. Сорбированные газы, удерживаемые НП Al, вероятно, повышают устойчивость частиц к окислению.

Таблица 1.18

*Характеристики порошков алюминия*

Образец Al (газовая среда)	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$a_s$ , мкм	$C_{ме}$ , мас. %	Примеси металлов, мас. %	Содержание газов по ТГ, мас. %	Содержание оксида, мас. %	$\Phi$ , нм
1(H <sub>2</sub> )	16,0	0,14	89,0	6,3	3,6	1,1	1,4
2(H <sub>2</sub> )	15,6	0,14	90,0	0,3	5,0	4,7	6,1
3(H <sub>2</sub> )	14,4	0,16	90,0	0,3	2,3	7,4	11,3
4(H <sub>2</sub> )	12,5	0,19	92,0	0,3	1,4	6,3	11,3
5(H <sub>2</sub> )	11,2	0,20	91,5	0,9	5,0	2,6	4,7
6(H <sub>2</sub> )	11,0	0,21	89,0	0,3	2,4	8,3	16,8
7(H <sub>2</sub> )	8,0	0,29	93,4	0,3	2,6	3,7	9,8
8(H <sub>2</sub> )	19,0	0,12	86,3	0,3	5,0	8,4	9,8
АСД-4	0,8	10,00	99,5	0,2	Следы	0,3	26,2

Анализ данных табл. 1.17–1.18 показывает, что газонасыщенность всех образцов НП Al различна, но отношение величины газосодержания к единице площади поверхности примерно одного порядка для порошков разной дисперсности. В соответствии с данными табл. 1.18, с увеличением дисперсности содержание металлического Al в порошке уменьшается, и в пределах

$S_{уд.} = 8-19 \text{ м}^2/\text{г}$  наблюдается обратная линейная зависимость содержания остаточного Al от  $S_{уд.}$ . Стабилизированные в воздухе НП Al окисляются очень медленно. Так, содержание металлического алюминия для электровзрывных НП при хранении в условно герметичной таре снижается лишь на 1–2 мас. % в течение нескольких лет.

В отличие от электровзрывных, порошки Al, полученные при конденсации паров металлов в водороде и в аргоне, при равном давлении газов имеют одинаковую дисперсность, но после пассивирования содержат 23,2 и 10,6 мас % оксида соответственно [96]. Мелкие (до 10 нм) частицы Al почти нацело окисляются при первом же контакте с воздухом. В частицах диаметром ~ 25 нм содержание оксида составляло 49 мас. %, толщина оксидной пленки — ~ 2,5 нм. Более крупные частицы (среднечисловой диаметр 350 нм) имели меньшее относительное содержание оксида (~ 10,6 мас. %), но более толстую оксидную пленку (~ 8 нм).

**Нанопорошки бора.** Получить НП В методом электрического взрыва проводников невозможно, так как из него невозможно изготовить проволоку. Поэтому исследовался нанопорошки бора коричневого (аморфный) и черного цвета (кристаллический), полученные кальцийтермическим методом. Порошки

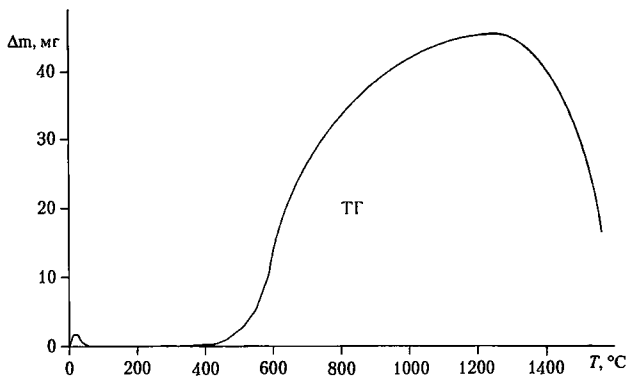


Рис 1.14. Изменение массы НП бора при линейном нагреве в воздухе ( $m = 0,3 \text{ г}$ , скорость нагрева  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ )

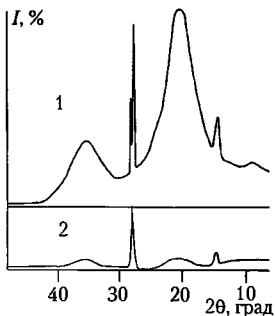


Рис 1.15. Рентгенограммы порошков бора. 1 – образец коричневого бора; 2 – образец черного бора

представляли собой легкоразрушаемые агломераты сфероподобных частиц. Содержание элементного бора в порошках составляло ~95 мас % Дери- вагограммы НП бора (рис. 1.14) записывались с помощью дери- вагографа Q-1500D. На ТГ заметно увеличение массы, харак- теризующее окисление частиц с образованием  $B_2O_3$ , который при 1300 °С начинает интенсив- но испаряться Фазовый состав порошков определялся с помо- щью дифрактометра ДРОН-2 (излучение  $CuK_\alpha$ ) (рис. 1 15) На рентгенограммах образца 2 обна- ружены рефлексы, соответству-

ющие  $\beta$ -ромбоэдрическому бору, а также рефлекс, принадле- жащие борной кислоте, интенсивность которых уменьшается в процессе термообработки при температуре 100 °С

На рентгенограммах образца 1 выявлено 2 широких гало, указывающих на аморфизацию синтезируемого бора, и 2 реф- лекса 3,18 и 6,03 Е борной кислоты, интенсивность которых намного меньше интенсивности соответствующих рефлексов образца 2 Площадь удельной поверхности порошков, опре- деленная методом БЭТ, составляла 14 м<sup>2</sup>/г для образца 1 и 13 м<sup>2</sup>/г для образца 2 На рис 1.16 представлена зависимость скорости газовой выделении из образцов НП бора от температуры. Скорость нагрева составляла 20 °С/мин. Для обоих графиков характерно наличие интенсивного газовой выделении (максимум при 150 °С)

В диапазоне 390–625 °С для образца 1 и на участке 390–540 °С для образца 2 наблюдаются плато, связанные с по- стоянной скоростью газовой выделении При дальнейшем нагрева- нии скорость газовой выделении из образца 1 несколько возрастает, а из образца 2 ступенчато уменьшается ( $T=640, 780, 840$  °С) Масс-спектрометрический анализ показал присутствие моле- кул воды в продуктах десорбции во всем температурном ин-

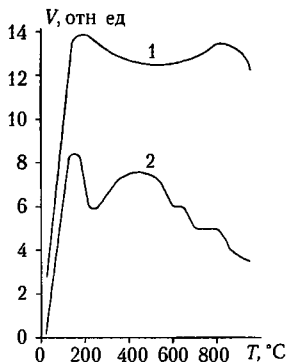


Рис 1.16 Скорость газовой выделенности при нагревании образцов порошкообразного бора: 1 — образец коричневого бора; 2 — образец черного бора

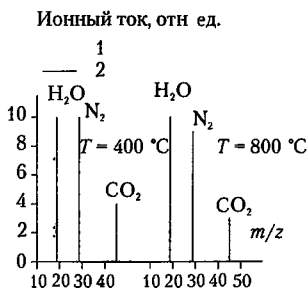


Рис. 1.17 Относительный состав десорбирующихся газов 1 — образец коричневого бора; 2 — образец черного бора

тервале. Увеличение парциального давления  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ),  $\text{N}_2$  ( $m/z=28$ ) начинается с  $390^\circ\text{C}$ . Состав десорбирующихся газов приведен на рис. 1.17. Отличительной особенностью образца 2 является относительно высокое содержание  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  в продуктах десорбции, что подтверждается и данными ИК-спектроскопии

Отсутствие в масс-спектрах термодесорбции  $\text{O}_2$  может быть связано с его сильной хемосорбцией и последующим химическим взаимодействием при нагревании. Полученные результаты могут быть объяснены с учетом наличия на поверхности частиц бора гидратированного  $\text{B}_2\text{O}_3$ , последовательная дегидратация которого определяет присутствие молекул воды в десорбирующихся газах. Начало высокотемпературного изменения скорости газовой выделенности ( $T=800^\circ\text{C}$ ) коррелирует с установленными температурами начала интенсивного окисления образцов 1 и 2 при нагревании в воздухе.

**Нанопорошки вольфрама.** Повышенная реакционная способность электровзрывных НП металлов связана с их метастабильностью и энергонасыщенностью — образование НП при

ЭВП происходит в сильнонеравновесных условиях. Электровзрывные металлические НП обладают повышенным содержанием металла в частицах. Формирование оксидных пленок на частицах происходит в процессе пассивирования НП W медленным окислением воздухом после получения порошков во взрывной камере. Литературные данные, касающиеся образования покрытий на поверхности наночастиц при пассивировании, посвящены в основном активным металлам Al, Ti и Fe [97]. Для НП W такие данные в литературе практически отсутствуют, но в то же время механизм окисления компактного W изучен достаточно подробно [98]. В данном разделе изучено формирование пассивирующих покрытий на частицах электровзрывных НП W и их последующее окисление.

В начальный момент после получения нанопорошок W содержал ~4 мас. % адсорбированных газов. Хотя энтальпия образования  $WO_3$  относительно высока  $\Delta H_f(WO_3) = -836$  кДж/(моль W), для НП W не наблюдалось саморазогрева в процессе пассивирования, как это имело место в случае НП Al ( $\Delta H_f(Al_2O_3) = -837,5$  кДж/(моль Al), что сравнимо с  $WO_3$ ). Наиболее вероятной причиной отсутствия саморазогрева является образование на поверхности металлических частиц оксида с пониженным содержанием кислорода и, соответственно, более низкой энтальпией образования, и его медленное дальнейшее доокисление до высшего оксида. Длительность периода пассивирования для НП W составляла ~25 ч, что в 3 раза меньше, чем время, необходимое для пассивирования НП Al. Окончание периода пассивирования определялось по прекращению реакции с воздухом (отсутствие падения давления газовой смеси (Ar + 0,1 об. % воздух) в пассивационном боксе). По данным РФА (рис. 1 18), частицы пассивированного НП W содержали 3 фазы:  $\alpha$ -W,  $\beta$ -W и  $W_3O$ . Образование  $\beta$ -W является особенностью для НП W, полученного методом ЭВП. Фаза  $\beta$ -W имеет пониженную рентгеновскую плотность ( $19,1$  г/см<sup>3</sup>) в сравнении с фазой  $\alpha$ -W ( $19,3$  г/см<sup>3</sup>).

В соответствии с данными Д. В. Тихонова [99], наиболее мелкая фракция электровзрывного НП W имеет более высокое содержание  $\beta$ -W (по РФА). В работе [99] НП W (образец был получен при  $e/e_c = 0,49$ ) был разделен на 3 фракции, имеющие  $S_{уд} = 15,4, 2,8$  и  $0,7$  м<sup>2</sup>/г соответственно. Содержание  $\beta$ -W в



наиболее мелкой фракции составляло 43 мас. %. Образец, имеющий  $S_{уд} = 2,8 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержал следы  $\beta$ -W, а образец с самой низкой дисперсностью состоял полностью из  $\alpha$ -W. Возможная причина такого распределения  $\beta$ -W в порошках различных фракций — более высокая скорость охлаждения мелкой фракции во время взрыва и стабилизация кристаллической решетки с пониженной рентгеновской плотностью, что согласуется с физическими характеристиками процесса диспергирования металлов при ЭВП [100]. Рефлексы  $W_3O$ , зафиксированные на рентгенограмме (см. рис. 118), принадлежат, вероятно, поверхностному пассивирующему оксидному слою. Но, по данным РФЭС (анализируемая поверхность порошка - 4000  $\mu\text{м}^2$ ), содержание кислорода в поверхностном слое было выше, чем для  $W_3O$  (массовое отношение  $[W]/[O] = 34,5$ ). Расчет по данным РФЭС показал, что состав поверхностного слоя близок к  $WO_{16}$  (отношение  $[W]/[O] = 7,1$ ), т. е. содержание кислорода в оксиде несколько меньше, чем для  $WO_2$  (отношение  $[W]/[O] = 5,8$ ). По-видимому, хорошо окристаллизованный оксид  $W_3O$  покрывает наиболее мелкую фракцию порошка, а крупные частицы покрыты аморфным оксидным слоем, молекулярный состав которого близок к  $WO_2$ .

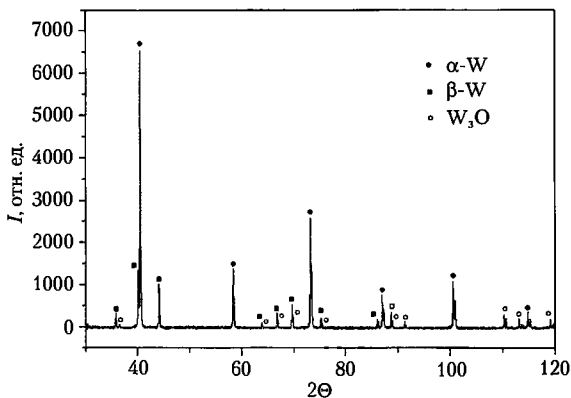


Рис 118. Рентгенограмма НП W  
( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54056 \text{ нм}$ )

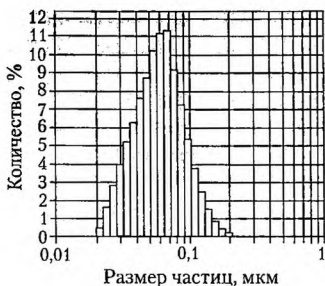


Рис. 1.19. Распределение частиц по размерам для НП W

ния металлического W 95,5 мас. % в пассивированном НП), что значительно меньше реальной толщины (1,6 нм, см. рис. 1.20).

Количественный РФА позволил определить состав окисленного после 1-й стадии окисления порошка:  $\alpha$ -W (81,0 мас. %) и  $W_3O$  (19,0 мас. %). Эта стадия окисления соответствует реакции наиболее мелкой фракции НП W с кислородом:  $\beta$ -W полностью окисляется (рефлексы  $\beta$ -W исчезают). Вторая стадия окисления W продолжается до 540 °C (рис. 1.21). Среднемассовая скорость окисления на второй стадии 1,1 мг  $O_2$ /мин. При температуре до 740 °C в конечных продуктах окисления присутствует фаза  $WO_3$ , и не был найден металлический W.

Пассивированный НП W имел относительно узкое распределение частиц по размерам в диапазоне 0,02–0,2 мкм с максимумом 0,06 мкм (рис. 1.19), что согласуется с фотографиями, полученными с просвечивающего электронного микроскопа (рис. 1.20). Форма частиц НП W близка к сферической с гладкой поверхностью. Расчетная толщина оксидной пленки составляет 0,8 нм для частиц с  $a_s \sim 79$  нм (вычислено исходя из значения  $S_{уд} = 3,9$  м<sup>2</sup>/г и содержа-



Рис. 1.20. Фотография НП W, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа HITACHI 1800 ( $\times 500\,000$ )

Содержание металлического W в НП, вычисленное по ТГ, составило 95,5 мас. %. Конечные продукты окисления НП W состояли из лимонно-желтого  $WO_3$ , сублимация которого начинается при  $1020\text{ }^\circ\text{C}$  (уменьшение массы по ТГ). Для компактного  $WO_3$  температура сублимации ниже ( $T_{\text{subl}} = 900\text{ }^\circ\text{C}$ ) [98]. Плавление  $WO_3$  также происходит в данном случае при значительно более низкой температуре ( $1140\text{ }^\circ\text{C}$ , рис. 1.21), чем для компактного  $WO_3$  ( $1473\text{ }^\circ\text{C}$ ) Для исследования термостабильности НП W к окислению влажным воздухом порошок нагревали в условиях 70 % влажности до 60 и  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. В таких условиях содержание металла при нагревании снижается незначительно. при выдержке в условиях 70 % влажности в течение 24 час при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  в порошке осталось 95,3 мас. % металлического вольфрама, а при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  – 92,5 мас. %.

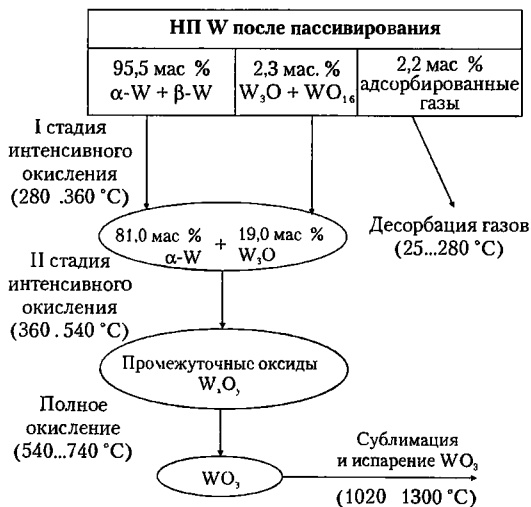


Рис 1.21. Схема химических процессов при окислении НП W в воздухе

На рис. 1.22 представлены зависимости ДТА и ТГ, полученные при линейном нагреве НП W (15 °С/мин) в воздухе до 1300 °С. Десорбция газов (снижение массы 2,2 % по ТГ) наблюдалась при нагревании НП W от комнатной температуры до 280 °С. Экзотермический пик на ДТА начинался с самого начала нагревания (рис. 1.22). Вероятно, десорбция газов сопровождается окислением, как и в случае НП Al [101]. С 280 °С начинается первая стадия интенсивного окисления НП W до 360 °С (увеличение массы на ТГ и экзоэффект на ДТА). Среднемассовая скорость окисления образца на первой стадии интенсивного окисления составляет 0,6 мг O<sub>2</sub>/мин.

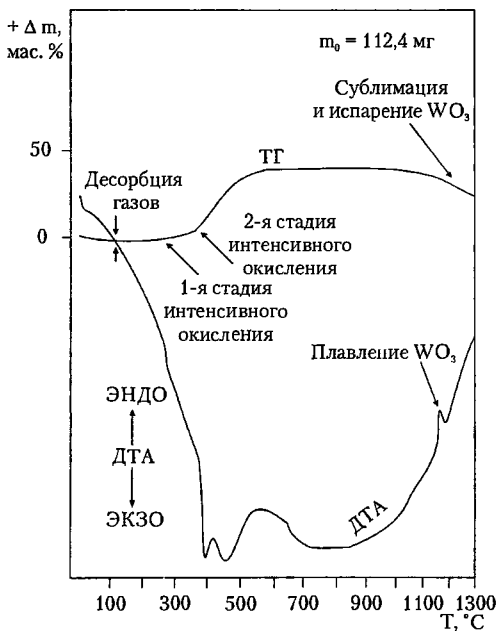


Рис 1.22. Дериватограмма НП W  
Скорость нагрева 15 °С/мин, газовая среда – воздух,  
эталон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, металлические частицы НП W, полученные методом ЭВП, имеют сферическую форму, гладкую поверхность и диаметр менее 200 нм. Электровзрыв вольфрамовых проводников приводит к формированию фазы  $\beta$ -W в наиболее мелких частицах. Толщина оксидной пленки на частицах НП W составляет ~2 нм. Оксидный слой НП W представляет собой фазу кристаллического  $W_3O$  для наиболее мелкой фракции порошка и близок к  $WO_2$  для больших частиц. НП W удерживает на поверхности до 3 мас. % адсорбированных газов. Температура начала интенсивного окисления в воздухе для НП W составляет 280 °C.

#### **1.3.4. Самовоспламенение нанопорошков металлов**

**Нанопорошки алюминия.** При относительно низких температурах в интервале до 400 °C окисление НП Al протекает медленно. При этом для скоростей нагрева 5–20 °C/мин температура частиц Al практически совпадает с температурой всей реагирующей системы и нагревателя. При более высоких температурах наблюдается растрескивание оксидной пленки и окисление жидкого металла. Процесс окисления при этом ускоряется, и температура Al в частицах может существенно превышать температуру нагревателя. Качественные и количественные характеристики процесса окисления НП Al изучали при нагревании в воздухе до 1500 °C и в азоте до 1000 °C (см. рис. 1.12, 1.13). В работе [102] для корректной оценки теплот окисления различных образцов НП Al тепловые эффекты при  $T > 660$  °C были взяты в качестве эталонных, и по ним проводилась оценка тепловых эффектов при  $T < 660$  °C. Для всех изученных НП Al (рис. 1.13) общий вид дериватограмм примерно одинаков и существенно отличается от порошков АСД. При нагревании в воздухе по ТГ заметна десорбция летучих продуктов – уменьшение массы порошков. В то же время на ДТА заметно тепловыделение, хотя процесс десорбции должен быть эндотермическим. Следовательно, процесс десорбции с поверхности частиц Al при нагревании сопровождается окислением, экзоэффект которого преобладает над эндоэффектом десорбции. При дальнейшем нагревании образцов Al с 330–450 °C, увеличение мас-

сы начинается сначала медленно, затем скачкообразно (по ТГ). При этом за короткий интервал времени (2–10 с) температура резко повышается до 1700–2200 °С – фактически наблюдается самовоспламенение и сгорание порошков при массах образцов более  $(3–5) \cdot 10^5$  кг. После этого температура образца возвращается к температуре нагревателя. Скорость связывания кислорода, рассчитанная по ТГ, в момент скачка температуры (на первом участке окисления) достигала  $25 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/(с·кг). На этом участке окисления НП Al, протекающего для наиболее активных образцов в несколько стадий (см. рис. 1 10), в оксид переходит 30–60 % исходного Al. Аналогичный эффект наблюдается при горении НП Al в воздухе при 2200–2400 °С наблюдаются флуктуации температуры (рис. 1 23).

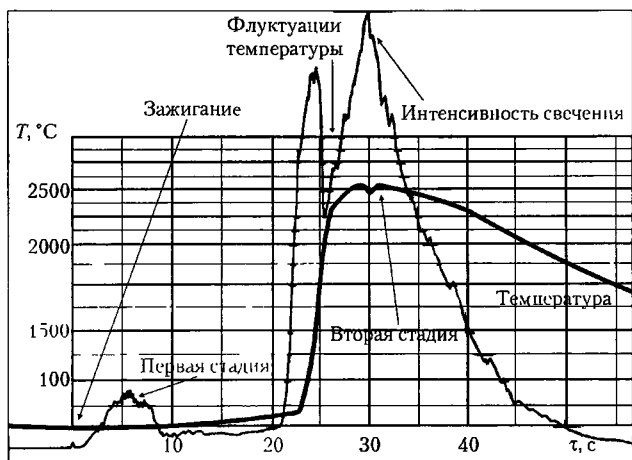


Рис. 1.23. Типичная осциллограмма горения НП Al в воздухе

Резкий саморазогрев при относительно небольшой стартовой температуре (330–450 °С) является особенностью НП. При дальнейшем нагревании процесс окисления протекает слабо в области 510–770 °С, а затем при 800–850 °С ускоряется. Для большинства изученных порошков скорость окисления на

втором участке была существенно ниже, чем на первом, и составляла  $3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/(с кг), т. е. в 8 раз ниже

Процесс окисления НП Al в воздухе в изотермическом режиме изучали до 445 °С, так как при более высоких температурах, после непродолжительного индукционного периода, наблюдалось возгорание и частичное спекание частиц порошка. Скорость окисления НП Al мала в области температур от комнатной до 250 °С. При нагревании порошков в течение 5 ч при 250 °С изменений в их составе методом химического анализа на содержание металлического Al обнаружить не удалось (рис. 1.24, а, б). Порошок АСД-4 в изотермических условиях заметно окисляется при температуре выше 420 °С и процесс его окисления протекает по механизму медленной диффузии (рис. 1.24, б). Для НП Al зависимость скорости окисления от температуры наиболее сложна: наблюдается немонотонное нарастание скорости окисления от температуры (см рис 1.24, а). В интервале 300—400 °С процесс окисления характеризуется явно выраженной двухстадийностью: на изотермах окисления имеется два участка (рис. 1.24, а). Стадия 1 процесса окисления имеет энергию активации - 160 кДж/моль, по величине сравнимую с энергией активации окисления порошков с площадью удельной поверхности 0,22 м<sup>2</sup>/г [3]. Стадия 2 протекает с энергией активации равной 63,5 кДж/моль. Выше 400 °С изменение скорости окисления этого порошка подчиняется классическим закономерностям, после относительно интенсивного начального окисления происходит торможение процесса. Энергия активации процесса окисления при этом составляет 64,5 кДж/моль. Учитывая сложность структуры и неоднородность состояния частиц НП Al, было сделано предположение, что вторая стадия процесса окисления может быть связана с разрушением оксидных пленок, высвобождением неокисленной поверхности Al, что, несомненно, должно ускорять сам процесс окисления и способствовать более полному окислению. Измерение площади удельной поверхности исходного образца НП Al до и после его прогрева в течение 5 ч при 380—400 °С в воздухе показало, что при окислении на стадии 2 площадь удельной поверхности порошка увеличивается с 16 до 60 м<sup>2</sup>/г. Фазовая и структурная неоднородность, наличие на поверхности и внутри частиц напряжений — все это, вероятно, приводит к разрушению частиц

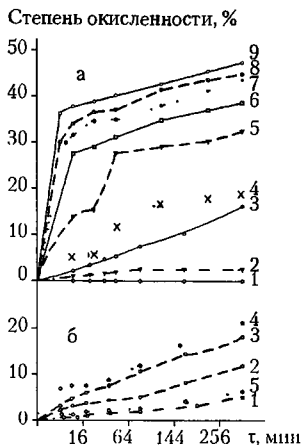


Рис 1.24 Изотермы окисления образцов 1 (а) и 7 (б) НП Al (см. табл. 1.18): а — 1 (200 °С), 2 (250 °С), 3 (300 °С), 4 (350 °С), 5 (380 °С), 6 (400 °С), 7 (420 °С), 8 (430 °С), 9 (445 °С), б — 1 (350 °С), 2 (400 °С), 3 (420 °С), 4 (450 °С), 5 (АСД-4, 420 °С)

морфен (см. рис. 1.25). Процесс окисления в низкотемпературной области является «медленным» и лимитируется диффузией газообразного окислителя через оксидный слой. Фазовый переход  $Al(\tau) \rightarrow Al(\text{ж})$  сопровождается увеличением удельного объема на 6 %, что должно приводить к растрескиванию оксидной пленки и контакту жидкого Al с воздухом. Другой причиной растрескивания защитной пленки и увеличения дисперсности продуктов окисления может быть участие азота в формировании защитной пленки: из-за различия физико-химических характеристик  $Al_2O_3$ ,  $AlN$  ( $Al_3O_3N$ ) возможно растрескивание продуктов по границам аморфных или кристаллических фаз.

**Расчет тепловых эффектов окисления.** Основная трудность в анализе НП металлов — это поиск эталонов [102] Казалось бы,

НП Al при нагревании (отслаиванию оксидных слоев) и интенсификации процесса окисления. Конечным продуктом низкотемпературного окисления НП Al в изотермических условиях является рентгеноаморфный оксид алюминия (рис. 1.25). Аморфная структура оксида свидетельствует о том, что он состоит из очень мелких (менее 10 нм) частиц, по виду напоминающих фрагменты «скорлупок», отслоившихся от сферических частиц. Таким образом, дисперсность и состояние металла, вероятно, являются определяющими факторами при низкотемпературном окислении НП Al. При медленном нагревании НП Al до 380–400 °С в оксид превращается до ~50 мас % Al, при этом оксид рентгено-



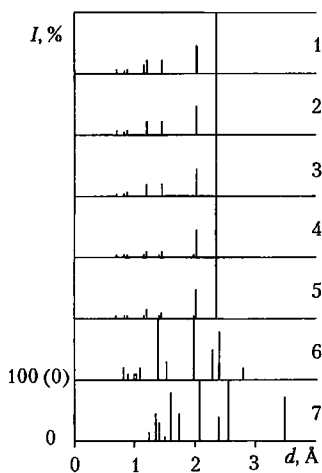


Рис. 1.25. Штрихрентгенограммы образца 1 НП Al (см табл. 1.18), исходного и прогретого в воздухе в изотермических условиях. 1 — Al (JCPDS); 2 — исходный,  $C_{Al} = 89,0$  мас. %; 3 — прогрет при  $350^\circ\text{C}$  в течение 320 мин,  $C_{Al} = 73,4$  мас. %, 4 — прогрет при  $380^\circ\text{C}$  в течение 320 мин,  $C_{Al} = 60,38$  мас. %, 5 — прогрет при  $400^\circ\text{C}$  в течение 320 мин,  $C_{Al} = 52,58$  мас. %; 6 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS); 7 —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS)

достаточно взять электровзрывной нанопорошок, отжечь в вакууме, вызвать релаксационные процессы и получить термодинамически стабильный эталон. Но нагревание, как правило, сопровождается агломерированием частиц с их спеканием в точках контакта при уменьшении площади удельной поверхности, рекристаллизацией и фазовыми переходами в защитной пленке, и другими процессами, что делает сам нанопорошок непригодным в качестве эталона

В работе [103] сделана попытка рассчитать тепловой эффект окисления на стадии «низкотемпературного» окисления НП Al, приняв за эталон окисление этого же образца при высокой температуре. Предполагалось, что на стадии «низкотемпературного» окисления, кроме теплоты реакции, выделяется и запасенная энергия,

а при высокотемпературном окислении — только теплота реакции. При этом для расчетов использовалась одна и та же дериватограмма НП Al, и запись дериватограмм всех образцов проводилась в одинаковых условиях. При постоянной скорости нагрева и линейной зависимости ЭДС термопар в исследуемом диапазоне температур, отношение теплот низкотемпературной и высокотемпературной стадий окисления будет определяться:

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} = K_1 \cdot A_1 \cdot m_2 / (K_2 \cdot A_2 \cdot m_1), \quad (1.5)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — эмпирические коэффициенты;  $A_1$  и  $A_2$  — площади пиков под зависимостями ДТА;  $m_1$  и  $m_2$  — массы образца на первой и второй стадиях окисления.

Приведенные коэффициенты имеют сложную зависимость от температуры:

$$K_1 = -1,3 \cdot 10^4 T + 0,220, \quad (1.6)$$

$$K_2 = 1,507 + 8,783 \cdot 10^{-3} T - 1,808 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 6,324 \cdot 10^{-8} T^3. \quad (1.7)$$

Учитывая, что различие в температурах для низкотемпературного и высокотемпературного окисления составляет ~ 730 °С, были рассчитаны соотношения коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$  для температур 20 и 1020 °С. С ростом температуры коэффициенты изменяются незначительно, что указывает на невыполнение закона теплового эквивалента для дериватографов. Отношение  $K_1/K_2 = 3,5$  для 20 °С, а  $K_1/K_2 = 7,9$  для 1020 °С. Следовательно, точное определение известного теплового эффекта при использовании в качестве эталона теплового эффекта, проявляющегося в другом температурном диапазоне, требует тщательного измерения коэффициентов  $K$  в уравнении (1.5).

Таким образом, *расчет тепловых эффектов окисления НП Al по данным дифференциально-термического анализа более сложен, чем для микронных и грубодисперсных порошков*. Быстрый характер окисления (фактически горения) и значительный разогрев образцов НП Al приводят к нелинейным кинетическим характеристикам, и это затрудняет выбор эталонного вещества. Полуколичественная оценка тепловых эффектов окисления возможна только для образцов с близкими кинетическими параметрами.

**Наиопорошок молибдена.** Электровзрывной НП молибдена (рис. 1.26) был получен при следующих параметрах.

- зарядное напряжение емкостного накопителя энергии — 12,4 кВ,
- емкость накопителя энергии — 2,25 мкФ,
- индуктивность разрядного контура установки — 0,04 мкГн;
- длина взрываемого проводника — 60 мм;
- диаметр взрываемого проводника — 0,3 мм;

- удельная энергия, введенная в проводник — 0,61;
- удельная энергия дуговой стадии разряда — 0,61;
- газовая среда — аргон;
- давление газа —  $2,5 \cdot 10^5$  Па.

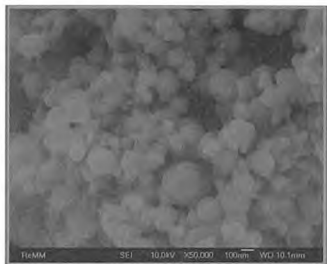


Рис. 1.26. Фотография нанопорошка молибдена ( $\times 50\,000$ )

Нанопорошок молибдена состоял из частиц неправильной формы, которые образовались путем коалесценции более мелких частиц. Агрегаты частиц имеют размер от 0,05 до 0,4 мкм. Площадь удельной поверхности НП Мо (по БЭТ) составляла  $5,4 \text{ м}^2/\text{г}$ . При нагревании НП молибдена (рис. 1.27) процесс его окисления протекает в две стадии с максимумами  $441 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $517 \text{ }^\circ\text{C}$  с увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения, наиболее вероятно, связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем — крупная фракция. При дальнейшем нагревании, начиная с  $784 \text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдаются эндоэффект и резкое уменьшение массы образца, связанные с возгонкой оксида молибдена (VI). На термограмме НП молибдена при температуре  $\sim 307 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдался эффект выделения тепла ( $\sim 8 \text{ кДж/моль}$ ), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект, вероятно, объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре НП молибдена. По результатам ДТА были рассчитаны параметры активности НП молибдена:

- температура начала окисления смесей  $T_{\text{н.о.}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- степень окисленности  $\alpha = 42,3 \text{ } \%$ ;
- максимальная скорость окисления  $V_{\text{max}} = 0,007 \text{ мас. } \%/ \text{с}$ ;
- удельный тепловой эффект —  $3299 \text{ Дж/г}$ .

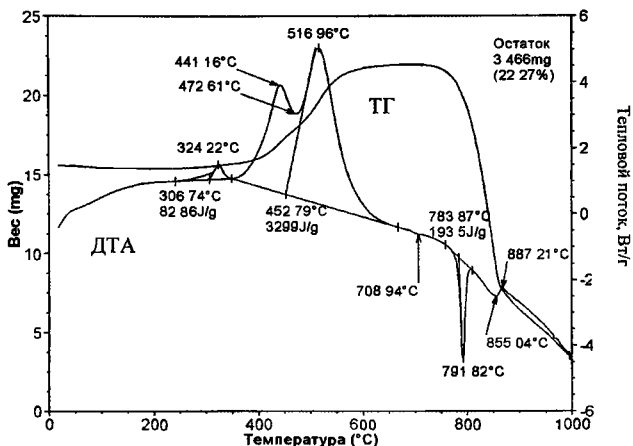


Рис. 1.27 Дериватограмма нанопорошка молибдена в воздухе  
Скорость нагрева – 10 °С/мин, газовая среда – воздух

**Смеси нанопорошков алюминия и молибдена.** Исследуемые смеси (табл. 1.19) подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов.

При добавлении 20 мас. % НП Al к НП Mo максимум окисления нанопорошка при 440 °С становится менее выраженным. При разбавлении НП молибдена НП алюминия уменьшается также экзотермический эффект при 300 °С до 77 Дж/г. С дальнейшим увеличением содержания НП алюминия экзотермический эффект при 300 °С снижается. В целом термограмма смеси НП (Al+Mo) по виду близка к термограмме НП молибдена, в то же время первый максимум окисления вырождается, а второй – увеличивается с увеличением содержания НП Al. Кроме того, происходит выделение тепла с максимумом при 740 °С. При содержании НП алюминия более 50 мас. % на термограммах при 650 °С присутствует эндотермический пик плавления алюминия. При содержании НП молибдена менее 30 мас. %

термограмма имеет вид, близкий к термограмме НП алюминия: наблюдается один узкий экзотермический пик окисления алюминия, сопровождающийся интенсивным окислением с большим тепловыделением и значительным приростом массы (до 4995 Дж/г и 63,8 % соответственно для НП алюминия).

Параметры активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления ( $V_{\max}$ , мас. %/с) уменьшалась с увеличением содержания нанопорошка молибдена. При нагревании до 1200 °С степень окисленности ( $\alpha$ , %) смесей нанопорошков ниже, чем нанопорошка алюминия без добавок, и проходит через минимум (20,3 %) для образца 21. Что касается величины удельного теплового эффекта ( $\Delta H$ , Дж/г), то для смесей он меньше, чем для нанопорошка алюминия без добавок: в целом  $\Delta H$  с увеличением добавки нанопорошка молибдена уменьшается.

Таблица 1.19

*Состав смесей НП (Al+Mo)  
и параметры их активности*

№ образца	Состав, мас. %		$T_{\text{но}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\max}, \text{мас. \%}/\text{с}$	$\Delta H, \text{Дж}/\text{г}$
	Al	Mo				
7	100,0	0,0	450	63,8	0,13	-4995
19	90,9	9,1	400	52,5	0,13	-4265
20	83,3	16,7	380	42,8	0,08	-4612
21	71,4	28,6	370	20,3	0,02	-4020
22	62,5	37,5	360	50,7	0,01	-3775
23	55,6	44,4	355	50,1	0,01	-3827
31	20,0	80,0	350	42,4	0,01	-2938
8	0,0	100,0	350	42,3	0,01	-3299

По данным РФА, нанопорошок молибдена состоит из одной фазы —  $\alpha$ -Mo. Оксидная пленка на частицах исследуемых нанопорошков (Al и Mo) составляет от 2 до 10 нм, и на частицах молибдена ее толщина не превышает 4 нм. В то же время в условиях ЭВП и при пассивировании возможно спекание наночас-

тиц, что заметно на электронно-микроскопической фотографии (см. рис. 1.26), но и в таком состоянии нанопорошки характеризуются высокой дисперсностью ( $S_{уд} = 5-6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокой реакционной способностью (см. табл. 1.19).

**Смеси нанопорошков алюминия и вольфрама.** Вольфрамовые проводники обладают более низкой электропроводностью в сравнении с другими электротехническими металлами. Поэтому при электрическом взрыве происходит пробой продуктов электрического взрыва и зажигается электрическая дуга. На стадии взрыва проводника не удается передать ему значительную электрическую энергию. Основная часть энергии тратится на горение электрической дуги, но, как правило, на дуговой стадии происходит дополнительное диспергирование образовавшихся частиц.

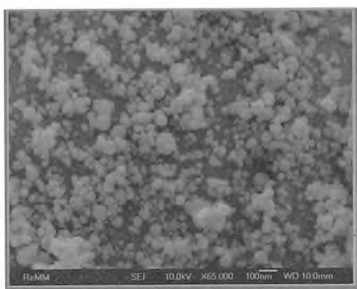


Рис. 1.28. Фотография нанопорошка вольфрама ( $\times 65\,000$ )

Нанопорошок вольфрама (рис. 1.28) состоит из агломератов сферических частиц диаметром  $\sim 100$  нм. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) равна  $\sim 3,2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Основной фазой нанопорошка вольфрама, согласно РФА, является  $\alpha$ -W, а во фракции мелких частиц присутствует  $\beta$ -W. Исследуемые смеси НП (Al+W) (табл. 1.20) под-

вергались термическому анализу (рис. 1.29), на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов. Параметры активности исходных порошков и их смесей приведены в табл. 1.20. Температура начала окисления ( $T_{н.о.}$ ) НП Al составляла  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , а НП W —  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ . С ростом содержания нанопорошка вольфрама в смесях  $T_{н.о.}$  не изменялась. Для смеси нанопорошков вольфрама и алюминия, содержащей 16,7 мас. % НП вольфрама три параметра активности из четырех несколько выше, чем для других составов.

Таблица 1.20

Состав смесей НП (Al + W) и параметры их активности

№ образца	Состав образца, мас. %		$T_{но}$ , °C	$\alpha$ , %	$V_{max}$ , мас. % / с	$\Delta H / \Delta t$ , отн. ед.
	Al	W				
1	100,0	0,0	400	45,9	0,10	-2,5
2	90,9	9,1	380	50,3	0,10	-2,9
3	83,3	16,7	380	58,5	0,41	-3,5
4	71,4	28,6	380	56,2	0,05	-3,3
5	62,5	37,5	380	53,0	0,04	-3,2
6	55,6	44,4	380	46,8	0,04	-2,9
7	0,0	100,0	320	24,1	0,03	-1,6

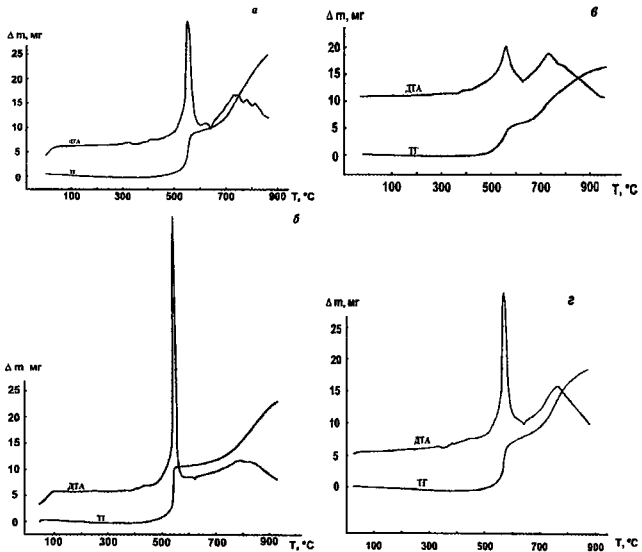


Рис 1 29 – Дериватограммы смесей НП (Al + W): а – образец 2, б – образец 3, в – образец 4, г – образец 1 (табл 1 20)  $m = 0,05$  г, скорость нагрева – 10 °C/мин, газовая среда – воздух

При нагревании в воздухе вначале окисление нанопорошков протекает относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, процесс окисления переходит в режим теплового взрыва

#### **1.4. Сравнительные характеристики нано- и грубодисперсных порошков металлов при их окислении в воздухе**

В XXI в. нанопорошки металлов перестают быть экзотическим сырьем, объемы их производства растут и стоимость снижается. Тем не менее, актуальной проблемой является поиск новых сырьевых материалов для получения, например, нитридной керамики при СВС-горении порошков металлов [104]. Продукты горения грубодисперсных порошков будут отличаться от НП, поэтому в данном исследовании значительное внимание уделено не только индивидуальным характеристикам различных порошков, но и процессу горения грубодисперсных порошков на воздухе, а также свойствам продуктов сгорания [105]. Исследовано горение грубодисперсных порошков металлов: Al марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), Zr ПЦрК-3 (ТУ 48-4-234-84) и Ti ПТМ, Сг ПХ1С. Характеристики исследованных в работе порошков приведены в табл. 1.21. Распределение частиц грубодисперсного порошка титана бимодально. имеется два максимума, первый соответствует частицам размером 50–60 мкм, а второй — частицам размером 1000 мкм. Распределение частиц грубодисперсного порошка циркония имеет аналогичный вид, первый максимум находится в области размеров 10–20 мкм, а второй — в области размеров частиц 1200 мкм

Активность порошков металлов в процессе их неизотермического окисления оценивалась по данным ДТА–ТГ–ДТГ. Четыре параметра активности (табл. 1.22) для НП металлов, наряду со стандартным набором характеристик порошков (см. табл. 1.21), позволяют корректно сравнивать разные порошки с помощью доступного метода анализа — дериватографии. Рентгенофазовый анализ исходных реагентов показал, что на рентгенограммах грубодисперсных порошков Al марки ПАП-2 присутствуют рефлексы, соответствующие металличе-



кому Al (JCPDS 04-0787), на рентгенограмме грубодисперсного порошка титана ПТМ – рефлексы металлического Ti (JCPDS 05-0662) Для грубодисперсного порошка циркония наряду с металлическим Zr (JCPDS 05-0665) на рентгенограммах присутствовали рефлексы нестехиометрического оксида циркония  $ZrO_{0,35}$  (JCPDS 17-0385) и гидрида циркония  $ZrH_2$  (JCPDS 17-0314), что связано с хранением порошков циркония в воде и их окислением протонами с последующем гидридообразованием. На рис. 1 30, 1.31 приведены дериватограммы (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15 °С/мин, эталон –  $\alpha-Al_2O_3$ ) грубодисперсных порошков металлов (Al, Ti, Zr, Cr). Наибольшей активностью обладают НП Al (табл. 1 22) Температура начала окисления для них ниже, а степень превращения в среднем на ~ 20 % выше, чем для порошков АСД в высокотемпературном, а для ПАП-2 в низкотемпературном диапазоне. В то же время максимальная скорость окисления примерно соответствует порошку АСД-4: процесс окисления при  $T > 660$  °С протекает с участием расплава металлов, независимо от дисперсности исходных порошков.

Таблица 1 21  
Характеристики порошков Al, B, Ti, Zr, Cr и W

Порошок (форма частиц)	Параметр			
	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$a_s$ , мкм	$C_{Me}$ , мас. %	Насыпная плотность $\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>
Al АСД-1** (сфера)	0,2	60,00	99,5	1600
Al АСД-4** (сфера)	0,4	9,00	98,5	900
Al ПАП-2** (чешуйки)	5,4	–	94,3	440
Al* (сфера)	10,5	0,22	90,0	180
B* (сфера)	11,0	0,15	94,0	150
W* (сфера)	23,1	0,06	95,5	1220
Ti ПТМ** (каплевидные)	0,1	780,00	99,8	1140
Zr ПЦрКЗ** (каплевидные)	0,6	23,00	98,6	1860
Cr ПХ1С** (округлые)	0,03	27,97	99,4	2250

\* Нанопорошок.

\*\* Грубодисперсный порошок.

Активность грубодисперсных порошков металлов в процессе неизотермического окисления в воздухе увеличивается в ряду  $Al$  (АСД-4)  $< Ti < Zr < Cr$ , хотя порошки титана и циркония по дисперсности соответствуют порошку АСД-1. Реакция порошков титана и циркония с воздухом при линейном нагреве протекает значительно интенсивнее (больше скорости окисления и степени превращения, ниже температуры начала окисления).

Порошок хрома марки ПХ1С, в сравнении с нанопорошками, характеризуется низкой активностью: температура начала окисления достигает  $450\text{ }^{\circ}C$  и сам процесс окисления протекает с низкой скоростью. По данным ДТА, наибольшую скорость окисления ( $0,11\text{ мг/с}$ ) в диапазоне температур  $460\text{--}470\text{ }^{\circ}C$  имел порошок циркония, в то же время порошок титана имел в 3 раза меньшую скорость окисления при более высоких температурах ( $940\text{--}990\text{ }^{\circ}C$ ). Максимальное значение степени окисленности в воздухе характерно для порошка титана ( $99,5\%$ )

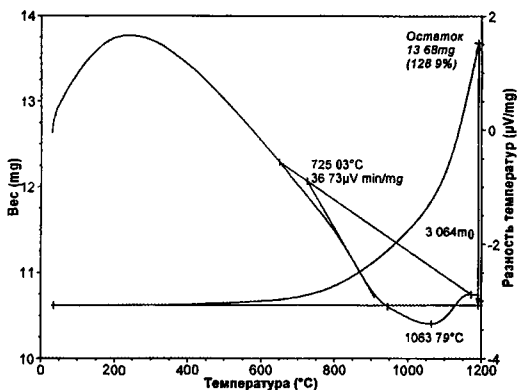


Рис 1.30 Дериwаtоrаmма грубодисперсного порошка хрома марки ПХ1С. Скорость нагрева —  $10\text{ }^{\circ}C/\text{мин}$ , газовая среда — воздух, эталон  $\alpha\text{-}Al_2O_3$ .

Активность грубодисперсных порошков  $Al$  при нагревании в азоте ниже, чем в воздухе (см табл. 1.22). Для порошков титана и циркония наблюдаются более низкие температуры начала

окисления в азоте, чем в воздухе, но степень превращения порошков до 1000 °С в азоте ниже.

Таким образом, значительный интерес представляет сравнение активности грубодисперсных порошков в процессах изотермического окисления в различных условиях при их линейном нагреве в воздухе и в азоте и в процессах горения в воздухе

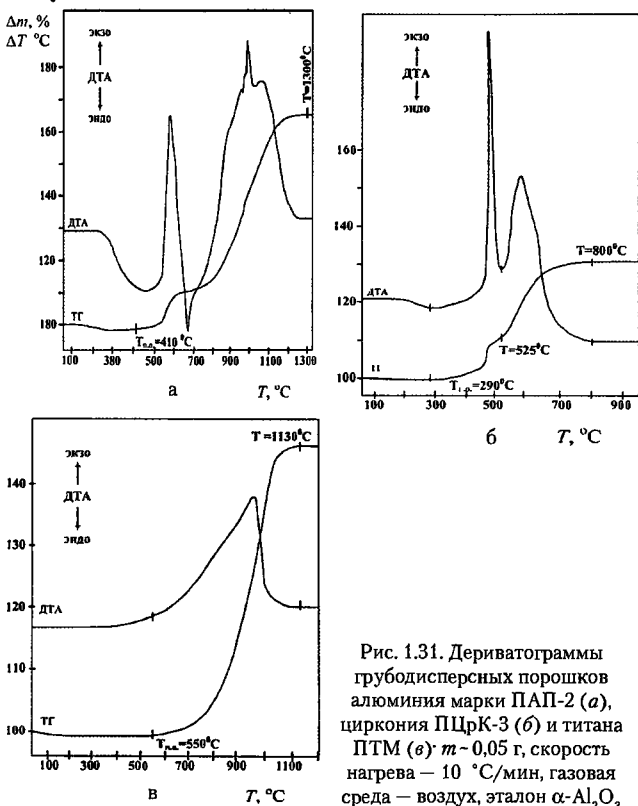


Рис. 1.31. Дериватограммы грубодисперсных порошков алюминия марки ПАП-2 (а), циркония ПЦРК-3 (б) и титана ПТМ (в):  $m \sim 0,05$  г, скорость нагрева — 10 °С/мин, газовая среда — воздух, эталон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 1.22

*Параметры активности порошков Al, В, W, Ti, Cr и Zr*

Порошок	Параметр активности				
	Критерий Пиллинга–Бэдворса	$T_{\text{н.о.}}$ , °С	$\alpha$ (до 660 °С), %	$\alpha$ (до 1000 °С), %	$V_{\text{ок}}$ , мг/с ( $T$ , °С)
Al АСД-1	1,28	920	0,65	52,2	0,0400 (920–950)
Al АСД-4		820	2,50	41,8	0,0500 (970–980)
Al ПАП-2		560	23,90	74,3	0,0400 (565–590)
НП Al		405	63,80	76,2 (до 1300 °С)	0,0500 (800–820)
НП В	–	420	–	98,5 (до 1200 °С)	0,0200 (590–610)
НП W	3,30	280	–	95,5 (до 740 °С)	0,0300 (360–540)
Ti ПТМ	1,72	540	–	99,5 (до 1100 °С)	0,0600 (940–990)
Ti ПТМ*		250	–	27,5 (до 1000 °С)*	0,0010 (940–1000)*
Zr ПЦрК-3	1,45	290	–	88,5 (до 800 °С)	0,1100 (460–470)
Zr ПЦрКЗ*		270	–	69,3 (до 1000 °С)*	0,0008 (770–1000)*
Cr ПХ1С	3,92	450	–	28,9 (до 1200 °С)	0,0033 (1100–1200)*

\* Линейный нагрев в азоте (скорость нагрева 10 °С/мин)

#### **1.4.1. Кинетика окисления нано- и грубодисперсных порошков алюминия в воздухе**

В разделе приведены результаты исследования химической кинетики окисления. На основе имеющихся экспериментальных кинетических данных по окислению НП Al в условиях

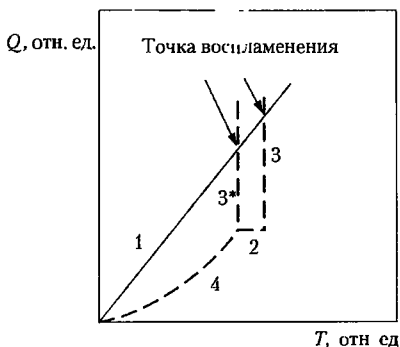


Рис 1.32 Тепловая схема воспламенения частиц металлов  
 1 — теплоотвод; 2 — тепловыделение в диффузионном режиме,  
 3 — тепловыделение в кинетическом режиме; 3\* — тепловыделение  
 для наночастиц (слабое сопротивление диффузионных пленок),  
 4 — тепловыделение за счет химической реакции окисления

изотермического и неизотермического нагрева рассчитывались кинетические параметры — энергия активации и предэкспонента [106—108].

В приближении к адиабатическим условиям, при наличии конденсированных продуктов окисления на поверхности грубодисперсной частицы металла тепловыделение определяется скоростью химической реакции металла с газообразным окислителем до того времени, пока скорость реакции не будет сравнима со скоростью диффузии через слой оксида (рис 1.32). Далее процесс переходит в диффузионную область, где его скорость определяется диффузией и слабо увеличивается при увеличении температуры. Воспламенение металла возможно лишь при изменении диффузионного сопротивления пленки оксида, которое происходит при фазовом превращении (изменении структуры кристаллической решетки) в металле или оксиде. В результате такого превращения увеличивается реакционная поверхность и определяющей стадией процесса становится химическая реакция (переход в кинетическую область). При этом переходе зависимость тепловыделения пересекает зависимость теплоотвода и наступает воспламенение (пересечение кривых 1 и 3, рис 1.32). За

температуру самовоспламенения при неизотермическом нагреве порошков можно принять температуру срыва теплового равновесия (отклонение ДТА от базовой линии) [107]. Для НП Al температура воспламенения находится на 100–200 °С ниже температуры плавления металла (в твердом состоянии). При быстром нагреве с поверхности наночастиц сначала десорбируются газы, определяющие их стабильность при хранении ( $T = 100\text{--}200$  °С). Об этом свидетельствует отсутствие корреляции температур начала окисления для наночастиц с критерием Пиллинга—Бэдворса (см. табл. 1.22) При дальнейшем нагреве аморфные нанопленки (1–5 нм) оксида на частице сначала начинают кристаллизоваться при толщине 7–8 нм, а затем растрескиваются при температурах 400–500 °С, что может быть обусловлено фазовыми переходами, например  $\theta \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  или  $\chi \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Это приводит к появлению ювенильной поверхности металла, увеличению температуры и скорости тепловыделения и воспламенению. Таким образом, для наночастиц Al практически отсутствует участок диффузионного сопротивления оксидной пленки (см рис 1.32) Температура фазового перехода, обуславливающего растрескивание оксидной пленки, находится ниже температуры плавления металла, поэтому для наночастиц Al воспламенение «наступает в твердой фазе», что является фундаментальным отличием свойств наночастиц металлов от грубодисперсных частиц. При этом температура внутри частицы растет так быстро, что невозможно зафиксировать процесс термометрическим методом.

Макрокинетические характеристики процесса окисления НП Al, как правило, рассчитываются для всего порошка. Причем для порошка температуры воспламенения могут быть на 50 и более градусов выше, чем для отдельной частицы из-за теплоотвода. В работе произведен расчет скорости окисления и определен макрокинетический закон окисления для различных образцов НП Al [109] по традиционному кинетическому уравнению в безразмерной форме (1.8).

Математическое описание процессов воспламенения НП Al в воздухе сводится к системе уравнений, включающих уравнения теплопроводности (1.10) с учетом высокой дисперсности НП (1.11) и уравнения кинетики окисления (1.8) Температура начала интенсивного окисления (срыва теплового равновесия) определялась с учетом условия равенства тепловых потоков

(поступающего в образец от нагревателя и выделяемого порошком) по формуле (1.9).

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) a^{-n} \cdot \exp(-k_1\alpha), \text{ c}^{-1} \quad (1.8)$$

где  $\alpha$  — степень окисленности металла, определяемая по изменению массы порошка при нагревании;  $\tau$  — время;  $d\alpha/d\tau$  — массовая скорость реакции окисления;  $k$  — предэкспонент;  $E_a$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  $n$  — показатель степени при степенном законе окисления,  $k_1$  — коэффициент для логарифмического закона окисления.

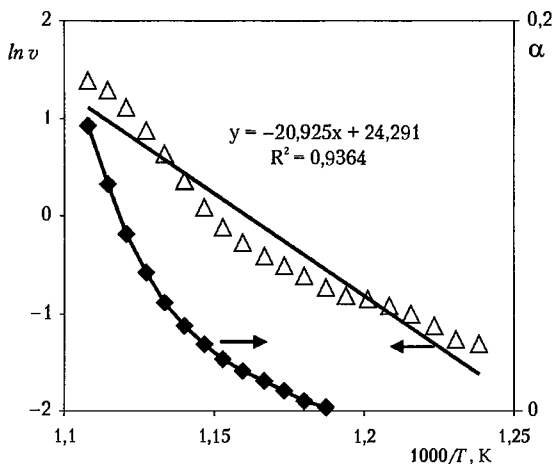


Рис 1.33 К определению энергии активации процесса окисления НП А1 в воздухе (образец НП А1, покрытый фторополимером, табл. 1.23)

Расчет энергии активации, определенной в аррениусовских координатах (рис. 1.33), проводился для начального (линейного) участка окисления, на котором происходит срыв теплового равновесия, т. е. саморазогрев (табл. 1.23)

$$T_c = -\frac{E_a}{R \ln\left(\frac{v_{ок} c}{Q k_0}\right)}, \text{ K} \quad (1.9)$$

где  $E_a$  — энергия активации;  $v_{ок}$  — скорость нагрева образцов,  $c$  — теплоемкость Al;  $Q$  — энтальпия сгорания Al в кислороде;  $k_0$  — предэкспонент,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

С увеличением среднеповерхностного размера частиц энергия активации окисления порошков возрастает (рис. 1.34), при этом содержание металла в образцах не коррелирует с размерным фактором и определяется состоянием пассивирующего слоя на частицах. Расчетные температуры срыва теплового равновесия показывают хорошую корреляцию с экспериментальными данными и увеличиваются при увеличении диаметра частиц НП Al (рис. 1.35). Независимо от механизма окисления частиц (на начальной стадии процесса), впервые предложенного в работе [110], экспериментально наблюдаемый режим теплового взрыва при окислении НП Al в воздухе (см. рис. 1.35) позволяет оценить поверхностную энергию по уравнению (1.11).

$$cp \frac{dT}{d\tau} = -\sigma \frac{dS}{d\tau} + \lambda \Delta T \quad (1.10)$$

где  $c$  — теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $T$  — температура;  $\tau$  — время;  $\lambda$  — теплопроводность;  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия;

$S(\tau) = S_0 - \left( \frac{\rho}{\rho_0} \frac{3}{4\pi r^3} \right) z s(\tau)$  — свободная поверхность единицы объема порошка,  $S_0$  — начальная удельная поверхность;  $r$  — среднеповерхностный диаметр частиц;  $z$  — коэффициент упаковки,  $s(\tau)$  — площадь единичного контакта «частица — частица».

Таблица 1.23

*Расчетные кинетические параметры окисления нанопорошков алюминия при их линейном нагреве в воздухе ( $v_{нагр} = 10$  °C/мин)*

Пассивирующий агент, нанесенный на поверхность частиц НП Al	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$a_s$ , им	$C_{Al}$ , мас. %	$k_0$ , см <sup>3</sup> /(г·с)	$E_a$ , кДж/моль	Температура воспламенения, °C	
						Расчет	Эксперимент
Стеариновая кислота 1	7,3	304	79	$8,2 \cdot 10^{13}$	228	454	481
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	9,4	236	92	$3,2 \cdot 10^{11}$	185	450	475
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (порошок ALEX)	11,3	197	86	$8,6 \cdot 10^{10}$	188	443	465



Пассивирующий агент, нанесенный на поверхность частиц НП Al	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$a_s$ , нм	$C_{Al}$ , мас. %	$k_o$ , см <sup>3</sup> /(г·с)	$E_a$ , кДж/ моль	Температура воспламенения, °С	
						Рас- чет	Экс- перимент
Фторополимер	11,6	192	81	$3,6 \cdot 10^{10}$	174	424	440
Оксид бора	12,0	185	84	$3,5 \cdot 10^{10}$	174	424	440
Стеариновая кислота 2	12,1	184	74	$2,1 \cdot 10^{10}$	175	426	445
Олеиновая кислота	14,3	155	45	$9,1 \cdot 10^9$	171	436	450
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	18,6	119	85	$5,4 \cdot 10^9$	165	429	435
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ni	40,7	55	53	$6,5 \cdot 10^9$	158	400	414

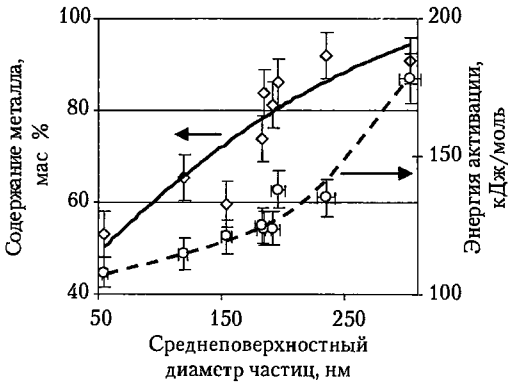


Рис. 1.34 Содержание металла и энергия активации окисления НП Al в зависимости от диаметра частиц

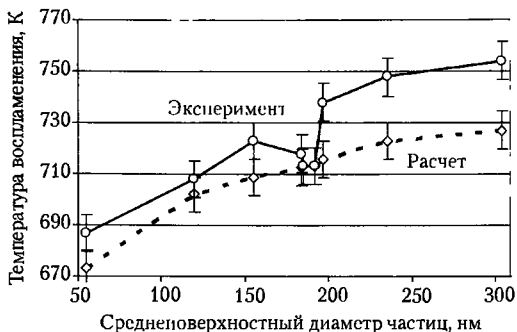


Рис 1.35 Расчетные и экспериментальные температуры воспламенения НП Al в воздухе

$$\sigma = \Delta H / \Delta S \quad (1.11)$$

где  $\Delta H$  — теплота окисления на самом интенсивном участке (табл. 1.12);  $\Delta S$  — изменение удельной поверхности НП при окислении

Для НП Al при экспериментально наблюдаемом значении  $\Delta H = 5-6$  кДж/г и  $\Delta S \sim 10$  м<sup>2</sup>/г,  $\sigma = 500-600$  Дж/м<sup>2</sup>.

## Список литературы к введению и главе 1

1. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. — М: Атомиздат, 1977.
2. Gleiter H Nanocrystalline materials // Progress in Materials Science. — Vol. 33, Is. 4 — 1989. — P. 223—315.
3. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972.
4. Swihart M. T, Catoire L Thermochemistry of aluminum species for combustion modeling from Ab Initio molecular orbital calculations // Combustion and Flame. — 2000 — Vol. 121 — P. 210—222.
5. Локенбах А. К., Запорина Н. А., Книпеле А. З. и др. Влияние условий нагрева на агломерацию порошкообразного алюминия в атмосфере воздуха // Физика горения и взрыва — 1985. — Т. 21, № 1. — С. 73—82.
6. Боборыкин В. М., Гремячкин В. М., Истратов А. Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. — 1983. № 3 — С. 22—29.
7. Fedotova T. D., Glotov O. G., Zarko V. E Chemical Analysis of Aluminum as a Propellant Ingredient and Determination of Aluminum and Aluminum Nitride in Condensed Combustion Products // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2000. — Vol. 25. — P 325—332.
8. Hauffe K. Oxydation von Metallen und Metallegierungen — Berlin: Springer, 1957
9. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов / Пер. с англ. Г. С. Петелиной, С. И. Троянова. — М.: Мир, 1969
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов — М.: Металлургия, 1965
11. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. — М.: Металлургия. 1968. — Т. 1; 1969. — Т. 2
12. Brooks K. P, Beckstead M. K. The Dynamics of Aluminum Combustion // 30<sup>th</sup> JANNAF Combustion Subcommittee Meeting. — 1993 — Vol 1 — P. 337—356
13. Хитрин Л. Н. Физика горения и взрыва. — М., Химия, 1957
14. Химия синтеза сжиганием / Под ред. М. Коидзуми; Пер. с яп. — М.: Мир, 1998.

15. *Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашипов Л. Я.* Основные характеристики горения. — М.: Химия, 1977.
16. *Suryanarayana M.* Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. — 2001. — Vol. 46. — P. 1—184
17. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater — 2000. — Vol. 48 — P. 1—29
18. *Андреевский Р. А.* Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. — 1994 — Т. 63, № 5 — С. 431—448.
19. *Sergeev G. B.* Nanochemistry // Elsevier — 2006. — 262 p.
20. *Сухович Е. П., Унгурус И. А.* Методы изготовления ультрадисперсных порошков металлов // Изв. АН Латв. ССР — 1983. — № 4 (429). — С. 63—77
21. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы — методы получения и свойства. — Екатеринбург УрО РАН, 1998. — 200 с
22. *Ген М. Я., Зискин М. С., Петров Ю. И.* Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования // Докл. Академии наук СССР — 1959 — Т. 127 — С. 366—368.
23. *Janbey A., Pati R. K., Tahir S., Pramank P.* A New Chemical Route for the Synthesis of Nano-crystalline  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Powder // J. Eur. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 21. — P: 2285—2289
24. *Phillpot S. R., Wolf D., Gleiter H.* A Structural Model for Grain Boundaries in Nanocrystalline Materials // Scripta Metallurgica et materialia. — 1995 — Vol 33, № 8. — P. 1245—1251.
25. *Li B, Wang X, Yan M., Li L.* Preparation and Characterization of Nano- $\text{TiO}_2$  Powder // Materials Chemistry and Physics — 2002. — Vol. 78 — P. 184—188.
26. *Urakaev F Kh., Boldyrev V V.* Mechanism and Kinetics of Mechanochemical Processes in Comminuting Devices 2 Applications of the theory. Experiment // Powder Technology — 2000. — Vol 107. — P. 197—206.
27. *Bing She Xu, Shunichiro Tanaka* Behavior and bonding mechanisms of aluminum nanoparticles by electron beam irradiation // Nanostructured materials. — 1999. — Vol 12. — P. 915—918.
28. *Yijin Du, Shuyou Li, Zhang K. and Lu K.* BN/Al composite formation by high-energy ball milling // Scripta Materialia. — 1997 — Vol. 36, № 1 — P 7—14.

29. *Janzen C., Roth P., Rellinghaus B.* Characteristics of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles from doped low-pressure  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  flames // Journal of Nanoparticle Research. — 1999. — Vol. 1. — P. 163–167.

30. *Hermann H.* Crystallization kinetics of metallic glasses on a nanometer scale // Journal of metastable and nanocrystalline materials. — 1999. Vol. 1. — P. 113–118.

31. *Wilde G., Perepezko J. H.* Experimental study of particle incorporation during dendritic solidification // Materials Science and Engineering A. — 2000. — Vol. 283. — P. 25–37.

32. *Chen H., Cao Y., Xiang X et al.* Fabrication of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  nano-fibers // Letter Journal of Alloys and Compounds. — 2001 — Vol 325, Is. 1–2. — P. L1–L3.

33. *Tarasov K. A., Isupov V. P., Bokhonov B. B. et al.* Formation of Nanosized Metal Particles of Cobalt, Nickel, and Copper in the Matrix of Layered Double Hydroxide // Journal of Materials Synthesis and Processing. — 2000. — Vol. 8, № 1 — P 21–27.

34. *Яворовский Н. А.* Электрический взрыв проводников — метод получения ультрадисперсных порошков: Дис. .. канд. техн. наук. — Томск, 1982. — 127 с.

35. *Давыдович В. И.* Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электропроводностью: Дис. .. канд. техн. наук. — Томск, 1986. — 254 с.

36. *Лернер М. И.* Управление процессом образования высокодисперсных частиц в условиях электрического взрыва проводников: Дис. .. канд. техн. наук. — Томск, 1988 — 155 с.

37. *Рахель А. Д.* Об испарении металла электрическим потоком высокой плотности // Журнал техн. физики. — 1995 — Т. 65, № 12 — С. 27–38

38. А.с. № 399505/25 СССР. В 22 F 9/00 / Давыдов А. С., Ларионов Н. И., Чередников М. М. Способ получения порошка и дроби из металлов и их сплавов и устройство для осуществления этого способа. Заявл. 24.06.49.

39. *Мартынюк М. М., Цапков В. И., Пантелейчук О. Г., Каримходжаев И.* Исследование физических свойств металлов методом импульсного нагрева. Препринт Ун-та Дружбы народов им. П. Лумумбы, 1102. — М., 1972 — 130 с.

40. *Вишневецкий И И* Исследование разложения углеводородов в импульсных электрических разрядах: Дис. . канд. техн наук — Томск, 1974 — 273 с.

41. *Седой В С.* Получение высокодисперсных металлических порошков методом электрического взрыва в азоте пониженного давления // Письма в ЖТФ. — 1999. — Т. 25, Вып. 14. — С 81—84.

42. *Столович Н. Н.* Электровзрывные преобразователи энергии / Под ред. В Н Карнюшина — Минск: Наука и техника, 1983. — 151 с.

43. *Семкин Б. В.* Электрический взрыв в конденсированных средах. — Томск: ТПИ, 1979 — 90 с

44. *Гулый Г А., Малюшевский П П* Высоковольтный электрический разряд в силовых импульсных системах. — Киев Наукова думка, 1977

45. *Чейс В.* Краткий обзор исследований по взрывающимся проволочкам // Взрывающиеся проволочки. — М.: Иностранная литература, 1963. — С. 9—17.

46. *Weihua Jiang, Kiyoshi Yatsui* Pulsed Wire Discharge for Nanosize Powder Synthesis // IEEE Transactions on transactions on plasma science. — 1998. — Vol 26, № 5. — P. 1498—1501.

47. *Сычев А Е., Мержанов А Г* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии — 2004. — Т. 73, № 2 — С 157—170

48. *Nersisyan H. H., Lee J. H., Won C W* SHS for Large-Scale Synthesis Method of Transition Metal Nanopowders // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt — 2003. — Vol. 12, № 2. — P. 149—158.

49. *Назаренко О. Б.* Электровзрывные нанопорошки получение, свойства, применение / Под ред. А П Ильина. — Томск: Изд-во Том политех. ун-та, 2005. — 148 с.

50. *Kwon Y S, Jung Y H., Yavorovsky N. A. et al.* Ultrafine Metal Powders by Wires Electric Explosion Method // Scripta mater. — 2001. — Vol. 44 — P. 2247—2251.

51. *Азаркевич Е. И., Ильин А. П., Тихонов Д. В., Яблуневский Г. В.* Электровзрывной синтез ультрадисперсных порошков, сплавов и интерметаллических соединений // Физика и химия обработки материалов. — 1997. — № 4. — С. 85—88.

52 *Назаренко О. Б.* Особенности формирования продуктов электрического взрыва проводников в конденсированных средах: Дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 1996. — 129 с.

53 *Ляшко А. П.* Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: Дис. . канд. хим наук. — Томск, 1988. — 178 с

54 *Bohne R, Kempf B, Weisenburger A* Production of Metal Submicron- and Nano-powders by Explosion of Wires // PARTEC 2001 Proceedings of the International Congress for Particle Technology. (27–29 March 2001). Nuremberg, Germany — 2001 — P. 066 (1–8).

55 *Vergara L. I., Passeggi M. C. G. jr, Ferron J.* The role of passivation in titanium oxidation thin film and temperature effects // Applied Surface Science. — 2002. — Vol. 187. — P. 199–206.

56 *Азаркевич Е. И* Применение теории подобия к расчету некоторых характеристик электрического взрыва проводников // Журнал техн. физики. — 1973 — Т. 43, № 1. — С 141–145.

57 *Бурцев В. А, Калинин Н. В, Лучинский А. В.* Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках — М: Энергоатомиздат. 1990.

58 *Мартынюк М М* Роль испарения и кипения жидкого металла в процессе электрического взрыва // Журнал технической физики — 1974. — Т 44, № 6 — С. 1262–1270.

59 *Ильин А П* Особенности энергонасыщенной структуры малых металлических частиц, сформированных в сильно неравновесных условиях // Физика и химия обработки материалов. — 1997. — № 4 — С. 93–97

60 *Ushakov V. Ya, Ilyin A P., Nazarenko O B. et al.* Ultrafine Powders Produced With Wire Electrical Explosion (Production and Properties) // The First Korea-Russia International Symposium on Science and Technology. Proceedings. — Ulsan. University of Ulsan, 1997. — P 167–171.

61 *Иванов В. Г, Глазков О. В., Гаврилюк О. В., Кармадонов Л. Н.* О реакционной способности ультрадисперсных порошков металлов и их соединений // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры: Мат-лы. межрег. конф. с междунар. участием (17–19 дек 1996) / Отв. ред. В. Е. Редькин. — Красноярск: КГТУ, 1996. — С. 82–83.

62. *Kunst M., Abdallah O., Wunsch F.* Passivation of silicon by silicon nitride films // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* -- 2002 -- Vol. 72. -- P. 335–341.

63. *Roosendaal S.J., Bakker J. P. R., Vredenberg A. M., Habraken F. H. P. M.* Passivation of iron by oxidation in  $H_2O$  and  $O_2/H_2O$  mixtures // *Surface Science* -- 2001. -- Vol. 494. -- P. 197–205.

64. *Sanchez-Lopez J. C., Caballero A., Fernandez A.* Characterisation of passivated aluminum nanopowders. An XPS TEM/EELS study // *J. Eur. Ceram. Soc.* -- 1998 -- Vol. 18 -- P. 1195–1200.

65. *Sanchez-Lopez J. C., Fernandez A., Conde C. F. et al.* The melting behavior of passivated nanocrystalline aluminum // *Nanostructured Materials* -- 1996. -- Vol. 7, № 8. -- P. 813–822.

66. *Sanchez-Lopez J. C., Rojas T. C., Espinos J. P., Fernandez A.* «In Situ» XPS Study of the oxygen passivation process in vapour-condensed nanocrystalline iron and cobalt // *Scripta mater* -- 2001. -- Vol. 44. -- P. 2331–2334

67. *Громов А. А., Ильин А. П., Тихонов Д. В.* Проблемы пассивации ультрадисперсных порошков алюминия // *Перспективные мат-лы.* -- 2003 -- № 2. -- С. 95–101

68. *Kwon Y.-S., Gromov A. A., Ilyin A. P., Rim G.-H.* Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires // *Applied Surface Science* -- 2003. -- Vol. 211, № 1–4. -- P. 57–67.

69. *Ильин А. П., Ляшко А. П., Федущак Т. А., Барбашин А. Е.* Особенности взаимодействия малых частиц металлов с реагентами // *Физика и химия обработки материалов* -- 1999 -- № 2. -- С. 37–42

70. *Zheng-Wu Wang, Xi-Zhang Yi, Gan-Zuo Li et al.* A functional theoretical approach to the electrical double layer of a spherical colloid particle // *Chemical Physics.* -- 2001. -- Vol. 274. -- P. 57–69.

71. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учеб. для вузов. -- М.: Химия, 1989. -- 464 с.

72. *Mulvaney P.* Metal Nanoparticles: Double Layers, Optical Properties, and Electrochemistry // *Nanoscale Materials in Chemistry* / Ed. K. Klabunde. -- S.l.: John Wiley and Sons, 2001. -- P. 121–167.



73. *Зелинский В. Ю., Яворовский Н. А., Проскуровская Л. Т., Давыдович В. И* Структурное состояние алюминиевых частиц, полученных методом электрического взрыва // *Физика и химия обработки материалов.* — 1984. — № 1. — С 57—59.

74. *Ильин А. П.* Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом взрыва проволок // *Физика и химия обработки материалов.* — 1994. — № 3. — С. 94—97.

75. *Jonathan T. DeSena, Kenneth K. Kuo* Evaluation of stored energy in ultrafine aluminum powder produced by plasma explosion // *Journal of Propulsion and Power* — 1999. — Vol. 15, № 6. — P. 794—800.

76. *Ильин А. П., Громов А. А., Тихонов Д. В. и др* Свойства сверхтонкого порошка алюминия, стабилизированного диборидом алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 2002. — Т. 38, № 1 — С. 139 -142.

77. *Kwon Y. S., Gromov A A, Ilyin A P.* Reactivity of Superfine Aluminum Powder Stabilized by Aluminum Diboride // *Combustion and Flame.* — 2002. — Vol. 131, № 3. — P. 349—352.

78. *Mench M. M, Kuo K. K., Yeh C. L, Lu Y. C* Comparison of thermal Behavior of regular and Ultrafine Aluminum Powders (Alex) made from Plasma Explosion Process // *Comb. Sci. Tech* 1998. Vol. 135. P. 269—292.

79. *Ильин А. П., Громов А. А., Яблуновский Г. В.* Об активности порошков алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 2001. — Т. 37, № 4 — С 58—62.

80. *Ilyin A., Gromov A, An V, Faubert F. et al.* Characterization of Aluminum Powders I Parameters of Reactivity of Aluminum Powders // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* — 2002. — Vol. 27, № 6. — P. 361—364

81. *Громов А А, Ильин А. П., Яблуновский Г. В.* Проблемы диагностики ультрадисперсных порошков // *Мат-лы V Всерос конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем» (9—13 октября 2000).* — М. МИФИ, 2000. — С. 279—281

82. *Ильин А П, Громов А А* Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора — Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 1999.

83. *Eisenreich N., Fietzek H., Juez-Lorenzo M M. et al.* On the Mechanism of Low Temperature Oxidation for Aluminum Particles down to the Nano-Scale // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* — 2004. — Vol. 29, № 3. — P. 137—145.

84. Jones D. E. G., Turcotte R., Fouchard R. C. et al. Hazard Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics – 2003. – Vol. 28, № 3. – P. 120–131.

85. Ilyin A. P., Gromov A. A., Reshetov A. A. et al. Reactionary Ability of Aluminum Ultrafine Powders in Various Oxidation Processes // Proceedings. The 4<sup>th</sup> Korea – Russia Int. Symp on Science and Technology (KORUS'2000) (June, 27–July, 1, 2000) – 2000. – Part 3 – P 299–304.

86. Громов А. А., Ильин А. П. Характеристики порошков алюминия различной дисперсности // Мат-лы I Всерос. науч.-практ. конф. «Материалы и технологии XXI века» (22–24 марта 2000) – М.: ЦЭИ «Химмаш», 2000. – С. 65–67

87. Ivanov Yu F., Osmonoliev M. N., Sedoi V S. et al. Productions of Ultra-Fine Powders and Their Use in High Energetic Compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics – 2003 – Vol 28, № 6. – P 319–333

88. *Energetic Materials* / Ed. U Teipel. – Wiley VCH, 2004

89. Ильин А П, Громов А. А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том ун-та, 2002.

90. Bellito V. J., Russell J. N. Inhibition of Aluminum Oxidation through the Vapor Deposition of a Passivation Layer // Materials of 36<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT and 32<sup>nd</sup> International Pyrotechnics Seminar «Energetic Materials Performance and Safety», FRG, Karlsruhe (June 28 – July 1, 2005). – 2005. – P (137–1) – (137–11).

91. Жигач А. Н., Лейпунский И О., Кусков М Л и др Синтез покрытий на поверхности ультрамелкодисперсных частиц алюминия // Хим. физика. – 2002. – Т. 21, № 4 – С 72–78.

92. Патент 2139776 РФ. Способ получения порошков / Ильин А. П., Краснятов Ю. А, Тихонов Д В. – Томск, 1999.

93. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы – М Наука, 1986

94. Petrunin V F. Structural characterization of ultra dispersed (nano-) Materials as Intermediate Between Amorphous and Crystalline States // NanoStructured Materials. – 1999. – Vol. 12. – P 1153–1156.

95. Губин С. П. Химия кластеров. Основы классификации и строение – М: Наука, 1987. – 263 с

96 *Liddard P D* Aluminum Powder Metallurgy in Perspective // Powder Metallurgy. — 1984. — Vol. 27, № 4. — P. 193–200.

97. *Vergara L I., Passeggi M C. G., Mendoza S. M., Ferron Jr. J.* Passivation and Temperature Effect on the Oxidation Process of Titanium Thin Films // Surf. Sci. — 2002. — Vol. 507–510. — P 825–831.

98 *Agte C., Vacek I* Wolfram a Molybden — Praha SNTL, 1954

99 *Тихонов Д. В.* Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис .. канд. техн. наук. — Томск. ТПУ, 2000. — 202 с.

100. *Назаренко О Б* Процессы получения нанодисперсных тугоплавких неметаллических соединений и металлов методом электрического взрыва проводников: Автореф. дис. ... д-ра техн наук. — Томск: Изд-во ТПУ, 2006. — 39 с.

101 *Ильин А. П., Громов А. А.* Физико-химические свойства сконденсированных аэрозолей металлов и их горение в атмосфере воздуха // Оптика атмосферы и океана — 1999 — Т. 12, № 8. — С 753–756

102. *Ильин А. П., Проскуровская Л Т* Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы / ТПИ Томск Деп. в ОНИИТЭХИМ — 1988. — № 905—ХП 88

103. *Яворовский Н А, Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. и др.* Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. I Низкотемпературное окисление ультрадисперсного алюминия / ТПИ. Томск. Деп. в ОНИИТЭХИМ. — 1984. — № 745—ХП 84.

104 *Громов А А* Синтез нитридсодержащих соединений для керамических материалов сжиганием порошков металлов в воздухе // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 1. — С. 1–9.

105 *Громов А. А., Дитц А. А., Верещагин В И.* Синтез нитрида и оксинитрида алюминия при горении порошкообразных смесей на основе алюминия // Огнеупоры и техническая керамика — 2004 — № 12. — С. 19–21.

106 *Розенбанд В И., Макарова Е. А* Неизотермический термографический метод определения кинетических параметров реакции взаимодействия металлов с газами // Физика горения и взрыва — 1976. — Т. 12, № 5. — С 669–675

107 *Мержанов А. Г.* Неизотермические методы в химической кинетике // Физика горения и взрыва. — 1972. — Т. 9, № 1. — С. 4–36.

108 *Лукин А. Я., Степанов А. М.* Расчет дисперсности продуктов сгорания металлической частицы // Физика горения и взрыва. — 1983 — Т 19, № 3. — С. 41–50.

109. *Gromov A. A, Foerter-Barth U., Teipel U.* Aluminum Nanopowders Produced by Electrical Explosion of Wires and Passivated by Non-inert Coatings: Characterisation and Reactivity with Air and Water // Powder Technology. — 2006. — Vol 164. — P. 111–115.

110 *Ильин А. П., Проскуровская Л Т.* Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. — 1990 № 9. — С. 32–34

## **Глава 2. Горение нанопорошков металлов в воздухе. Нитридообразование**

### **2.1. Горение грубодисперсных порошков металлов в воздухе (экспериментальные и теоретические основы)**

Горение грубодисперсных порошков с размерами частиц 10–1000 мкм изучается в двух основных научных направлениях:

- применительно к прикладным проблемам улучшения характеристик горения металлизированных топлив [1];
- для разработки и исследования механизма СВС тугоплавких материалов [2].

Преобладающим направлением исследований горения порошков металлов в газах остается «квази-макрокинетический» анализ процессов, в котором главным вопросом является определение энергомассовых характеристик горения порошков без учета промежуточных продуктов, которые могут быть отличны от оксидов. В настоящее время в периодической литературе появились работы, в которых просматриваются принципиально новые подходы к процессу горения порошков металлов с участием азота как конкурирующего с кислородом окислителя. В работе [3] исследовано горение порошкообразного бора в воздухе и в смесях с перхлоратом аммония и показано, что основным продуктом горения является нитрид бора, формирующийся при взаимодействии бора и азота воздуха. В ряде работ авторы изучали элементарные стадии горения частиц с учетом не только химических, но и теплофизических особенностей процесса [4].

Для горения частиц Al даже при относительно низких температурах (1000–1500 °С) характерно преобладание газофазного механизма горения над диффузионным. При газофазном горении «...один из трех прореагировавших атомов Al уносится газообразными продуктами» [4], что подтверждено многочисленными исследованиями [5].

### **2.1.1. Влияние структуры оксидной пленки на воспламенение и горение грубодисперсных порошков металлов**

Основное влияние на процессы воспламенения и горения грубодисперсных частиц металлов оказывает пленка оксида, образующаяся при стабилизации частиц (пассивировании) и предпламенном окислении, которая является диффузионным барьером для взаимодействия металла с окислителем. В связи с этим кинетика воспламенения и горения металлов существенно отличается от горения других веществ — она контролируется состоянием оксидной пленки, поэтому металлы относятся к особому классу горючих веществ [6]. Защитные свойства оксидной пленки различных металлов зависят от соотношения мольных объемов оксида и металла, из которого образовался этот оксид  $\phi = V_{\text{Ок}}/V_{\text{Мс}}$  (критерий Пиллинга — Бэдворса). Критерий Пиллинга — Бэдворса, известный более 50 лет, является надежным параметром, позволяющим прогнозировать поведение грубодисперсных частиц металлов при горении. При  $\phi < 1$  оксид не может покрыть металл сплошной пленкой: Mg ( $\phi = 0,81$ ), Ba ( $\phi = 0,78$ ), Ca ( $\phi = 0,64$ ), Li ( $\phi = 0,58$ ). При  $\phi > 1$  пленка покрывает металл сплошным слоем: Al ( $\phi = 1,28$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Be ( $\phi = 1,68$ , BeO), Cu ( $\phi = 1,72$ , CuO), Ni ( $\phi = 1,65$ ;  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ), Zn ( $\phi = 1,55$ , ZnO). При  $\phi \gg 1$  защитные свойства оксидной пленки утрачиваются. Это связано с увеличением объема вещества при окислении, вызывающим разрушающие деформации в пленке: Cr ( $\phi = 3,92$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), W ( $\phi = 3,30$ ;  $\text{WO}_3$ ), V ( $\phi = 3,19$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Другими характеристиками, влияющими на защитные свойства оксидной пленки в предпламенном окислении частиц, являются прочность, трещиностойкость оксида, его адгезия к металлу, растворимость оксида в металле, соотношение температур плавления

металла и его оксида, а также различие ТКЛР оксида и металла. Например, ТКЛР твердого металлического Al ( $29 \cdot 10^{-6}$ ) в 3 раза больше ТКЛР  $Al_2O_3$  ( $8,7 \cdot 10^{-6}$ ) [7], т. е. при нагревании Al, уже начиная от комнатной температуры, происходит процесс растрескивания оксидной оболочки на частицах из-за различия в коэффициентах термического расширения Al и  $Al_2O_3$  [8].

В отличие от грубодисперсных порошков, свойства нанопорошков металлов при их предпламенном окислении и воспламенении определяются прочностью газовой оболочки на поверхности частиц [8] и не зависят от критерия Пиллингга — Бэджворса. Для нанопорошков Al содержание газов на поверхности частиц может составлять до 10 мас. % и интенсивное окисление, как правило, начинается в том же температурном диапазоне, что и десорбция газов.

Структура и свойства оксидных пленок на частицах порошков АСД подробно изучены в работах [9–16]. Электронно-микроскопическое изучение на просвет изолированных оксидных пленок позволило получить представление о микрорельефе оксидного слоя на поверхности частиц. Пленка не является гладкой, а имеет тонкий рельеф в виде складок, ямок и выпуклостей. Причиной рельефности поверхности частиц является как возможность механического повреждения (например, в результате соударения частиц при охлаждении), так и формирование рельефа при охлаждении неокисленного металла и последующее окисление несферических частиц. В зависимости от температурных условий получения порошков оксидный слой на частицах состоит преимущественно из рентгеноаморфных и кристаллических фаз оксида алюминия. Кристаллическая часть состоит из  $\gamma-Al_2O_3$  с примесями  $\theta$ -,  $\delta$ -,  $\chi-Al_2O_3$ . Так как переход  $\gamma \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  в оксидной пленке невозможен из-за низких температур получения промышленных порошков (менее  $800^\circ C$ ), то процесс полиморфного превращения оксида алюминия останавливается на одной из промежуточных стадий. Наличие гидроксидов алюминия в оксидных пленках свидетельствует о гидратации поверхности частиц порошков в условиях хранения. В работе [12] показано, что оксидная пленка на алюминии всегда содержит значительное количество гидроксидов при хранении в воздухе. Авторы [13] упоминают о том, что в предпламенном окислении значительную роль играет переход

$\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , влиянием которого можно объяснить появление минимума на зависимости предела воспламенения от размера частиц, вначале покрытых  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , хотя при столь высоких температурах жидкий Al прорывает оксидную пленку и выливается из оксидной «скорлупы». Такой процесс тем вероятнее, чем больше скорость нагрева частицы.

От условий предпламенного окисления зависит состояние оксидной пленки на частицах металла, которая определяет температуру и время задержки воспламенения металлической частицы [13] и последующий характер ее горения. Для грубодисперсных частиц процесс окисления до температуры плавления металла или его оксида относят к низкотемпературному, а выше этой температуры — к высокотемпературному [17]. Степень превращения порошкообразного Al в продукты окисления в низкотемпературном диапазоне составляет менее 1–2 % от высокотемпературного [17–19].

Существуют различные методики определения температуры воспламенения и горения частиц [19–21], все они имеют различные погрешности. Например, для исследования воспламенения слоя металлических частиц широко применяется методика Московского института сталей и сплавов [19]. Порошок помещается в реакционную трубу, которую вводят в температурное поле электропечи. Через слой порошка пропускают окисляющий газ заданного состава. Предварительно газ прогревают до той же температуры, которую имеет порошок. Температуру порошка и газа-окислителя повышают от опыта к опыту до возникновения воспламенения. По другой методике порошок подвергается динамическому нагреву, в процессе которого дифференциально-термическим методом определяется температура воспламенения слоя порошка.

При исследовании воспламенения слоя грубодисперсных металлических порошков хорошо проявляется «коллективный эффект», когда для каждой из частиц имеется хотя бы одна точка контакта «частица — частица». Благодаря этому температура воспламенения совокупности частиц существенно выше температуры воспламенения одиночных частиц из-за теплоотвода между частицами, т. е. температура воспламенения порошка, определенная с учетом «коллективного эффекта», является вероятностно максимально надежной.



### **2.1.2. Неизотермическое окисление грубодисперсных порошков алюминия в воздухе**

В Г Шевченко и В. И. Кононенко с соавторами [14–16] исследовали неизотермическое окисление порошков АСД-1 и АСД-4 (дериватограф Q-1500D) при различных скоростях линейного нагрева в воздухе. Полученные ими дериватограммы свидетельствуют о многоступенчатом характере окисления в условиях программируемого нагрева. Формы зависимостей аналогичны полученным в работе [10], но при нагревании до 1500 °С авторами обнаружен участок высокотемпературного окисления. С момента начала нагрева и до 800–900 °С скорость окисления относительно невысока, но значительно превышает таковую при комнатной температуре. Расчеты авторов показывают, что растрескивание защитной оксидной оболочки должно происходить от начала нагрева и продолжаться непрерывно в процессе повышения температуры частиц [10]. Доля окисленного Al до температуры плавления Al мала; затем, по мнению авторов, аморфный оксид кристаллизуется и переходит в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при этом скорость окисления несколько увеличивается. При 700 °С осуществляется переход  $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что авторы подтверждают рентгенограммами, на которых отсутствуют рефлексы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [15]. К сожалению, в работе [15] не учтен саморазогрев частиц при температуре внешнего нагревателя 700 °С температура внутри частиц может превышать 1200 °С, что необходимо для перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$ , но не зафиксировано на ДТА из-за быстрой диссипации тепла. Кроме того, на приведенной в статье [15] рентгенограмме продуктов окисления присутствуют не упомянутые рефлексы  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ , имеющиеся наряду с  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; *т. е. даже для грубодисперсных порошков наблюдается процесс частичного их азотирования при неизотермическом нагревании в воздухе*

### **2.1.3. Температура воспламенения грубодисперсных частиц алюминия**

Характеристики воспламенения грубодисперсных частиц алюминия широко изучены. Начиная с классических работ

П. Ф. Похила, воспламенение и горение частиц алюминия большей частью изучалось в следующих направлениях:

- горение одиночных частиц в горелках и нагревателях;
- горение совокупности частиц в высокотемпературных окислительных средах (в составе топлив и в СВС-системах).

До недавнего времени считалось, что порошки Al с размером частиц более 1–2 мкм не воспламеняются и не горят в слое в воздухе при атмосферном давлении вплоть до температуры, близкой к температуре кипения Al [5]. Это происходит из-за значительного внутреннего теплоотвода и диффузионного роста оксидной пленки. Температура воспламенения одиночных грубодисперсных частиц Al зависит от размера частиц и состояния оксидной пленки. Многие авторы публикуют довольно противоречивые сведения о температурах воспламенения, что, видимо, обусловлено различием экспериментальных условий. По мнению авторов работ [11, 22], одиночная частица Al диаметром ~400 мкм воспламеняется в воздухе при 2090 °С. В монографии [23] приводятся различные данные по температуре воспламенения, но она везде превышает 2100 °С. М. А. Гуревич и Е. С. Озеров с соавт. [13] экспериментально и теоретически изучали температуру воспламенения частиц диаметром 6–40 мкм и показали, что она изменяется в диапазоне 995–2700 °С (табл. 2.1)

Таблица 2.1

*Зависимость температуры воспламенения частиц алюминия от их диаметра*

Диаметр частиц, мкм	Температура воспламенения, °С	Источник
6	995	[13]
20	1580	
30	1800	
40	2100	
130	2050	
165	2300–2700	[5]
400	2090 (пирометр)	[11]
680	2070±50 (термопара)	

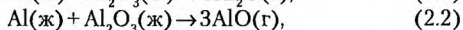
Э. Л. Дрейзин в работе [5], не приводя точной температуры воспламенения, считает, что после воспламенения на первой стадии горения Al температура достигает  $(2650-2700) \pm 50$  °С и она находится в интервале между точками кипения Al (2520 °С) и оксида алюминия (2980 °С).

Таким образом, зависимость температуры воспламенения частиц Al от их диаметра является сложной функцией. Следует учитывать влияние множества факторов на температуру воспламенения порошка, а именно распределение частиц по размерам, наличие и состав примесей, скорость нагрева, состав окружающей атмосферы

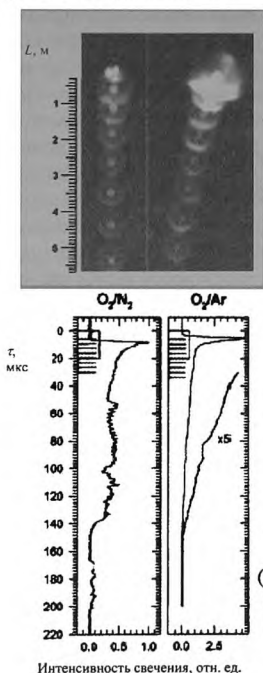
#### **2.1.4. Горение грубодисперсных частиц алюминия и бора в воздухе**

**Горение частиц алюминия.** Одиночные частицы Al размером 10–500 мкм при нагревании в воздухе или в водяном паре имеют температуру воспламенения выше 1900 °С [23]. Начало горения частиц Al происходит в паровой фазе, причем интенсивность зоны свечения, появляющейся вокруг частицы, увеличивается медленно. Стационарное горение характеризуется существованием зоны свечения, которая не изменяет своих размеров почти до полного выгорания металла. Отношение размеров зоны свечения и частицы составляет 1,6–1,9. В зоне свечения образуются мелкие капли оксида, которые при столкновении коалесцируют. После сгорания частицы остаток представляет собой полую оболочку, не содержащую внутри металл. Зависимость времени горения частицы от ее диаметра имеет вид  $\tau = d^2$  (горение симметричное) [23]. Субоксиды алюминия, наблюдаемые в спектрах пламен, образование конденсированных продуктов горения в виде полых сфер, масса которых составляет 30–40 мас. % исходного Al [4], появление факела пламени вокруг горящей частицы [24], вращение горящей частицы [24], отклонение траектории от первоначальной [25] указывают на присутствие газовой фазы при горении Al [26] (рис. 2 1). Расчетный состав продуктов горения Al в воздухе, соответствующий температуре 3270 °С, включает газофазные субоксиды AlO и Al<sub>2</sub>O, появляющиеся также в спектрах пламени при горении

Al в аргон-кислородных смесях и в кислороде [23, 27]. П. Ф. Похил с соавт. [28] указывал, что при температуре поверхности частицы около 2000 °С следует признать реальными реакции по уравнениям (2.1) и (2.2). Д. А. Ягодников и А. В. Воронцовский считают [29], что эти реакции возможны уже при 800–900 °С. Летучесть  $Al_2O_3$  в присутствии Al увеличивается в ~100 раз [28].



К сожалению, в литературе мало информации о свойствах субоксидов алюминия: в [30] указано лишь, что  $Al_2O$  получают нагреванием смеси  $Al_2O_3$  с Si до 1800 °С в глубоком вакууме, а AlO образуется при нагревании металлического порошкообразного Al до 3620 °С.



Ю. И. Петров и Р. Ш. Бибилашвили в работе [4] указывают, что при окислении Al в воздухе в области температур 480–600 °С летучесть Al чрезвычайно высока, в то время как в смеси кислорода с аргоном при пониженных давлениях наблюдается почти полное прекращение выделения газообразных продуктов окисления. Газообразные субоксиды алюминия зафиксированы при горении Al в различных условиях, в т. ч. и в воздухе [31]. В работе [32], опубликованной в 1951 г., впервые были определены термодинамические характеристики субоксидов AlO и  $Al_2O$  (рис. 2.2). Изучение конден-

Рис. 2.1. Покадровая фоторегистрация (вверху) и осциллограммы свечения (внизу) процесса двухстадийного горения свободно падающих капелек Al в воздухе (слева) и в смеси (21 %  $O_2$  – 79 % Ar) (справа) [24]

сированных продуктов горения грубодисперсных частиц Al в пламенах многие исследователи ставили на второй план, придавая первостепенное значение кинетике горения, форме пламени частицы, температуре горения [33–34]. Хотя, по данным ряда авторов, при горении Al в высокотемпературных пламенах, в составе конденсированных продуктов горения обнаруживались следы нитридов, что требовало введения поправок при расчете характеристик горения. Различные по морфологии в зависимости от условий сжигания и формы исходных частиц продукты горения грубодисперсного Al в воздухе (чаще всего полые сферы [35–36]) по химическому составу соответствуют  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с незначительными примесями  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  по данным рентгенофазового анализа [37–38]. Формирование  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  объясняется высокими температурами горения (до 2500 °С), при которых все аллотропические модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  переходят в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

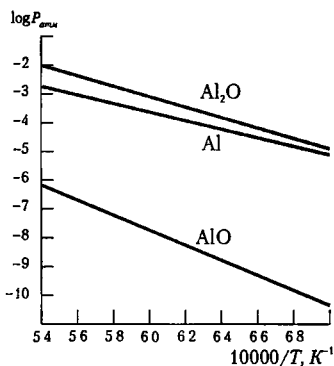


Рис 2 2 Зависимость логарифма парциального давления газов над смесью жидкого Al(ж) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (т) от обратной температуры

А. К. Локенбах с соавт. в работе [9] категорически утверждает: «...высокое сродство алюминия с кислородом предопределяет его немедленное окисление ( $\Delta G^0 = -1583$  кДж/моль) до  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в любых условиях...», исключая возможность взаимодействия Al с азотом при его горении в воздухе. При ударно-вол-

новом нагружении порошка Al ПАП-1 с насыпной плотностью  $\rho_n = 0,35 \text{ г/см}^3$  в атмосфере воздуха [39], в продуктах горения содержится преимущественно азотсодержащая фаза состава  $\text{Al}_{(8/3+x/3)}\text{O}_4 \cdot x\text{N}_r$  (шпинель), в то время как в азоте —  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что свидетельствует об участии кислорода в азотировании Al.

В работе П. Ф. Похила с соавт [28] изучены кинетические и тепловые характеристики горения частиц сплавов Al-Mg в воздухе и показано, что конечные продукты горения содержат шпинель  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  в значительных количествах. Позднее эксперименты по горению частиц сплавов Al-Mg в воздухе повторил Э. Л. Дрейзин с соавт [40]. Наряду с оксидными шпинельными фазами им показано наличие следовых количеств оксинитридов нестехиометрического состава  $(\text{Al}_3\text{O}_3\text{N})$  в конечных продуктах горения.

**Горение частиц бора.** В спектрах пламен горения порошков бора в воздухе обнаружены субоксиды бора [41–42]. Среди субоксидов преобладает BO, за ним в порядке уменьшения содержания следуют оксиды  $\text{BO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_2$  [43–44]. Среди конденсированных продуктов горения можно выделить  $\text{B}_2\text{O}_3$  и недогоревший бор, наличие которого, вероятно, объясняется тугоплавкостью бора ( $T_{\text{пл}} = 2074 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и легкоплавкостью его оксида, блокирующего горение. Модель распространения фронта пламени в бороздушной смеси [45], соответствующая реальным пламенам с удовлетворительной степенью точности, также включает газофазное горение бора [46, 47] с образованием промежуточных спектрально зарегистрированных субоксидов бора BO и  $\text{B}_2\text{O}_2$ . В работе [42] предполагается участие субоксидов бора в карботермическом синтезе BN, хотя авторы работы считают, что процесс нитридообразования протекает в твердой фазе. При горении порошкообразного бора в составе твердых топлив в продуктах горения обнаруживаются кроме недогоревшего бора, оксида бора и борных кислот, нитриды и карбиды бора в небольших количествах [48].

В работе [3] исследовано горение порошка бора методом бомбовой калориметрии в воздухе. Для независимого определения источника азота, образцы сравнения предварительно были покрыты перхлоратом калия и аммония и сожжены в азоте, кислороде и воздухе. Формирование нитридов при горении бора без перхлората калия и аммония происходило с одинаковым

выходом нитридов как в азоте, так и в воздухе. Причем с увеличением давления воздуха содержание нитридов повышалось. Содержание связанного азота в конечных продуктах горения, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, составляло до 14 % мас.

Продуктами сгорания частиц магния и бериллия в воздухе являются оксиды [28], так как для этих металлов нитриды являются неустойчивыми при высоких температурах фазами. Для титана и циркония, наоборот, образование нитридов золотистого цвета на поверхности грубодисперсных частиц и даже массивных металлов зафиксировано еще в работах И. Глассмана в 50–60-х гг. XX в.

### **2.1.5. Образование нитридов металлов в присутствии кислорода воздуха**

Возможность одновременного образования нитридов и оксидов при окислении и горении металлов в воздухе требует детального анализа традиционных способов получения нитридов, использующихся в промышленности. Из металлов преимущественно нитрид, а не оксид при хранении в воздухе образует только литий в виде пленок  $\text{Li}_3\text{N}$  (температура плавления  $845^\circ\text{C}$ ) [30]. Взаимодействие между литием и азотом воздуха медленно происходит при комнатной температуре, реакция ускоряется при  $T \sim 250^\circ\text{C}$ , а затем происходит доокисление до  $\text{Li}_2\text{O}$  [49]. Нитриды других щелочных металлов образуются при высоких температурах в реакции между парами металлов и азотом в отсутствии кислорода. В условиях ограниченного доступа воздуха при окислении порошкообразного магния образуется  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . При горении частиц магния в воздухе связанный азот в продуктах горения не был зафиксирован [50, 51]. Нитриды бериллия и магния получают путем непосредственного соединения элементов с азотом [52]. Реакция азота с образованием нитрида бериллия начинается при  $900^\circ\text{C}$ , а нитрида магния — уже при  $560^\circ\text{C}$ .

При нагревании  $\text{Ti}$  и  $\text{Zr}$  могут сорбировать кислород (до 30 ат. %), причем его поглощение сопровождается небольшим увеличением объема металлов [53]. В меньших количествах могут сорбироваться и другие газы ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д.). Б. В. Некрасов

также указывает, что при одновременном наличии азота и насыщенной водородом воды палладий способен превращать  $N_2$  в  $NH_4NO_2$ , т.е. катализировать химическое связывание азота при обычных температурах и давлениях.

Существующие теории горения металлов в пламенах основаны на постулате о том, что конечными продуктами горения Al, V, Zr и Ti в кислородсодержащих средах являются только высшие оксиды ( $\alpha-Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ) [28]. Это мнение приводило к значительным различиям между экспериментальными и расчетными составами продуктов горения металлов в азотсодержащих газах. В середине 80-х гг. двумя научными школами в России (Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН) и, впоследствии, в США (Институт технологии г. Нью-Джерси) было установлено, что конечные продукты горения V [54], Al, Ti [55] и Zr [26] в воздухе содержат следы азотсодержащих продуктов — нитридов, оксинитридов, оксикарбонитридов [56]. Экспериментально наблюдаемое в этих условиях появление азотсодержащих фаз противоречит термодинамическим расчетам: во-первых, металл должен вступать во взаимодействие с кислородом как со значительно более активным, чем азот, газом. Во-вторых, если и возможно образование азотсодержащих промежуточных продуктов, то они немедленно должны быть подвержены доокислению кислородом, особенно при высоких температурах [57–59]. Термодинамический расчет двухстадийного процесса образования AlN (стадия 1) с его последующим догоранием (стадия 2) был выполнен в работе [56] для системы «Al–воздух». Стадийность при горении частиц легкоплавких металлов в воздухе и высокотемпературных пламенах обусловлена, вероятно, формированием жидких и газообразных промежуточных продуктов [60]. Экспериментальное подтверждение образования AlN в больших количествах (более 50 % мас.) при двухстадийном горении свободнонасыпанного НП Al в воздухе впервые получено А. П. Ильиным в работе [61]. Таким образом, при взаимодействии металлов с азотом в присутствии кислорода возможно образование нитридов при использовании воздуха в качестве азотсодержащего газообразного реагента. Нитридообразование при горении металлизированных топлив существенно снижает энтальпию сгорания металлов и, соответственно, энергетические характеристики всей композиции.



### 2.1.6. Проблемы химического связывания азота воздуха

За последние 10–15 лет существенно изменились взгляды на роль азота при горении металлов в воздухе и в пламенах. Азот как окислитель может конкурировать с кислородом в области температур, при которых происходит горение металлов. В табл. 2.2 приведено сравнение свойств молекул кислорода и азота – основных компонентов воздуха. При взаимодействии с фтором и кислородом молекулярный азот является восстановителем, а в реакциях с другими веществами – окислителем [62]. Молекула азота имеет высокую химическую устойчивость:

- все электроны спарены, между атомами имеется тройная связь;
- межъядерное расстояние меньше, чем у молекулы кислорода на 0,11 Å;
- энергия диссоциации почти в 2 раза больше, чем у молекулы кислорода;
- энергия ионизации сравнима с энергией ионизации молекулы аргона (15,80 и 15,76 эВ соответственно);
- силовая константа связи почти в 2 раза больше, чем у кислорода, кроме того, молекула азота диамагнитна.

Возбуждение молекулы, ослабляющее связь, требует большой энергии [63]. До сих пор во многих технологиях азот используется в качестве инертного газа.

Наиболее разработанными и изученными методами активации молекулы азота являются нагревание, ионизирующее излучение, действие катализаторов, электроразряд, а также сочетание этих методов. При тепловой активации молекулярного азота – нагревании до 3000 °С, степень диссоциации достигает 0,1 % [64]. Другие методы активации являются неэффективными – КПД процесса не превышает 1–2 % [65–69]. Таким образом, поиск интермедиатов, катализаторов и специальных условий реакции  $N_2$  или активированного азотного комплекса [68] с металлами представляет большой практический интерес [70–74].

*Характеристики молекул  
азота и кислорода [62]*

Характеристика	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Межъядерное расстояние, Å	1,10	1,21
Энергия диссоциации, эВ	9,76	5,08
Энергия ионизации, эВ	15,8	12,2
Магнитные свойства	Диамагнитная	Парамагнитная
Силовая константа связи, отн. ед	22,4	11,4

В начале 60-х гг. появились данные о том, что соединения переходных металлов способны активировать молекулярный азот и установлены особенности механизма химического связывания азота в реакциях с соединениями переходных металлов [75–79]. Также были проведены первые прямые синтезы азоторганических соединений из молекулярного азота при комнатной температуре, получены активные азотфиксирующие комплексы в протонных средах, т. е. в условиях низкоэнергетических воздействий.

Некоторые простейшие микроорганизмы способны восстанавливать молекулярный азот до аммиака, используя воду и углеводы. В последнее время изучается природный катализатор азотфиксации — Mo-Fe фермент нитрогеназа, катализирующий восстановление молекулярного азота до аммонийного иона [80]. Превращение молекулярного азота в аммиак под действием нитрогеназы протекает в очень мягких условиях — в водных растворах при pH=7 и температуре 10–30 °C [81]. Для реакции необходимы сильный восстановитель (например, дитионит натрия) и источник АТФ [83].

Активация молекулы азота в электроразряде, под действием ионизирующего излучения, сопровождающаяся синтезом NO и NO<sub>2</sub>, не имеет прикладного значения ввиду большой разницы между подведенной энергией и энергией, затраченной для активации, и, следовательно, большими удельными энергетическими затратами. Выход оксидов азота, полученных по этому способу, чрезвычайно низок (доли процента), хотя при использовании катализаторов его можно повысить на 1–2 % [84–86].

Изучение взаимодействия молекулярного азота с поверхностями металлов [85] важно для выяснения механизма участия азота в синтезе нитридов, горении металлических частиц в высокотемпературных пламенах. Одной из важнейших задач химии являются исследование процессов восстановления азота до аммиака на гетерогенных катализаторах (процесс Габера—Боша и его модификации) и поиск новых способов фиксации атмосферного азота.

При исследовании хемосорбции азота было обнаружено, что  $N_2$  хорошо адсорбируется на кристаллическом железе на плоскости Fe (111). Этот тип адсорбции характеризуется начальным значением адгезионного коэффициента порядка  $10^{-7}$  и начальными энергиями активации  $\sim 20,9$  и  $29,3$  кДж/моль соответственно, для граней (111) и (110), причем указанные значения увеличиваются с ростом заполнения. Энергия активации десорбции для трех этих граней составляет  $210\text{--}250$  кДж/моль. Возможно образование двух форм адсорбционно-связанного азота из  $N_2$  при температурах ниже комнатной [63]. Эти состояния можно отнести к молекулярно-адсорбированным частицам с  $N_{1s}$ -линиями при  $400,2$  и  $405,3$  эВ в спектре РФЭС. Адсорбция азота при более высоких температурах протекает с очень низкой вероятностью и сопровождается появлением  $N_{1s}$ -линии при  $397,2$  эВ. Приблизительно в то же время, когда был получен первый комплекс с молекулярным азотом, появилось сообщение по исследованию ИК-спектров азота, сорбированного на металлической поверхности (Ni) при комнатной температуре (полосу поглощения азота наблюдали при  $2202\text{ см}^{-1}$ ). Для диссоциативной сорбции благоприятны высокие температуры, и она сопровождается образованием нитридов вследствие сильного взаимодействия «металл-азот». Сильный сдвиг в низкочастотную область полосы поглощения азота, высокая интенсивность этой полосы и локализация отрицательного конца азот-азотного диполя в направлении от металлической поверхности (из данных спектров десорбции и эмиссионно-полевой спектроскопии) лучше согласуется с хемосорбцией. Низкую теплоту реакции нельзя считать аргументом в пользу физической адсорбции, так как ее можно объяснить малой разностью между энергией, выделяющейся при образовании связи  $Me\equiv N$ , и энергией, необходимой для превращения связи  $N\equiv N$  в связь

$N=N-Me$  [87]. Экспериментальные данные, показывающие наличие следов азотсодержащих фаз (нитридов, оксинитридов и оксикарбонитридов) при горении грубодисперсных частиц металлов во многом не согласуются с известными данными о стабильности молекулярного азота и трудности процесса его активации.

## **2.2. Закономерности нитридообразования при горении нанопорошка алюминия в воздухе**

Вероятность образования AlN как промежуточного продукта при горении Al в воздухе впервые высказана в работе [56]. Согласно термодинамическим расчетам и экспериментальным данным [88–92] AlN должен окисляться до оксида в экзотермическом процессе. Известно, что промышленный порошок AlN (среднеповерхностный диаметр частиц 63 мкм) окисляется в воздухе, начиная с  $-800$  °C AlN, образующийся при горении Al в воздухе ( $T \sim 2500$  °C) и последующем остывании продуктов, должен доокисляться. Этот эффект наблюдался авторами работы [92] даже для спеченных образцов AlN уже при комнатной температуре.

Предварительные экспериментальные данные, позволяющие управлять процессами горения НП Al в воздухе, были получены в работах [93–95]. В этих работах регулирование выхода нитридов в продуктах сгорания порошков проводилось за счет варьирования состава исходных порошкообразных смесей при других неизменных физико-химических параметрах: начальной комнатной температуре и атмосферном давлении газообразного реагента — воздуха. С увеличением отношения НП Al/АСД-1 в исходных смесях температура горения имела тенденцию к снижению, при этом содержание AlN в продуктах горения снижалось, но объяснение связи температуры горения смесей с выходом нитрида в работе [95] отсутствует. Другой добавкой к НП Al, исследованной в [96], был грубодисперсный порошок сплава циркония (массовое соотношение  $Zr/Al = 84/16$ ). При увеличении содержания порошка циркония в смеси (табл.

2.3) температура горения увеличивалась, а суммарное содержание нитридов AlN и ZrN в конечных продуктах проходило через максимум при содержании циаля в исходной смеси 30–40 % мас.

Таблица 2.3

*Состав продуктов сгорания смесей НП Al/циаль  
в воздухе при атмосферном давлении*

Содержание НП Al в смеси «НП Al/циаль», мас. %	Содержание фаз в продуктах сгорания, мас. %						
	AlN*	ZrN*	AlN+ ZrN*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α+γ)	ZrO <sub>2</sub>	Al	Осталь- ное**
40	20,3	27,4	47,7	24,2	17,8	7,3	3,0
50	32,3	27,0	59,3	27,3	8,4	1,6	3,4
60	35,2	24,4	59,6	29,7	3,2	4,1	4,1
70	39,9	16,5	56,4	32,7	3,7	4,9	4,9
80	44,3	7,9	52,5	36,5	4,8	5,2	5,2

\* Сумма по химическому анализу на связанный азот, соотношение между нитридами по данным ТГ

\*\* Сорбированные газы, вода и другие летучие примеси.

В работе [96] не удалось добиться существенного эффекта воздействия на фазовый состав продуктов горения в воздухе НП Al и его смесей с циаем. Наиболее интересным выводом работы [96] является слабая зависимость интенсивности нитридообразования при горении от дисперсности исходных реагентов, что необычно для горения металлов в азоте в режиме СВС.

### **2.2.1. Экспериментальная методика сжиганий порошков металлов**

Сжигание нанопорошков металлов и их смесей с добавками проводилось в открытом или закрытом реакторе (бомба постоянного давления), заполненном воздухом или азот-кислородными смесями при начальных давлениях от 101,3 до 1013 кПа.

В экспериментах варьировались компонентный состав исходных порошков и смесей, их масса. Проводилось гашение горящих образцов на различных стадиях путем резкого сброса давления газов (вакуумирования через ресивер) или раздавливания образцов массивными металлическими пластинами (более эффективный способ, так как в этом случае скорость охлаждения образцов составляла до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  и длительность процесса остывания — 1–2 с). Температуру образцов в процессах горения измеряли вольфрамиевыми и платино-платинородиевыми термопарами, помещенными в различные точки образцов конической или цилиндрической формы.

Процессы горения металлических порошков и смесей в атмосфере различных газов исследовались в одинаковых экспериментальных условиях, которые для данной работы были приняты стандартными (для сравнимости результатов), кроме случаев, обозначенных особо. Смешивание порошков с добавками проводили в сухом виде механическим способом (барбанный смеситель объемом 0,5 л). Затем смеси свободно насыпали в форме конуса на металлические или керамические подложки, помещенные в стальную бомбу. Процесс горения инициировался локальным нагревом образцов с помощью нихромовой спирали, через которую пропускали импульс тока. Для образцов (рис. 2.3) НП А1, его смесей с бором и добавками, порошков хрома, молибдена, вольфрама, титана и циркония, после инициирования в одной точке по поверхности образца распространялась тепловая волна (1-я стадия — диффузионное горение, «красное свечение»). Затем из центра образца наблюдалось возникновение яркого белого свечения, которое постепенно охватывало весь образец (2-я стадия — тепловой взрыв, «белое свечение»). После этого происходило остывание образцов. Исследование процессов горения порошков и их смесей проводилось с использованием компьютерного приборного комплекса [97], состоящего из следующих элементов (рис. 2.4, а, б):

- камера сгорания;
- аппаратура для измерения времени и температуры горения образца (фоторегистратор, термопары);
- система замера давления (мановакуумметр);
- тензостанция и осциллограф светолучевой;

- компьютерное программное обеспечение для обработки сигналов от первичных приборов (рис. 2.5).

Камера сгорания, в которой проводился синтез, представляла собой цилиндрический толстостенный сосуд с окнами и крышкой. Время горения определялось с помощью фоторегистратора, установленного в окне камеры сгорания и подключенного непосредственно в цепь электромагнитного гальванометра осциллографа. Давление в бомбе контролировалось манометром и регистрировалось с помощью тензометрического преобразователя (датчика) давления.

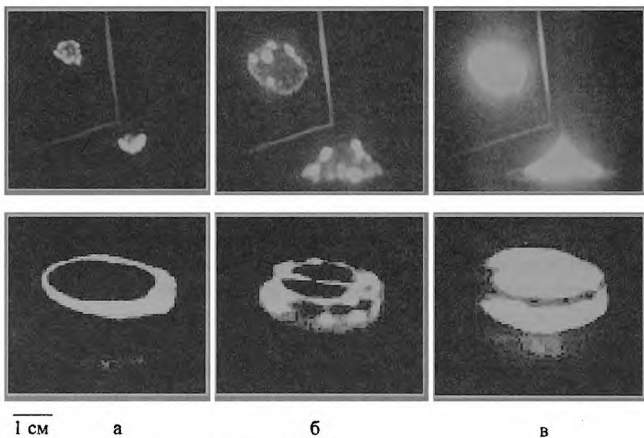


Рис. 2.3. Покадровая фоторегистрация горения свободно насыпанного (пористость - 96 %, сверху) и прессованного (пористость - 72 %, внизу) НП Al в воздухе: а - зажигание; б - 1-я стадия горения; в - 2-я стадия горения

Сигнал от датчика давления после преобразования в тензостанции записывался на фотоленте осциллографа одновременно с записью сигнала от фотодиода. Сигналы от первичных приборов (термопар, датчиков) одновременно анализировались с помощью аналого-цифровых преобразователей, подключенных к компьютеру.

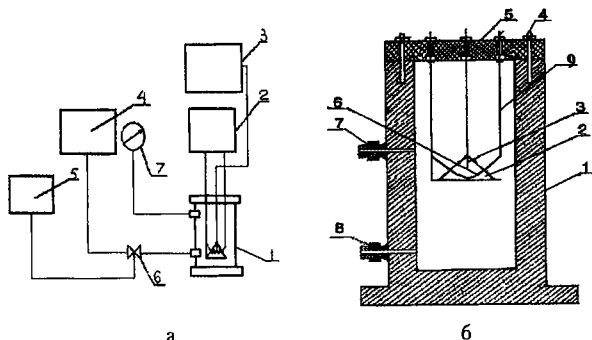


Рис 2.4. Комплекс для исследования процессов горения порошков металлов (а: 1 – камера сгорания; 2 – источник питания; 3 – осциллограф; 4 – насос, 5 – баллон с газовой смесью, 6 – трехходовой кран; 7 – датчик давления) и устройство камеры сгорания образцов (б: 1 – металлический стакан, 2 – образец; 3 – термопара, 4 – болты крепления крышки; 5 – крышка; 6 – спираль накаливания; 7, 8 – штуцер, 9 – контакт линии воспламенения)

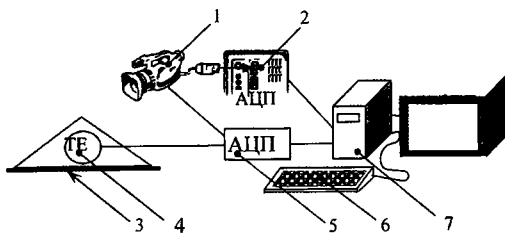


Рис. 2.5. Схема компьютерного программного обеспечения для обработки сигналов от первичных приборов: 1 – видеокамера; 2 – плата АЦП VideoWonder, 3 – подложка с образцом; 4 – первичный преобразователь – термопара; 5 – плата АЦП Ла2-М3, 6 – клавиатура, 7 – компьютер



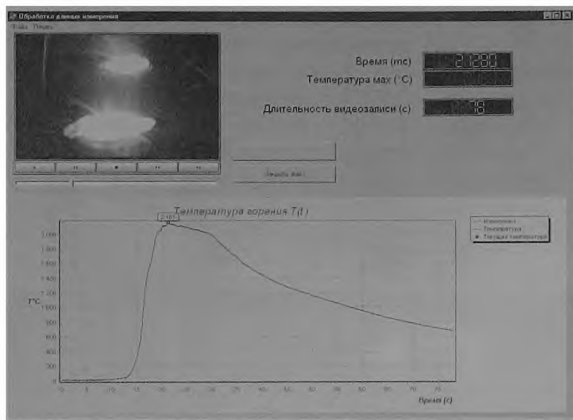


Рис. 2.6. Интерфейс компьютерной регистрации горения порошков металлов

**Измерение температуры.** Для измерения температуры горения смесей порошков использовали два метода: контактный (высокотемпературные вольфрамрениевые термопары) и бесконтактный (оптический пирометр). Термопарный метод измерения температуры при горении порошкообразных металлов имеет точность до  $\pm 30$  °C [98]. Контроль температуры образцов осуществлялся до 2800 °C (термопары ВР5/ВР20, Pt/PtRh). Термопара ВР5/ВР20 предварительно градуировалась по гос-тированной термопаре Pt/PtRh. Во время эксперимента рабочий спай термопары погружался в образец. Термопарные измерения максимальных температур горения СВС-систем практически всегда дают заниженные значения [99].

Суммарная погрешность измерения температур оптическим пирометром составляла не менее  $\pm 50$  °C особенно при высоких температурах (2000 °C и более) [100]. В работе применялся оптический пирометр ЛОП-72 с переменной яркостью образцового излучателя.

**Обработка экспериментальных результатов с помощью аналого-цифровых преобразователей [97] (см. рис. 2.5).** Процессы горения порошковых материалов характеризуются высоким

уровнем температуры и скоростью ее изменения. Температура горения смесей и порошков определялась вольфрамрениевыми термопарами ВР5/ВР20, размещенными в различных зонах горения изучаемой системы. Для компьютерной регистрации показаний термопар использовалась восьмиканальная плата аналого-цифрового преобразователя (АЦП) Ла2-М3 с максимальной частотой выборки 340 кГц. Видеозапись процесса горения проводилась синхронно с записью температурных данных с частотой 25 кадров/с. Синхронизация видеозаписи и записи температурных данных обеспечивалась с помощью устройства внешнего запуска платы АЦП Ла2-М3. Остановка процесса записи производилась одновременно с окончанием процесса горения. Способ проведения совместного анализа видеоизображения и температурной зависимости горения показан на примере горения НП Al (рис. 2.6). Исследование горящих образцов с помощью представленной методики позволили определить основные температурно-временные параметры процесса горения исследуемых систем: длительность 1-й и 2-й стадий горения образцов и температурно-яркостные профили (рис. 2.6).

### **2.2.2. Влияние массы (объема) образцов нанопорошка алюминия на нитридообразование при горении в воздухе**

Как показали эксперименты по исследованию газопроницаемости НП Al (сжигание порошков в кварцевых трубках), подвод воздуха к фронту горения через слой НП Al при атмосферном давлении практически отсутствует, что справедливо даже для грубодисперсных порошков [101]. Таким образом, при атмосферном давлении воздуха, подвод газообразного реагента к фронту горения и, следовательно, температура процесса определяются газопроницаемостью продуктов горения. При низкой газопроницаемости и недостатке окислителя температура реакционного фронта снижается, и горение может прекратиться. Таким образом, регулируя характеристики слоя пористых продуктов (массу или объем образцов конической или цилиндрической формы), можно воздействовать на состав продуктов сгорания и характеристики процесса горения. В случае свободнасыпанных

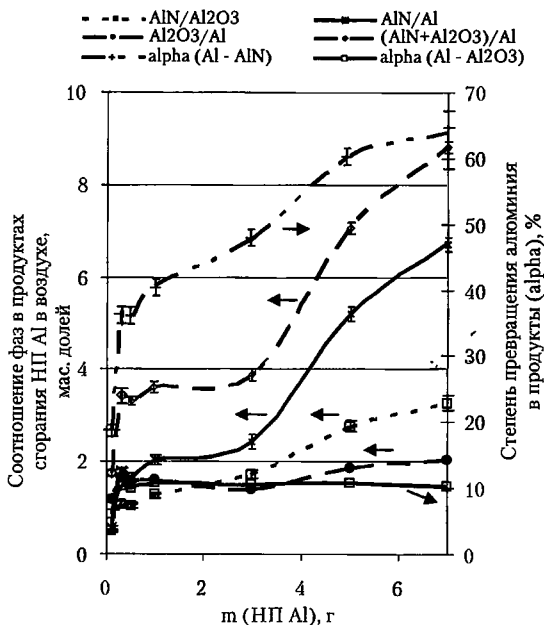


Рис 2.7 Соотношение кристаллических фаз продуктов сгорания и степени превращения Al при горении в воздухе образцов НП Al различной массы

порошков гораздо удобнее контролировать массу свободнонасыпанных образцов, а не их объем, так как он зависит от насыпной плотности и не может измеряться с требуемой точностью. Насыпная плотность свободнонасыпанных НП Al изменяется в диапазоне значений  $0,08-0,25 \text{ г/см}^3$  и, главным образом, зависит от условий получения, пассивирования и времени хранения порошкообразных образцов.

На начальном этапе обработки информации о свойствах НП Al, когда практически отсутствовали литературные данные, при их горении проводили только анализ продуктов сгорания различных по массе образцов НП Al. Образцы сжигали на открытом

воздухе, продукты сгорания анализировали на содержание азота и остаточного Al по стандартным методикам [102]. Результаты измерений приведены в табл. 2.4 с увеличением массы образцов исходного НП Al, содержание AlN в продуктах сгорания увеличивается, содержание остаточного Al антибатно содержанию AlN. Содержание AlN не достигает максимума и имеет тенденцию к росту с увеличением массы НП Al. Содержание оксидов ( $\alpha+\gamma$ )  $Al_2O_3$  уменьшается с увеличением массы образцов. В то же время соотношение фаз в продуктах сгорания различных масс НП Al в воздухе показывает, что алюминий при горении в воздухе расходуется, в основном, на реакцию с азотом (рис. 2.7)

Соотношение оксид/нитрид - 1-3 в продуктах сгорания в стационарной области и меняется слабо при увеличении массы образцов. Рассчитанная по составу продуктов сгорания степень превращения исходного Al в продукты (без учета недогорания) показывает, что во всем диапазоне масс образцов Al реагирует преимущественно с азотом (см. рис. 2.7). Самостоятельная фаза AlN в продуктах сгорания является основной (по результатам РФА), начиная с массы исходных образцов  $1,0 \cdot 10^{-3}$  кг (рис. 2.8). Рефлексы  $\alpha-Al_2O_3$  проявляются на рентгенограммах, но максимальная относительная интенсивность 100-процентного рефлекса не превышает 30 % по отношению к 100-процентному рефлексу AlN (см. рис. 2.8).

При больших массах образцов Al сгорает не полностью, и содержание остаточного металла в продуктах горения снова увеличивается, проходя через минимум при массе исходных образцов 15 г (см. рис. 2.8), что соответствует достаточно небольшому объему конических порошкообразных образцов (2.3)

Таблица 2.4  
Состав и увеличение массы продуктов сгорания НП Al  
на открытом воздухе

Масса исходных образцов, кг	AlN (в пересчете на связанный азот), мас. %	$Al_2O_3$ ( $\alpha+\gamma$ ), мас. %	Al, мас. %	Увеличение массы образцов при горении, %
$0,1 \cdot 10^{-3}$	$20,8 \pm 1,0$	$42,9 \pm 2,1$	$36,3 \pm 1,1$	$34,4 \pm 3,1$
$0,3 \cdot 10^{-3}$	$40,2 \pm 2,0$	$37,2 \pm 2,6$	$22,6 \pm 0,6$	$35,1 \pm 3,3$
$0,5 \cdot 10^{-3}$	$39,2 \pm 2,0$	$37,2 \pm 2,7$	$23,6 \pm 0,7$	$36,5 \pm 3,3$

Масса исходных образцов, кг	AlN (в пересчете на связанный азот), мас. %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α+γ), мас. %	Al, мас. %	Увеличенные массы образцов при горении, %
1,0 · 10 <sup>-3</sup>	43,9±2,2	34,5±2,8	21,6±0,6	38,4±3,2
3,0 · 10 <sup>-3</sup>	50,4±2,5	29,0±3,1	20,6±0,6	41,5±3,4
5,0 · 10 <sup>-3</sup>	64,4±3,2	23,2±3,6	12,4±0,4	40,4±3,2
7,0 · 10 <sup>-3</sup>	68,8±3,4	21,0±3,7	10,2±0,3	39,1±3,4

$$V = m/\rho_{\text{нас}} = (15 \text{ г}) / (0,15 \text{ г/см}^3) = 100 \text{ см}^3 = 0,1 \text{ л} \quad (2.3)$$

НП Al содержит после получения в установке УДП–4Г и пассивирования воздухом ~ 10–20 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в продуктах горения, рассчитанное, например, для обр. 7 табл. 2.4 составляет 21 мас. %. То есть массовое содержание оксидов алюминия в исходном НП Al (~ 20 мас. %) и продуктах горения (~ 21 мас. %) практически совпадает. Можно было бы предположить, что в случае отсутствия массопереноса внутри горящего образца весь суммарно прореагировавший металлический Al расходуется на реакцию с азотом. Но, по данным электронной микроскопии, наблюдается существенное отличие морфологии исходных НП Al и продуктов их горения в воздухе (рис. 2.9), что свидетельствует об интенсивном массопереносе при горении. В то время как исходные порошки представляют собой агломераты сферических частиц, диаметр которых существенно меньше 1 мкм (см. рис. 2.9, а), продукты горения образуют объемную каркасную структуру (см. рис. 2.9, б).

Структурными фрагментами, составляющими каркас, являются игольчатые кристаллы длиной несколько десятков и толщиной 1–10 мкм (см. рис. 2.9, б, в). Внутри каркаса встречаются структуры, представляющие собой спек, на поверхности которого образовались игольчатые кристаллы (см. рис. 2.9, в), состоящие из более мелких фрагментов с характерными размерами 1–5 мкм (см. рис. 2.9, г). Учитывая микроструктурные характеристики конечных продуктов горения НП Al в воздухе — игольчатую форму кристаллов, вероятно, процесс их формирования протекал с участием газообразных промежуточных

продуктов [103, 104] Игольчатая форма кристаллов характерна для нитридных кристаллов, полученных, например, методом испарения-конденсации [105] или СВС.

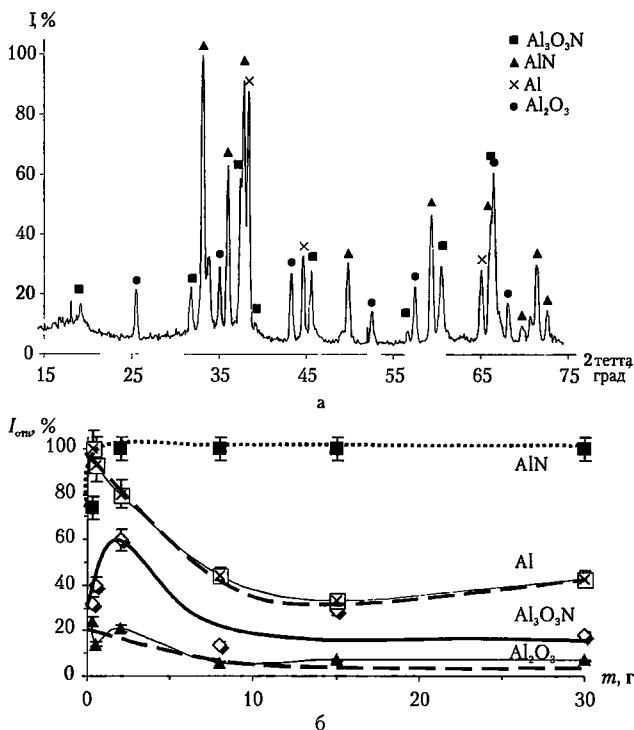


Рис 28 Рентгенограмма (а) и относительное содержание фаз (б) в конечных продуктах горения образцов НП Al на открытом воздухе

Механизм роста игольчатых кристаллов по морфологическим признакам соответствует схеме «пар — жидкость — кристалл» [106], что хорошо иллюстрирует рис. 2.9, в — в центре фотографии видны зародыши кристаллизации в виде капель металла [107].

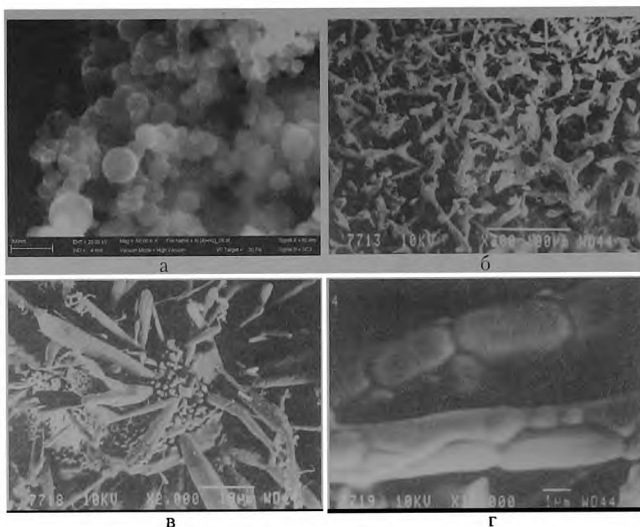


Рис. 2.9. Фотографии исходного НП Al ( $a \times 50000$ ) и продуктов его горения в воздухе ( $b \times 300$ ,  $v \times 2000$ ,  $z \times 1000$ )

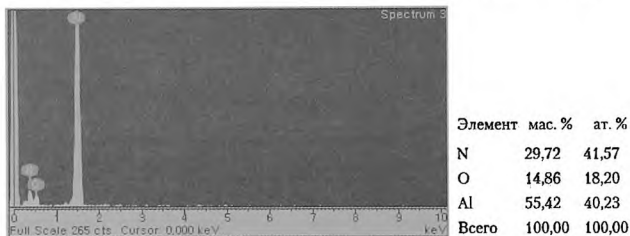


Рис. 2.10. Данные элементного анализа игольчатого кристалла (см. рис. 2.9,  $z$ ) – морфологического элемента продуктов горения НП Al в воздухе

Анизотропные игольчатые кристаллы продуктов горения содержат значительное количество связанного азота в виде AlN (по данным РФЭС и РФА). На рис. 2.10 приведены данные элементного микроанализа игольчатого кристалла, для которого

содержание связанного азота составляет 29,7 мас. %, что более чем в 2 раза превышает содержание связанного кислорода, т е фаза AlN в основном представлена игольчатыми кристаллами

При горении значительных масс порошков, т е. достаточно большой толщине слоя продуктов горения, влияние кислорода воздуха слабо проявляется при фазообразовании, кристаллизации и структурировании конечных продуктов горения. Очевидно, кислород окисляет игольчатые кристаллы нитридов с поверхности с образованием оксинитрида алюминия — соединения, устойчивого к дальнейшему доокислению, что подтверждается его присутствием на рентгенограммах продуктов горения (см. рис 2 8)

### **2.2.3. Горение пористых образцов наипорошка алюминия**

При гетерогенном горении систем «металл — газ» большое значение имеет газопроницаемость образцов. В данном разделе исследовано влияние пористости прессованных таблеток НП Al на температурно-кинетические и массовые характеристики процесса их горения. Исследовались цилиндрические образцы высотой 5—8 мм и диаметром 30 мм. Пористость исходных таблеток (П) рассчитывали по относительной плотности (2 4)

$$П = [1 - (\rho_{\text{обр}} / \rho_{\text{Al}})] 100 \%, \quad (2 4)$$

где  $\rho_{\text{обр}}$  и  $\rho_{\text{Al}}$  — соответственно плотности образца и компактного Al.

Величина пористости варьировалась изменением давления прессования (рис. 2.11). В результате были получены высокопористые газопроницаемые таблетки, сохраняющие форму в процессе горения. Масса каждого образца составляла 3 г. Температурные профили горения регистрировали с помощью вольфрамиевых термопар диаметром 30 мкм, впредставленных в центр образца. На рис. 2.12 и 2.13 представлены термограмма процесса горения прессованной таблетки и видеокадры (в секундах) горения прессованных таблеток НП Al с различной пористостью.

Горение протекает в две стадии. Первая медленная стадия представляет собой комбинацию двух видов распространения



волны горения: по боковой поверхности с образованием сплошного горящего кольца и перемещением фронта горения вглубь образца параллельными концентрическими слоями. В точке иницирования на боковой поверхности таблетки возникает яркое пятно, которое, «растекаясь» по окружности, образует две движущиеся навстречу волны. Сливаясь, они образуют кольцевой фронт горения, который затем распространяется вглубь таблетки концентрическими слоями.

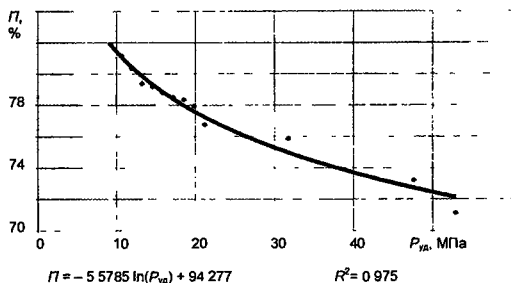


Рис 2.11. Зависимость пористости прессованных таблеток НП Al от величины удельного давления прессования

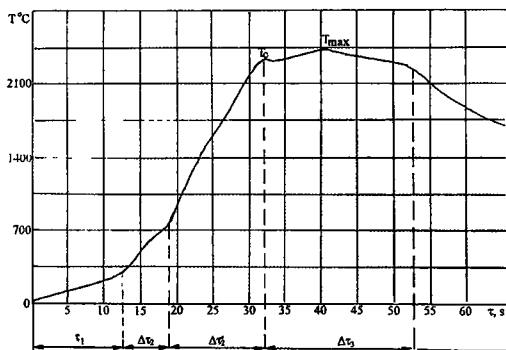


Рис 2.12 Термограмма горения таблетки НП Al с пористостью 75,9 % ( $\tau_1$  — время первой стадии горения;  $\Delta\tau_2$  — начало второй стадии горения;  $\Delta\tau_2'$  — период интенсивного распространения второй стадии по объему образца;  $\Delta\tau_3$  — период «объемного» горения образца)

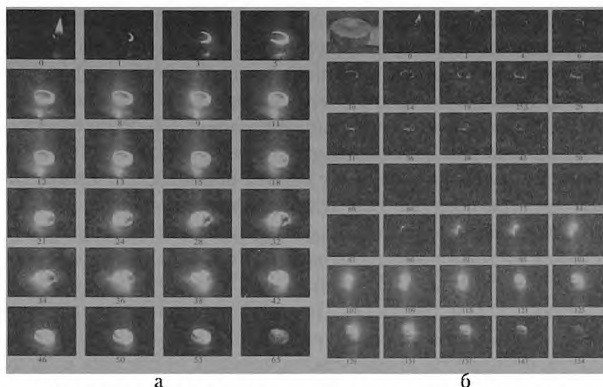


Рис. 2.13. Покадровая фоторегистрация процесса горения прессованных таблеток НП Al диаметром 3 см с пористостью *а* – 75,9 %, *б* – 71,1 %

Опережая концентрическое перемещение фронта горения в центре таблетки, по диаметру таблетки, навстречу друг другу продвигаются две узкие волны горения (спиновые очаги горения). Сливаясь, они образуют полосу, ориентированную на точку воспламенения.

Вследствие локального разогрева, в этой полосе образуется сквозная поперечная трещина, ширина которой по окончании горения и остывании таблеток составляет 2–3 мм. Трещина проходит через спай термопары, в результате чего возрастает темп подъема температуры (см. рис. 2.12, период  $\Delta t_2$ ). Далее горение переходит во вторую стадию (период  $\Delta t_2'$ ), в результате которой достигается температура  $T_{\max}$ . Самопроизвольное быстрое повышение температуры, сопровождающееся резким увеличением интенсивности свечения, соответствует распространению второй стадии горения (см. рис. 2.13, *а* – 18–32 с; рис. 2.12 – период  $\Delta t_2'$ ). Период  $\Delta t_3$  (см. рис. 2.12) соответствует интенсивному протеканию второй стадии в объеме образца. Изменение температуры в данном периоде незначительно, процесс протекает с постоянной скоростью (см. рис. 2.13, *а* – 32–55 с). По истечении промежутка времени  $\Delta t_3$ , наступает период догорания и остывания образца.

Для образцов с минимальной пористостью 71,1 %, после прохождения первой стадии горения возникает состояние «де-

прессии». На рис. 2.13, б видно медленное распространение кольцевого фронта первой стадии горения вглубь образца концентрическими слоями. Уменьшение интенсивности свечения образца (вплоть до полного затухания) и прекращение роста температуры (плато в интервале  $\Delta\tau_1'$ , рис 2 14) свидетельствуют о торможении окисления Al. Это обусловлено снижением газопроницаемости таблетки с низкой пористостью и затруднением доступа воздуха. В результате снижения интенсивности тепловыделения не компенсируются тепловые потери и затраты тепла на плавление Al. Плато на термограмме горения образца с пористостью 71,1 % наблюдается при температуре выше  $T_{пл}^{Al} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$  (см. рис. 2.14). По мере накопления тепла за счет реакции окисления и последующего плавления Al в локальной области начинается вторая стадия горения, и система выходит из состояния «депрессии». Таким образом, температурой начала второй стадии горения следует считать температуру плавления Al. При выходе системы из «депрессии», на поверхности образца появляется светящийся очаг (см. рис. 2.13, б, 68 с). Об этом свидетельствует начинающееся через некоторое время (см. рис 2 13, б, 68–91 с) самоускорение процесса, протекающее за время  $\Delta\tau_2$  (рис. 2 14), интервал 91–125 с.

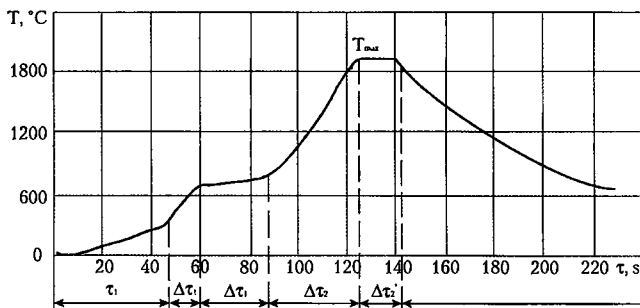


Рис 2 14 Термограмма процесса горения таблетки НП Al с пористостью 71,1 % ( $T_{max}$  — максимальная температура горения;  $\tau_1$  — время распространения первой стадии горения по поверхности и вглубь таблетки,  $\Delta\tau_1'$  — период «депрессии»;  $\Delta\tau_2$  — начало второй стадии горения;  $\Delta\tau_2'$  — период интенсивного распространения второй стадии по объему образца)

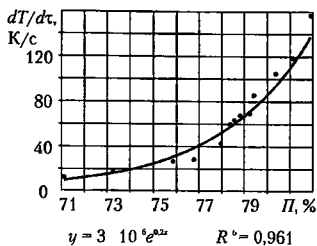


Рис 2.15 Зависимость скорости подъема температуры второй стадии горения от пористости образцов НП Al

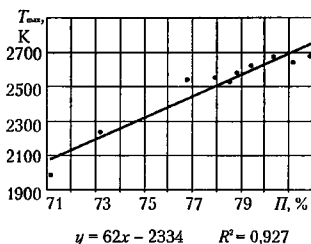


Рис 2.16 Зависимость максимальной температуры горения от пористости таблеток НП Al

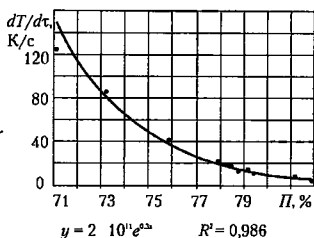


Рис 2.17. Зависимость времени достижения максимальной температуры горения от пористости таблеток НП Al

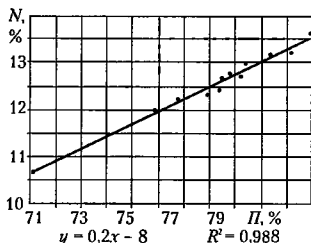


Рис 2.18 Зависимость содержания связанного азота в продуктах горения от пористости таблеток НП Al

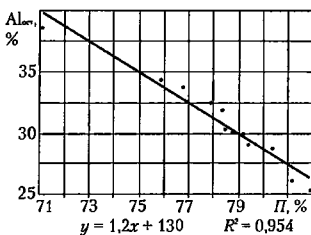


Рис. 2.19. Зависимость содержания остаточного алюминия в продуктах горения от пористости таблеток НП Al

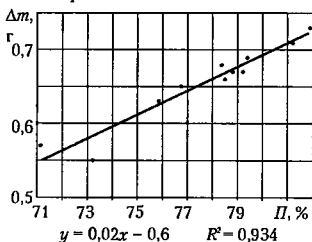


Рис. 2.20 Зависимость увеличения массы при горении таблеток НП Al от пористости

После достижения максимальной температуры наблюдается стационарное протекание второй стадии в объеме образца. Математическая обработка результатов позволила получить корреляционные зависимости параметров процесса горения от пористости образцов (рис. 2.15–2.20).

Скорость подъема температуры на второй нитридообразующей стадии горения увеличивается по экспоненциальному закону в зависимости от пористости образцов в исследованном диапазоне значений. При меньшей пористости образцов газопроницаемость продуктов снижается и процесс затухает, не переходя во вторую стадию (жидкофазное горение). Полученные зависимости свидетельствуют об усилении интенсивности реакций горения для прессованных образцов НП Al с увеличением их газопроницаемости. С ростом пористости возрастает содержание связанного азота в продуктах горения (рис. 2.18), количество остаточного Al падает (рис. 2.19), наблюдается значительное повышение максимальной температуры горения и темпа ее подъема (см. рис. 2.15–2.16).

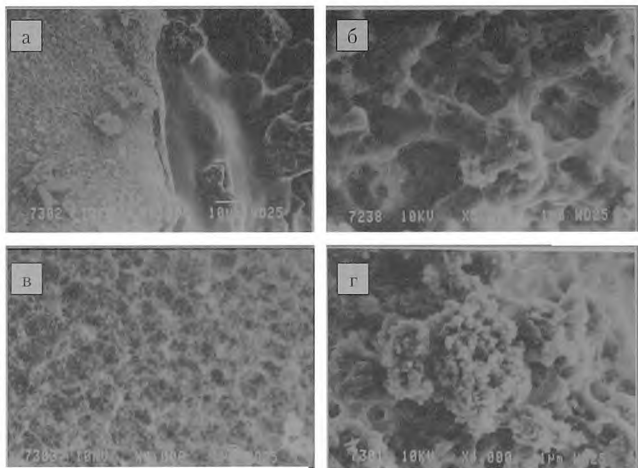


Рис. 2.21. Фотографии поверхности продуктов горения прессованных НП Al ( $\Pi = 71,1\%$ ) в воздухе с разным увеличением ( $a \times 1000$ ,  $б \times 5000$ ,  $в, з \times 4000$ )

Естественная фильтрация воздуха происходит за счет возникшей разности давления в результате поглощения азота и кислорода в зоне реакции. При сжигании прессованных таблеток подвод воздуха вглубь образца осуществляется через продукты горения. Образцы сохраняют форму и газопроницаемость после прохождения волны горения, т. е. имеются сквозные поры и каналы. Увеличение пористости уменьшает газодинамическое сопротивление фильтрационному потоку газообразного реагента, что приводит к интенсификации процесса горения, большей степени превращения Al и, как следствие, к большей максимальной температуре горения образцов. Поверхность продуктов горения прессованных образцов НП Al представлена на рис. 2.21.

Процесс горения протекал с участием жидкой фазы, о чем свидетельствует оплавленная поверхность спека. Экспериментальные зависимости максимальной температуры горения, темпа ее подъема, состава продуктов горения от пористости образцов и их математическая обработка позволяют утверждать, что процесс нитридообразования протекает и при снижении пористости образцов от 96 % (свободнонасыпанный порошок) до 71,1 %. При горении таблеток НП Al, как и для неуплотненного Al, имеет место связывание преимущественно азота, а не кислорода воздуха. При этом выход AlN в продуктах сгорания ниже, а содержание несгоревшего Al больше.

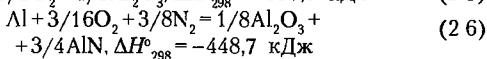
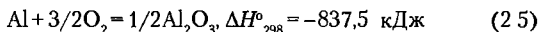
#### ***2.2.4. Горение нанопорошка алюминия при различных давлениях воздуха и степени агломерированности порошков***

Экспериментально зафиксированные высокие температуры горения НП Al (до 2500 °С) позволили предположить, что возможно появление жидких и даже газообразных промежуточных продуктов при горении в воздухе, влияющих на механизм нитридообразования. Следовательно, фазовый и химический состав продуктов горения НП Al можно регулировать, изменяя не только пористость порошкообразного образца, но и давление воздушной среды [108]. В данном разделе приведены результаты исследования влияния давления (атмосферного, понижен-

ного и повышенного) воздуха на характеристики горения и состав продуктов синтеза AlN в воздухе. Особенности горения образцов НП Al массой  $m = 0,5 - 7,0$  г изучались в условиях ограниченного доступа воздуха ( $P_{\text{нач}} = 101,3$  кПа при постоянном объеме) и неограниченного доступа воздуха ( $P_{\text{нач}} = 101,3$  кПа при постоянном давлении), а также при избыточном давлении воздуха ( $P_{\text{изб}} = 1 - 1137$  кПа).

В качестве способа повышения содержания нитридов в продуктах сгорания было рассмотрено горение алюминия в замкнутом объеме (в условиях ограниченного доступа воздуха). Поскольку содержание азота в воздухе в 4 раза выше содержания кислорода, предполагалось, что после связывания кислорода при горении и образования  $Al_2O_3$  будет протекать реакция Al с азотом.

Соответствующие расчеты количества воздуха, необходимого для окисления Al (рис 2 22) по реакции (2 6), показывают, что ~ 75 мас. % Al, вступившего в реакцию, реагируют с азотом воздуха и ~ 25 мас. % Al реагирует с кислородом. То есть практически весь азот, имеющийся в воздухе (80 мас. %), вступает в реакцию горения. Экспериментальная зависимость объема поглощенных газов при горении, построенная по результатам анализа реальных продуктов сгорания НП Al в воздухе (среднее соотношение  $AlN/Al_2O_3 = 2/1$  мас. долей = 6/1 моль. долей продуктов = 3/1 мольных долей исходного Al), находится между расчетными зависимостями для индивидуальных газов. В объеме свободнонасыпанного образца НП Al воздуха содержится в ~ 10 раз меньше, чем необходимо для полного взаимодействия с алюминием по суммарной реакции горения (2 6)



Начальное давление в герметичной камере было равно атмосферному. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.5. Согласно полученным данным, ограничение доступа воздуха позволяет увеличить содержание связанного азота в конечных продуктах горения (на 13,2 мас. % в пересчете на AlN). Снижение давления в результате преимущественного выгорания кислорода воздуха должно приводить к быстрому

затуханию процесса НП Al устойчиво горит в среде азота лишь при  $P_{изб} \sim 203$  кПа и более. В то же время снижение давления должно способствовать протеканию реакций в газовой фазе (по правилу Ле-Шателье) при горении НП Al в воздухе. Рентгенофазовый анализ продуктов показал, что относительная интенсивность рефлексов фазы AlN возрастает при сжигании в бомбе по сравнению с рефлексами AlN, при сжигании в условиях свободного доступа воздуха.

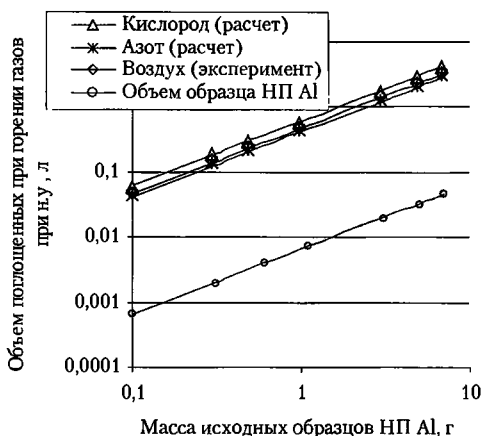


Рис. 2.22 Расчетные и экспериментальные данные по объему поглощенных газов при горении образцов НП Al в воздухе (логарифмическая шкала)

Таблица 2 5  
Сравнительные результаты сжиганий НП Al при свободном доступе воздуха и в замкнутом объеме

Условия эксперимента	$m_{об}$ , г	$m_{в}$ , г	Al/воздух, мас. долей	AlN, мас. %	$\Delta m^{**}$ , %
Замкнутый объем*	2,00	4,40	1,00/2,20	50,7	34,5
Открытый воздух	2,00	$\infty$	1,00/ $\infty$	37,5	30,5

\* Объем 3,43 л; начальное давление 101,8 кПа;  $m_{об}$  — масса образца;  $m_{в}$  — масса воздуха в бомбе.

\*\*  $\Delta m$  — увеличение массы при горении.



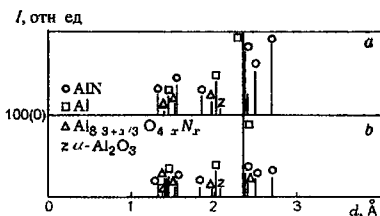


Рис 2.23. Штрихренгенограммы продуктов горения НП Al в воздухе  
*a* — в замкнутом объеме (3,43 л);  
*b* — при свободном доступе воздуха

тальный факт увеличения выхода AlN при горении НП Al при снижающемся давлении позволил сделать вывод об образовании конденсированного нитрида из газообразных продуктов. Вместе с тем, по данным РФА (рис. 2.23), трудно заметить различие в содержании остаточного Al в исследуемых образцах.

В случае замкнутого объема (2,2 л) с увеличением массы образцов НП Al наблюдаются сначала рост, а затем уменьшение содержания AlN. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.6.

В сравнении с контрольным образцом массой 5,0 г, сгоревшим в условиях свободного доступа воздуха, максимально достигнутое увеличение содержания AlN при сжигании в замкнутом объеме составляет 17,8 мас %. Согласно полученным результатам содержание несгоревшего металлического Al антибатно зависимости содержания AlN от массы образцов НП Al минимум наблюдается для образца 3. Горение НП Al в замкнутом объеме приводит к уменьшению остаточного давления газов. С увеличением массы образцов НП Al от 0,1 до 7,0 г давление в бомбе после полного остывания образцов уменьшилось с 100,6 (атмосферное давление) до 61,4 кПа.

Сжигание НП Al в замкнутом объеме не приводит к существенному увеличению содержания AlN в продуктах сгорания образцов больших масс — увеличение выхода нитрида для образцов 1—3 (0,1—0,5 г) табл. 2.6 происходит практически при атмосферном давлении, как и на открытом воздухе. При стационарном горении (образцы 4—7, см. табл. 2.6) содержание AlN

В результате экспериментов при горении НП Al в бомбе наблюдалось увеличение содержания AlN в конечных продуктах. Если бы процесс образования AlN происходил в конденсированной фазе, то, согласно теории твердопламенного СВС, выход AlN должен был уменьшиться. Таким образом, эксперимен-

снижаются и общий уровень степеней превращения при горении образцов в бомбе ниже (рис. 2.24, 2 25), хотя AlN и в этом случае является преобладающим продуктом сгорания и соотношение  $AlN/Al_2O_3 - 1$  остается практически постоянным для различных масс НП Al

Таблица 2.6  
 Результаты сжиганий НП Al в замкнутом объеме  
 (2,2 л, начальное давление 101,3 кПа)

Масса исходных образцов НП Al, г	Исходное массовое соотношение «Al/возд.»	Остаточное давление газов после сжигания, кПа	Время горения, с	AlN, мас. %	Al, мас. %	$Al_2O_3$ (100 % - AlN - Al), мас. %
0,1	1/26,9	100,6	8,1	34,8	16,8	48,4
0,3	1/9,0	99,1	15,8	42,9	14,2	42,5
0,5	1/5,4	97,3	22,5	53,0	9,7	37,3
1,0	1/2,7	94,4	23,8	47,2	13,2	39,6
3,0	1,1/1	81,0	46,0	48,9	14,7	36,4
5,0	1,9/1	70,3	57,9	45,7	18,7	35,6
7,0	2,6/1	61,4	76,9	42,1	20,6	37,4

С целью сравнения размерных характеристик НП и агломерированных НП, а также поиска менее дорогостоящих, чем НП Al, исходных реагентов получения AlN исследовалось влияние степени агломерированности НП Al на выход нитридов в продуктах сгорания [108]. Агломерированные НП Al — «отсевы» в производстве НП Al (фракция 63—100 мкм), имеющие более низкую площадь удельной поверхности (табл. 2.7) и низкую стоимость

Не содержащий агломератов образец порошка (см. табл. 2.7) был приготовлен с помощью электровзрыва алюминиевых проводников диаметром 0,25 мм в аргоне с добавлением азота

Пористые агломераты превосходят по размерам отдельные частицы НП Al в  $10^3$ — $10^4$  раз (рис 2.26)

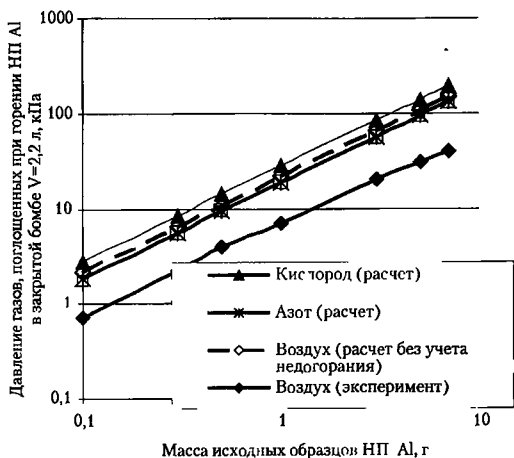


Рис. 2.24. Расчетные и экспериментальные данные по влиянию различных масс НП Al на давление газов, поглощенных при горении образцов НП Al

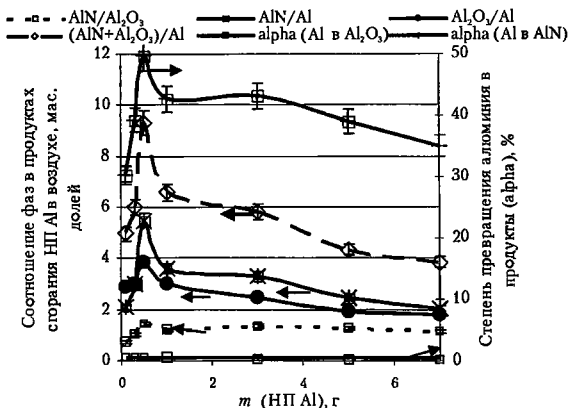


Рис. 2.25. Соотношение фаз продуктов сгорания и степени превращения Al при горении бомбе V = 2,2 л в воздухе образцов НП Al различной массы

## Характеристики исследованных образцов НП Al

Образец НП Al*	$S_{уд}$ **, м <sup>2</sup> /г	$C_{Al}$ , мас. %	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>
Неагломерированный	10,8	88,0	96
Агломерированный	8,8	90,9	122

\* Образцы получены при одинаковой введенной в проводник удельной электрической энергии;

\*\* Определено по методу БЭТ.

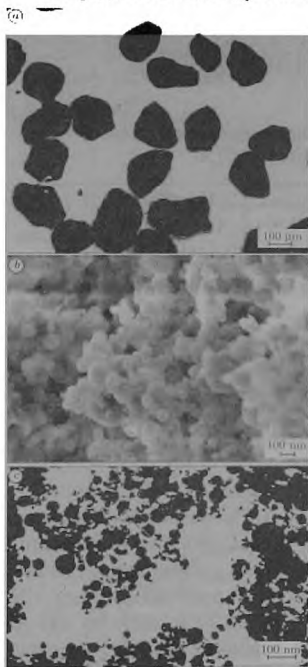


Рис. 2.26. Фотографии агломерированного НП Al (а, б) и НП Al, не содержащего агломератов (в)

Агломераты построены из наночастиц, находящихся в состоянии начальной стадии спекания: между мелкими (~0,06 мкм) частицами имеются зоны контакта, изменяющие форму частиц. Размеры агломератов могут достигать 50–250 мкм в зависимости от условий получения порошков. Тем не менее, насыпная плотность агломерированных НП Al остается в ~7 раз ниже насыпной плотности промышленного порошка АСД-4 [108].

Сравнительная оценка активности образцов агломерированных и неагломерированных НП Al (табл. 2.8) проводилась методом ДТА-ТИ по четырем параметрам.

По активности при изотермическом окислении в воздухе агломерированные и неагломерированные НП Al мал различаются. Исключение составляет степень окисленности при нагревании до 660 °С ( $\alpha_1$ ): агломерация приводит

к уменьшению  $\alpha$ , на 12,2 % (см табл. 2.8), что коррелирует с уменьшением площади удельной поверхности (на 18,5 %)

Активность агломерированных НП Al при их неизотермическом окислении в воздухе снижается по сравнению с неагломерированными НП Al. В условиях ограниченного доступа воздуха максимальная температура при горении образцов агломерированных НП Al более резко уменьшается по сравнению с температурой горения на открытом воздухе (рис. 2.27): снижение достигает 500 °С. Горение агломерированных НП Al при ограничении доступа воздуха (в закрытом реакторе) приводит к уменьшению (на ~ 15 мас. %) выхода AlN в продуктах сгорания в сравнении с содержанием AlN в продуктах сгорания с участием неагломерированного НП Al (рис. 2.28)

Таблица 2.8

*Параметры активности образцов агломерированных и неагломерированных НП Al*

Образец НП Al	$T_{*0}$ , °С	$\alpha_1$ (до 660 °С), %	$\alpha_2$ (до 1000 °С), %	$V_{ок}$ , мг/мин (в интервале температур, °С)	$S/\Delta t$ , отн. ед.
Неагломерированный	525	43,0	74,7	5,0 (550—580)	3,0
Агломерированный	545	30,8	75,3	4,5 (545—555)	2,9

Полученный результат коррелирует с максимальной температурой сгорания (рис. 2.27): содержание AlN в продуктах сгорания уменьшается при более низкой температуре в случае горения агломерированного НП Al. Влияние агломерации особенно заметно при горении различных по массе образцов при неограниченном доступе воздуха (рис. 2.29): для неагломерированного НП Al с увеличением массы наблюдается сначала быстрый, а затем практически линейный рост содержания AlN, достигая 59 мас. % для образцов массой 7 г исходного НП Al. Максимум по содержанию AlN в условиях данного эксперимента не был достигнут. Содержание AlN в продуктах сгорания агломерированного НП Al проходит через максимум (3—4 г). Такой ход зависимости коррелирует с температурой горения НП Al (рис. 2.27). Согласно данным, полученным при изучении

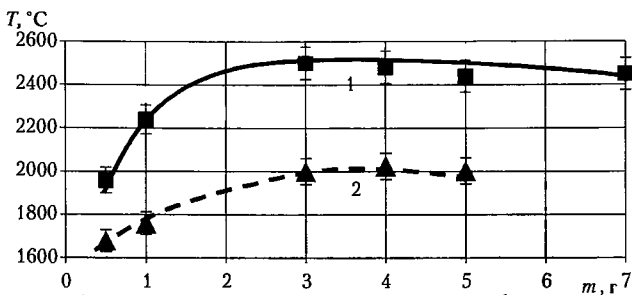


Рис. 2.27. Максимальные температуры горения образцов агломерированного НП Al в зависимости от массы: 1 — условия свободного доступа воздуха; 2 — условия ограниченного доступа воздуха

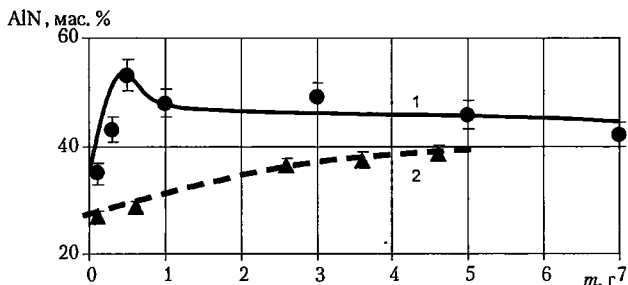


Рис. 2.28. Содержание AlN в продуктах сгорания образцов НП Al, сгоревших в условиях ограниченного доступа воздуха, в зависимости от массы образцов: 1 — неагломерированный; 2 — агломерированный

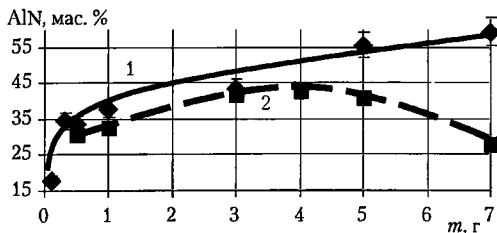


Рис. 2.29. Содержание AlN в продуктах сгорания образцов НП Al, сгоревших в условиях свободного доступа воздуха, в зависимости от массы образцов: 1 — неагломерированный; 2 — агломерированный

влияния повышенного давления воздуха на процесс горения агломерированного НП Al, с повышением давления длительность процесса горения уменьшается, а значение максимальной температуры горения образцов сначала растет, а затем уменьшается (рис 2 30). Такие зависимости могут быть связаны с уменьшением вклада газофазной компоненты при горении. В то же время повышение давления приводит к заметному росту значения содержания AlN (на 10 мас. %) в продуктах горения обоих образцов, но для агломерированного НП Al с дальнейшим увеличением давления наблюдалось снижение значений содержания AlN (рис 2 30).

$w \cdot 10^3$ , кг/с (Al N, мас. %)

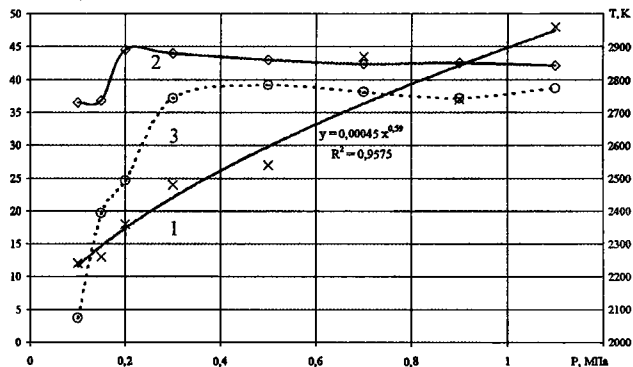


Рис 2 30. Массовая скорость горения нанопорошков алюминия (1), содержание AlN в продуктах сгорания (2) и максимальные значения температур горения (3) образцов массой 3 г в замкнутом объеме в зависимости от абсолютного давления воздуха

Продукты сгорания НП Al при избыточном давлении содержат большее количество связанного азота по сравнению с образцами, сгоревшими на открытом воздухе. Наибольший выход нитридной фазы наблюдается при избыточных давлениях 0,1 МПа. Увеличение давления до 0,5 МПа приводит к снижению выхода нитрида, который в дальнейшем остается на одном уровне. С ростом давления резко увеличивается скорость горения образцов (см рис. 2.30).

По сравнению с образцами, сгоревшими при атмосферно давлении, продукты сгорания при повышенном давлении имеют иную структуру. Различия заметны как на микроуровне так и визуально. Возрастает прочность спека продуктов горения, возникает большое количество сквозных каналов в массе сгоревшего образца. При рассмотрении продуктов с помощью оптического микроскопа заметны образования в виде «пены» полые стеклообразные структуры, являющиеся, по-видимому застывшим расплавом  $Al_2O_3$ . На микрофотографиях (рис. 2.31) видны оплавленные структуры. Характер микроструктуры продуктов горения позволяет заключить, что их образование происходило с участием расплава. Значения максимальных температур горения (2000–2440 °С) соответствуют температуре плавления оксида  $Al_2O_3$ . В продуктах сгорания наблюдается два вида сферических частиц размером около 1 мкм:

- обладающие металлическим блеском, что позволяет идентифицировать их как частицы Al;
- белые с матовой поверхностью, «вырастающие» из расплавленной массы.

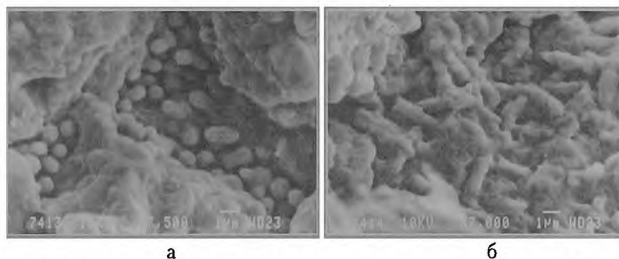


Рис. 2.31. Фотографии поверхности продуктов горения НП Al, сформированных при избыточном давлении воздуха  $P_{изб} = 0,3$  МПа ( $a \times 7500$ ;  $b \times 7000$ )

С ростом давления температура кипения Al повышается а также возрастает вязкость расплавленных фаз (Al,  $Al_2O_3$ ). Рост давления двояким образом влияет на образование газовой фазы: с одной стороны увеличивается скорость диффузии окислителя на первой стадии горения с образованием оксидов, ускоряется их взаимодействие с компонентами воздуха



с другой — подавляется образование летучих продуктов и испарение Al. Увеличение вязкости расплава образующегося оксида и металла с ростом давления затрудняет диффузию окислителя вглубь образца, поэтому в реакцию вступают лишь поверхностные слои

Вследствие высоких скоростей протекающих процессов температурные зависимости имеют крутой подъем на начальном этапе, что свидетельствует о высокой скорости выделения тепла. Интенсивность свечения практически мгновенно (от момента воспламенения) выходит на максимальный уровень (рис 2 32)

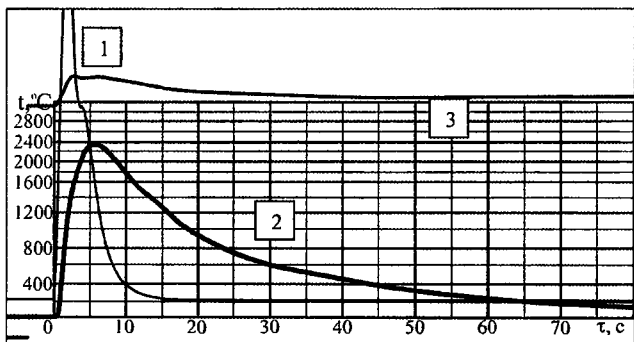


Рис 2 32 Осциллограмма процесса горения НП Al при повышенном давлении  $P_{наб} = 0,6$  МПа 1 — яркость свечения; 2 — показания термопары; 3 — изменение давления

Таким образом, содержание AlN в продуктах сгорания НП Al имеет тенденцию к увеличению при повышении давления воздуха. Наблюдается корреляция максимальной температуры горения образцов с выходом нитрида.

### 2.2.5. Горение нанопорошка алюминия в азот-кислородных газовых смесях

В разд. 2.2.2–2.2.4 представлены результаты изучения горения НП Al в воздухе ( $N_2/O_2 = 4$ ). Экспериментальное обоснование нитридообразования при горении НП Al необходимо дополнить исследованиями по процессу горения НП Al в азоткислородных газовых смесях. Анализ процесса горения НП Al в азоткислородных газовых смесях проводилось при различных соотношениях  $O_2/N_2 = 0-100$  об. % газовые смеси подвергались газохроматографическому анализу для определения содержания  $O_2$  и  $N_2$ . Относительная погрешность определений не превышала 2 %.

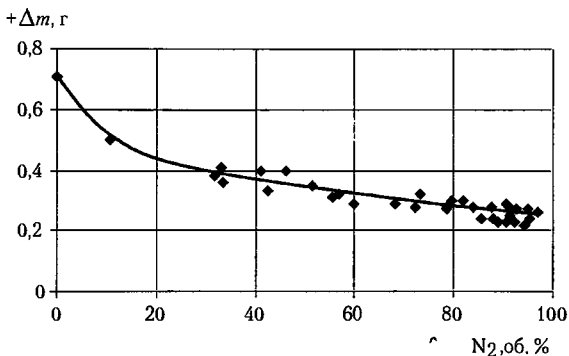


Рис 2 33 Изменение массы продуктов горения 1 г НП Al в зависимости от состава исходной газовой среды в камере сгорания при  $P_{const} = 1$  атм

Камера сгорания имела объем  $V = 1023$  см<sup>3</sup>. Масса образцов НП Al во всех опытах была постоянной и составляла 1 г. На рис. 2 33 представлена зависимость увеличения массы продуктов сгорания от содержания  $N_2$  в исходной газовой смеси. Наибольшее увеличение массы (0,71 г) имело место при сжигании в  $O_2$ . Сжигание свободнонасыщенного НП Al в атмосфере чистого  $N_2$  не удалось осуществить, так как образцы не воспламенялись при давлении 1 атм. Воспламенение образцов наступало при содержании

$O_2$  в газовой среде более 2 об. %, что указывает на значительную роль кислорода в механизме окисления частиц на 1 стадии.

Зависимость изменения содержания связанного азота от газового состава исходной газовой среды представлена на рис. 2.34. Количество связанного азота (в пересчете на  $AlN$ ) в продуктах сгорания линейно увеличивается с повышением количества  $N_2$  в газовой смеси от 0 до 90 об. %, затем достигает максимума (53,3 мас. %  $AlN$ ) при 92–94 об. % и при содержании азота 97–98 об. % начинает снижаться. При содержании  $N_2$  в исходной газовой смеси 99–100 % об. образцы НП  $Al$  не воспламенялись. Для воспламенения НП  $Al$  в азоткислородной смеси при атмосферном давлении необходимо присутствие в газовой среде 2–3 % об кислорода, который обеспечивает воспламенение за счет высокой теплотворной способности процесса окислительного взаимодействия  $Al$  и кислорода

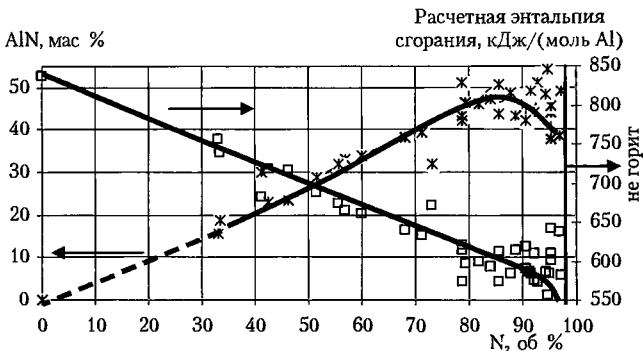


Рис 2.34. Содержание  $AlN$  в продуктах сгорания образцов нанопорошков  $Al$  массой 1 г и соответствующие расчетные энтальпии сгорания ( $-\Delta H_{298}^{\circ}$ ) в зависимости от начального содержания азота в смеси с кислородом при давлении 101,3 кПа

На графике (рис. 2.35) имеется два излома при концентрациях  $N_2$  7–15 и 90–96 об. %. Изломы вызваны двумя противоположными процессами. Первый — температурное расширение газов в камере, нагретых в результате горения  $Al$ . Вторым — поглощение газов в результате связывания  $O_2$  и  $N_2$  в  $Al_2O_3$  и  $AlN$ .

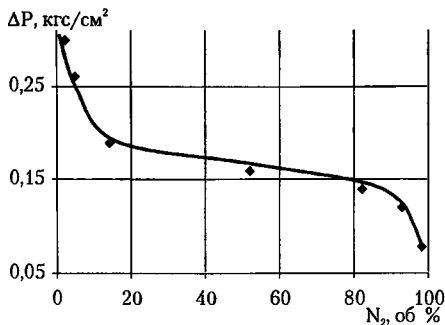


Рис. 2.35 Изменение перепада давления в камере сгорания при сжигании НП Al в азоткислородных газовых средах

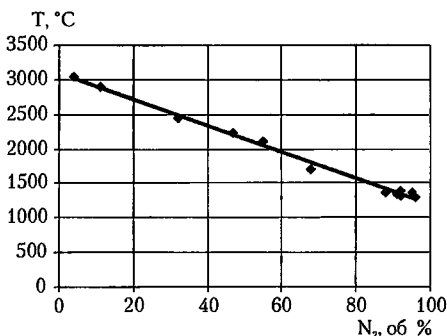


Рис. 2.36 Влияние содержания  $N_2$  в смеси  $N_2/O_2$  на температуру горения НП Al ( $m = 1$  г)

Процесс образования  $Al_2O_3$  вызывает наибольшее поглощение кислорода (левый излом) — 0,89 единицы массы  $O_2$  на единицу массы Al. Правый излом связан с процессом недогорания в условиях высоких концентраций азота в смеси (рис. 2.34). Температура горения снижается при повышении содержания азота в смеси (см. рис. 2.34). При содержании азота более 98 об. % в смеси с кислородом, горение НП Al не инициируется.

Максимальное содержание связанного азота (17–18 мас %) в продуктах сгорания наблюдается при содержании азота в исходной смеси 80 об. % и выше (см. рис. 2.34)

### 2.3. Влияние добавок на нитридообразование при горении нанопорошка алюминия в воздухе

С целью изучения возможности регулирования интенсивности нитридообразования было исследовано влияние ряда добавок на процесс и продукты горения НП Al в воздухе. Добавки влияли на значения температуры горения, т. е. проявляли свое действие на второй нитридообразующей стадии горения. Кроме того, выбор добавок ограничивался их небольшим содержанием, чтобы избежать взаимодействия Al с добавкой, а не с воздухом при горении. Добавки также должны быть горючими материалами, содержащими вещества не в максимальной степени окисленности (не оксиды). Интерес представляет исследование каталитической активности добавок, так как механизм катализа процессов СВС до сих пор не изучен.

Влияние добавок на процесс горения грубодисперсных порошков Al в воздухе исследовано многими авторами, начиная с классических работ П. Ф. Похила и И. Глассмана [19]. В ряде работ изучены кинетические и тепловые характеристики горения частиц сплавов Al-Mg в воздухе и показано, что конечные продукты горения кроме оксидов алюминия и магния содержат в значительных количествах шпинель  $Al_2MgO_4$  [23]. Э. Л. Дрейзиным установлено [40], что при горении частиц сплавов Al-Mg в воздухе наряду с оксидными, шпинельными фазами может образовываться оксинитрид  $Al_3O_3N$  в конечных продуктах горения. В [14–16] исследовались процессы окисления порошков сплавов Al с редкоземельными металлами, введение которых способствует охрупчиванию оксидной оболочки на частицах Al. В работе [109] изучено горение частиц Al, капсулированного пленками тугоплавких металлов (никелем, медью, железом). Введение таких добавок уменьшает агломерацию частиц при горении в составе ЭКС, повышает полноту сгорания и максимальную температуру факела. В работе [110] порошок АСД-4 модифицировался фторсодержащими полимерными пленками и исследовалось горение аэровзвесей этого порошка. Нанесение фторсодержащих покрытий приводило к снижению периода задержки воспламенения частиц и росту реакционной способности порошка, что увеличивало скорость горения аэровзвеси. *В исследованиях по влиянию добавок на горение грубодисперсных*

частиц Al в воздухе, как правило, не анализировались продукты сгорания. Исключение составляет работа [111], в которой проводился расчет фазового состава продуктов сгорания Al в воздухе. В [111] с помощью программы «АСТРА» выполнен расчет равновесной термодинамической температуры горения и относительного массового содержания конденсированных продуктов горения для переобогащенных аэрозвесей. Показано, что в конечных продуктах горения аэрозвеси Al с коэффициентом избытка окислителя 0,25 должен содержаться AlN, причем приведено соотношение  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,9$  в конечных продуктах горения, но экспериментальных результатов, подтверждающих расчеты, в работе не приведено. Одним из факторов, влияющих на выход нитридной фазы в конечных продуктах горения, является использование добавок [112].

В отличие от самораспространяющегося высокотемпературного синтеза AlN, в котором используется чистый азот, эксперименты по горению НП Al с добавками проводились в атмосфере воздуха при атмосферном давлении, начальной комнатной температуре и относительной влажности воздуха ~ 70 %. Методика сжигания свободнонасыпанных конических образцов НП Al с добавками и без добавок подробно изложена в разд. 2.2 1 и идентична для всех экспериментов, обсуждаемых в данном разделе, что обеспечивает сравнимость результатов. Наблюдаемый визуально процесс горения также был практически одинаковым для всех образцов НП Al и протекал в одну или две стадии: из точки локального инициирования по поверхности образца в виде тепловых волн проходил фронт горения, постепенно распространяясь по всей поверхности образца (стадия 1 — диффузионное окисление). В зависимости от реакционной способности НП Al, начиная с зоны минимального теплоотвода (не обязательно из геометрической середины конического образца), с последующим охватом всего образца, наблюдалось яркое белое свечение (стадия 2 — горение в режиме теплового взрыва [113]): температура НП Al увеличивалась до 2000–2400 °С. Для всех образцов  $m = 0,5–50,0$  г полное время горения составляло не более 100 с, после чего происходило остывание.

### 2.3.1. Добавки нанопорошков

Для исследования влияния на процессы горения НП Al в воздухе были выбраны добавки простых веществ, также представляющие собой НП, состоящие из частиц размером менее 300 нм: Cu, Ni, Fe, Sn, Si, C, B, W, Mo. Нанопорошки Cu, Ni, Fe, Sn, W и Mo были получены методом ЭВП, а НП Si и B – кальцийтермическим восстановлением из оксидов НП C (сажа) был получен неполным окислением углеводов.

Выбор добавок определялся следующими данными: Mo, W и Fe являются известными катализаторами биохимического и химического связывания азота в протонных и апротонных средах (см. гл 1); Si, C, Sn – сильные восстановители, образующие, как и Al, газообразные оксиды SiO, CO, SnO. Отличительной особенностью добавки Sn также является снижение температуры в процессе горения из-за легкоплавкости. Бор образует субоксиды ( $\text{BO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}$ , BO) и является химическим аналогом Al. Медь и никель – металлы, образующие устойчивые одновалентные оксиды, являющиеся катализаторами горения различных систем [1]. Количество добавок (табл. 2 9) составляло 10 мас. % при общей массе смесей 4 г.

В целом, процесс горения всех образцов был подобным, но горение нескольких образцов имело особенности. При горении образца, содержащего в качестве добавки НП олова (образец 5), наблюдалось выделение дыма и желтое окрашивание поверхности продуктов во время горения. Это может быть связано с возгонкой продукта горения олова – оксида  $\text{SnO}_2$  ( $T_{\text{возг}} = 1900 \text{ }^\circ\text{C}$ ). После инициирования процесса горения образца с добавкой сажи (образец 7) фронт распространялся с более высокой скоростью по сравнению с другими добавками; объясняется это, вероятно, газификацией при горении сажи

Результаты количественного анализа присутствующих в продуктах горения фаз представлены в табл. 2 9. Состав продуктов сгорания образцов НП Al с добавками представлен основными фазами AlN,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$ , Al,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Фазы оксида алюминия содержат две модификации  $\alpha$ - и  $\gamma$ -, причем  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  присутствует в продуктах сгорания в следовых количествах, температура образцов на второй стадии их горения высока ( $> 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и достаточна для перехода  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

При анализе рентгенограмм продуктов сгорания образца, содержащего НП меди, обнаружены интерметаллиды  $\text{CuAl}_2$  и  $\text{CuAl}$ , имеющие свои характерные пики плавления на зависимостях ДТА:  $\text{CuAl}_2$  ( $T_{\text{пл}} = 590^\circ\text{C}$ ) и  $\text{CuAl}$  ( $T_{\text{пл}} = 550^\circ\text{C}$ ).

Таблица 2 9

*Термодинамические свойства добавок, их оксидов и нитридов*

Добавка	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{квп}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{ок}}^f$ , кДж/(моль металла)	$T_{\text{ок}}^{\text{пл}},$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{ок}}^{\text{квп}},$ $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{нитрид}}^f$ , кДж/(моль металла)
Al	660	2250	-838 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	2044	—	-319 (AlN)
Si	1415	2360	-878 ( $\text{SiO}_2$ (кварц))	1713	2590	-250 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )
Ni	1453	2800	-238 ( $\text{NiO}_3$ )	1990	—	Неуст.
Sn	232	2430	-581 ( $\text{SnO}_2$ )	1900 возг	—	Неуст.
C	3650 возг	—	-393 ( $\text{CO}_2$ (газ))	—	-79 возг.	+293 (CN (газ))
$\text{B}_{\text{чери}}$	2075	2550	-625 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ (кр))	450	2250	-251 (BN)
W	3380	5930	-836 ( $\text{WO}_3$ )	1357 возг	—	-72 ( $\text{W}_2\text{N}$ )
Mo	2622	4800	-744 ( $\text{MoO}_3$ )	1185	—	-70 ( $\text{Mo}_2\text{N}$ )
Fe	1539	2740	-410 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	1565	—	-4 ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) -2 ( $\text{Fe}_3\text{N}$ )
Cu	1083	2595	-142 ( $\text{CuO}$ )	1235	1800	Неуст
LiF	849	1700	-598 ( $\text{Li}_2\text{O}$ )	1453	Выше 1500 возг.	-55 ( $\text{Li}_3\text{N}$ )

В продуктах сгорания образца, содержащего НП Sn, обнаружена фаза  $\text{SnO}_2$ . В присутствии добавки НП Sn наблюдалось наибольшее содержание остаточного Al (38 мас. %) при наименьшем содержании AlN (12 мас. %) в продуктах сгорания (табл. 2.10). Фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_4\text{C}_3$  наблюдались на рентгенограммах продуктов сгорания образца с добавкой сажи (образец 7). Продукты сгорания образца с добавкой бора содержали следовые количества  $\text{B}_2\text{O}_3$  (гексагональной) и шпинели  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (орторомбической)



Дериватограммы продуктов сгорания смесей НП Al с добавками записывались в одинаковых условиях при нагреве до 1000 °С в воздухе. Температуры начала окисления воздухом продуктов сгорания (табл. 2.11) находятся в диапазоне 540–630 °С, т.е. близки к температурам плавления остаточного Al, исключение составляет образец с добавкой сажи ( $T_{\text{но}} = 780$  °С). Для этого образца, в отличие от других, при 640 °С наблюдается незначительное снижение массы, а с ростом температуры (при 780 °С) наблюдается резкий рост массы, связанный с процессом доокисления. На зависимостях ДТА образцов с добавками Sn и Si заметны пики плавления твердых растворов AlSn (1.1) ( $T_{\text{пл}} = 600$  °С) и AlSi (3.2) ( $T_{\text{пл}} = 580$  °С) соответственно.

Таблица 2.10  
Состав продуктов сгорания смесей НП Al с добавками

Добавка	Содержание фаз, % (по РФА)				Другие фазы (менее 3 % мас.)
	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N	
—	33	13	27	17	—
Cu	29	20	26	17	CuAl <sub>2</sub> , CuAl
Ni	22	11	26	18	—
Fe	10	12	32	17	
Sn	40	12	12	12	SnO <sub>2</sub>
Si	31	11	28	16	
C	5	7	35	5	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> OC
B	13	13	30	12	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 9Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 2B <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
W	14	22	31	17	—
Mo	23	23	37	16	—

Рентгенофазовый и дифференциальный термический анализы не позволяют получить точных данных по содержанию связанного азота в продуктах сгорания порошков алюминия в воздухе. Точное содержание связанного азота позволяет определить химический анализ по Кьельдалю (табл. 2.12).

Таблица 2.11

Результаты дифференциального термического анализа  
продуктов горения смесей НП Al с добавками

Добавка	$T_{\text{г.о.}}, ^\circ\text{C}$	$+\Delta t, \%$ до $900 ^\circ\text{C}$	Средняя $V_{\text{ок.}}$ кг $\text{O}_2/\text{ч} \cdot 10^{-4}$		$Al_{\text{ок.}}$ мас. % (по ДТА)
			1 участок ( $500-800 ^\circ\text{C}$ )	2 участок ( $800-900 ^\circ\text{C}$ )	
—	600	0,60	0,069	0,338	23
Cu	500	2,15	0,120	0,675	7
Ni	540	0,80	0,060	0,300	7
Fe	600	1,10	0,068	0,360	15
Sn	590	2,80	0,127	0,990	38
Si	630	0,50	0,059	0,281	3
C	780	1,15	0,225	0,534	3
B	600	0,80	0,086	0,394	20
W	600	1,60	0,140	0,638	4
Mo	540	4,05	0,113	1,163	3

При горении НП Al с добавками в воздухе наибольший выход AlN (в пересчете на связанный азот) наблюдался для добавок НП Fe, Mo и W. В то же время выход AlN в продуктах сгорания НП Al с 9 % НП Fe, Mo и W (табл. 2.12) не коррелирует с длительностью стадий горения (табл. 2.13), что не позволяет объяснить влияние добавок на кинетические параметры процесса. Вероятно, термохимические особенности сгорания добавок играют основную роль в механизме их действия.

Температура при горении образцов НП Al с добавками НП W и Mo (обр. 9, 10) была максимальной. Содержания AlN (в пересчете на связанный азот) в продуктах сгорания этих образцов также максимально — 60,1 и 66,7 мас. % соответственно. Процесс горения W-содержащего образца характеризовался максимальной длительностью второй стадии горения — 30 с. Наибольшее содержание AlN в продуктах сгорания (по рентгенофазовому анализу) 37 % обнаружено для Mo-содержащего образца. Средняя скорость неизотермического окисления продуктов сгорания W-содержащего образца (см. табл. 2.11) была максимальной ( $1,16 \cdot 10^{-4}$  кг  $\text{O}_2/\text{ч}$ ). При неизотермическом окислении продуктов сгорания образца НП Al с добавкой НП Mo

максимальное среди других добавок увеличение массы составляло 4,05 %. Таким образом, добавки НП W и Mo максимально усиливают нитридообразование при горении НП Al. Во время второй стадии горения образцов, соединения алюминия могут находиться в жидком и даже газообразном состоянии: температура в зоне горения превышала температуру плавления  $Al_2O_3$  ( $T_{пл} = 2044$  °C). Следует также учитывать теплотворные способности добавок, которые целесообразно сравнить с содержанием AlN в продуктах сгорания (см. табл. 2.12). Из табл. 2.9 следует, что все добавки, кроме бора, по калорийности уступают самому Al и должны незначительно снижать общую теплотворную способность смеси. Наибольшей калорийностью при горении должны обладать НП Al без добавок (образец 1), НП Al с добавками НП В и НП С (образцы 7, 8). Следовательно, наибольшие температуры при горении должны наблюдаться для НП Al без добавок (образец 1), НП Al с добавками НП В и НП С (образцы 7, 8).

Таблица 2.12  
Тепловой вклад добавок при горении НП Al  
и содержание AlN в продуктах сгорания

<b>Добавка →</b>	—	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe</b>	<b>Sn</b>
$\Delta H_f$ оксида, кДж/моль	$\alpha-Al_2O_3$ -1675	CuO -142	NiO -238	$Fe_2O_3$ -820	$SnO_2$ -581
AlN (по N, %)	$53,4 \pm 1,7$	$53,0 \pm 0,2$	$54,4 \pm 0,3$	$59,0 \pm 0,6$	$29,2 \pm 2,1$
<b>Добавка →</b>	<b>Si</b>	<b>C</b>	<b>B</b>	<b>W</b>	<b>Mo</b>
$\Delta H_f$ оксида, кДж/моль	$SiO_2$ -210	$CO_2$ -393	$B_2O_3$ -1255	$WO_3$ -836	$MoO_3$ -744
AlN (по N, %)	$55,8 \pm 5,7$	$53,3 \pm 1,0$	$54,0 \pm 1,7$	$60,1 \pm 1,7$	$66,7 \pm 2,3$

Нитридообразование не зависит от теплотворной способности добавок. Не коррелирует содержание AlN в продуктах горения образцов и с длительностью второй (нитридообразующей) стадии горения (см. табл. 2.13). Исключение составляет образец с добавкой НП W. Проведенные исследования показали, что добавка Sn максимально снижает количество связанного азота (в 1,8 раза), а добавки железа, W, Mo максимально увеличивают (в 1,25 раза). Остальные добавки менее существенно влияют на количество связанного азота в конечных продуктах горения НП Al

Таблица 2.13

*Длительность стадий горения НП Al с добавками и содержание AlN и остаточного Al в продуктах сгорания*

Добавка	Длительность стадий, с		Содержание остаточного Al, %	Содержание AlN (по содержанию азота), %
	1-я	2-я		
—	10	20	23	53,4±0,5
Cu	8	16	6,5	53,0±0,6
Ni	6	18	7	54,4±1,0
Fe	7	17	15	59,0±0,2
Sn	28	15	38	29,2±0,6
Si	18	20	3	55,8±1,7
C	6	16	3	53,3±0,3
B	24	17	20	54,0±0,5
W	7	30	4	60,1±6,6
Mo	6	20	3	66,7±0,7

Добавка НП бора представляла наибольший интерес, так как бор используется в синтезе керамических материалов состава AlN-BN (АБН-керамика). Кроме того, бор является химическим аналогом Al, а по калорийности превосходит его [1]. Совместное горение НП Al с 10 мас. % бора происходит в две стадии при относительно небольшом содержании остаточного Al в продуктах горения (13 мас. %). Наличие 10 % бора в смеси с НП Al увеличивает длительность 1-й стадии горения в 2,4 раза. Изучение совместного горения смесей НП (Al + B) проводилось для исследования нитридообразования в зависимости от количества вводимой добавки бора.

### **2.3.2. Добавка нанопорошка бора**

По результатам, полученным в разд. 2.3.1, поиск добавок, влияющих на нитридообразование, был продолжен среди веществ, имеющих высокую теплотворную способность, сравнимую с алюминием (см. табл. 2.9). Среди известных добавок низкой плотностью и высокой теплотой сгорания обладает добавка

бора. Учитывая, что черный бор несущественно влиял на пиритрообразование при горении НП Al (раздел 2.3.1), в дальнейших экспериментах использовался бор ( $S_{уд} = 11 \text{ м}^2/\text{г}$ ), полученный методом кальцийтермии. Влияние соотношения компонентов НП Al и аморфного «коричневого» бора (НП Al + B) на состав продуктов сгорания изучалось при фиксированной массе образцов  $m = 4 \text{ г}$ . Совместное горение НП Al с фиксированным содержанием добавки бора исследовалось также для смесей различной массы

Двухстадийность наблюдалась при горении не всех смесей. Особенностью горения смесей с добавками бора является зеленоватое свечение, что связано с окрашиванием пламени летучими соединениями бора. Максимальная температура горения смесей (НП Al + B) достигается при содержании 20 % бора в смеси с общей массой 4 г, а при дальнейшем увеличении содержания бора температура имела тенденцию к снижению (рис. 2.37). Для смесей (НП Al + 15 % B) образцы массой менее 0,5 г сгорали в воздухе в одну стадию. Но горение всех образцов  $m > 0,5 \text{ г}$  протекало в две стадии. Темп роста максимальной температуры горения был наиболее высок при изменении массы образцов от 0,5 до 4 г, при дальнейшем увеличении массы образцов рост температуры замедлялся. Максимальное значение температур горения достигалось для образцов с массой 15 г (рис. 2.38). Регистрация относительных температур горения проводилась с помощью термопар ВР5/ВР20, спай которых был защищен керамическим колпачком. По термограмме определялись максимальная температура горения и длительность процесса. Характерная зависимость изменения температуры от времени горения приведена на рис. 2.39. В отличие от термограммы горения НП Al (рис. 2.39, 1), на термограмме смеси НП (Al + 15 % B) (см. рис. 2.39, 2) хорошо выражена стадия 1.

В разд. 2.3.1 были приведены результаты измерений времени горения смесей, и было показано, что добавка бора увеличивает длительность 1-й стадии горения образца НП (Al + 9 % B). Максимальная температура горения смесей НП (Al + B) достигается при содержании 20 мас. % НП бора в смеси, а затем имеет тенденцию к снижению (см. рис. 2.37). Полное время горения — временной интервал от зажигания до достижения образцом температуры  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  при остывании — увеличивается при повышении содержания бора в исходной смеси.

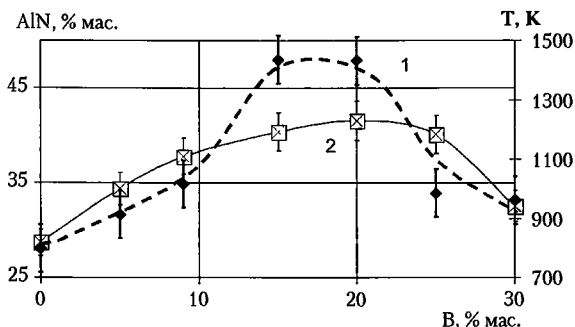


Рис. 2.37 Максимальные относительные температуры горения образцов НП Al с добавками бора (1) и содержание связанного азота (2) в продуктах сгорания образцов НП (Al + B)

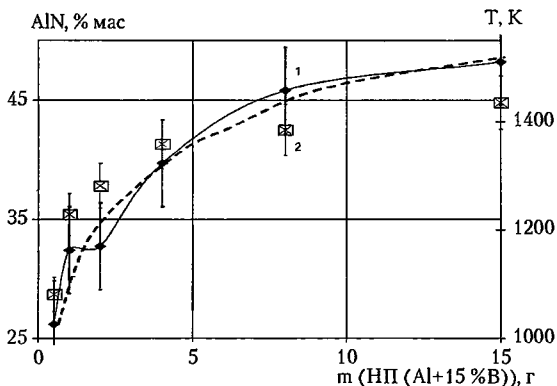


Рис. 2.38 Максимальные относительные температуры горения образцов НП Al с добавками бора (1) и содержание связанного азота (2) в продуктах сгорания образцов НП (Al + 15 % B) различной массы

Продукты сгорания смесей НП (Al + B) представляли собой твердые спекы серого цвета и по виду были аналогичны продуктам сгорания НП Al с добавками НП B табл. 2.14 представлены результаты РФА продуктов сгорания образца НП (Al + 15 % B)  $m = 4$  г (образец с данной массой присутствовал в обеих сери-

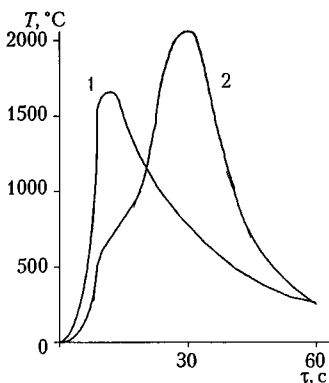


Рис 2.39 Температурные зависимости горения НП Al (1) и НП (Al+15 % B) (2) в воздухе

ях образцов, см. рис. 2.37 и 2.38). Наряду с четырьмя основными фазами ( $AlN$ ,  $Al_3O_3N$ ,  $Al$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ), на рентгенограмме присутствуют рефлексы шпинели состава  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ . Других соединений бора не обнаружено, что может быть связано как с их капсулированием соединениями Al, так и с рентгеноаморфностью.

Дифференциальный термический анализ продуктов сгорания смесей НП Al и бора проводился до  $1500^\circ C$  при скорости нагрева  $15^\circ C/мин$ . Характерная дериватограмма продуктов

сгорания приведена на рис 2.40. Общий вид дериватограмм продуктов сгорания изучаемых смесей НП (Al + B) приблизительно одинаков. По зависимостям ТТ видно, что во всем диапазоне температур выше температуры плавления Al происходит увеличение массы. При  $1070^\circ C$  на ДТА начинается экзоэффект, сопровождающийся повышением скорости роста массы образцов. Температура начала окисления составляет  $620^\circ C$ . Окисление Al и AlN кислородом воздуха сопровождается увеличением массы. Полное окисление продуктов горения  $m \sim 0,3$  г заканчивается в большинстве случаев при  $1450-1500^\circ C$ .

Таблица 2.14

Результаты рентгенофазового анализа продуктов сгорания образца НП (Al+15 % B)

№ рефлекса	$I_{отн}, \%$	$d, \text{Å}$	$2\theta, \text{град.}$	Фаза (интенсивность стандартного рефлекса)
1	12	3,48	25,58	$\alpha-Al_2O_3$ (75)
2	8	3,35	26,60	$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ (100)
3	4	2,80	31,94	$Al_3O_3N$ (30)

№ рефлекса	$I_{отн}, \%$	$d, \text{Å}$	$2\theta, \text{град.}$	Фаза (интенсивность стандартного рефлекса)
4	100	2,70	33,24	AlN(80)
5	7	2,63	34,20	Не определена
6	13	2,55	35,13	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (98)
7	58	2,49	36,06	AlN (60)
8	28	2,39	37,64	$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ (100)
9	83	2,37	37,94	AlN (100)
10	28	2,34	38,50	Al (100)
11	2	2,17	41,58	$9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (100)
12	13	2,09	43,36	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100)
13	16	2,02	44,78	Al (40)
14	13	1,98	45,82	$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ (60)
15	24	1,83	49,84	AlN (25)
16	6	1,74	52,55	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (43)
17	12	1,60	57,51	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (81)
18	46	1,56	59,40	AlN (40)
19	24	1,53	60,72	$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ (35)
20	3	1,51	61,53	$9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (100)
21	7	1,43	65,18	Al (30)
22	34	1,41	66,10	AlN (25)
23	26	1,40	66,82	$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ (85)
24	7	1,37	68,20	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (45)

При нагревании до 1500 °С AlN окисляется полностью: в продуктах окисления образца не обнаружено связанного азота. Наиболее высокое содержание AlN (44,8 мас. %) в продуктах сгорания соответствовало максимальной массе (15 г) исходной смеси НП (Al + 15 % В). Определение микроструктурных характеристик спеков — продуктов сгорания смесей НП (Al + В) — производилось с помощью растрового электронного микроскопа JSM-840. На рис. 2.41, а–г представлены электронно-микроскопические фотографии продуктов сгорания смеси НП (Al + 20 % В). На фотографиях показан



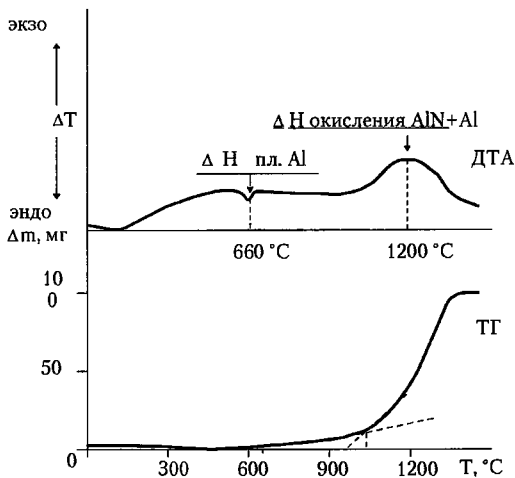


Рис 2 40 Дериватограмма продуктов сгорания смеси НП (Al + 15 % B), атмосфера – воздух,  $m = 0,3$  г

характерный фрагмент поверхности спека. Он состоит из сплавленных массивных кристаллов. Скол фрагмента спека имеет заплавленную внешнюю оболочку и пористую внутреннюю структуру. Пористая структура сформирована из игольчатых поликристаллов, соединенных между собой. Поликристаллы имеют диаметр до 10 и длину до 200 мкм. Игольчатые кристаллы состоят из мелких фрагментов с характерными размерами 1–5 мкм.

Первая низкотемпературная стадия горения смесей НП (Al + B) связана с окислением НП Al, накоплением продуктов и прогревом реагентов, необходимым для протекания второй стадии. Несмотря на сравнимость площадей удельных поверхностей НП Al и НП бора, последний, вероятно, не вступит в реакцию горения на первой стадии. Частицы бора покрываются жидкой пленкой  $B_2O_3$ . Часть тепла реакции горения Al расходуется на плавление и газификацию  $B_2O_3$ , что является причиной увеличения длительности 1-й стадии горения смесей

НП (Al + B). Начало второй стадии горения НП Al, сопровождающееся резким повышением температуры горения, вероятно, инициирует интенсивный процесс горения бора. Оксид бора плавится ( $T_{пл} \approx 450 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), испаряется с поверхности частиц, вследствие чего возможен переход горения бора в кинетический режим. Экспериментально установлено, что при массе смеси 4 г максимальная температура горения образцов НП (Al + B) достигается для образца с добавкой 20 % бора. Обобщая экспериментальные факты, можно заключить, что при совместном горении НП Al и бора, увеличивается максимальная температура горения и полное время горения смесей. Были сожжены и проанализированы с помощью РФА смеси НП (Al + 40 % B), НП (Al + 50 % B), НП (Al + 80 % B)  $m = 4$  г. С увеличением содержания бора в исходной смеси меняется фазовый состав продуктов горения (табл. 2.15).

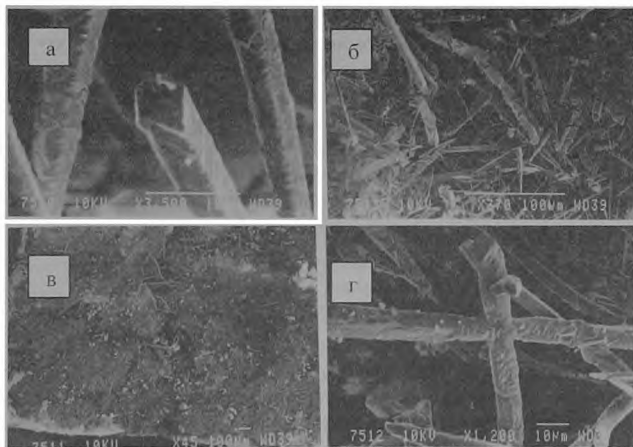


Рис. 2.41. Фотографии продуктов сгорания в воздухе смеси НП (Al + 20 % B) при различных увеличениях (а×3500; б×770; в×45; г×1200)

Таблица 2.15

*Результаты РФА продуктов сгорания смесей НП (Al + B)*

Состав исходного образца	Продукты сгорания	
	Основная фаза	Другие фазы
НП (Al + 15 % B)*	AlN	Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N, Al, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
НП (Al + 40 % B)*	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN, 9 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · 2 B <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al, Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N
НП (Al + 50 % B)*	BN	AlN, Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N, Al
НП (Al + 80 % B)**	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al

\* Двухстадийное горение

\*\* Одностадийное горение

Увеличение содержания бора до 80 мас. % в смеси с НП Al приводит к изменению не только характера горения, но и состава продуктов: горение протекает в одну стадию, хотя легко инициируется. Горение образцов протекает за ~ 300 с и затухает, что, вероятно, связано с образованием значительных количеств оксида бора, блокирующего развитие процесса. Частицы Al и продукты их неполного окисления покрыты оксидом бора, либо рентгеноаморфны. Спек продуктов сгорания в разрезе выглядит следующим образом: внутренняя часть спека — белого цвета и покрыта черной оболочкой. Внутренняя и внешняя части спека были проанализированы на РФА:

Части спека	Основная фаза (по рентгенограмме)	Сопутствующие фазы
Внутренняя	BN	AlN, Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N, Al
Внешняя	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al, 9Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · 2B <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al, AlN

Таким образом, при горении образца НП (Al + 50 % B) более легколетучие компоненты сконденсировались на поверхности (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al), а нитриды стабилизировались внутри спека (BN, AlN). Это косвенно указывает на присутствие газовой фазы при горении: легколетучие компоненты конденсируются в зоне более низких температур (на поверхности и у подложки). Кроме того, для фазы AlN, входящей в состав «оболочки» на рентгенограмме наблюдается рефлекс 2θ = 36,06 град. с аномально высокой интенсивностью, что указывает на анизотропию кристаллов AlN [114].

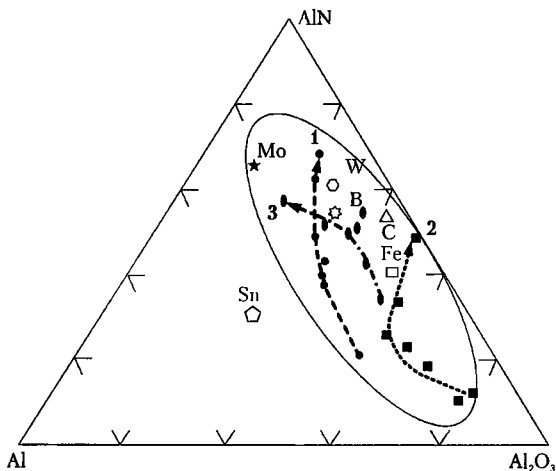


Рис. 2 42 Диаграмма фазового состава продуктов сгорания нанопорошков Al в воздухе: 1 – сжигание на открытом воздухе; 2 – сжигание  $AlH_3$ , 3 – сжигание в замкнутом объеме при начальном давлении 0,1 МПа, влияние добавок Sn, Mo, W, Fe, C, B Пунктирными стрелками показано изменение фазового состава при увеличении массы образцов

Содержание добавки 50 % НП бора в смеси с НП Al ( $m = 4$  г) является пороговым для перехода в двухстадийный режим горения.

При большом содержании бора образцы горят в одну стадию: в продуктах сгорания стабилизируется фаза нитрида бора в качестве основной. Образец с добавкой 40 % бора горит в две стадии, но в продуктах присутствует значительное количество оксида бора и шпинели  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ . В образце присутствуют многие фазы, известные для системы «Al–B–N–O», за исключением боридов алюминия и нитрида бора. При горении смеси НП (Al + 15 % B) весь бор, вероятно, сгорает в газовой фазе: на рентгенограммах не обнаруживаются его соединения. При добавлении к НП Al более 50 % НП бора имеет место одностадийное горение. Продукты горения образцов состоят из оксида бора и недогоревшего Al.

На рентгенограммах продуктов горения нитриды алюминия и бора отсутствуют, т. е. они могут формироваться только на второй стадии горения. Фазовый состав продуктов сгорания НП Al в различных условиях приведен на рис. 2.42. Область синтезированных при горении порошков на основе алюминия в воздухе композиций отвечает составам  $AlN-Al_2O_3$ -(1–25 мас. %)Al.

### **2.3.3. Добавка грубодисперсных порошков алюминия**

Горение грубодисперсных порошков Al в высокотемпературных окислительных средах подробно изучено в работе [28]. Температура воспламенения грубодисперсных частиц Al в атмосфере воздуха существенно превышает температуру плавления Al (660 °С) и близка к температуре его кипения (2520 °С), а степень превращения в продукты окисления невелика (имеет место недогорание).

В разд. 2.3.1–2.3.2 приведены результаты исследований по горению смесей НП Al с добавками различных НП металлов и неметаллов и НП Al с НП бора. В этих исследованиях использовались порошки разных веществ с приблизительно одинаковой дисперсностью ( $S_{уд} \sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Продолжением этих работ является изучение совместного горения порошков различной дисперсности одного металла — Al. Требуется уточнения вопрос о связи дисперсности порошков Al и нитридообразования: является ли оно характерным только для НП Al или нитриды при горении в воздухе могут образовывать и грубодисперсные порошки.

НП Al и грубодисперсные порошки Al различаются по размерам частиц и содержанию металла (см. гл. 1). Смеси готовили механическим перемешиванием сухих порошков. Эксперименты проводили при фиксированной массе навесок  $m = 3 \text{ г}$  в диапазоне 0–100 мас. % НП Al в смесях. При содержании НП Al в смеси с АСД-1 менее 10 мас. % инициирование горения затруднено.

Горение в воздухе смесей порошков (НП Al + АСД-1) и (НП Al + АСД-4) с различным содержанием НП Al, как и в случае с НП Al без добавок, протекает в две стадии. Длительность первой стадии горения растёт с увеличением содержания грубодисперсных порошков в исходных смесях. Причем, в случае

порошка АСД-1, длительность первой стадии процесса горения больше, чем в случае смесей с АСД-4. Состав продуктов сгорания образцов определяли с помощью химического анализа на содержание AlN (в пересчете на связанный азот по методу Кьельдаля) (рис. 2.43) и рентгенофазового анализа (ДРОН-3,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

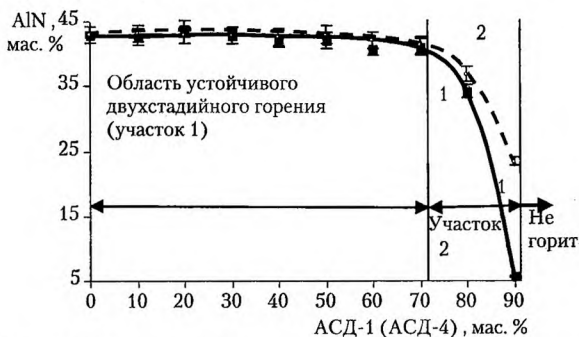


Рис. 2.43. Содержание AlN в продуктах сгорания в зависимости от содержания порошков АСД-1 (1) и АСД-4 (2) в исходных смесях с нанопорошком алюминия

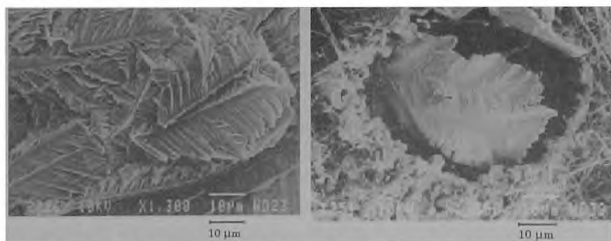


Рис. 2.44. Фотографии продуктов сгорания порошка АСД-4 с добавкой 20 мас. % НП Al ( $\times 1300$ )

Продукты сгорания смеси (НП Al + АСД-4) различаются по морфологическим характеристикам и представляют собой совокупность субмикронных игл, формирующихся из газовой фазы и дендритных кристаллов, образующихся из расплава

(рис. 2 44) Дендритные кристаллы образуются, в частности, на внутренней поверхности сгоревшей частицы АСД-4.

По данным РФА, в продуктах сгорания смесей (НП Al + АСД) содержатся фазы (в порядке увеличения содержания в образцах)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N, AlN, Al. В отличие от НП Al без добавок, преобладающей фазой является металлический Al: для массивных частиц порошков АСД, наряду с их горением существенную роль играют конкурирующие процессы плавления и спекания металла. Зависимость содержания AlN в продуктах сгорания (рис. 2 43) от содержания АСД в исходных смесях имеет два характерных участка: от 10 до 70 мас. % АСД (участок 1) и более 70 мас. % (участок 2). Первый участок на рис. 2 43 представляет собой плато, т. е. при увеличении содержания порошков АСД в смеси от 10 до 70 мас. % выход AlN практически не снижается. Такой характер зависимости содержания AlN от АСД показывает, что грубодисперсные порошки, практически наравне с НП Al участвуют в процессе нитридообразования, хотя самостоятельно порошок АСД-1 не горит «в слое». При дальнейшем увеличении содержания АСД в смеси наблюдается снижение выхода азотсодержащих продуктов: по-видимому, при увеличении содержания АСД в исходных смесях более 70 мас. % толщина прослоек НП Al становится меньше критического значения, и они не обеспечивают достаточной внутренней теплоизоляции. Кроме того, величина теплового потока, идущего из зоны окисления НП Al, становится недостаточной для прогрева до температуры воспламенения более крупных частиц АСД-1 и АСД-4. В результате действия этих факторов резко снижается содержание AlN в продуктах сгорания.

Процесс горения смесей АСД с НП Al можно схематично представить следующим образом. Под действием начального теплового импульса сначала воспламеняется НП Al. НП имеют структуру аэрогеля и низкую теплопроводность. Вследствие этого тепло, выделяющееся при горении прослоек НП Al, за счет низкой теплопроводности смеси разогревает близлежащие частицы АСД до температуры воспламенения. Горение частиц НП Al обеспечивает вовлечение АСД порошков в процесс горения. Предложенная схема процессов подтверждается результатами электронной микроскопии: значительная доля частиц порошков АСД при горении газифицируется, образуя AlN, хотя

имеют место плавление Al (при этом образуются дендритные кристаллы), и, следовательно, недогорание.

Таким образом, горение смесей порошков НП Al и АСД до 70 мас. % в воздухе протекает в двухстадийном режиме аналогично НП Al без добавок. При горении образцов НП Al с АСД увеличивается длительность первой стадии, что связано с более высокой температурой воспламенения АСД порошков и с более низкой скоростью горения смесей. Содержание связанного азота в продуктах горения смесей (НП Al + АСД) существенно снижается при концентрации НП Al в смеси менее 20 мас. % значительную роль при этом играют конкурирующие с горением процессы спекания и недогорания АСД-порошков. Порошки АСД-1 и АСД-4 участвуют в нитридообразовании при горении в воздухе наряду с НП Al, но с меньшими скоростями

#### **2.3.4. Добавка фторида лития**

Фторид лития является активирующей добавкой в синтезе AlN методом прямого азотирования [115]. Площадь удельной поверхности порошкообразного фторида лития марки ЧДА составляла  $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $a_s = 114 \text{ мкм}$ ). Содержание добавки изменяли от 2 до 10 % (сверх 100 % массы НП Al)

Добавка LiF не изменяла общей картины горения НП Al: процесс протекал в две стадии. Первая стадия, согласно результатам фотометрических исследований, представляла собой распространение отдельных очагов горения низкой интенсивности свечения (первый максимум излучения на осциллограмме, рис. 2.45). После протекания 1-й стадии наблюдалось увеличение температуры (период самоускорения). В начале 2-й стадии резко возрастала интенсивность излучения, регистрируемая фотодиодом. Следует отметить, что сигнал от фотодиода опережал показания термопары (см. рис. 2.45, б) в начале второй стадии горения, вероятно, вследствие инерционности последней. За окончание процесса горения принимался момент времени, при котором светимость образца становилась близкой к нулю.

Введение добавки фторида лития снижало длительность первой стадии горения НП Al. В случае добавки 4 % LiF она сокращается на 9 с (см. рис. 2.45). Кроме того, добавка LiF



способствует увеличению яркости свечения образца по сравнению с НП Al без добавок. Наличие двух максимумов на зависимости изменения яркости свечения образца на 1-й стадии горения связано, вероятно, с тем, что фотодиод был расположен сбоку от образца: первый максимум соответствует началу 2-й стадии горения, второй максимум — свечению всей поверхности образца. Увеличение содержания LiF от 2 до 6 мас. % приводило к росту максимальной температуры горения на 65–140 °С. При этом на 2,7–4,1 % возрастало содержание азота в продуктах сгорания и уменьшалось количество непрореагировавшего Al на 1,3–5,4 % по сравнению с составом без добавок. Как показали предварительные эксперименты по гашению горящих образцов НП Al, при достижении максимальной температуры последующее догорание образцов приводило к снижению выхода нитридов.

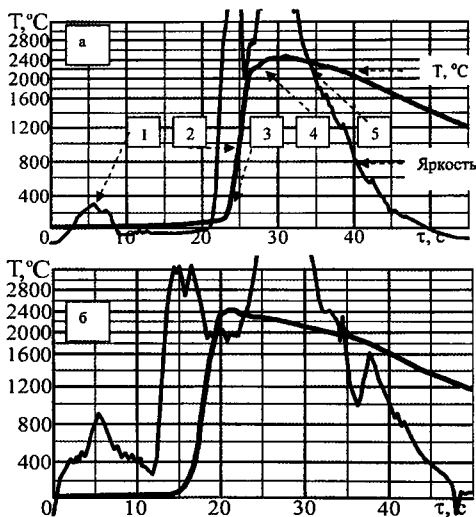


Рис 2.45 Осциллограммы горения образцов на открытом воздухе: *a* — НП Al без добавок; *б* — НП Al + 4 % LiF (1 — начало первой стадии горения; 2 — начало второй стадии горения; 3 — начало периода самоускорения; 4 — начало периода «объемного» горения; 5 — начало остывания образца)

Дальнейшее увеличение содержания LiF до 10 мас. % в смеси с НП Al приводило к снижению скорости подъема температуры ( $dT/d\tau$ ) и максимальной температуры горения, уменьшался выход AlN. Снижение температуры горения обусловлено, вероятно, увеличением затрат тепла на плавление и кипение LiF.

### 2.3.5. Добавка грубодисперсного порошка хрома

Известно, что в порошкообразном виде хром, сгорая в воздухе, образует оксиды [17] Нитриды  $Cr_2N$ ,  $CrN$  и др. являются термостабильными соединениями. Смеси НП Al и хрома (грубодисперсный порошок ПХ1С) подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов (табл. 2.16). Типичная дериватограмма для смесей приведена на рис 2.46

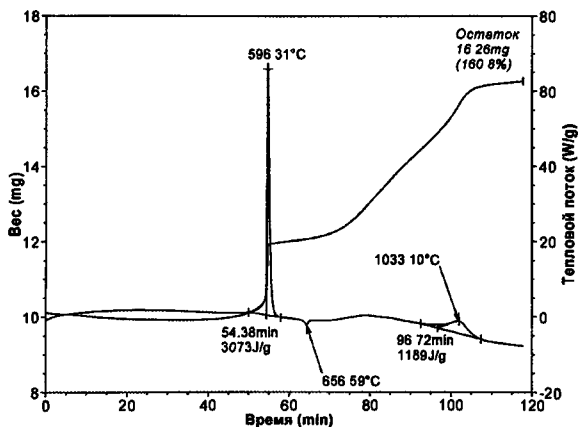


Рис. 2.46. Дериватограмма смеси нанопорошка алюминия с порошком хрома (9,1 мас. %):  $m = 0,1$  г, атмосфера — воздух, скорость нагрева —  $10$  °C/мин

Таблица 2.16

Параметры активности смесей нанопорошка алюминия  
с грубодисперсным порошком хрома

№ обр.	Состав образца, мас. %		$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\text{max}},$ мас. % / с	$\Delta H,$ Дж/г
	Al	Cr				
7	100,0	0,0	450	63,8	0,13	-4995
25	90,9	9,1	544	62,8	0,09	-3073
26	83,3	16,7	521	59,9	0,09	-3027
27	71,4	28,6	556	51,4	0,05	-2696
28	62,5	37,5	542	52,1	0,04	-3279
29	55,6	44,4	556	51,0	0,04	-3465
32	20,0	80,0	450	32,9	0,003	-1192
8	0,0	100,0	450	28,9	0,008	—

Добавка порошка хрома повышает температуру начала окисления смесей, несмотря на одинаковые  $T_{н.о.}$  (450 °С) НП алюминия и порошка хрома. С увеличением количества добавки порошка хрома степень окисленности и максимальная скорость окисления смесей понижаются. Удельный тепловой эффект для смесей меньше, чем для НП алюминия, и имеет минимум.

Горение порошка хрома в воздухе не удалось инициировать с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали [116–119]. Горящие смеси (НП Al + Cr) были погашены при температуре выше 2000 °С. Один контрольный образец, содержащий 28,6 мас. % хрома, сгорал до конца. Продукты полного сгорания контрольного образца, содержащего 26,8 мас. % порошка хрома, в отличие от образцов промежуточных продуктов горения, представляют собой спеки, состоящие в основном из нитевидных кристаллов толщиной 0,1–1,0 мкм и длиной более 400 мкм. В табл. 2.17 представлены результаты РФЭС образцов промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома. Легкие элементы (кислород, азот, углерод) не анализировались.

Согласно результатам РФЭС с увеличением содержания добавки порошка хрома в исходной смеси ее содержание в спеках имеет тенденцию к росту в поверхностных и приповерхностных слоях (табл. 2.17). Для образцов 25, 28 в поверхности обнару-

живается примесь железа. Согласно результатам измерений по методу БЭТ (табл. 2.18) площадь удельной поверхности продуктов сгорания составляла от 1,7 до 3,5 м<sup>2</sup>/г, что соответствует условному среднеповерхностному диаметру частиц менее 1 мкм

Таблица 2.17

*Элементный состав поверхности спека промежуточных продуктов горения в воздухе смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома*

№ обр.	Состав исходных смесей, мас. %		Элементный состав поверхности спеков продуктов горения, мас. %		
	Al	Cr	Al	Cr	Fe
24	71,4	28,6	70,66	29,34	0,00
	полное сгорание				
25	90,9	9,1	94,88	4,56	0,56
26	83,3	16,7	78,10	21,90	0,00
27	71,4	28,6	73,47	26,53	0,00
28	62,5	37,5	69,13	30,55	0,31
29	55,6	44,4	41,00	59,00	0,00

Распределение дезагрегированных частиц продуктов сгорания по условному диаметру осуществлялось с использованием лазерного анализатора «Mastersizer» (Великобритания). В качестве дисперсионной среды использовался этанол. Доли частиц с условным диаметром менее 1 мкм для погашенного образца и при полном сгорании практически одинаковы (75–77 %). При повышении содержания порошка хрома в исходной смеси с 9,1 до 28,6 мас. % незначительно уменьшается высота максимума в распределении частиц (с 25,5 до 24,3 %), а доля частиц с условным диаметром менее 1 мкм оставалась постоянной (73–78 %). Вместе с тем, асимметрия максимума в распределении (правая ветвь) постоянно увеличивалась. Распределение частиц по размерам образца, содержащего 37,5 мас. % порошка хрома в исходной смеси, заметно изменилось: максимум в распределении уменьшился до 21 %, но доля частиц с условным диаметром менее 1 мкм практически не изменилась и составила 75 %. При содержании хрома 44,4 мас. % увеличилась доля частиц, соответствующих максимуму до 24 %, как и доля частиц с условным диаметром до 1 мкм — до 93 %. Продукты сгорания смеси, содержащей 80 % порошка хрома, характеризуются низ-

кой дисперсностью: максимум распределения частиц приходится на 600 мкм. Для этой смеси продукты сгорания — спеченные частицы хрома. В смеси недостаточно алюминия, чтобы разогреть ее до высокой температуры и обеспечить условия протекания процессов окисления с участием газовой фазы. Проведенные исследования показали, что продукты сгорания смесей НП алюминия с порошком хрома после разрушения спеков, представляют собой слабо связанные кристаллы различных фаз. Продукты на 70–80 % представляют собой частицы с условным диаметром менее 1 мкм, т. е. являются нанопорошками.

Согласно данным РФА, состав продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома представлен следующими фазами:  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$  и интерметаллидом  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$ . Для расчета отношений  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN}/\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома. Для сравнения эти соотношения были определены для конечных продуктов сгорания и промежуточных продуктов горения НП алюминия без добавок: отношения  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  практически одинаковы — 3,2 и 2,9, а отношение  $\text{AlN}/\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  — 2,2 и 1,6, соответственно (рис. 2 47)

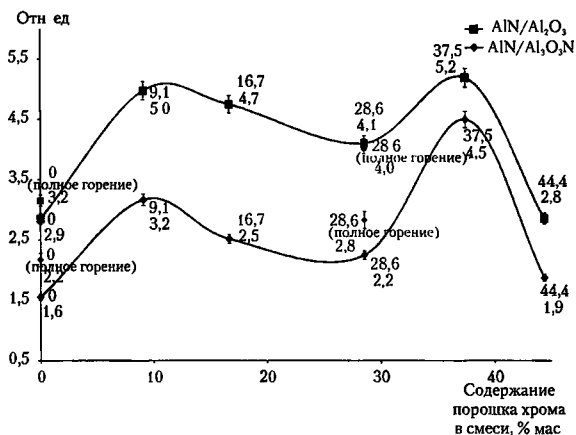


Рис 2 47. Зависимости соотношений  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN}/\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  в продуктах горения от исходного состава смесей

Таблица 2.18

Площадь удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), пористость (объем ( $V_p$ ) и размер ( $\hat{a}_n$ ) пор) дезагрегированных продуктов горения в воздухе смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

№ обр.	Состав исходных смесей, мас. %		Характеристики дезагрегированных продуктов горения		
	Al	Cr	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , мм <sup>3</sup> /г	$\hat{a}_n$ , нм
24	71,4	28,6	3,5	13,84	15,59
	полное сгорание				
25	90,9	9,1	2,9	10,53	14,30
26	83,3	16,7	3,1	10,81	14,11
27	71,4	28,6	3,5	12,50	14,41
28	62,5	37,5	2,7	9,52	14,06
29	55,6	44,4	1,7	6,73	15,56
32	20,0	80,0	2,7	10,16	15,04

Добавка порошка хрома (9,1 мас. %) приводит к значительному росту обоих отношений: отношение  $AlN/Al_2O_3$  — до 5,0, а отношение  $AlN/Al_3O_3N$  — до 3,2. При увеличении содержания порошка хрома в исходной смеси, оба отношения изменяются симбатно, проходя через максимум при  $AlN/Al_2O_3 = 5,2$ , а  $AlN/Al_3O_3N = 4,5$ . При содержании порошка хрома в исходной смеси 44,4 мас. %, оба соотношения уменьшаются, приближаясь по величине к соотношениям, равным 2,8 и 1,9, соответственно.

### 2.3.6. Добавки нанопорошков молибдена и вольфрама

**Нанопорошок молибдена.** При действии газообразного аммиака на порошок молибдена при 800 °С образуются соединения внедрения — нитриды молибдена  $Mo_2N$  и  $MoN$ . Эти соединения имеют металлическую химическую связь и проводят электрический ток. В кристаллической решетке  $MoN$  атомы азота находятся в центре треугольных призм, образованных шестью атомами молибдена, и каждый атом молибдена окружен шестью атомами азота. В кубической гранцентрированной решетке нитрида  $Mo_2N$  атомы азота расположены в октаэдрических пустотах.

Процесс горения в воздухе НП молибдена протекает медленно, с низкой степенью превращения при невысоких температурах. Горящие смеси ИП (Al + Mo) были погашены при температуре более 2000 °С. Один контрольный образец, содержащий 28,6 мас. % ИП молибдена, сгорал до конца. С увеличением содержания ИП молибдена в исходном образце (16,7 мас. %), основу пористых спеков промежуточных продуктов его горения так же, как и для добавки хрома, составляли нитевидные кристаллы, среди которых видны грубодисперсные включения неправильной формы, аналогично ИП Al. При добавке 28,6 мас. % ИП молибдена в исходную смесь, спек получился менее пористым и состоял из пластинчатых кристаллов, в то же время, в нем практически отсутствовали нитевидные кристаллы. Образец промежуточных продуктов горения смеси, содержащей 37,5 мас. % ИП молибдена, также характеризовался более высокой прочностью. В данном образце, наряду с пластинчатыми кристаллами, присутствовали нитевидные, отличные по морфологии от предыдущих образцов — более короткие и изогнутые нити. В продуктах полностью сгоревшего образца с 28,5 мас. % ИП молибдена в исходной смеси обнаружены двухуровневые нитевидные кристаллы. По структуре они представляют собой длинные (до 100 мкм) нити, на которые осаждены перпендикулярно их росту более мелкие кристаллы.

Согласно измерениям по методу БЭТ площадь удельной поверхности продуктов горения составляла от 2,3 до 4,4 м<sup>2</sup>/г (табл. 2.19), что соответствует условному среднеповерхностному диаметру частиц менее 1 мкм. По данным РФА, во всех продуктах горения присутствует несгоревший молибден

Таблица 2.19

*Площадь удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и пористость (объем ( $V_p$ ) и размер ( $\hat{a}_n$ ) пор) дезагрегированных продуктов сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошком молибдена*

№ обр.	Состав исходных смесей, мас. %		Характеристики дезагрегированных продуктов сгорания		
	Al	Mo	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , мм <sup>3</sup> /г	$\hat{a}_n$ , нм
18	71,4	28,6	4,35	23,61	21,70
	полное сгорание				

№ обр.	Состав исходных смесей, мас. %		Характеристики дезагрегированных продуктов сгорания		
	Al	Mo	$S_{ул}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{п}$ , мм <sup>3</sup> /г	$\hat{\alpha}_n$ , нм
19	90,9	9,1	2,78	10,37	14,92
20	83,3	16,7	2,93	11,08	14,73
21	71,4	28,6	3,17	11,63	14,69
22	62,5	37,5	3,34	12,71	14,37
23	55,6	44,4	3,80	13,54	14,25
31	20,0	80,0	2,26	7,85	13,89

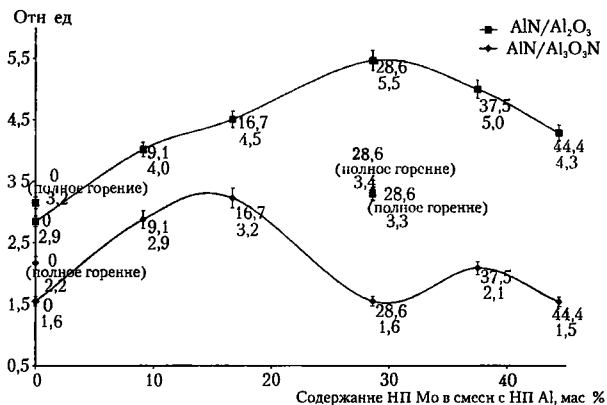


Рис. 2 48 Зависимости соотношений  $AlN/Al_2O_3$  и  $AlN/Al_3O_3N$  в продуктах горения от исходного состава смесей

С увеличением содержания алюминия в исходной смеси растет содержание нитрида алюминия в продуктах горения. Без учета коэффициентов рассеяния рентгеновского излучения для состава НП (Al+16,7 мас. % Mo) 100-процентные рефлекс нитрида алюминия и молибдена сравнимы по интенсивности, для смеси НП (Al+9,1 мас. % Mo) рефлекс нитрида алюминия имеет интенсивность 100 %, а рефлекс молибдена — 80 %



Во всех шихтах присутствуют одинаковые кристаллические фазы:  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{Mo}$ . Соотношение фаз меняется в зависимости от состава исходных смесей. В то же время ни в одном образце продуктов сгорания оксиды молибдена не обнаружены. Отношение  $\text{AlN}/\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  изменялось немонотонно, и для исходной смеси 28,6 мас. % НП молибдена его величина стала практически равной соотношению  $\text{AlN}/\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  для продуктов горения НП алюминия без добавок.

**Нанопорошок вольфрама.** Для вольфрама известны нитриды  $\text{WN}_2$ ,  $\text{W}_2\text{N}$  и  $\text{W}_2\text{N}_3$ . Нитрид  $\text{WN}_2$  образуется при нагревании (2500 °C) металлического вольфрама в азоте. Его черно-коричневые кристаллы имеют кубическую гранцентрированную решетку и плотность 5 г/см<sup>3</sup>. В вакууме  $\text{WN}_2$  устойчив до 400 °C, но растворяется с выделением  $\text{NH}_3$  и окисляется кислородом воздуха. Нагретый порошок W (700–800 °C) или  $\text{WO}_3$  (825–875 °C) взаимодействует с  $\text{NH}_3$  с образованием коричневого  $\text{W}_2\text{N}$ . Существование  $\text{W}_2\text{N}_3$  не имеет надежных доказательств.

Изучение процесса азотирования вольфрама показало, что нитриды образуются при использовании высокодисперсных порошков вольфрама с предварительным восстановлением оксидов на поверхности частиц водородом для последующего взаимодействия порошкообразного вольфрама с аммиаком. При 400 °C образуется нитрид состава  $\text{W}_2\text{N}$ .

Процесс горения в воздухе НП вольфрама протекает медленно, с низкой степенью превращения при невысоких температурах. Согласно результатам электронной микроскопии, промежуточные продукты горения смесей НП алюминия с НП вольфрама представляют собой пористые структуры, образованные спеками различной морфологии. Промежуточные продукты горения НП алюминия с НП вольфрама (9,1 мас. %) состоят из различных по морфологии структур: сферические пористые образования размером приблизительно 30 мкм, состоящие из кристаллитов до 1 мкм; пластинчатые спекы, образовавшиеся через жидкую фазу; а также сфероподобные структуры, состоящие из образованных через газовую фазу игольчатых кристаллов длиной до 50 и толщиной до 5 мкм. Пространство между ними заполнено тонкими (до 0,1 мкм) игольчатыми кристаллами длиной до 30 мкм и спеками, состоящими из грубодисперсных частиц.

В продуктах сгорания присутствовали фазы  $WO_3$ ,  $WO_2$  и недогоревший W. Добавление нанопорошка алюминия приводит к увеличению скорости горения, к повышению температуры и к более полному превращению вольфрама в продукты.

Согласно результатам РФА, как при полном сгорании смеси нанопорошков алюминия и вольфрама, так и при неполном сгорании, основной фазой продуктов горения, за исключением образца с исходным содержанием вольфрама, равным 9,1 мас. %, является  $\alpha$ -W. В конечных продуктах сгорания присутствовали фазы  $AlN$ ,  $Al_3O_3N$ ,  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $Al_2(WO_4)_3$  и остаточных металлов  $Al$  и W.

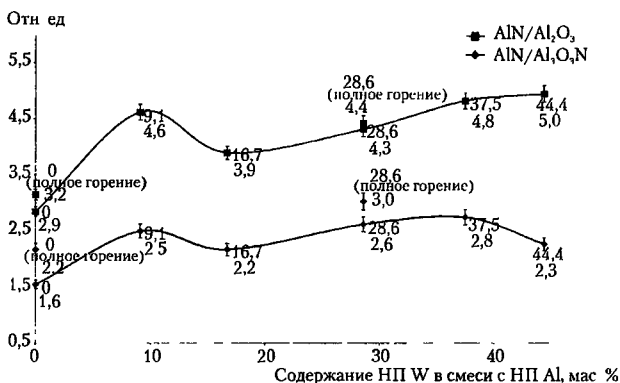


Рис 2.49 Зависимости соотношений  $AlN/Al_2O_3$  и  $AlN/Al_3O_3N$  в продуктах горения от исходного состава смесей

По мере увеличения содержания алюминия в исходных смесях, доля несгоревшего его остатка растет. В промежуточных продуктах горения практически отсутствуют фазы оксидов вольфрама, что связано с восстановительным характером среды, обусловленным присутствием нанопорошка алюминия. Лишь в продуктах исходной смеси, содержащей 20 мас. % алюминия, обнаружены следы  $WO_3$ . Таким образом, путем изменения соотношения W/Al происходит регулирование состава шихт при неполном сгорании, причем шихты в своем составе не содержат оксидов вольфрама.

Также в условиях горения, согласно РФА, не образуются интерметаллиды. Для расчета отношений  $AlN/Al_2O_3$  и  $AlN/Al_3O_3N$  использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с НП вольфрама (рис. 2.49).

Добавление НП вольфрама к НП алюминия приводит к практически монотонному росту отношений  $AlN/Al_2O_3$  и  $AlN/Al_3O_3N$ , лишь для смеси, содержащей 44,4 мас. % НП вольфрама, наблюдалось уменьшение отношения  $AlN/Al_3O_3N$  до 2,3.

Для продуктов полного сгорания смеси, содержащей 28,6 мас. % НП вольфрама, характерен значительный рост отношения  $AlN/Al_3O_3N$  с 2,6 до 5, при практически неизменном отношении  $AlN/Al_2O_3$  4,3 и 4,4, соответственно.

### **2.3.7. Микроструктурные особенности продуктов сгорания нанопорошков алюминия в воздухе**

Характерной особенностью формирования продуктов сгорания НП Al в воздухе является образование кристаллов в виде игл. Геометрический параметр, характеризующий отношение длины  $l$  игольчатой частицы к ее диаметру  $d$  меняется в широких пределах: от 10 до 50 и более. Кристаллы с  $l/d > 10$  относят к нитевидным [105]. Явление образования нитевидных кристаллов представляет интерес для синтеза нитридсодержащих керамических материалов сжиганием смесей НП Al с природными минералами. Удлиненные кристаллы, формирующиеся в ходе горения, пронизывают силикатную матрицу, за счет чего достигается эффект самоармирования материала.

Для решения практических задач необходимы способы регулирования процесса образования нитевидных кристаллов. В связи с отсутствием литературных данных, первоначальным этапом явилось изучение влияния условий сжигания НП Al на структуру образующихся продуктов.

**Стадия формирования нитевидных кристаллов.** Согласно данным элементного микроанализа игольчатых кристаллов (рис. 2.10), они сформированы, в основном из нитрида алюминия. Следовательно, образование нитевидных структур должно начинаться при температуре нитридообразования. В соответс-

твии с результатами термогравиметрического анализа НП Al в среде азота, увеличение массы образца начинается с момента плавления алюминия. Реакция взаимодействия алюминия с азотом переходит в режим самоускорения при температуре 770 °С (рис. 1.12). Таким образом, формирование нитевидных кристаллов будет происходить на второй стадии горения, начинающейся после плавления алюминия.

На электронных микрофотографиях образцов, погашенных при температуре ~ 750 °С, отсутствуют нитевидные структуры (рис. 2.50, а, б). Содержание связанного азота в погашенных продуктах горения не превышало 1,5 %. По данным РФА основным продуктом окисления алюминия кислородом воздуха является  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом, на первой стадии преимущественно идет реакция взаимодействия алюминия с кислородом, в оксид переходит около 25–30 % алюминия. Микрофотографии продуктов второй стадии горения, погашенных при максимальной температуре (~ 2400 °С), показывают наличие мощных нитевидных образований, выходящих из центра сферических частиц (рис. 2.51, а–г). Расположение нитей соответствует направлению выхода тонких струй паров алюминия через микротрещины оксидной оболочки

**Влияние давления воздуха на форму кристаллов продуктов сгорания.** Участие паровой (или газовой) фазы в образовании нитевидных кристаллов предопределяет зависимость структуры продуктов горения НП Al от давления

Морфология продуктов, образовавшихся при горении в условиях свободного доступа воздуха и в замкнутом объеме (при начальном давлении 101,3 кПа) в общем, аналогична. Однако, продукты, полученные в замкнутом объеме, более однородны по структуре и представлены, в основном, нитевидными кристаллами (рис. 2.52)

Преимущественное образование нитевидных кристаллов в условиях замкнутого объема обусловлено, по-видимому, интенсификацией испарения алюминия в условиях разряжения, создающегося в процессе поглощения компонентов воздуха при горении. Кроме этого, при снижении давления равновесие реакций 2.1 и 2.2 смещается вправо, в сторону образования газообразных веществ.

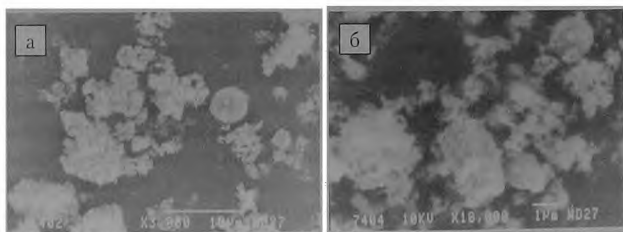


Рис. 2.50. Фотографии продуктов горения НП Al в воздухе на I стадии (*a* × 3000; *б* × 10000).

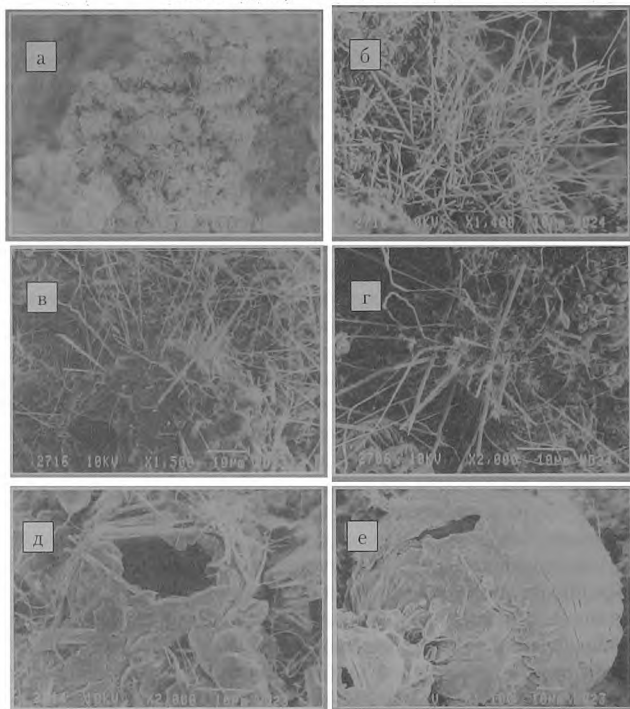


Рис. 2.51. Фотографии продуктов горения НП Al на II стадии (*a* × 300; *б* × 1400; *в* × 1500; *г* × 2000; *д* × 2000; *е* × 1100)

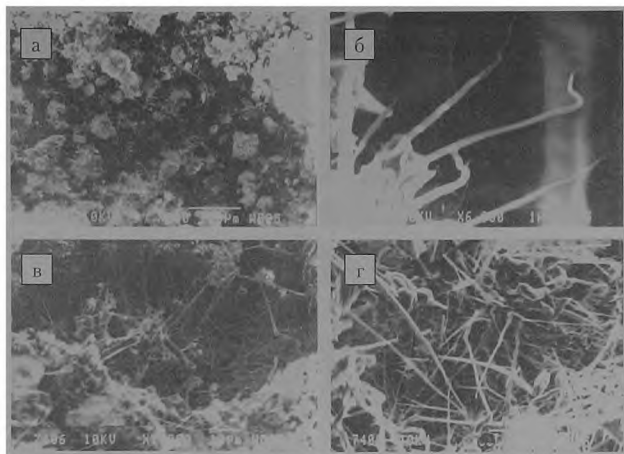


Рис. 2.52. Фотографии продуктов сгорания НП Al в замкнутом объеме в воздухе (а  $\times 200$ ; б  $\times 6000$ ; в  $\times 1000$ ; г  $\times 2500$ )

При горении алюминия при повышенных давлениях нитевидные кристаллы не образуются (рис. 2.31). Как отмечалось выше, это обусловлено торможением испарения алюминия и процесса образования летучих субоксидов. Реализуется гетерофазный механизм образования AlN: происходит взаимодействие жидкого алюминия с азотом.

**Влияние соотношения азота и кислорода на микроструктуру продуктов сгорания.** Для анализа использовали продукты, полученные при сжигании НП Al в двух различных газовых смесях  $N_2/O_2$ . Одна смесь содержала 97,1 об. %  $N_2$ , другая – 96,3 об. %  $O_2$ . Продукты горения НП Al в смеси с высоким содержанием азота образуют объемную каркасную структуру. Основу каркаса составляют нитевидные кристаллы, соединяющие деформированные до потери первоначального вида оплавленные частицы непрореагировавшего алюминия (рис. 2.53, б–г). Наблюдается два вида нитевидных образований: тончайшие нити с диаметром около 0,1 мкм (рис. 2.53, д), и более крупные частицы с диаметром от 0,5 до 1 мкм с каплевидной частицей на вершине (рис. 2.53, ж).

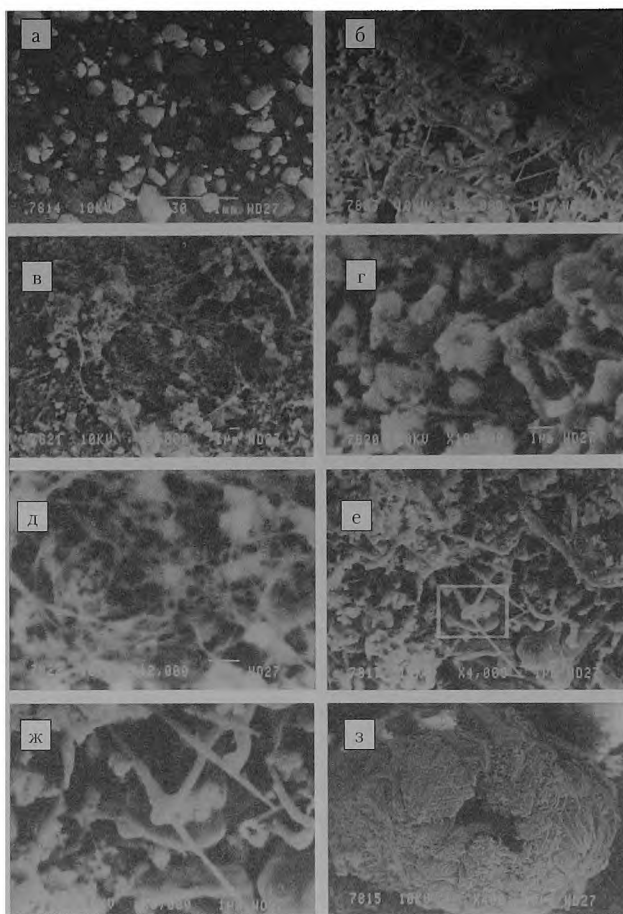


Рис. 2.53. Фотография продуктов сгорания НП Al в газовой смеси  $N_2/O_2$ , содержащей  $N_2 = 97,1$  об. % (*а*  $\times 30$ ; *б*  $\times 5000$ ; *в*  $\times 4000$ ; *г*  $\times 10000$ ; *д*  $\times 12000$ ; *е*  $\times 4000$ ; *ж*  $\times 8000$ ; *з*  $\times 400$ )

Известны два механизма роста нитевидных кристаллов из газовой фазы непосредственно за счет превращения «пар—кристалл» (ПК) и механизм «пар—жидкость—кристалл» (ПЖК), отличающийся тем, что между паром и растущим кристаллом существует прослойка жидкой фазы, в которой растворен кристаллизующийся материал. Основными признаками формирования кристаллов по механизму ПЖК является зависимость роста кристаллов от наличия стимулирующих примесей и образование на вершине кристалла сферообразной частицы.

По поводу кристаллов с каплеобразными частицами на конце можно предположить с высокой степенью вероятности, что их образование протекало по механизму ПЖК. В этом случае рост кристаллов происходит через растворение  $AlN$  в жидком алюминии с последующей кристаллизацией раствора при его пересыщении.

Второй вид кристаллов (субмикронные нити), по-видимому, образовался за счет конденсации паров алюминия, имеющегося в порах образца, с одновременным образованием нитрида. Молекулы нитрида, консолидируясь друг с другом, образуют зародыши, на которых, в дальнейшем, идет реакция нитридообразования.

Количество крупных сфер ( $d \sim 200$  мкм) очень невелико в продуктах, полученных в газовых смесях с содержанием азота свыше 90 об. %. Размер сфер свидетельствует об их образовании из крупных исходных частиц алюминия. Толстый слой продуктов реакции способен сформироваться только на больших частицах.

Таким образом, для получения морфологически однородных продуктов горения, сформированных в основном из нитевидных кристаллов, целесообразно использовать как можно более монодисперсный НП  $Al$  и газовую среду с содержанием азота не менее 90 об. %.

На рис. 2.54 показан общий вид продуктов горения НП  $Al$  в газе с высоким содержанием кислорода, равным 96,3 %.

Структура спеков свидетельствует об интенсивном протекании процессов кипения алюминия и плавления его оксида. Максимальные температуры при горении  $Al$  в газовых смесях с содержанием  $O_2$ , равным 96,3 и 89,2 %, составили 3000 и 2900 °С, соответственно. Температура кипения алюминия по данным различных авторов лежит в интервале 2000—2500 °С. Таким образом, при горении НП  $Al$  в смесях, обогащенных кислородом, развивается температура, достаточная для интенсивного кипения металла и его реакции с  $Al_2O_3$  с образованием  $Al_2O$



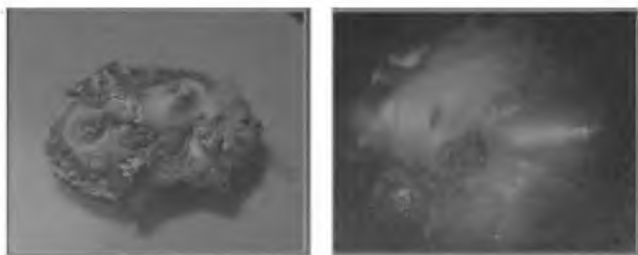


Рис. 2.54. Общий вид продуктов сгорания НП Al в газовой смеси  $N_2/O_2$ , содержащей  $O_2 = 96,3$  об. %

На фотографиях (рис. 2.54) видны локальные очаги кипения алюминия. Конусообразная форма очагов свидетельствует о выходе пара алюминия через слой расплавленного оксида алюминия, имеющего высокую вязкость. После охлаждения на дне «кратеров» конусов видны спеки непрореагировавшего алюминия. Максимальная температура достигалась в вершинах кратеров, где происходило интенсивное окисление потока паробразного алюминия.

Слой расплава стекали с вершины конуса, при охлаждении происходила послойная конденсация. В результате образовались монолитные, стеклообразные спеки  $Al_2O_3$  с выраженной слоистой структурой.

По данным РФА основным продуктом окисления в среде с 96,3 об. %  $O_2$  является  $\alpha-Al_2O_3$ . Присутствует также непрореагировавший алюминий (в количестве 10,1 %).

Морфология продуктов горения представлена, в основном, различными формами  $Al_2O_3$ . Поверхностный слой полученных образцов представляет аморфную, стеклообразную пленку  $Al_2O_3$  (рис. 2.55, а). Под ней располагается слой, выстроенный из областей, имеющих четкие границы (рис. 2.55, б). В глубине образца наблюдаются области, затвердевшего в виде дендритных структур, расплава алюминия (рис. 2.55, в). На поверхности расплава происходило образование сросшихся крупных агломератов кристаллов  $Al_2O_3$  с четкой огранкой (рис. 2.55, в, д, е). Нитевидные кристаллы с каплеподобными образованиями обнаружены только на внутренней стенке полых «кратеров».

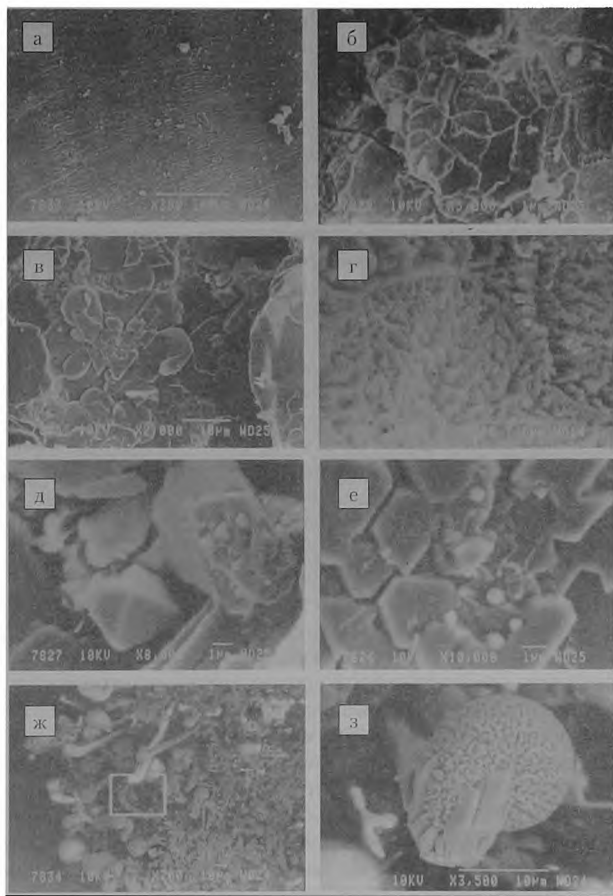


Рис. 2.55. Фотографии продуктов сгорания НП Al в газовой смеси, содержащей  $O_2 = 96,3$  об. % (а  $\times 300$ ; б  $\times 5000$ ; в  $\times 2000$ ; г  $\times 500$ ; д  $\times 8000$ ; е  $\times 10000$ ; ж  $\times 700$ ; з  $\times 2500$ )

Наличие четкой огранки и глобул на вершинах являются типичными признаками образования кристаллов по механизму ПЖК. Затвердевшие глобулы на вершинах кристаллов имеют дендритную структуру, что позволяет идентифицировать их как закристаллизовавшийся алюминий (рис. 2.55, ж, з).

Нитевидные кристаллы  $Al_2O_3$ , полученные при горении в кислороде, в отличие от субмикронных кристаллов  $AlN$ , характеризуются большим диаметром (порядка нескольких микрон), меньшей длиной и имеют четкую огранку.

**Особенности формирования нитевидных кристаллов при горении в воздухе НП Al в присутствии добавок фторида лития и нанопорошка железа.** Фтористый литий добавляется в НП Al для интенсификации нитридообразования. Активирующее влияние галогенидов лития на процесс азотирования алюминия объясняется образованием алюминатов лития. Соль лития адсорбируется на поверхности оксидной пленки алюминия с внедрением ионов  $Li^+$  в катионные участки кристаллической решетки. В результате переноса электронов происходит окисление лития с образованием  $Li_2O$ ,  $LiAlO_2$  и  $LiAl_5O_8$ . В условиях горения алюминия,  $LiAlO_2$  переходит в газообразное состояние.  $LiAl_5O_8$  способен растворять  $Al_2O_3$ . Соединения  $Li_2O$ ,  $LiAlO_2$  и  $LiAl_5O_8$  при испарении удаляют слои оксида и нитрида алюминия с поверхности частиц. Свежие слои металла вступают во взаимодействие с окружающей окислительной средой. Указанные процессы облегчают доступ к поверхности алюминия, препятствуют накоплению оксида и нитрида на поверхности частицы. Интенсивная газификация образца НП Al способствовала образованию преимущественно нитевидных кристаллических структур (рис. 2.56, 2.57). Верхний слой конусообразного образца продуктов горения имел светло-серую окраску и был сформирован из легко рассыпающихся агломератов с характерной структурой, представленной на рис. 2.56. В данном слое отсутствуют округлые сферические частицы, литые спеки.

С поверхности агломератов вырастает большое количество нитевидных кристаллов (рис. 2.56, б). По данным химического анализа верхний слой продуктов содержал повышенное количество связанного азота (21,8 %) и небольшое количество непрореагировавшего алюминия (~ 6 %)

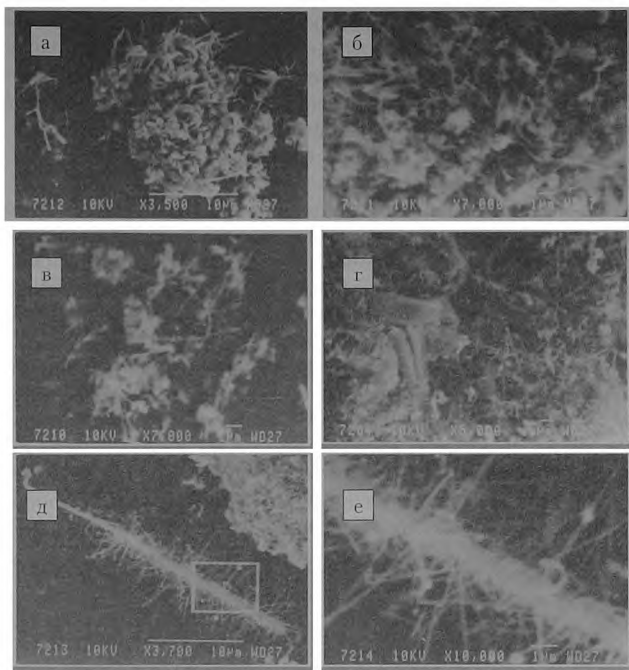


Рис. 2.56. Фотографии продуктов сгорания  
поверхностного слоя НП Al с добавкой LiF (*а*  $\times 3500$ ; *б*  $\times 7000$ ;  
*в*  $\times 7000$ ; *г*  $\times 5000$ ; *д*  $\times 3700$ ; *е*  $\times 10000$ )

При большом увеличении видно, что нити не являются гладкими и однородными: их поверхность покрыта многочисленными субмикронными ответвлениями (рис. 2.56, *д*, *е*).

Нитевидные кристаллы растут двухстадийно [105]: сначала происходит быстрый рост в длину (рост «лидера»), после чего они медленно утолщаются путем слоевого роста. Быстрый рост «лидера» обусловлен присоединением вещества к вершине кристалла.

В случае горения НП Al наблюдается оригинальный боковой рост: вместо слоевого наращивания, по нормали к поверхности «лидера» формируются боковые ультратонкие

нитевидные кристаллы с каплевидными утолщениями на вершинах (рис. 2.56, д, е).

Сверхтонкая структура нитевидных кристаллов, по-видимому, обусловлена быстрым снижением температуры в зоне контакта поверхности образца с воздухом, что приводит к торможению процессов испарения, а, следовательно, к «замораживанию» реакции в газовой фазе.

Слой, отобранный из глубины образца, имел темно-серую окраску. Содержание связанного азота в нем составляло 17,7 %, непрореагировавшего алюминия — 12,8 %. На фотографиях видны структурные фрагменты с различной морфологией. Преобладающим типом являются нитевидные кристаллы, пронизывающие массу образца (рис. 2.57, а, б).

Наблюдаются также сферические структуры с сильными морфологическими изменениями поверхности. За счет удаления с поверхности сфер  $Al_2O_3$  и  $AlN$  в ходе испарения алюминатов лития, происходит постоянный процесс разрушения — заживления поверхности. В результате крупные сферические частицы превращаются в пустотелые шары, имеющие газопроницаемый каркас из переплетающихся нитей (рис. 2.57, в).

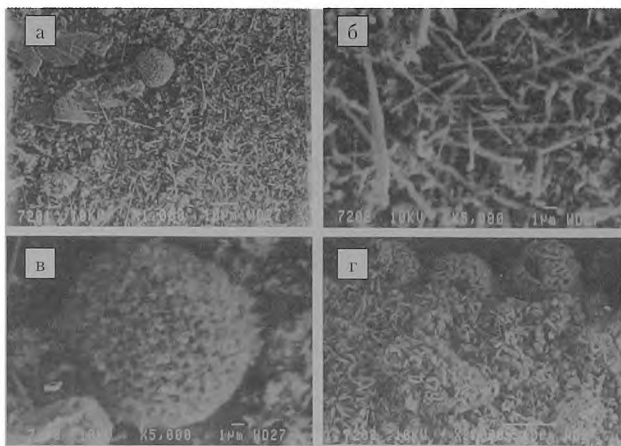


Рис. 2.57. Фотографии продуктов сгорания внутреннего слоя НП Al с добавкой LiF (а  $\times 1000$ ; б  $\times 5000$ ; в  $\times 5000$ ; г  $\times 2000$ )

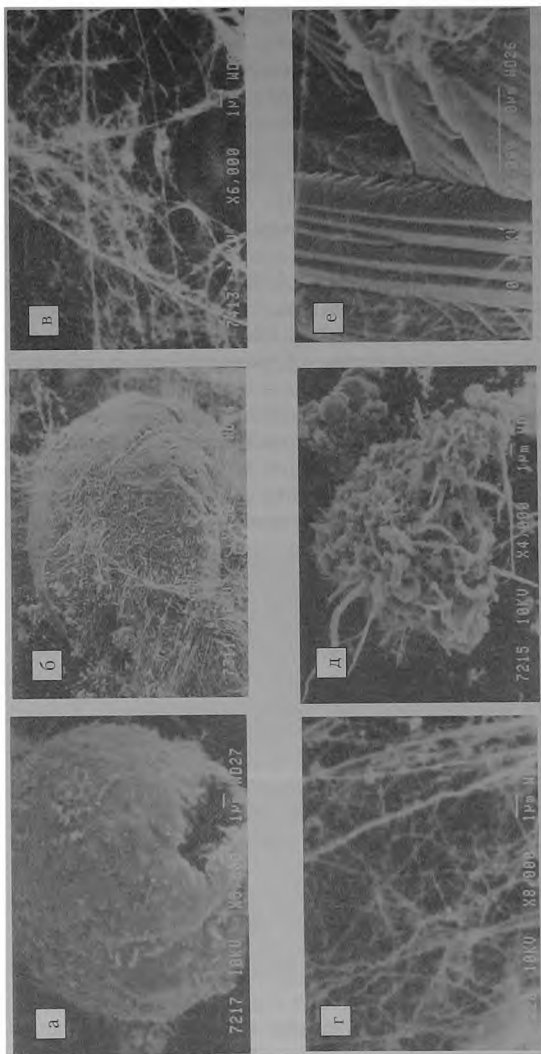
Продукты сгорания НП Al с добавкой нанопорошка железа характеризуются большим разнообразием структурных элементов. Электронные микрофотографии показывают наличие следующих характерных типов микроструктур:

- крупные (20–30 мкм) сферы с деформированной поверхностью (рис. 2.58, а, б);
- нитевидные нанокристаллы с большим отношением  $l/d$  (рис. 2.58, в, г),
- крупные нитевидные кристаллы с малым отношением  $l/d$  (около 10) (рис. 2.58, д);
- дендритные структуры (рис. 2.58, е);
- пластинчатые кристаллы (рис. 2.58, ж, з);
- агломераты кристаллов (рис. 2.58, и, к);
- структурные фрагменты, образовавшиеся из расплава (рис. 2.58, л, м).

Природа процесса горения порошков обуславливает значительные различия локальных условий реакции. В различных областях образца могут существенно отличаться температура, давление, концентрация газообразных окислителей. Это приводит к изменению механизма роста кристаллов, что обуславливает разнообразие морфологии образующихся структур в зависимости от их местонахождения в образце.

Структурные элементы продуктов горения НП Al с добавкой НП Fe скреплены плотными областями затвердевшего расплава, что обуславливает их прочность и жесткость. Сравнительный анализ морфологии продуктов горения НП Al с добавками LiF и НП Fe позволяет выяснить общие закономерности и специфические особенности формирования их структуры.

Общей закономерностью при горении НП Al с добавками LiF и НП Fe является образование по ПЖК — механизму нитевидных наноразмерных кристаллов. Основой кристаллов являются нитридная и оксинитридная фазы. Наряду с общими признаками, имеются качественные различия в характере структур, образующихся в присутствии добавок LiF и НП Fe. В продуктах горения НП Al с LiF преобладают нитевидные кристаллы субмикронного диаметра, небольшое количество пустотелых сфер, имеющих в продуктах горения, представляют собою газопроницаемые каркасы, выстроенные из фрагментов малого размера. В продуктах горения не обнаружены



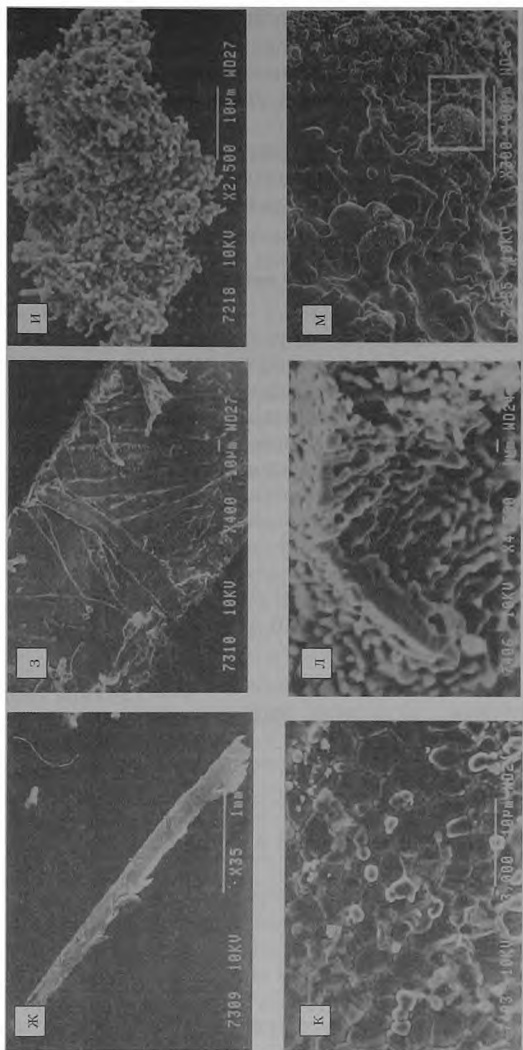


Рис. 2.58. Фотографии продуктов сгорания в воздухе НП Al с добавкой НП Fe  
 (а × 5000; б × 450; в × 6000; г × 8000; д × 4000; е × 3000; ж × 35; з × 400; и × 2500; к × 3000; л × 4500; м × 300)



спёкшиеся, плотные области с признаками образования из расплава Al и  $Al_2O_3$ . Добавка НП Fe способствует образованию расплавленной фазы Al и  $Al_2O_3$ . В продуктах горения наблюдаются плотные оплавленные области, сферы, покрытые плотной оплавленной оболочкой

Интенсификация процессов испарения в присутствии LiF препятствует слиянию расплавленных частиц Al и образованию сплошной пленки продуктов горения на частицах

### 2.3.8. Механизм формирования нитевидных кристаллов

Теоретические положения механизма образования нитевидных кристаллов по схеме «пар—жидкость—кристалл» позволяют объяснить однонаправленный рост кристаллов и формирование сильно анизотропных кристаллических объектов. Доказательством состоятельности ПЖК-механизма является эффективное его использование для разработки основ управляемого роста нитевидных кристаллов, в том числе нитридов различных металлов

Проанализируем процесс формирования нитевидных кристаллов в продуктах горения НП Al с позиции механизма ПЖК. Для формирования кристаллов с участием газовой фазы необходимо наличие паров алюминия. В табл. 2.20 приведены максимальные температуры горения НП Al для различных вариантов сжигания

Таблица 2.20  
Максимальная температура горения образцов НП Al

№ образца	1	2	3	4	5	6
Масса НП Al, г	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,3
Условия горения	на открытом воздухе	в замкнутом объеме $P_0 = 0,1$ МПа)	смесь $O_2 + N_2$ с 97,1 об. % $N_2$	смесь $O_2 + N_2$ с 96,3 об. % $O_2$	Добавка 4 % LiF (св. 100 %)	Добавка 4 % НП Fe (св. 100 %)
$T_{max}$ , К	2773	2073	1653	3373	2783	2748

При горении образцов 1, 4–6 достигалась температура, достаточная для испарения алюминия. Для образца 2 испарению алюминия способствовало разряжение, создающееся за счет связывания  $N_2$  и  $O_2$  из воздуха в процессе горения. В случае горения НП Al в смеси ( $N_2 + O_2$ ) процесс происходит при температуре, значительно меньшей температуры испарения алюминия. Тем не менее, продукты горения содержат преимущественно нитевидные кристаллы с характерными признаками их формирования по ПЖК-механизму (сферические каплевидные частицы на вершинах кристаллов). Равновесные давления паров при температуре около 1600 К невелики и составляют  $P_{Al} \approx 10^{-4}$  атм ( $\sim 10$  Па),  $P_{Al_2O} \approx 10$  атм ( $\sim 100$  Па) [32].

Следует рассмотреть, каким же образом алюминий, имеющий низкое равновесное давление паров при  $T \approx 1600$  К, переходит в газовую фазу. Прежде всего, следует оценить возможность собственного испарения частиц. В работе [116], на базе кинетической теории газов, было выведено уравнение для скорости испарения расплавленной частицы в неравновесных условиях (2.7).

$$J = \frac{P_p / (2\pi mkT)^{1/2}}{1 + (kT/2\pi m)^{1/2} r/2D}, \quad (2.7)$$

где  $P_p$  — равновесное давление паров испаряющегося вещества;  $m$  — масса капли,  $r$  — радиус частицы;  $D$  — коэффициент диффузии паров вещества;  $T$  — температура капли.

Уравнение можно применить к процессу горения алюминия в среде  $N_2$ , если предположить, что стоком испарившихся молекул алюминия является реакция на зародышах AlN, находящихся на расстоянии  $2r$  от испаряющейся капли (в соседнем пространстве пор).

После подстановки характерных значений параметров горения алюминия в среде  $N_2$  получено значение скорости испарения  $J \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$  кг/(м<sup>2</sup>·с). С учетом того, что длительность горения НП Al в среде с 97,1 об. %  $N_2$  составляет около 15 с, можно рассчитать радиус частицы, которая успеет полностью испариться за это время.  $r = J \cdot t / \rho_{Al} \approx 9$  мкм, т. е. частицы Al с  $r < 9$  мкм успе-

вают перейти в газовую фазу за счет самоиспарения. Радиус частиц нанопорошков алюминия, использованных для сжигания, составлял от 0,1 до 0,15 мкм (табл. 1.5, глава 1), что почти на два порядка ниже полученной расчетной величины (9 мкм). Из этого следует, что даже если горение протекает при температуре, меньшей температуры испарения алюминия, в порах образца содержится количество паров металла, достаточное для роста нитевидных кристаллов.

Исходные НП Al не содержали нитридов, в связи с этим следует рассмотреть, как возникают зародыши AlN. При воспламенении вершины конусообразного образца возникает разность температур между зоной реакции и нагретым слоем порошка. Градиент температуры создает градиент давления, под воздействием которого возникает течение газа вдоль пористого образца, направленное от фронта реакции. Фильтрующийся из горячей области газ содержит пары алюминия, которые взаимодействуют с азотом. Происходит химическая конденсация нитрида алюминия, оседающего в виде отдельных частиц в более холодных участках зоны прогрева. На этих частицах — зародышах конденсируются пары алюминия и гетерогенно реагируют с азотом. В капле-глобуле создается раствор AlN в алюминии. При пересыщении раствора происходит кристаллизация AlN и рост нитевидного кристалла. В случае образца 6 иницирующей примесью мог служить НП Fe.

Характерным признаком формирования нитевидных кристаллов считается наличие каплевидного утолщения на вершинах кристаллов. Нитевидные кристаллы, полученные при горении образцов № 1, 2, 6 не имеют характерных глобул на вершинах, в отличие от НК, обнаруженных в продуктах горения образцов 3, 4, 5.

Отсутствие глобул не может служить достаточным основанием для отрицания действия ПЖК — механизма формирования кристаллов по данному механизму возможно при стабильном существовании капли раствора  $N_2$  в Al (или в его эвтектике с Fe). Для этого согласно [117] должно выполняться условие:

$J_{Al} - J'_{Al} = J_{N_2} - J'_{N_2}$  или  $\Delta J_{Al} = \Delta J_{N_2}$ , где  $J_{Al}, J_{N_2}$  — потоки алюминия и азота в каплю,  $J'_{Al}, J'_{N_2}$  — потоки испарения из капли

В зависимости от состава газовой фазы и других условий кристаллизации возможны варианты:

1)  $\Delta J_{Al} \gg \Delta J_{N_2}$  — капля непрерывно увеличивается в размерах,

2)  $\Delta J_{Al} > \Delta J_{N_2}$  — будут расти конические расширяющиеся к вершине кристаллы;

3)  $\Delta J_{Al} < \Delta J_{N_2}$  — конические сужающиеся к вершинам кристаллы;

4)  $\Delta J_{Al} \ll \Delta J_{N_2}$  — капли исчезают, расходясь на достройку.

По-видимому, для образцов 1, 2, 6 реализуются варианты 3 и 4, в связи с чем наблюдаются либо конические сужающиеся кристаллы с глобулами очень малых размеров, либо кристаллы, не имеющие капель на вершинах

Если зона реакции перемещается по образцу с высокой скоростью (например, при горении Al с НП Fe), то успевает произойти только рост нитевидных кристаллов в длину. Затем кристаллы попадают в зону охлаждения, происходит их «закалка», вторая стадия слоевого роста не реализуется. Вследствие этого, в продуктах горения наблюдаются, в основном, длинные нитевидные кристаллы малого диаметра (менее 1 мкм).

При горении НП Al в газовой среде с высоким содержанием  $O_2$  (96,3 об %), в зоне с максимальной температурой, превышающей температуру кипения Al, реализуются варианты:

1)  $\Delta J_{Al} \gg \Delta J_{O_2}$  и 2)  $\Delta J_{Al} > \Delta J_{O_2}$

В результате этого образуются нитевидные кристаллы оксида алюминия, конической формы, расширяющиеся к вершине и заканчивающиеся каплями больших размеров (рис 2.58, ж, з).

На основании анализа морфологии продуктов горения НП Al можно определить совокупность факторов, способствующих формированию нитевидных кристаллов:

- высокое содержание азота в смеси газов  $N_2 + O_2$ ,
- сжигание в замкнутом объеме в условиях разрежения;
- использование легкоиспаряющихся добавок (типа LiF), способных растворять оксидную оболочку алюминия.

## 2.4. Горение нанопорошка вольфрама в воздухе

В работах [118, 119] показано, что при горении смесей НП Al с добавками НП W в воздухе возможно формирование и догорание нитридов вольфрама. С целью экспериментальной проверки формирования нитридов при горении металлов VI группы, в воздухе были сожжены образцы НП W различной массы [120]. Горение НП W в воздухе протекает в одну стадию и с очень небольшими скоростями (1–2 мм/мин), в отличие от НП алюминия. Вероятно, это обусловлено тугоплавкостью вольфрама ( $T_{пл} = 3380 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и недостаточно высокой температурой горения, что связано с образованием значительного количества легкоплавкого  $\text{WO}_3$ , блокирующего доступ окислителя к свежим порциям металла. Для вольфрама процесс горения протекает очень медленно: образец массой  $3 \cdot 10^{-3}$  кг полностью сгорает за 520 с. При этом визуально наблюдается образование слоя желтого  $\text{WO}_3$  на поверхности образцов (рис. 2.59). При добавлении 3 мас. % НП Al к НП W, физическая картина процесса горения такой смеси существенно меняется — образцы горят в газовой фазе со значительными скоростями.

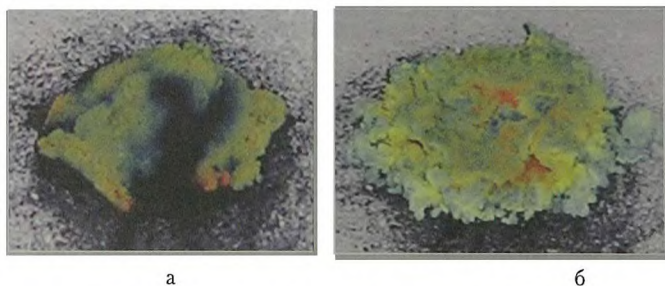


Рис. 2.59. Покадровая фотосъемка процесса горения свободнасыпанного НП вольфрама в воздухе: *а* — 25 с; *б* — 250 с

Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы продуктов горения НП W и смеси НП (W + 3 мас. % Al) в воздухе показывают, что продукты горения обоих образцов состоят из непрореагировавшего вольфрама и  $\text{WO}_3$  (при этом содержание вольфрама  $C_w = 35,4 \pm 0,3$  и  $C_w = 73,6 \pm 0,3$  мас. %, со-

ответственно). Рентгенограммы конечных продуктов горения обеих серий похожи: наиболее интенсивные рефлексy принадлежат фазе остаточного вольфрама. Микроструктура конечных продуктов горения в воздухе НП W показана на рис. 2.60.

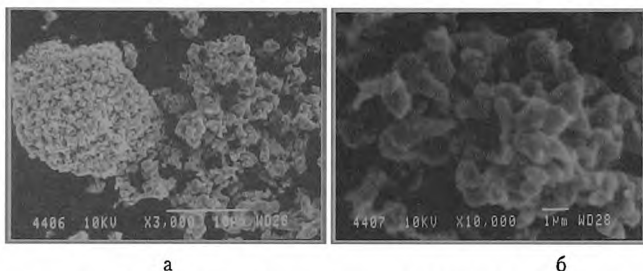


Рис. 2.60. Фотографии продуктов горения НП вольфрама в воздухе  
(а  $\times 3000$ ; б  $\times 10000$ )

Сферические частицы исходного НП W изменили морфологию при горении: конечные продукты состоят из пористых агрегатов, что может быть результатом появления жидкой фазы  $WO_3$  при горении. В составе конечных продуктов горения НП вольфрама методом РФА не обнаружены азотсодержащие фазы, что является следствием низких температур горения, скоростей процессов и неустойчивости нитридов вольфрама.

## Список литературы к главе 2

- 1 *Сарнер С* Химия ракетных топлив. — М.: Мир, 1969.
- 2 *Боровинская И П* СВС-керамика: синтез, технология, применение // Инженер, технолог, рабочий — 2002. — № 6. — С. 28—35.
- 3 *Xing X., Shufen L* Generation of BN in the Combustion Residue of Boron-Containing Propellant // *Energetic Materials.* — 2003. — Vol 21. — P. 63—72
- 4 *Петров Ю И., Бибилашвили Р Ш.* О выделении газообразных продуктов при окислении алюминия и превращениях его окисной оболочки // *Журнал физической химии.* — 1964 — Т. 38, № 11. — С. 2614—2624.
- 5 *Dreizin E L.* Phase Changes in Metal Combustion // *Progr. Energ. Comb. Sci.* — 2000. — Vol. 26, Is. 1. — P. 57—78
- 6 *Третьяков Ю. Д., Путляев В И.* Введение в химию твердофазных материалов: Учебн пособие. — М.: Наука, 2006.
- 7 Исследования при высоких температурах / Под ред. В. А. Кириллина. — М.: ИЛ, 1962.
- 8 *Иванов В Г, Гаврилюк О. В* Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе взрывчатых ультрадисперсных порошков металлов // *Физика горения и взрыва.* — 1999. — Т. 35, № 6. — С. 53—60.
- 9 *Локембах А. К., Запорина Н. А., Лепинь Л. К.* Фазовый состав и структура оксидных пленок на частицах высокодисперсных порошков алюминия // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.* — 1981 — №1. — С. 45—49.
- 10 *Локембах А. К., Строд В В., Лепинь Л. К* Окисление высокодисперсных порошков алюминия в неизотермических условиях // *Изв. АН Латв. ССР Сер. хим.* — 1983 — № 3. — С. 310—314.
- 11 *Ермаков В А, Раздобреев А. А., Скорик А И. и др* Температура частиц алюминия в момент воспламенения и горения // *Физика горения и взрыва.* — 1982 — Т. 18, № 2. — С. 141—143
- 12 *Ратько А. И., Романенков В. Е., Болотникова Е. В., Крупенькова Ж. В* Гидротермальный синтез пористой металлокерамики  $Al_2O_3/Al$  I. Закономерности окисления порошкообразного алюминия и формирования структуры пористого

композиата  $Al(OH)_3/Al$  // Кинетика и катализ — 2004 — Т. 45, № 1. — С 154–161.

13 *Гуревич М. А., Озеров Е. С., Юринов А. А.* О влиянии пленки окисла на характеристики воспламенения алюминия // Физика горения и взрыва. — 1978. — Т. 14, №4. — С. 50–55

14. *Шевченко В. Г., Кононенко В. И. и др.* Влияние размерного фактора и легирования на процесс окисления алюминиевых порошков // Физика горения и взрыва — 1994 — Т. 30, № 5. — С. 68–71.

15. *Шевченко В. Г., Булатов М. А., Кононенко В. И. и др.* Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия // Порошковая металлургия. — 1988. — № 2. — С 1–5

16. *Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Булатов М. А. и др.* О механизме окисления порошкообразных металлов в процессе их нагревания на воздухе // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 1. — С. 45–49

17 *Кохстад П.* Высокотемпературное окисление металлов / Пер. с англ. Г. С. Петелиной и С. И. Троянова. — М. Мир, 1969.

18 *Буланов В. Я., Кватер Л. И., Долгаль Т. В. и др.* Диагностика металлических порошков. — М.: Наука, 1983.

19. *Похил П. Ф., Мальцев В. М., Зайцев В. М.* Методы исследования процессов горения и детонации. — М.: Наука, 1969

20. *Kubota N.* Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion — WILEY-VCH GmbH, 2002

21 *Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И.* Модели воспламенения металлов // Физика горения и взрыва — 1977 — Т. 13, № 4. — С 558–570

22. *Архитов В. А., Ермаков В. А., Раздобреев А. А.* Дисперсность конденсированных продуктов горения капли алюминия // Физика горения и взрыва. — 1982. — Т. 18, № 2. — С. 16–19.

23. *Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я.* Основные характеристики горения. — М.: Химия, 1977.

24. *Bucher P., Yetter R. A., Dryer F. L. et al* Condensed-Phase Species Distributions about Al Particles Reacting in Various Oxidizers // Combustion and Flame. — 1999. — Vol. 117. — P. 351–361.

25. *Dreizin E. L., Trunov M. A.* Surface Phenomena in Aluminum Combustion // Combustion and Flame. — 1995. — Vol. 101. — P. 378–382.



26 Dreizin E. L., Hoffmann V. K., Vicenzi E. P. High-Temperature Phases in Ternary Zr-O-N systems // J. Mater. Res. -- 1999 -- Vol. 14, № 10. -- P. 3840–3842.

27. Dreizin E. L. On the Mechanism of Asymmetric Aluminum Particle Combustion // Combustion and Flame. -- 1999 -- Vol 117 -- P 84–850.

28. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролоев Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. -- М.: Наука, 1972.

29. Ягодников Д. А., Воронецкий А. В. Экспериментально-теоретическое исследование воспламенения и горения взвеси капсулированных частиц алюминия // Физика горения и взрыва. -- 1997. -- Т 33, № 1 -- С 60–68.

30 Рупан Р., Четяну И. Неорганическая химия. -- М. Мир, 1971. -- Т 1, 2.

31. Vocanegra P E., Sarou-Kanian V., Chauveau C, Gokalp I Studies on the burning of nanoaluminum particle clouds // 31st International Symposium on Combustion, Heidelberg, August 6–11. -- 2006. -- C-03, p 5675.

32 Leo B., Searcy A. W The Gaseous Species of the Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // Journal of Amer Chem Soc. -- 1951 -- Vol 73 -- P 5308–5314.

33. Yuasa S, Zhu Y, and Sogo S. Ignition and Combustion of Aluminum in Oxygen / Nitrogen Mixture Streams // Combustion and Flame. -- 1997. -- Vol. 108. -- P 387–396.

34. Zhu Y, Yuasa S. Effect of Oxygen Concentration on Combustion of Aluminum in Oxygen / Nitrogen Mixture Streams // Combustion and Flame -- 1998. -- Vol. 115 -- P. 327–334

35 Локенбах А К, Строд В. В., Лепинь Л К Влияние исходного состояния поверхности на кинетику окисления высокодисперсных порошков алюминия // Изв. АН Латв. ССР Сер. хим -- 1981. -- № 1. -- С. 50–58

36 Карасёв В В, Онищук А Л, Глотов О. Г и др. Заряды и фрактальные свойства наночастиц -- продуктов горения агломератов алюминия // Физика горения и взрыва. -- 2001. -- Т. 37, № 6. -- С. 133–135.

37 Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. -- М. Наука, 1967.

38. *Гетерогенное горение (сборник)*: Пер. с англ. / Под ред. В. А. Ильинского, И. Н. Солодовского. — М.: Мир, 1967.

39. *Белошапко А. Г., Букаемский А. А., Ставер А. М.* Образование ультрадисперсных соединений при ударно-волновом нагружении пористого алюминия Исследование полученных частиц // *Физика горения и взрыва*. — 1990. — № 4. — С 93–98.

40. *Dreizin E. L., Shosin Yu L., Mudryu R S., Hoffmann V. K.* Constant Pressure Flames of Aluminum and Aluminum-Magnesium Mechanical Alloy Aerosols in Microgravity // *Combustion and Flame* — 2002. — Vol. 130. — P. 381–385.

41. *Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А.* Воспламенение и горение тугоплавких металлов (W, Mo, V) // *Физика горения и взрыва*. — 1979. — Т 15, № 4. — С. 17–29

42. *Бартницкая Т. С., Власова М В., Косолапова Т. Я. и др* Образование BN в процессе карботермического восстановления-азотирования // *Порошковая металлургия* — 1990 — № 12. — С. 55–60

43. *Foelsche R O, Burton R L, Krier H.* Boron Particle Ignition and Combustion at 30–150 atm // *Combustion and Flame*. — 1999. — Vol. 117. — P 32–58.

44. *Spalding M. J., Krier H., Burton R L.* Boron Suboxides Measured During Ignition and Combustion of Boron in Shocked Ar/F/O<sub>2</sub> and Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Mixtures // *Combustion and Flame*. — 2000 — Vol. 120 — P. 200–210.

45. *Ягодников Д А* Статистическая модель распространения фронта пламени в боровоздушной смеси // *Физика горения и взрыва* — 1996. — Т. 15, № 6 — С 29–46

46. *Ulas A, Kuo K K, Gotzmer C.* Ignition and Combustion of Boron Particles in Fluorine-Containing Environments // *Combustion and Flame* — 2001. — Vol. 127. — P 1935–1957

47. *Yeh L, Kuo K K.* Ignition and combustion of boron particles // *Prog Energy Combust Sci* — 1996. — Vol 22. — P 511–541

48. *Rein R, Ciezki H. K., Eickl A* Instrumental Diagnostics of Solid Fuel Ramjet Combustor Reaction Products Containing Boron // *AIAA Papers*. — 1995 — № 3107. — P. 1–9.

49. *Лютая М Д, Бартницкая Т. С.* Получение нитрида лития // *Неорганические материалы*. — 1970 — Т. 6, № 10 — С 1753–1756

50. Dreizin E. L., Berman C. H., Vicenzi E. P. Condensed-Phase Modifications in Magnesium Particle Combustion in Air // Combustion and Flame — 2000. — Vol. 122. — P. 30–42.

51. Dreizin E. L., Hoffmann V. K. Constant Pressure Combustion of Aerosol of Coarse Magnesium Particles in Microgravity // Combustion and Flame. — 1999. — Vol. 118. — P. 262–280.

52. Рему Г Курс неорганической химии. Т 1: Пер. с нем. 1-го изд. — М.: Мир, 1972.

53. Некрасов Б. В Курс общей химии. — М.: ГНТИ Хим. лит, 1960

54. Dreizin E. L., Keil D. G., Felder W., Vicenzi E. P Phase Changes in Boron Ignition and Combustion // Combustion and Flame -- 1999. — Vol 119. — P. 272–290.

55. Molodetsky E., Vicenzi E. P., Dreizin E. L., Law C K. Phases of Titanium Combustion in Air // Combustion and Flame — 1998. — Vol 112. — P. 522–532

56. Боборыкин В. М., Гремячкин В. М., Истратов А Г и др О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. — 1983 — Т. 19, № 3. — С. 22–29

57. Swihart M. T., Catoire L Thermochemistry of aluminum species for combustion modeling from Ab Initio molecular orbital calculations // Combustion and Flame — 2000. — Vol 130 — P. 210–222.

58. Balat M. Oxidation of aluminum nitride at high temperature and low pressure // Calphad. — 1996. — Vol 20, № 2 — P. 161–170.

59. Joshi H. H. S. Oxidation behavior of titanium-aluminium nitrides // Surface and Coatings Technology. — 1995. — Vol 76–77 — P. 499–507

60. Dreizin E. L. Experimental Study of Stages in Aluminum Particle Combustion in Air // Combustion and Flame. — 1996. — Vol 105. — P. 541–556.

61. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. — 1990. — № 9 — С. 32–35.

62. Химическая энциклопедия — М.: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1.

63. Новое в химической фиксации азота: Пер. с англ / Под ред. Дж. Чатта, Л. Камара Пины, Р. М. Ричардса — М.: Мир, 1983.

64. *Ахметов Н С* Неорганическая химия: Учебн. пособие для вузов 2-е изд., перераб и доп. — М.: Высшая школа, 1975.

65. *Pastirk I., Comstock M., Dantus M.* Femtosecond ground state dynamics of gas phase  $N_2O_4$  and  $NO_2$  // *Chemical Physics Letters*. — 2001. — Vol. 349. — P. 71–78

66. *Johnson D. W., Susfalk R. B., Dahlgren R. A., Klopatek J. M.* Fire is more important than water for nitrogen fluxes in semi-arid forests // *Environmental Science and Policy* — 1998 — № 1 — P. 79–86

67. *Mori M, Hori K., Akashi M et al.* Fixation of Atmospheric Nitrogen Synthesis of Heterocycles with Atmospheric Nitrogen as the Nitrogen Source // *Communications Angew. Chem. Int. Ed.* — 1998. — Vol. 37, № 5. — P. 636–637

68. *Rusina O., Eremenko A, Frank G. et al.* Nitrogen Photofixation at Nanostructured Iron Titanate Films // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2001. — Vol. 40, № 21. — P. 3993–3995

69. *Supeno P K* Fixation of nitrogen with cavitation // *Ultrasonics Sonochemistry* — 2002 — № 9. — P. 53–59.

70. *Fryzuk M D., Johnson S A* The continuing story of dinitrogen activation // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2000 — Vol 200–202. — P. 379–409.

71. *Hoshino K.* New Avenues in Dinitrogen Fixation Research // *Chem Eur J* — 2001. — Vol. 7, № 13. — P. 2727–2731.

72. *Tuczek F., Lehnert N.* New Developments in Nitrogen Fixation // *Angew. Chem. Int. Ed* — 1998. — Vol 37, № 19 — P. 2636–2638

73. *Bazhenova T. A, Shilov A E* Nitrogen fixation in solution // *Coordination Chemistry Reviews* — 1995. — Vol. 144. — P. 69–145.

74. *Rees D C., Howard J. B* Nitrogenase standing at the crossroads // *Current Opinion in Chemical Biology*. — 2000 — Vol. 4. — P. 559–566.

75. *Solari E., Da Silva C., Iacono B., Heschembrouck J. et al.* Photochemical Activation of the  $N\equiv N$  Bond in a Dimolybdenum – Dinitrogen Complex: Formation of a Molybdenum Nitride // *Angew. Chem Int. Ed.* — 2001. — Vol 40, № 20 — P 3907– 3909.

76. *Fryzuk M D., MacKay B A, Johnson S A., Patrick B. O.* Hydroboration of Coordinated Dinitrogen. A New Reaction for the  $N_2$  Ligand that Results in Its Functionalization and Cleavage // *Angew. Chem Int. Ed* — 2002. — Vol. 41, № 19 — P 3709–3712

77 *Miessner H., Richter K.* Well-Defined Surface-Bonded Ruthenium Complexes with Molecular Nitrogen // Chem. Int. Ed. — 1998. — Vol. 37, № 1/2. — P. 117–119.

78 *Desmangles N., Jenkins H., Ruppia K. B., Gambarotta S* Preparation and characterization of a vanadium (III) dinitrogen complex supported by a tripodal anionic amide ligand // Inorganica Chimica Acta. — 1996 — Vol. 250. — P. 1–4.

79 *Barriere F.* Modeling of the molybdenum center in the nitrogenase FeMo-cofactor // Coordination Chemistry Reviews — 2003. — Vol. 236. — P 1–19.

80 *Yates M. G., De Souza E. M., Kahindi J. H.* Oxygen, Hydrogen and Nitrogen Fixation in Azotobacter // Soil Biochem. — 1997. — Vol 29, № 5/6. — P 863–869

81 *Gambarotta S* Dinitrogen Fixation and Activation After 30 Years: a Puzzle Still Unsolved (Review) // Journal of Organometallic Chemistry. — 1995 — Vol 500. — P. 117–126.

82 *Hidai M.* Chemical nitrogen fixation by molybdenum and tungsten complexes // Coordination Chemistry Reviews — 1999. — Vol 185–186 — P. 99–108

83 *Luther G W, Bjorn S., Lewis B L. et al.* Interaction of manganese with a nitrogen cycle: Alternative Pathway // Geochimica et Cosmochimica Acta. — Vol. 61, № 19. — P. 4043–4052.

84 *Habeck C. M., Lehnert N., Nather C. et al.* Mo/W-N<sub>2</sub> and -N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> complexes with trans nitrile ligands: electronic structure, spectroscopic properties and relevance to nitrogen fixation // Inorganica Chimica Acta. — 2002 — Vol 337 — P 11–31.

85 *Arumainayagam C R, Tripa C E., Xu J et al* IR spectroscopy of adsorbed dinitrogen a sensitive probe of defect sites on Pt(III) // Surface Science. — 1996. — Vol. 360. — P. 121–127.

86 *Николаева Г. В., Денисов Н. Т., Ефимов О. Н., Шилов А. Е.* Восстановление молекулярного азота Ti (II) в протонной среде // Кинетика и катализ. — 1993 — Т. 34, № 1. — С. 186–187.

87 *Денисов Н. Т., Кобелева С И, Шестаков А. Ф.* Механизм восстановления молекулярного азота до гидразина гидроксидом двухвалентного хрома // Кинетика и катализ. — 1996 — Т. 37, № 4. — С 528–533.

88 *Suryanarayana D.* Oxidation Kinetics of Aluminum Nitride // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990 — Vol. 73, № 4. — P 1108–1110.

89. *Sternitzke M.* Growth of Oxide Layers on Thin Aluminum Nitride Samples Measured by Electron Energy-Loss Spectroscopy // J. Amer. Ceram. Soc. — 1993. — Vol. 76, № 9. — P. 2289–2294.

90. *Лютая М. Д., Буханевич В. Ф.* Химическая и термическая устойчивость нитридов элементов третьей группы // Журнал неорганической химии — 1962. — Т. 7, вып. 11 — С. 2487–2494

91. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ:* Справочник / Под ред В. П. Глушко В 4 т. — М.: Наука, 1981. — Т. 3, кн 1. — С 93

92. *Dutta I, Mitra S., Rabenberg L.* Oxidation of Sintered Aluminum Nitride at Near-Ambient Temperatures // J. Amer. Ceram. Soc — 1992 — Vol 75, № 11. — P 3149–3153.

93. *Ильин А. П., Проскуровская Л. Т.* Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. — 1990 — Т. 26, № 2. — С 71–72.

94. *Ильин А. П., Ан В. В., Верещагин В. И., Яблунцовский Г. В.* Конечные продукты горения в воздухе смесей ультрадисперсного алюминия с циалем // Физика горения и взрыва. — 2000 — Т. 36, № 2. — С 56–59

95. *Ильин А. П., Ан В. В., Верещагин В. И., Яблунцовский Г. В.* Получение нитридсодержащей шихты при окислении порошкообразного алюминия на воздухе // Стекло и керамика. — 1998. — № 3 — С 24–25.

96. *Ан В. В.* Применение нанопорошков алюминия при получении нитридсодержащих материалов. Дис. . канд техн наук — Томск, 1999. — 160 с

97. *Сабельфельд К. К., Сергиенко А. В., Долгов А. В., Попенко Е. М.* Компьютерный комплекс для синхронной видеосъемки и регистрации параметров процесса горения сверхтонких порошковых материалов // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) материалов: Мат-лы VI Всерос. (Междунар.) конф — М · МИФИ, 2002 — С 94–98

98. *Данилевский К. С., Сведе-Швец Н. И.* Высокотемпературные термодатчики. — М : Металлургия, 1977.

99. *Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.* Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва — 1978 — Т 14, № 5. — С 79–85.

100. *Гордов А. Н.* Основы пирометрии. — М.: Металлургия, 1971. — 447 с.

101 *Питюлин А. Н., Щербаков В. А., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.* О закономерностях и механизме послыонного фильтрационнного горения металлов // Физика горения и взрыва. — 1979. — Т. 15, № 4 — С. 9—17

102 *Fedotova T D., Glotov O. G., Zarko V. E.* Chemical Analysis of Aluminum as a Propellant Ingredient and Determination of Aluminum and Aluminum Nitride in Condensed Combustion Products // Propellants, Explosives, Pyrotechnics — 2000. — Vol 25 — P. 325—332.

103. *Jiang Guojian, Zhuang Hanrui, Zhang Jiong et al* Morphologies and growth mechanisms of aluminum nitride whiskers by SHS method — Part 2 // Journal of materials science. — 2000. — Vol. 35 — P 63—69

104 *Caceres P. G., Schmid H K* Morphology and Crystallography of AlN Whiskers // J Amer. Ceram Soc. — 1994. — Vol. 77, № 4. — P. 977—983.

105. *Гиваргизов Е. И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара — М.: Наука, 1977. — 304 с.

106. *Лорян В Э., Боровинская И П.* О горении алюминия в азоте // Физика горения и взрыва — 2003 — Т. 39, № 5. — С 45—54

107. *Портной К. И., Грибков В Н., Исайкин А. С. и др.* О роли капель в росте нитевидных кристаллов нитрида алюминия // Неорганические мат-лы. — 1970 — Т. VI, № 10 — С. 1762—1767.

108 *Ильин А. П., Попенко Е. М., Громов А А, Шамина Ю. Ю., Тихонов Д В.* Характеристики горения агломерированных сверхтонких порошков алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 1—6.

109. *Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И.* Пути модификации металлического горючего конденсированных систем // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 1. — С 97—104

110 *Ягодников Д А, Воронецкий А. В., Мальцев В М, Селезнев В А* О возможности увеличения скорости распространения фронта пламени в аэровзвеси алюминия // Физика горения и взрыва. — 1992. — Т. 28, № 2 — С. 51—54.

111. *Ягодников Д. А., Сухов А. В., Малинин В. И. и др* Роль реакции азотирования в распространении пламени по переобо-

гащенным металловоздушным смесям // Вестник МГТУ. Машиностроение — 1990 — № 1. — С. 121.

112 *Ильин А. П., Яблунцовский Г. В., Громов А. А.* Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 108–110

113. *Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г.* О протекании теплового взрыва в послеиндукционный период // ДАН — 1998 — Т. 362, № 1. — С. 60–64.

114. *Ковба Л. М., Трунов В. К.* Рентгенофазовый анализ. — М. МГУ, 1976. — 232 с.

115 *Тот Л.* Карбиды и нитриды переходных металлов — М: Мир, 1974 — 294 с.

116. *Мукасьян А. С., Степанов Б. В., Гальченко Ю. А., Боровинская И. Б.* О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 56, № 1 — С. 45–52.

117 *Исайкин А. С., Грибов В. Н., Щетанов Б. В. и др.* Высокотемпературные карбиды. — Киев: Наукова думка, 1975.

118 *Толбанова Л. О.* Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошками Cг Дисс .. канд. техн. наук. — Томск, 2007

119 *Ильин А. П., Толбанова Л. О.* Продукты горения смеси нанопорошков алюминия в вольфрама в воздухе // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 41–44.

120. *Громов А. А., Квон Я. С., Ильин А. П., Верещагин В. И.* Особенности окисления нанопорошка вольфрама // Журнал физической химии — 2004 — Т. 78, № 9 — С. 1698–1702



### **Глава 3. Горение нанопорошков алюминия в составе энергетических конденсированных систем**

Повышение энергомассовых характеристик энергетических конденсированных систем (ЭКС) [1] за последние 50 лет связано с использованием порошков металлов (преимущественно алюминия с размером частиц 5–20 мкм) в качестве горючего компонента, массовое содержание которого достигает 15–20 %. При эксплуатации металлизированных ЭКС в твердотопливных ракетных двигателях выявлены ряд крупных недостатков, обусловленных недогоранием частиц алюминия, дополнительными «двухфазными» потерями удельного импульса и эрозивным воздействием конденсированных продуктов сгорания на конструкционные материалы соплового блока

Первые экспериментальные исследования по использованию нанопорошка алюминия в составе твердотопливных композиций проводились ИХФ АН СССР в 60–70 гг XX в. под руководством О. И. Лейпунского и М. Я. Гена [2, 3]. Частицы алюминия получали методом испарения и конденсации паров алюминия в среде аргона. Размер образующихся частиц варьировался за счет изменения режимов испарения и конденсации. Результаты этих исследований дали перспективные результаты в плане повышения энергетических характеристик ЭКС за счет более полного сгорания алюминия и уменьшения размеров частиц оксида алюминия в продуктах сгорания. К сожалению, эти работы проводились в лабораторных условиях с использованием небольших образцов ЭКС. Дальнейшие исследования в данной области были приостановлены вследствие ряда причин, основным из которых являлись отсутствие в то время технологий получения крупных партий нанопорошков металлов

с химически стабильными частицами и недостаток информации по физике горения и агломерации наночастиц в составе смесевых композиций

Активизация исследований по использованию нанопорошков металлов в составе топливных композиций, наблюдающаяся с конца 90 гг. XX в. по настоящее время, обусловлена двумя факторами:

- традиционные металлизированные ЭКС, содержащие штатные порошки алюминия с дисперсностью 5–20 мкм исчерпали свои потенциальные возможности, и в ближайшие годы принципиально новых результатов по повышению удельного импульса не предвидится,
- достигнутый прогресс в технологии получения нанопорошков металлов (в частности, методом электрического взрыва проводников) позволяет получать достаточно крупные партии нанопорошков с контролируемыми свойствами и высокой стабильностью.

В настоящее время целый ряд крупных фирм и ведущих университетов США, Западной Европы и России ведут поисковые работы в этом направлении – корпорация «Argonide Corp.», Пенсильванский университет, Аэрокосмический университет (США), Миланский политехнический институт (Италия), фирма «Фиат-Авиа» (Евросоюз), Институт химической кинетики и горения СО РАН, Балтийский государственный технический университет, Институт химической физики РАН, ВАРВСН МО РФ и др. [4].

К настоящему времени опубликовано много работ, подтверждающих увеличение скорости горения топлив и смесей [5], содержащих НП Al [6]. Расчетные скорости горения топлив и микрокиносъемка показали, что наночастицы Al полностью окисляются на границе «твердое тело – газ», так как горящих частиц Al не видно в факеле. Расчетное время горения частиц, составляющее 40–70 нс, предполагает возможность использования НП Al как добавок для увеличения энергетики даже таких быстрых процессов, как детонация [5–7]. В загущенных полиметилметакрилатом водных гелях НП Al воспламеняются с выделением водорода, что дает возможность использовать такие гели как возможное монотопливо [8]. Установлено также образование устойчивых гелей НП Al [9] в керосине [10]. Горение

гелей НП Al позволяет избежать проблем, связанных с горением микронного Al, — агломерации и неполного сгорания [11].

Для смесей НП Al (рис. 3.1) с перхлоратами характерно значительное увеличение скорости горения — приблизительно в 10 раз по сравнению со смесью порошка Al со среднеповерхностным размером частиц 5 мкм и перхлората аммония [5].

*Создание нового поколения ЭКС связано с разработкой принципиально новых рецептур горючих-связующих, окислителей, а также применением нанопорошков алюминия, размеры частиц в которых на порядки ниже, чем у промышленных порошков марок АСД.* Результаты предварительных исследований показали перспективность применения нанопорошков алюминия в составе ЭКС не только в плане повышения энергетических характеристик топлива, но и снижения интенсивности агломерации, возможности увеличения скорости горения, регулировкой величины показателя степени  $\nu$  в законе скорости горения.

В отличие от «классических» композиций ЭКС со штатными порошками алюминия микронных размеров, которые всесторонне изучались в течение нескольких десятилетий, закономерности процессов воспламенения и горения ЭКС с нанопорошками только начинают исследоваться. Поэтому наблюдается большой разброс данных, полученных в разных лабораториях (иногда имеют место прямо противоположные эффекты). Кроме того, для данного класса ЭКС проблемы нестационарного и эрозионного горения, горения при субатмосферном давлении практически не исследовались и требуют тщательной проработки.

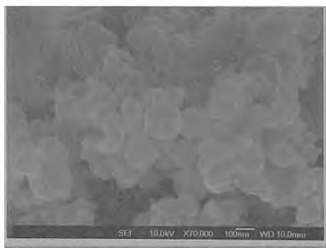
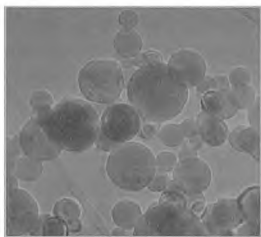


Рис. 3.1. Фотографии взрывного НП Al: *a* — просвечивающий электронный микроскоп ( $\times 100\,000$ ); *b* — растровый электронный микроскоп ( $\times 70\,000$ )

В данной главе приведено обобщение результатов исследования баллистических и физико-механических характеристик модельных ЭКС, содержащих нанопорошок алюминия, выполненных в НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета, Бийском технологическом институте

### **3.1. Влияние нанопорошков алюминия на характеристики горения модельных энергетических конденсированных систем**

Большинство исследователей полагают, что время горения частиц Al пропорционально квадрату диаметра ( $\tau \sim d^2$ ) и частицы окисляются кислородом [12]. Основываясь на модели горения частицы по Бруксу-Бекстеду [12], время горения частиц пропорционально площади удельной поверхности порошка в степени 1,5, т. е., например, частица диаметром - 35 мкм сгорает за 6 мс. Скорость горения частицы НП Al диаметром - 100 нм составляет 60 нс [12]. Эти расчеты подтверждают предположение, что наноразмерный Al может быть добавкой в ВВ: частицы Al диаметром 100 нм с площадью удельной поверхности приблизительно в 5 раз больше, чем у пятимикронного Al, могут увеличивать скорость детонации [11].

**Горение гидрогелей, содержащих нанопорошки алюминия.** Микронные алюминиевые порошки имеют низкую активность в реакциях с жидкой водой, и для достижения полной реакции Al с потоком воды требуются температуры до 2000 °С. С другой стороны, НП Al чрезвычайно активен в воде — он полностью окисляется за секунды в объеме жидкости при 70–80 °С, при этом температура воды повышается до 100 °С. По данным [13], при температуре 50 °С начинается саморазогрев частиц и быстрая реакция с водой с образованием водорода. Твердые продукты содержат гидроксид алюминия, Al(OH)<sub>3</sub> и оксиды алюминия [14].

Из-за высокой энтальпии сгорания Al в воде (3.1) удобно использовать его как гелевое или пастообразное топливо.



Существуют кинетические ограничения, препятствующие использованию этой реакции для частиц Al микронного разме-

ра. Максимальная температура горения Al в воде по расчетам составляет ~ 3000 °С. Перегретый водород, выделяющийся при гидролизе Al водой, может служить экологически чистым топливом в двигателях [13]. В последнее время значительное число работ посвящено попыткам использовать Al как добавку к углеводородным топливам, таким как керосин, но агломерация Al в горящих каплях приводит к низкой эффективности горения [5]. Таким образом, НП Al являются эффективными компонентами топлив и ВВ для увеличения их скорости горения, энергии детонации [15].

### ***3.1.1. Влияние добавок нанопорошков алюминия на реологические свойства, скорость горения и ее зависимость от давления в энергетических конденсированных системах***

Известно, что для повышения скорости горения алюминизированных ЭКС используются порошки Al повышенной дисперсности [16]. Теоретически увеличение дисперсности Al возможно до размеров отдельных атомов и кластеров, но получить из них порошки сложно: при контакте такие частицы коалесцируют и спекаются при температурах ниже комнатной [17]. Более целесообразным является получение хорошо стабилизированных НП Al со среднеповерхностным размером частиц менее 0,5 мкм [18–20]. При замене промышленных порошков (среднеповерхностный размер частиц ~ 10 мкм) на НП Al возможно двухкратное увеличение скорости горения ЭКС, содержащих 55 % нитроцеллюлозы (13,5 % N), 30 % диоксиэтилнитрамина и 15 % Al [21]. Авторами работ [19–20] показано, что полная замена промышленных порошков на НП Al приводит к увеличению скорости горения ЭКС на основе каучукового горючего связующего (20 %), перхлората аммония (ПХА) (27 %), октогена (35 %) и порошка алюминия (18 %). В некоторых случаях отмечается снижение значения показателя степени  $\nu$  в уравнении скорости горения  $u = A \cdot p^\nu$ , увеличивается полнота сгорания металла и снижается степень агломерации, но литьевые свойства ЭКС при введении НП Al, как правило, ухудшаются [22].

В данном разделе представлены результаты исследования реологии и закона скорости горения образцов модельной четырехкомпонентной ЭКС в зависимости от вида различных образцов НП Al, полученных путем электрического взрыва проводников. Наряду с НП Al, частицы которых имели оксидную оболочку (НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), исследованы порошки, пассивированные AlB<sub>2</sub> (НП Al — AlB<sub>2</sub>) и нитроцеллюлозой (НП Al — НЦ). Нанесение пассивирующего покрытия из AlB<sub>2</sub> проводилось с целью повышения устойчивости частиц к окислению и снижения агломерации частиц алюминия в процессе получения [23]. Площадь удельной поверхности порошка с покрытием из AlB<sub>2</sub> в 2,5 раза больше по сравнению с порошком, имеющим оксидную оболочку (табл. 3.1). Нанесение покрытия из нитроцеллюлозы (НЦ) проводилось с целью исследования активации окисления алюминия за счет высокого экзотермического эффекта разложения НЦ при температуре 180 °С. Покрытие порошков НЦ (12,4 мас. % N), проводилось путем обработки сухого НП Al 10-процентным раствором НЦ в ацетоне с последующим испарением ацетона при комнатной температуре. В результате НП Al содержал 33 мас. % НЦ и сохранял сыпучесть.

Таблица 3.1

*Характеристики исследованных порошков алюминия*

Вид порошка	Характеристика		
	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$a_s$ , мкм	$C_{ДР}$ , мас. %
АСД-4	0,4	5,6	98,5
НП Al — Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	0,3	76,0
НП Al — AlB <sub>2</sub>	17,0	0,1	78,0
НП Al — НЦ	5,0	0,4	68,0

Модельная ЭКС состояла из ПХА, октогена, порошка Al (25 мас. %) и инертного горючего-связующего на основе каучука СКД-1. В качестве металлического горючего использовалась смесь порошков (АСД-4 + НП Al = 25 мас. %) с содержанием НП Al от 1,25 до 10 % от общей массы ЭКС.

Компоненты ЭКС исследовали методом дифференциального термического анализа (ДТА). Результаты ДТА приведены на

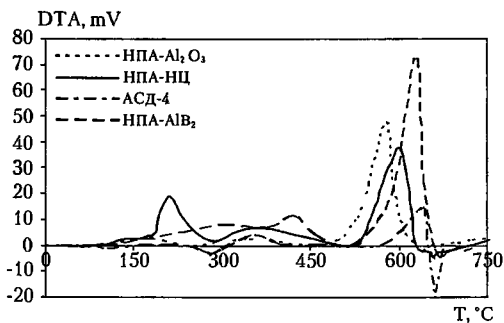
рис. 3.2 Степень окисленности (или степень превращения металлического алюминия, содержащегося в исходном порошке, в оксид алюминия) исследованных порошков алюминия ( $\alpha$ , %), вычислены по формуле (3.2).

$$\alpha = \frac{+\Delta m}{0,89 C_{Al}}, \% \quad (3.2)$$

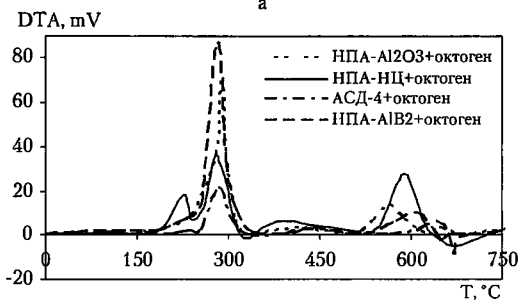
где  $+\Delta m$  — увеличение массы, определенное по кривой ТГ, мас. %,  $C_{Al}$  — содержание металлического алюминия в исходном НП Al, мас % (см табл. 3.1)

Промышленный порошок АСД-4 имеет  $T_{no} = 600^\circ\text{C}$ , для образцов НП Al —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  эта температура составила  $510^\circ\text{C}$  (см рис 3.2, а). В случае НП Al —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается значительно более высокая степень окисленности ( $\alpha = 28,3\%$ ) до  $T = 660^\circ\text{C}$  по сравнению с промышленным порошком АСД-4 ( $\alpha = 1,8\%$ ) (см. рис. 3.2, б) НП Al с покрытием из  $\text{AlB}_2$  имеет более высокую  $T_{no} = 560^\circ\text{C}$  по сравнению с НП Al —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $510^\circ\text{C}$ ) Вероятно, это обусловлено защитным действием пленки из тугоплавкого  $\text{AlB}_2$  Степени окисленности образцов НП Al —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и НП Al —  $\text{AlB}_2$  выше  $660^\circ\text{C}$  приблизительно одинаковы Для зависимости ДТА от температуры при линейном нагревании образца НП Al — НЦ характерны два экзотермических эффекта, обусловленных разложением НЦ в интервале температур  $180\text{--}280^\circ\text{C}$  с уменьшением массы па 25 % и окислением металлического Al ( $510\text{--}620^\circ\text{C}$ ). В интервале температур  $280\text{--}510^\circ\text{C}$ , наиболее вероятно, происходит газификация углеродистых остатков, образовавшихся при разложении НЦ. Суммарное уменьшение массы на стадии разложения НЦ (по ТГ) составила 31,2 % Интенсивное окисление алюминия для образца НП Al — НЦ происходит при  $T = 525\text{--}620^\circ\text{C}$ , степень окисленности при этом составляет  $\alpha = 19,4\%$ . Как следует из результатов ДТА, процессы превращения НЦ и НП Al при нагревании в воздухе протекают независимо друг от друга. Параметры термораспада НЦ и параметры окисления НП Al остаются на уровне характеристик термораспада индивидуальных веществ

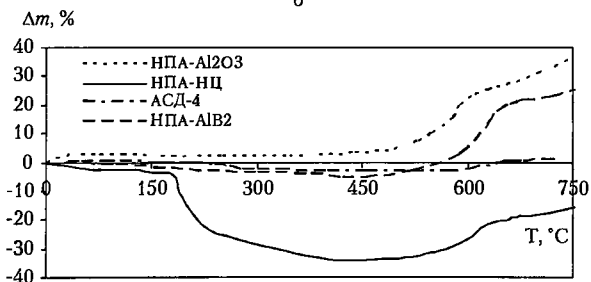
Результаты ДТА смесей (НП Al —  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%$  октогена) показали, что температура начала интенсивного разложения ( $T_{нир}$ ) октогена в смеси составляет  $T_{нир} = 260^\circ\text{C}$  (см. рис 3.2, в), что на  $20^\circ\text{C}$  ниже, чем для октогена без добавок ( $T_{нир} = 280^\circ\text{C}$ )



а



б



в

Рис. 3.2. ДТА (а, б, в) и ТГ (г, д, е) линейного нагрева компонентов модельных ЭКС в воздухе ( $m = 0,04$  г, скорость нагрева  $10$  °C/мин, эталон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )



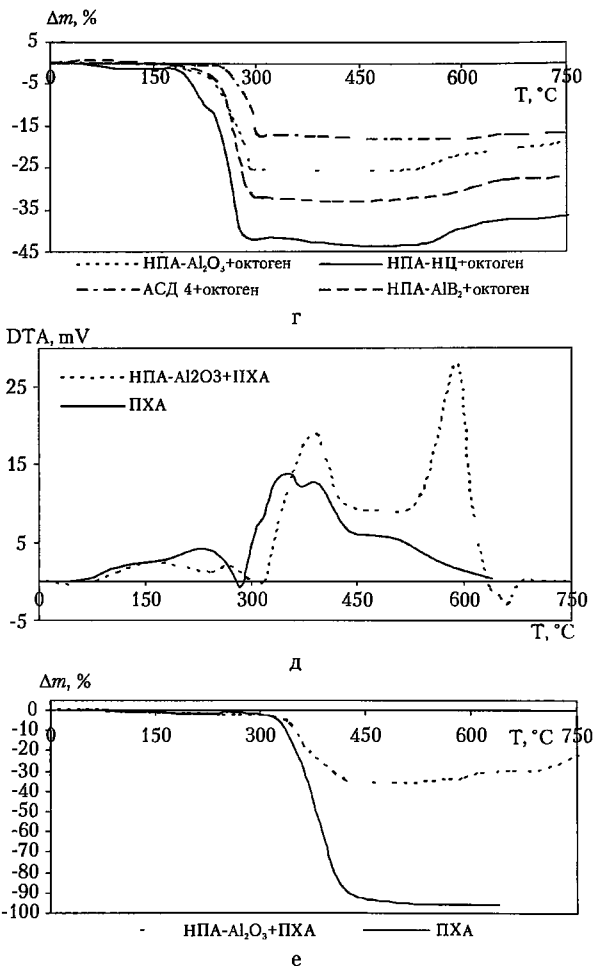


Рис. 3.2. ДТА (а, б, д) и ТГ (в, г, е) линейного нагрева компонентов модельных ЭКС в воздухе ( $m=0,04$  г, скорость нагрева  $10$  °C/мин, эталон  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

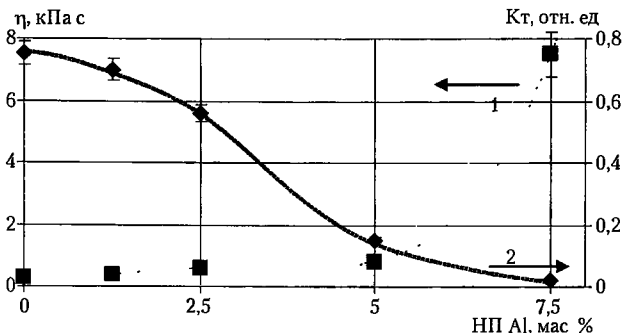


Рис. 3.3 Изменение структурной вязкости (1) и коэффициента текучести (2) модельной ЭКС в зависимости от содержания НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при замене микронного порошка АСД-4 в модельной ЭКС

Таким образом, НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> инициирует разложение октогена при более низкой температуре. Параметры окисления алюминия в образце НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии октогена не меняются. НП Al, покрытые AlB<sub>2</sub> и Ni, оказывают аналогичное влияние на T<sub>нир</sub> октогена, т. е. снижают ее до 240 и 250 °С, соответственно. На дериватограмме смеси (АСД-4 + 50 % октогена) также наблюдается небольшое снижение T<sub>нир</sub> октогена (до 270 °С). Степень окисленности АСД-4 в смеси с октогеном до 660 °С составляет α = 1,1 %, что значительно меньше по сравнению с окисленностью образца НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для которого α = 13,3 % при 660 °С (см. рис. 3.2, з).

Параметры разложения ПХА практически не меняются в смеси (НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 50 % ПХА). Окисление алюминия НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смеси с ПХА начинается на 30 °С ниже (T<sub>но</sub> = 480 °С) по сравнению с окислением НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без ПХА (см. рис. 3.2, д, е).

Смешивание компонентов ЭКС проводилось по методике, включающей операции термостатирования и вакуумирования. Вязкость полученных композиций определяли на консистомере Гепплера [24]. Коэффициент текучести (K<sub>т</sub>) топливной массы определялся по стандартной методике [25]. Изменение

реологических характеристик исследованных композиций показано на рис. 3.3

Структурная вязкость композиции  $\eta$  (рис. 3.3, кривая 1) при содержании НП Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> менее 5 мас. % увеличивается медленно, а затем наблюдается ее резкое повышение при содержании НП Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,5 мас. %. В то же время коэффициент текучести  $K_T$  (см. рис. 3.3, кривая 2) плавно снижается при увеличении содержания НП Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 5 мас. %. При этом масса полностью теряет текучесть, поэтому при изготовлении образцов топлива, предназначенных для сжигания, содержание НП Al в ЭКС ограничили на уровне 5 мас. %. Для сжигания использовались неотвержденные цилиндрические образцы высотой 7 и диаметром 10 мм, бронированные с боковой поверхности текстолитом. Образцы термостатировали в течение 30 мин. при температуре 60 °С и вакуумировали при остаточном давлении 10 кПа в течение 10 мин

Сжигание образцов проводили в бомбе постоянного давления в среде азота [26]. Укрепленные вертикально образцы воспламенялись сверху с помощью дымного пороха. В процессе горения автоматически фиксировались давление (датчик давления ЛХ-412/250) и интенсивность свечения пламени (фотодиод ФД-3). Время горения образца определяли по зависимости «давление — время». Давление во время опыта увеличивалось (в среднем на 0,1 МПа), поэтому скорость горения относили к среднему значению давления. Статистическая обработка результатов проводилась с помощью пакета программ «Statistika». Относительная ошибка измерения коэффициентов  $\Lambda$  и  $\nu$  в законе скорости горения исследуемых образцов ЭКС составила  $\pm 4,9$  и  $\pm 5,2$  % соответственно при доверительной вероятности 0,95. Результаты определения характеристик горения в диапазоне давлений от 4,0 до 20 МПа представлены в табл. 3.2. Влияние добавок НП Al на скорость горения исследуемых образцов оценивалось с помощью безразмерного коэффициента эффективности  $K$  (3.3)

$$K = u/u_0, \quad (3.3)$$

где  $u$  — скорость горения образцов с НП Al;  $u_0$  — скорость горения образцов, не содержащих НП Al при давлении 4,0 МПа — ( $K_{4,0}$ ) и 20,0 МПа — ( $K_{20,0}$ ).

Как следует из данных табл. 3 2, при замене части АСД-4 на НП АІ скорость горения возрастает соответственно увеличению содержания НП АІ. При содержании НП АІ 1,25 и 5,00 % скорость горения при давлении 4,0 МПа увеличивается в 1,2 и 3,6 раза. Показатель степени  $\nu$  снижается с 0,5 (образец ЭКС, не содержащий НП АІ) до 0,23 (образец ЭКС, содержащий 5 мас. % НП АІ –  $Al_2O_3$ ). Увеличение скорости горения образцов ЭКС при замене части АСД-4 на НП АІ объясняется, вероятно, меньшим временем сгорания частиц НП АІ

Таблица 3 2  
*Коэффициент эффективности горения ЭКС (К)  
и значение показателей А,  $\nu$  в законе скорости горения*

№ состава	Содержание (вид) НП АІ в составе ЭКС, мас. %	$K_{4,0}$	$K_{20,0}$	Закон скорости горения
1	Без НП АІ	1,0	1,0	$u = 3,3p^{0,50}$
2	1,25 (НП АІ – $Al_2O_3$ )	1,2	1,0	$u = 4,5p^{0,39}$
3	5,00 (НП АІ – $Al_2O_3$ )	3,6	2,3	$u = 16,8p^{0,23}$
4	2,50 (НП АІ – $AlB_2$ )	1,1	1,0	$u = 3,7p^{0,44}$
5	5,00 (НП АІ – $AlB_2$ )	3,4	2,1	$u = 16,8p^{0,20}$
6	2,50 (НП АІ – НЦ)	2,9	1,8	$u = 14,3p^{0,20}$

Еще одним фактором, обуславливающим рост скорости горения при введении НП АІ, является снижение степени агломерации частиц в волне горения с увеличением дисперсности алюминия. В работе [27] показано, что чем выше дисперсность алюминия, тем меньше среднеобъемный размер образующихся агломератов. Площадь поверхности агломерированных частиц остается достаточно большой, чтобы обеспечить их более высокую скорость горения по сравнению со скоростью горения крупных частиц АСД-4 даже в условиях агломерации продуктов сгорания НП АІ.

Снижение коэффициента  $\nu$  в случае добавок НП АІ можно связать, по-видимому, с влиянием НП АІ на тепловыделение в реакционном слое конденсированной фазы. Тепловой вклад, вносимый окислением алюминия в реакционном слое конденсированной фазы, растет по мере увеличения содержания порошков алюминия и уменьшения исходного размера его частиц [28]. Доля тепла, выделяющегося в конденсированной фазе за

счет реакции окисления алюминия ( $d = 20\text{--}60$  мкм) составляет ~ 25 % от суммарного количества тепла, выделяющегося в конденсированной фазе [28]. В связи с более высокой реакционной способностью НП Al по сравнению с АСД-4 можно ожидать более высокой температуры в зоне окисления НП Al и увеличения зоны прогрева конденсированной фазы. Следствием более высокой температуры и увеличения зоны прогрева, по-видимому, является снижение роли процессов, протекающих в аэрозольной зоне, и снижение показателя  $\nu$  для составов, содержащих НП Al. Значительное увеличение дисперсности образца НП Al — AlB<sub>2</sub> не привело к росту скорости горения модельной ЭКС по сравнению с ЭКС, содержащей НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 3.2). Вероятно, в процессе смешения НП Al и каучука агломераты частиц НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разрушились, а более прочные агломераты в ЭКС, содержащей НП Al — AlB<sub>2</sub>, в зоне прогрева спеклись с понижением дисперсности. При введении в ЭКС 2,5 мас. % НП Al — НЦ, получено такое же увеличение скорости горения и снижение показателя  $\nu$ , как и при введении 5-процентной добавки НП Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В НП Al — НЦ содержание НЦ составляет 33 мас. %, поэтому в пересчете на топливо содержание НП Al равно 1,7 мас. %, а нитроцеллюлозы — 0,8 мас. %. Нитроцеллюлоза имеет низкую  $T_{\text{НЦ}} = 160$  °С, поэтому высока вероятность ее экзотермического разложения в реакционном слое конденсированной фазы. Величина тепловыделения в процессе термораспада НЦ фактически невелика в связи с малым содержанием в топливе и не может существенно повлиять на тепловой баланс конденсированной фазы, так как НЦ слабо взаимодействует с НП Al. По-видимому, причиной эффективности НЦ как модификатора горения, является его взаимодействие с другими компонентами топлива, в частности с ПХА.

Таким образом, по результатам ДТА установлено снижение температуры разложения октогена под действием НП Al, для ПХА температура разложения не снижается. Малые добавки НП Al (2,5 и 5,0 мас. %) позволяют увеличить скорость горения в 1,2 и 3,6 раза (при давлении 4,0 МПа) и снизить показатель степени  $\nu$  в законе скорости горения. Установлена высокая эффективность НП Al с покрытием из НЦ, как модификатора горения исследуемых топлив. При введении в топливо 2,5 мас. % НП Al, покрытого НЦ, скорость горения возрастает в 2,9 раза при

4,0 МПа (в сравнении с базовым составом на основе АСД-4), *у* снижается до 0,20. *В качестве способа снижения  $\nu$  для ЭКС, содержащих алюминий, можно предложить введение малых добавок НП Al в состав металлического горючего.*

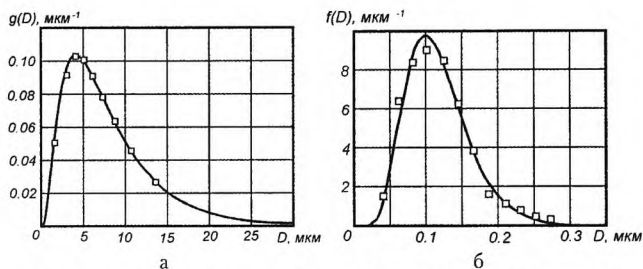
### **3.1.2. Влияние дисперсности порошков алюминия на скорость горения энергетических конденсированных систем**

Дисперсные характеристики порошков алюминия. Поскольку дисперсность используемых в составе ЭКС порошков алюминия играет важнейшую роль в протекании всех высокотемпературных процессов [29, 30], рассмотрим метод идентификации параметров распределений частиц по экспериментальным гистограммам. Метод основан на решении с использованием технологии прямого поиска соответствующей обратной задачи. Практическое применение предложенного подхода проиллюстрировано на примерах восстановления функции распределения по экспериментальным данным для нанопорошка алюминия ALEX, полученного методом электрического взрыва проводников, а также для микронных порошков алюминия АСД.

Анализ многочисленных литературных данных по гранулометрическому составу различных полидисперсных систем [31, 32] показал, что практически все порошки металлов с унимодальной (одновершинной) функцией распределения могут быть описаны с помощью либо обобщенного гамма-распределения [33], либо логарифмически нормального распределения [34]. В работе [35] подробно описан разработанный авторами метод и алгоритм идентификации функций распределения порошков металлов с унимодальной (одновершинной) функцией распределения. Апробация разработанного подхода и соответствующего программного обеспечения выполнена на исследовании порошков алюминия марок АСД-4, АСД-6 [36], ALEX. Микрофотографии порошков алюминия АСД-4 и ALEX приведены на рис. 3.4. Для сравнительного анализа полученных результатов использованы данные работы [37] для порошкообразного алюминия марок АСД-1, АСД-4, АСД-6, в которой проводился кондуктометрический дисперсный анализ.



а б  
Рис. 3.4. Фотографии порошков алюминия марки  
АСД-4 (а,  $\times 2300$ ) и ALEX (б,  $\times 147\,000$ )



а б  
Рис. 3.5. Функция массового распределения порошка алюминия  
марки АСД-4 (а) и функция счетного распределения нанопорошка  
ALEX (б)

Таблица 3.3  
Среднестатистические диаметры частиц порошков алюминия

Марка порошка	$D_{10}$ , МКМ	$D_{20}$ , МКМ	$D_{30}$ , МКМ	$D_{32}$ , МКМ	$D_{43}$ , МКМ	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
АСД-1 [37]	10,4	12,0	13,6	17,4	21,9	—
АСД-4 [37]	4,3	4,9	5,6	7,4	10,1	—
АСД-6 [37]	4,0	4,3	4,5	5,2	6,5	—
АСД-4	1,23	1,66	2,28	4,34	7,34	0,51
АСД-6	0,85	1,17	1,60	3,01	4,72	0,74
АСД-8	0,72	0,90	1,09	1,60	2,11	1,39
ALEX	0,12	0,13	0,14	0,16	0,18	13,89

На рис. 3.5 приведены графики дифференциальных функций массового и счетного распределений порошков алюминия марки АСД-4 и ALEX (точки на графиках соответствуют опытными данным). На основе счетного распределения вычислены среднестатистические диаметры порошков алюминия, которые приведены в табл. 3.3. Здесь же приведены значения удельной поверхности  $S_{ул}$  для рассматриваемых порошков алюминия ( $\rho = 2700 \text{ кг/м}^3$ ).

### *3.1.2.2. Горение модельных энергетических конденсированных систем, содержащих нанопорошки алюминия*

Измерение скорости горения модельных ЭКС проводилось в воздухе при атмосферном давлении, а также в бомбе постоянного давления, заполненной аргоном, в диапазоне давлений 1–8 МПа. Использовались образцы ЭКС диаметром 10 и высотой 30–40 мм, которые изготавливали методом прессования с последующим отверждением при температуре 70 °С в течение 7 сут.

Экспериментальные исследования проводились на смешанных композициях с бидисперсным ПХА с размерами частиц менее 50 мкм и 160–315 мкм, соотношение которых составляло 40/60. В качестве горючего-связующего использовали бутилкаучук марки БКЛ и отвердитель — хлороформ. В качестве металлического горючего использовали порошок алюминия со средним размером частиц 10 мкм типа АСД-1, основные свойства которого представлены в работе [38], и нанопорошок алюминия ALEX дисперсностью 0,12 мкм, полученный электрическим взрывом проводников в атмосфере аргона [39]. Содержание металлических порошков варьировалось в диапазоне 5–20 %. Кроме того, в состав смешанных металлизированных ЭКС вводились добавки катализатора — порошка железа с диаметром частиц ~100 мкм (промышленная партия) и нанопорошков железа, меди и никеля, полученных электровзрывным способом. Добавка катализатора в количестве до 4 % вводилась в состав композиций за счет уменьшения содержания порошка алюминия АСД-1. Составы исследуемых образцов ЭКС представлены в табл. 3.4.



Таблица 3.4

*Исследуемые составы ЭКС на основе каучука БКЛ и ПХА*

№ состава	$\alpha$	БКЛ, %	ПХА, %	Порошок Al			Катализатор	
				Содержание, %	Дисперсность, мкм	Марка	Содержание, %	Дисперсность, мкм
1	0,40	18	62	20	10	АСД-1	—	—
2	0,40	22	68	10	10	АСД-1	—	—
3	0,54	16	74	10	10	АСД-1	—	—
4	0,40	18	62	20	0,12	ALEX	—	—
5	0,40	22	68	10	0,12	ALEX	—	—
6	0,54	16	74	10	0,12	ALEX	—	—
7	0,43	25	75	—	—	—	—	—
8	0,43	18	72	10	10	АСД-1	—	—
9	0,43	18	72	9	10	АСД-1	1 % НП Fe	0,160
10	0,43	18	72	6	10	АСД-1	4 % НП Fe	0,160
11	0,43	18	72	9	10	АСД-1	1 % НП Cu	0,105
12	0,43	18	72	9	10	АСД-1	1 % НП Ni	—
13	0,43	18	72	6	10	АСД-1	4 % Fe	100

*Примечание:*  $\alpha$  — коэффициент избытка окислителя ЭКС.

Металлические порошки микронного (или крупнее) размера горят рассредоточено. Зона их горения простирается значительно дальше, чем толщина газофазного пламени, и потому не оказывает существенного влияния на тепловой поток к поверхности горения. В противоположность этому результаты экспериментов с наноразмерным алюминием демонстрируют значительное увеличение скорости горения как при частичной замене микронного алюминия наноразмерным, так и при увеличении удельной поверхности наноалюминия. Рост скорости горения при введении в состав топлива наноалюминия указывает на то, что тепловой поток к поверхности топлива увеличивается благодаря комбинированному эффекту более раннего воспламенения частиц и более быстрого горения смеси

В результате проведенных экспериментов получены закономерности исследуемых процессов горения, законы скорости горения в зависимости от содержания и дисперсности порошка алюминия в составе ЭКС, определены значения показателей в степенном законе скорости горения.

Рассматривали горение ЭКС в воздухе при атмосферном давлении на неотвержденных смесевых композициях, а при давлении 1–8 МПа в среде аргона — на отвержденных ЭКС. Результаты экспериментов при повышенных давлениях для ЭКС на основе перхлората аммония и бутилкаучука представлены на рис. 3.6.

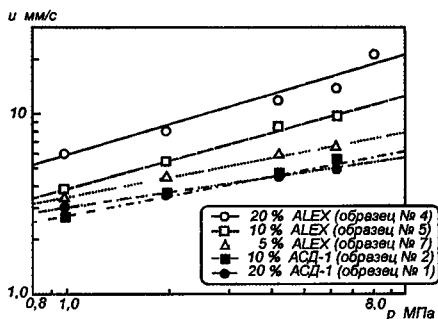


Рис. 3.6. Скорость горения ЭКС, содержащих порошок алюминия, в зависимости от давления

Для представленных зависимостей определены значения показателя в степенном законе скорости горения для исследуемых композиций от дисперсности порошка алюминия (табл. 3.5). В диапазоне давлений 1–8 МПа скорость горения ЭКС, содержащих нанопорошок алюминия, увеличивается в 2–3 раза по сравнению с безметалльными композициями и в 1,5–2,0 раза по сравнению с композициями, содержащими порошок алюминия АСД-1. При увеличении коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  скорость горения композиций, содержащих 10% порошка алюминия, возрастает.

Влияние металлических добавок характеризовали коэффициентом эффективности  $K$ , т. е. отношением скорости горения

металлизированного состава к скорости горения безметаллической системы при прочих равных условиях. Из табл. 3.6 видно, что скорость горения ЭКС, содержащих 10 % порошка алюминия марки АСД-1, увеличивается в 1–1,5 раза в диапазоне давлений окружающей среды 1–8 МПа по сравнению с безметаллическими композициями. Для ЭКС, содержащих нанопорошок алюминия ALEX, скорость горения увеличивается в 1,2–2,6 раза.

Таблица 3.5  
Значения показателя  $\nu$  в законе скорости горения ЭКС

Дисперсность Al, мкм	Значение $\nu$ в диапазоне давлений 1–8 МПа
Без порошка Al	0,39
10	0,43
0,12	0,64

Увеличение содержания порошка алюминия АСД-1 приводит к снижению скорости горения по сравнению с безметаллической композицией (табл. 3.6). Снижение скорости горения ЭКС при введении 20 % крупнодисперсного алюминия связано с недогоранием металла и уходом тепла из зоны горения. Отмеченный эффект характерен только для содержания алюминия выше 10 %. При введении нанопорошка алюминия отмечен рост скорости горения, который тем выше, чем больше содержание металла, введенного в топливную композицию.

Таблица 3.6  
Эффективность горения ЭКС при разных коэффициентах избытка окислителя  $\alpha$  для различных давлений

Дисперсность Al, мкм	Содержание Al, %	$\alpha$	K при давлении, МПа				
			1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
10,00	10	0,40	1,0	1,0	1,05	1,1	—
0,12	10	0,40	1,2	1,4	1,9	1,9	—
10,00	10	0,54	1,2	1,3	1,4	1,5	1,3
0,12	10	0,54	1,5	1,9	2,5	2,6	2,6
10,00	20	0,40	0,9	0,9	1,0	1,0	—
0,12	20	0,40	1,9	2,1	2,7	2,8	—

В работе [40] авторы отмечали рост скорости горения ЭКС на основе полибутадиена с концевыми гидроксильными группами и перхлората аммония при замене штатного порошка алюминия на нанопорошок дисперсностью 0,15 мкм.

В работе П. Лизард с соавт. [41] показано, что при давлении 6,9 МПа скорость горения ЭКС, содержащих 10 % наноалюминия ALEX, увеличивается в 1,9 раза по отношению к безметалльным композициям и в 2,3 раза по отношению к ЭКС, содержащих порошок алюминия дисперсностью 12 мкм. Для ЭКС, содержащих 20 % нанопорошка алюминия, скорость горения увеличивается в 2,1 раза по отношению к безметалльным композициям и в 2,9 раза по сравнению с композициями, содержащими порошок алюминия дисперсностью 12 мкм. Введение грубодисперсного порошка алюминия в ЭКС в количестве 10–20 % вызывает снижение скорости горения.

Влияние добавок НП металлов, полученных методом ЭВП, в качестве катализатора в составе ЭКС также оценивалось коэффициентом эффективности процесса горения  $K$  (отношением скорости горения ЭКС с добавкой катализатора к скорости горения ЭКС без добавки катализатора при прочих равных условиях)

Результаты исследования приведены в табл. 3.7. Исследования проводились в воздухе при атмосферном давлении. В качестве металлического горючего использовали порошок алюминия дисперсностью 10 мкм, содержание которого составляло 10 %. При введении добавок металлов скорость горения смесевых композиций возрастает в 1,10–1,47 раза.

В результате введения в ЭКС НП металлов активируются процессы горения за счет полного сгорания частиц металлов, и увеличивается температура поверхности горения ЭКС. При горении ЭКС образуется структура, ответственная за осуществление процесса агломерации, которая получила название каркасного слоя [42]. *Введение нанопорошков металлов в ЭКС и в качестве горючего, и в качестве катализатора снижает размеры агломератов в каркасном слое.*

### 3.1.3. Влияние дисперсности порошков алюминия на воспламенение энергетических конденсированных систем

Процессы воспламенения ЭКС играют важнейшую роль для внутренией баллистики ракетных двигателей твердого топлива. Кроме того, исследование характеристик воспламенения при кондуктивном и лучистом нагреве образцов ЭКС позволяет определить термокинетические константы процесса (в рамках твердофазной модели В. Н. Вилюнова [43]) — предэкспонент и энергию активации. Данные константы необходимы при разработке физико-математических моделей горения нового поколения ЭКС

Исследовались закономерности воспламенения ЭКС на основе перхлората аммония и полимерного горючего-связующего, содержащие до 20 % порошка алюминия различной дисперсности. Исследование воспламенения образцов ЭКС проводилось в среде воздуха при атмосферном давлении потоком излучения ксеноновой лампы или путем прямого контакта с нагретым металлическим блоком. Для измерения времени задержки воспламенения при лучистом нагреве использовалась установка «Уран-1», состоящая из блока питания, выносного блока управления и излучателя с ксеноновой лампой ДКСР-10000. Оптическая схема излучателя приведена на рис. 3.7, а. Излучение ксеноновой лампы фокусируется эллиптическим зеркалом в пятно диаметром

12 мм. Установка обеспечивает стабильность светового потока не ниже 95 % в диапазоне интенсивности излучения  $Q = 5-320$  Вт/см<sup>2</sup>. Отклонение от фокальной плоскости на 1 мм в любую сторону приводит к уменьшению теплового потока на 5 %. Интенсивность теплового излучения измерялась медным калориметром с погреш-

Таблица 3.7

*Эффективность горения металлизированных ЭКС в воздухе при атмосферном давлении в зависимости от содержания катализатора*

Содержание катализатора в ЭКС	K
1 % НП Fe	1,15
1 % НП Cu	1,47
1 % НП Ni	1,10
4 % НП Fe	1,24
4 % Fe	1,11

ностью, не превышающей 10 %. Время задержки воспламенения  $t_{\text{ign}}$  в опытах определяли по появлению пламени, регистрируемого фотодиодом и ионизационным датчиком. Исследование процесса воспламенения ЭКС нагретым телом проводилось в условиях кондуктивного нагрева на горячей металлической пластине (см рис. 3.7, б) в диапазоне температур 600–750 К. Измерение температуры поверхности пластины производилось термопарой. Момент зажигания фиксировался по появлению пламени. За время задержки воспламенения  $t_{\text{ign}}$  принимался промежуток времени от момента соприкосновения образца с нагретой пластиной до появления видимого пламени. Разброс опытных данных по времени задержки воспламенения не превышал 8 %.

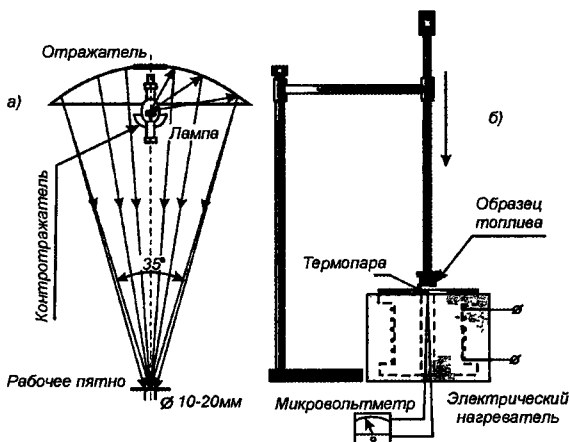


Рис 3.7 Схема установок лучистого «Уран-1» (а) и кондуктивного нагрева нагретой поверхностью (б)

Исследование проводилось на образцах ЭКС цилиндрической формы диаметром 10 и высотой 5 мм, которые изготавливались методом механического перемешивания исходных компонентов с последующим проходным или глухим прессованием под давлением ~ 15 МПа и вулканизацией. Плотность отвержденных образцов составляла 1,6–1,8 г/см<sup>3</sup> в зависимости от их компонентного состава. Использовался бидисперсный перхло-

рат аммония двух фракций в соотношении 60/40, где 60 % — содержание ПХА с размером частиц 160—315 мкм и 40 % — менее 50 мкм, а также монодисперсный ПХА мелкой фракции. В качестве горючего-связующего использовался бутилкаучук марки БКЛ или полибутADIеновый каучук с концевыми гидроксильными группами марки R-20LM (ПБКГГ), а также другие горючие вещества. Для отверждения ЭКС использовалась технологическая добавка — хиоловый эфир. Для снижения оптической неоднородности поверхности в исследуемые составы вводился 1 % сажи марки ПМ-50. В качестве металлического горючего использовались порошки алюминия марок АСД, ПАП и ALEX. Характеристики используемых металлических порошков приведены в табл. 3.8 Для определения каталитического эффекта влияния нанопорошков металлов в ряд составов вводили добавки нанопорошков никеля, меди, железа за счет снижения содержания штатного порошка алюминия АСД-4. Составы ЭКС приведены в табл. 3.9

Таблица 3.8

*Параметры активности металлических порошков [44]*

Марка порошка	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	C, %	$T_{но}$ , °C	Степень окисленности, % при T, °C		$w$ 10 <sup>5</sup> , г/с при T, °C
				до 660	до 1000	
АСД-4	0,38	98	790	6	26	4,1 (960—1000)
ПАП-1	5,90	96	590	18	43	3,6 (600—630)
ALEX	11,40	86	500	40	72	13,0 (550—580)
Fe	0,18	94	480	—	—	—
НП Fe	4,60	89	250	70 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	—	2,5 (500—570)
НП Cu	6,80	85	200	64 (CuO)	—	4,7 (220—240)
НП Ni	10,00	89	270	80 (Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	—	3,5 (340—410)

*Примечание:* C — содержание металла;  $w$  — скорость окисления

Таблица 3.9

## Составы исследуемых модельных ЭКС

№ состава	Окислитель (ПХА)		Горючее-связующее		Порошок алюминия	
	С, %	$a_s$ , мкм	С, %	Марка	С, %	Марка
1	72	< 50	18	БКЛ	10	АСД-4
2	72	< 50	18	Полистирол	10	ПАП-1
3	72	< 50	18	БКЛ	10	ALEX
4	62	< 50	18	ПБКГГ	20	АСД-1
5	62	< 50	18	ПБКГГ	20	Alex

Активность порошков оценивали методом дифференциального термического анализа в атмосфере воздуха. Масса навески порошка составляла 0,1 г, скорость нагрева — 10 °С/мин. Из табл. 3.8 видно, что с увеличением удельной поверхности порошка алюминия температура начала окисления  $T_{нo}$  снижается, а степень окисленности порошка возрастает. Максимальная скорость окисления наблюдается у порошка марки ALEX.

На установке лучистого нагрева «Уран-1» получены времена задержки воспламенения ЭКС в зависимости от интенсивности излучения  $t_{ign}(Q)$ . Некоторые результаты измерений, осредненные по трем дублирующим опытам для каждого значения  $Q$ , представлены на рис. 3.8. Относительная погрешность измерения  $t_{ign}$  при величине доверительной вероятности 95 % составляла 2–5 %. Во всех проведенных экспериментах наблюдалось устойчивое воспламенение и горение ЭКС. Аппроксимация опытных данных проводилась методом наименьших квадратов с использованием зависимости (3.4) в диапазоне  $Q = 60–280$  Вт/см<sup>2</sup>.

$$t_{ign} = a \cdot \exp(-b \cdot Q), \quad (3.4)$$

где  $[t_{ign}] = c$ ;  $[Q] = \text{Вт/см}^2$ .

Полученные при этом значения параметров  $a$ ,  $b$  приведены в табл. 3.10. Из анализа полученных результатов видно, что времена задержки воспламенения с ростом интенсивности теплового излучения от 70 до 280 Вт/см<sup>2</sup> уменьшаются от 0,200 до 0,015 с для состава 1, содержащего порошок алюминия марки АСД-4, и от 0,160 до 0,015 с — для состава 3, содержащего нанопорошок алюминия марки ALEX, в диапазоне интенсивности



излучения 58–214 Вт/см<sup>2</sup>. При одинаковом значении интенсивности излучения времена задержки воспламенения ЭКС, содержащих нанопорошок алюминия, меньше, чем для ЭКС, содержащих порошок алюминия марки АСД-4, при этом разница увеличивается с ростом интенсивности излучения.

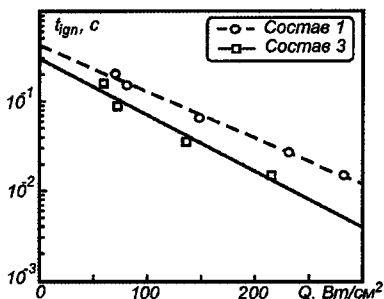


Рис. 3.8. Зависимость времени задержки воспламенения ЭКС от интенсивности излучения

На установке кондуктивного нагрева получены времена задержки воспламенения ЭКС в зависимости от температуры поверхности нагретого блока  $t_{ign}(T)$  (рис. 3.9).

Таблица 3.10

Значения  $a$  и  $b$  уравнения (3.4) для ЭКС при лучистом нагреве

№ состава	Диапазон $Q$ , Вт/см <sup>2</sup>	$a$	$b \cdot 10^2$
1	70–280	0,41	1,19
3	60–220	0,29	1,43

Аппроксимация опытных данных проводилась методом наименьших квадратов с использованием зависимости (3.5) в диапазоне  $T=620–710$  К

$$t_{ign} = a \cdot \exp(-b \cdot T), \quad (3.5)$$

где  $[t_{ign}] = с$ ;  $[T] = К$ .

Полученные при этом значения параметров  $a$ ,  $b$  приведены в табл. 3.11. Здесь же представлены кинетические параметры зажигания модельных составов, рассчитанные по методике

В. Н. Вилюнова [43] — энергия активации  $E$  и произведение  $qz$  ( $q$  — тепловой эффект реакции в конденсированной фазе,  $z$  — предэкспонент)

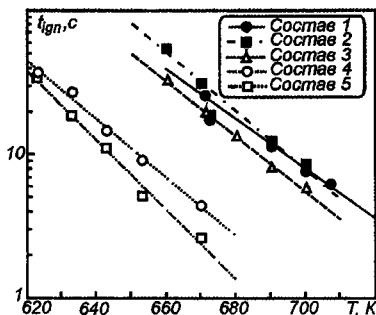


Рис 39 Зависимость времени задержки воспламенения ЭКС от температуры поверхности нагретого блока

Таблица 3.11

Значения  $a$ ,  $b$ ,  $E$  и  $qz$  для ЭКС при кондуктивном нагреве

№ состава	Диапазон $T, K$	$a \cdot 10^{-14}$	$b \cdot 10^2$	$E, кДж/моль$	$qz \cdot 10^{-15}, кВт/кг$
1	670–710	0,10	4,0	161	0,32
2	660–700	13,6	4,7	173	2,16
3	660–700	1,34	4,4	176	5,66
4	620–670	1,66	4,7	166	3,83
5	620–670	419	5,6	194	1170

Механизм влияния нанопорошка алюминия на процесс горения ЭКС определяется возможностью интенсивного окисления алюминия на поверхности горения или в непосредственной близости от нее. Если процесс окисления алюминия происходит в прогретом слое, то возможен режим взрывного зажигания. Такой аномальный режим был обнаружен при исследовании воспламенения топливных композиций с нанопорошком алюминия в условиях подвода тепла от нагретого блока [44], когда появление пламени сопровождается резким звуковым эффектом, растрескиванием поверхностного слоя, его дробле-

нием и выгоранием. При нагреве световым потоком взрывной режим воспламенения наблюдался лишь в том случае, если на поверхности образца располагалась металлическая пластина. С целью выяснения условий появления взрывного режима воспламенения, данные исследования были продолжены на составах с различной дисперсностью перхлората аммония, титаном порошка алюминия и горючего-связующего. Согласно [27] для смесей, содержащих нанопорошок алюминия, переход горения во взрыв обусловлен не столько увеличением суммарной энергии горения, сколько проникновением газообразных продуктов горения на большую глубину внутрь конденсированной фазы. Для достаточно плотных (вулканизированных) образцов развитие конвективного режима горения при атмосферном давлении затруднено, и механизм взрывного зажигания обусловлен, по-видимому, другими причинами. Известно [45], что для нанопорошков алюминия характерно двухстадийное окисление, когда при температуре порядка 570 К низкотемпературное окисление может перейти в высокотемпературное с быстрым повышением температуры до 2270 К. Если этот переход происходит в прогретом слое образца, а не в зоне пламени, то вероятность развития конвективного горения резко возрастает. Исходя из этого, было предположено, что чем выше активность окислителя и термостойкость горючего-связующего, тем вероятнее появление взрывного режима зажигания. В табл. 3.12 приведены результаты испытаний составов, в которых отмеченные выше характеристики изменялись в достаточно широких пределах. Все исследованные составы ЭКС содержали 10 % порошка алюминия. Представленные данные свидетельствуют о наличии взрывного режима при воспламенении топливных композиций, содержащих нанопорошок алюминия. Наиболее ярко данный эффект проявляется на составах, содержащих ПХА с размером частиц менее 150 мкм, и нанопорошок алюминия ALEX. Исключение составляют топливные композиции, содержащие в качестве горючего-связующего ПБКГГ. По-видимому, в данных составах тепловыделение в конденсированной фазе за счет взаимодействия продуктов газификации окислителя и связки выше, чем тепловыделение при окислении алюминия. Продукты газификации увлекают за собой частицы алюминия, и основная высокотемпературная стадия его окисления протекает в газовой

фазе Для составов с взрывным режимом зажигания в прогретом слое образца реализуются условия для быстрого выгорания прогретого слоя. Наблюдается типичная картина тепловой неустойчивости, характерной для быстрогорящих веществ. Полное сгорание данных образцов при атмосферном давлении возможно лишь при повышенной начальной температуре 368 К. Исследования показали [46], что если горение ЭКС протекает в послыном режиме, то введение алюминия в количестве 10–20 %, в том числе нанопорошка, не приводит к увеличению скорости горения более чем в 2,5 раза. Но, если возможен механизм взрывного зажигания, то эффективность введения добавки алюминия резко возрастает [47]. Предварительные исследования скорости горения показали, что даже при атмосферном давлении эффективность введения нанопорошка алюминия в составы, склонные к взрывному режиму зажигания, выше, чем для составов с нормальным зажиганием.

Таблица 3.12

*Режимы кондукционного воспламенения составов ЭКС*

Марка порошка Al	Содержание ПХА, % ( $\alpha$ , мкм)	Горючее-связующее	Диапазон T, К	Режим зажигания
ALEX	72 (< 50)	БКЛ	640–700	Взрывной
ALEX	72 (50–100)	БКЛ	640–700	Взрывной
ALEX	72 (100–150)	БКЛ	640–700	Взрывной
ALEX	72 (150–200)	БКЛ	640–700	Нормальный
ALEX	72 (200–315)	БКЛ	640–700	Нормальный
ALEX	72 (6/д, 60/40)	БКЛ	640–700	Взрывной
ALEX	72 (6/д, 90/10)	БКЛ	640–700	Нормальный
АСД-4	72 (6/д, 60/40)	БКЛ	670–710	Нормальный
ПАП-1	72 (< 50)	БКЛ	660–700	Нормальный
ALEX	72 (< 50)	БКЛ + 1 % НП Fe	570–670	Взрывной
ALEX	72 (< 50)	Уротропин	560–640	Нормальный
ALEX	72 (< 50)	Полистирол	620–680	Взрывной
ALEX	72 (< 50)	Поливинилхлорид	640–710	Взрывной
ALEX	72 (< 50)	Терефталевая к-та	680–720	Взрывной
ALEX	72 (< 50)	Гексоген	570–630	Взрывной
ALEX	72 (< 50)	Октоген	590–670	Взрывной

Марка порошка Al	Содержание ПХА, % ( $a_1$ , мкм)	Горючее-связующее	Диапазон T, К	Режим зажигания
ALEX	72 (< 50)	Пироксили	520–560	Взрывной
ALEX	62 (< 50)	ПБКГГ	600–680	Нормальный
ALEX	62 (6/д, 60/40)	ПБКГГ	600–680	Нормальный
ALEX	62 (< 50)	ПБКГГ + 1 % НП Fe	550–620	Нормальный

Режим «взрывного зажигания» возникает в результате нагрева поверхностного слоя от горячей пластины и развития в этом слое высокотемпературной стадии окисления нанопорошка алюминия. Об этом свидетельствует периодичность выгорания поверхностного слоя (если образец сохранился после первоначального взрыва прогретого слоя и продолжает соприкасаться с нагретой пластиной). Отмечено, что периодичность выгорания наблюдается при достаточно высокой температуре пластины, т. е. взрывной эффект незначителен, когда прогретый слой тонкий и сила взрыва незначительна. При относительно низкой температуре пластины, когда толщина прогретого слоя повышается, взрывной эффект возрастает и образец раскалывается на несколько частей, которые разлетаются с разной скоростью и характерным звуком. В отдельных случаях раскалывается наконечник шпока (асбестоцемент), к которому крепился образец.

Нанопорошки металлов с высокой удельной поверхностью могут быть использованы в качестве катализаторов процесса зажигания и горения ЭКС. Кроме того, обладая ярко выраженными особенностями поверхностного состояния, когда на поверхности частицы наблюдаются ослабление межатомных связей и снижение энергии активации поверхностных процессов, добавки НП могут быть активными компонентами при взаимодействии с алюминием. На первом, низкотемпературном этапе, НП может исполнять роль катализатора процесса, а при более высокой температуре — роль активного компонента. Были выбраны НП железа, никеля и меди, которые используются для получения интерметаллических соединений и при нагреве совместно с алюминием реагируют с достаточно высоким

экзотермическим эффектом [48] Влияние добавки НП металла в качестве катализатора в ЭКС оценивалось коэффициентом эффективности  $K$  (отношением времени задержки воспламенения металлизированного состава без добавки катализатора ко времени задержки воспламенения системы с добавкой катализатора). Результаты исследования приведены в табл. 3.13, 3.14.

Таблица 3.13  
Влияние катализатора при воспламенении ЭКС  
на основе ПХА и БКЛ световым потоком

$Q$ , Вт/см <sup>2</sup>	$t_{ign}$ , с (без добав- ки)	$K$ при содержании катализатора, мас. %				
		1 % НП Fe	4 % НП Fe	4 % Fe	1 % НП Cu	1 % НП Ni
39	0,54±0,06	1,20	1,28	1,28	1,35	0,94
75	0,20±0,02	1,18	1,25	1,23	1,29	1,02
160	0,065±0,002	1,12	1,22	1,15	1,20	1,02
250	0,029±0,002	1,07	1,22	1,16	1,16	1,03
307	0,015±0,001	1,00	1,25	1,15	1,07	1,00

Таблица 3 14  
Влияние катализатора при воспламенении ЭКС  
на основе ПХА и ПБКГТ нагретым блоком

$T$ , К	$t_{ign}$ , с (без добавки)	$K$ при содержании катализатора, мас. %				
		1 % НП Fe	4 % НП Fe	4 % Fe	1 % НП Cu	1 % НП Ni
650	51,6±4,8	5,7	8,8	5,8	7,4	0,95
660	33,0±3,4	5,2	8,7	5,3	9,2	1,05
670	21,0±1,8	4,5	8,6	4,8	10,1	1,03
680	13,5±1,0	4,3	8,0	4,5	12,0	1,02
690	8,8±0,8	4,2	8,0	4,4	12,6	1,05

Из приведенных данных видно, что с увеличением температуры поверхности блока или интенсивности светового потока коэффициент эффективности добавки, как правило, уменьшается. НП меди оказывает наиболее сильное влияние на процесс воспламенения исследуемого состава по сравнению с НП железа и никеля. При введении в состав топливной композиции 4 мас. % порошка железа практически незаметна роль дис-

персности частиц, что может свидетельствовать о насыщении каталитического действия добавки. Добавка до 4 мас. % металла может трактоваться как дополнительный компонент в ЭКС. Поэтому эффективность катализатора оценивалась при его содержании не более 1 мас. %. Более глубокая трактовка механизма влияния добавок требует дополнительного исследования.

НП никеля практически не оказывает влияния на процесс воспламенения ЭКС. Порошки железа и меди ускоряют процесс воспламенения и горения. Эффективность добавки зависит от дисперсности и концентрации в смеси. Для состава, содержащего НП меди, в условиях кондуктивного подвода тепла наблюдается увеличение эффективности действия добавки с повышением температуры поверхности блока, что, по-видимому, вызвано особенностями воспламенения нагретым блоком, когда ограничен отток продуктов газификации с поверхности реагирующей системы, а также возможным изменением температурной зависимости химической активности катализаторов.

Повышение активности добавки НП меди с ростом температуры поверхности блока при воспламенении ЭКС вызвано окислением меди в прогретом слое образца. Если время задержки воспламенения состава сопоставимо со временем тепловой релаксации в прогретом слое при стационарном горении, то эффективность действия катализатора практически одинакова как в условиях воспламенения, так и горения. Замена бутилкаучука на полибутадиев с концевыми гидроксильными группами усилило действие добавки НП железа, а наличие в системе алюминия понизило эффективность действия катализатора. Исходя из изложенного выше, можно утверждать, что введенные в композиционную систему добавки не вступают в реакцию с алюминием, а действуют на разложение окислителя и горючего-связующего. Об этом свидетельствует достаточно низкая температура процесса, которая на 200–300 °С ниже, чем температура начала тепловыделения смеси Al + Me (Fe, Cu, Ni), а также отсутствие корреляции между скоростью горения композиционных систем и смесей Al + Me [48].

Сравнение эффективности действия НП железа и меди в опытах по воспламенению и горению композиционных систем позволяет утверждать, что основная роль добавок сводится к ускорению процессов, протекающих в конденсированной

фазе. При низких значениях интенсивности лучистого теплового потока воспламенение ЭКС хорошо описывается твердофазной моделью. В ней предполагается, что ответственным за воспламенение являются суммарно-экзотермические процессы разложения, протекающие в конденсированной фазе вещества. При высоких тепловых потоках температура прогрева может оказаться выше, чем температура газификации. В этом случае модель процесса зажигания изменяется — происходит вырождение в гетерогенную или газофазную модели [47]. При этом возрастает роль экзотермических реакций в газовой фазе. Так, для баллистических порохов, например, смена режима воспламенения происходит в диапазоне  $Q = 40-200 \text{ Вт/см}^2$  [47].

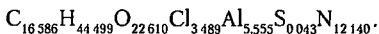
Как следует из табл. 3.13, эффективность действия НП железа и меди монотонно снижается по мере увеличения лучистого теплового потока, т. е. по мере роста влияния газофазных реакций на процесс воспламенения. Из анализа результатов, представленных в табл. 3.13, можно предположить, что основная роль добавок НП железа и меди сводится к ускорению процессов, протекающих в конденсированной фазе. Косвенным подтверждением этого является снижение на  $50-60 \text{ }^\circ\text{C}$  температуры воспламенения образцов ЭКС на нагретом блоке (при одинаковом значении времени задержки воспламенения — см. табл. 3.14) при введении в их состав указанных добавок. «Взрывное выгорание» в режиме конвективного горения — достаточно хорошо изученный процесс [49]. Этот процесс характерен для пористых и насыпных систем и обусловлен проникновением газообразных продуктов горения вглубь конденсированной фазы с последующим ее конвективным нагревом, воспламенением и горением. Режим «взрывного зажигания» отличается от рассмотренного выше механизмом развития процесса, который обусловлен высокотемпературным окислением нанопорошка алюминия ALEX в прогретом слое образца. Поскольку в экспериментах использовались достаточно плотные (вулканизированные) составы, развития конвективного горения в них не наблюдалось. Проведенные ранее эксперименты по измерению скорости горения образцов, изготовленных по данной технологии, в бомбе постоянного давления показали, что образцы ЭКС горят в нормальном послыном режиме. Эффектов, связанных с возникновением конвективного горения, не обнаружено.



### 3.2. Нестационарное горение модельных энергетических конденсированных систем, содержащих порошки алюминия, при резком сбросе давления

Экспериментальное исследование процессов нестационарного горения при резком сбросе давления проводили совместно с итальянскими учеными из Миланского политехнического института [49] для двух твердотопливных композиций ЭКС, отличающихся дисперсностью порошка алюминия, используемого в качестве металлического горючего. В состав исследуемых ЭКС входили компоненты, представленные в табл. 3.15

Кроме того, вводился отвердитель в количестве 0,5 мас % сверх 100 %, который позволяет проводить низкотемпературное отверждение. Для рассматриваемых композиций отверждение образцов заканчивалось в течение 36 ч при комнатной температуре. В качестве металлического горючего использовались порошки алюминия коммерческой марки АСД-4 и НП алюминия ALEX Эквивалентная формула исследуемого состава ЭКС имеет вид



Изготовление образцов проходило в два этапа. На первом этапе проводилось несколько циклов перемешивания как отдельных компонентов, так и их смесей. В последнем цикле перемешивание проводилось под вакуумом в течение 2-х час. После каждого цикла перемешивания удалялись непрошпанные включения. На втором этапе проводилось проходное пресование образцов заданной формы и размера с последующим их отверждением. Для получения качественных результатов при определении скорости горения измерялась плотность полученных образцов для каждой партии. Для исключения влияния возможных эффектов конвективного горения проводилась отбраковка образцов, плотность которых выходила за пределы  $\pm 0,02$  г/см<sup>3</sup> от средней плотности для каждой партии образцов (пять образцов). Для измерения нестационарной скорости горения использовались бронированные по боковой поверхности образцы торцевого горения диаметром 40 и высотой 50 мм. Измерение скорости нестационарного горения проводилось

в модельном РДТТ с цилиндрической камерой сгорания диаметром 50 и длиной 100 мм с двумя соплами — основным и дополнительным. Для обеспечения адиабатичности процесса внутренние стенки камеры сгорания изолировались вкладным элементом из материала с низким значением коэффициента теплопроводности (текстолитовые вкладыши). Диаметр основного сопла рассчитывался для обеспечения основного режима стационарного горения образца при давлении  $p_0 \sim 4,0$  МПа. Диаметр вспомогательного сопла варьировался с целью получения разных градиентов сброса давления. Вспомогательное сопло плотно прикрыто сгорающей пробкой в форме грибка из баллиститного пороха (рис. 3.10)

После воспламенения образца исследуемого состава ЭКС в камере сгорания устанавливается стационарный режим  $p_0 = \text{const}$  за счет горения образца ЭКС и пороховой пробки. После сгорания и вылета пробки реализуется резкий сброс давления в камере сгорания, глубина которого  $dp/dt$  определяется свободным объемом камеры и соотношением диаметров критических сечений основного и дополнительного сопел. По зарегистрированной кривой давления  $p(t)$  в период переходного процесса определяется нестационарная скорость горения  $u(t)$  методами решения обратной задачи внутренней баллистики. На рис. 3.11 и 3.12 представлены результаты исследований нестационарной скорости горения для составов ЭКС на базе АСД-4 и ALEX. Сопоставление с расчетами процесса в рамках теории Зельдовича — Новожилова (температура поверхности  $T_s = \text{const}$ ) показало, что характер зависимости  $u(t)$  качественно соответствует измеренным данным при количественном расхождении 22 %

Таблица 3 15  
Состав исследуемых ЭКС

Компонент	Содержание, мас. %
Перхлорат аммония	41
Октоген	30
Бутилкаучук СКДМ-80	14
Алюминий	15

Поскольку законы скорости стационарного горения АСД-4 и ALEX достаточно различаются (различные показатели  $v$ ), то для более корректного сравнительного анализа влияния нанопорошка алюминия необходимо подбирать составы не только с

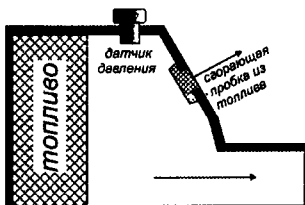


Рис. 3 10 Схема экспериментальной установки

одинаковой теплофизикой, но и приблизительно одинаковыми  $v$  и  $T_s$ . Данные показатели входят в число определяющих критериев теории, а механизм влияния дисперсности алюминия неоднозначен.

Анализ полученных результатов по нестационарной скорости горения (см рис. 3.11, 3.12) показывает, что в период переходного процесса

зависимость для состава АСД-4 носит колебательный характер с частотой порядка 4 Гц. При этом отклонение  $u(t)$  от квазистационарного горения может достигать 32 %. Для состава с ALEX зависимость  $u(t)$  также имеет колебательный характер приблизительно с той же частотой. Однако для этих составов отклонение от квазистационарного значения несколько меньшее и достигает 28 %.

Эксперименты также проводились при варьировании начального давления  $p_0 = (1,9-6,4)$  МПа, поверхности горения  $S = (41-79,5)$  см<sup>2</sup>, объема камеры сгорания  $W = (637-809)$  см<sup>3</sup> и градиента сброса давления  $|dp/dt|_{\max} = 30-40$  МПа/с.

Результаты измерения нестационарной скорости горения в период сброса давления методом скоростной киносъемки представлены на рис. 3.13 В зависимости от величины  $|dp/dt|_{\max}$  обнаружено два режима – квазистационарное изменение  $u(t)$  для  $|dp/dt|_{\max} = 30-40$  МПа/с и полное гашение для более высоких значений градиента сброса давления. Для первого режима горения (рис. 3.13, а) характерно наличие колебаний зависимости  $u(t)$ . Амплитуда колебаний составляет до 10 % от квазистационарной зависимости  $u_{\text{ст}}(t)$ , а частота колебаний в процессе сброса давления составляет (45–70) Гц. С увеличением градиента сброса давления до  $|dp/dt|_{\max} > 180$  МПа/с наблюдалось полное гашение (рис 3.13, б, в, г) Характер зависимости  $u(t)$  при этом примерно идентичен В начальный период происходит резкое снижение скорости горения, затем (в середине переходного процесса) – увеличение  $u(t)$  в (2–4) раза, сопровождающееся колебаниями с частотой (25–100) Гц,

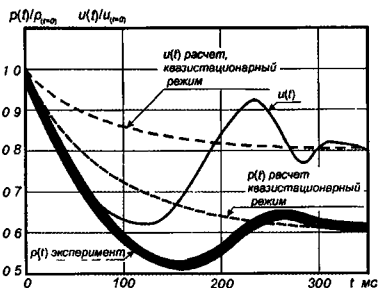


Рис. 3.11. Нестационарная скорость горения ЭКС, содержащей АСД-4

и далее — полное гашение. Время гашения зависит от параметра  $B = p_0^{-1} |dp/dt|_{\max}$  (рис. 3.13, б, в, з). Полученные результаты коррелируют с данными [50], полученными СВЧ-методом для ЭКС на основе перхлората аммония и горючего-связующего НТРВ.

Для модельной ЭКС обнаружены два режима нестационарной скорости горения при спаде давления — квазистационарное изменение  $u(t)$  при  $|dp/dt|_{\max} = 30 - 40$  МПа/с и полное гашение при более высоких значениях градиента сброса давления. Для смесового состава «срын» на режим нестационарного горения происходит при значительно меньших  $|dp/dt|_{\max}$ , чем для гомогенного состава топлива. Основное влияние на нестационарное горение и погасание ЭКС оказывает режим гранулярно-диффузионного горения окислителя и связующего.

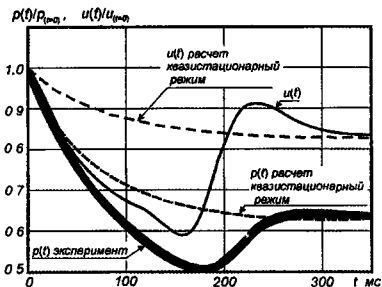


Рис. 3.12. Нестационарная скорость горения ЭКС, содержащей ALEX

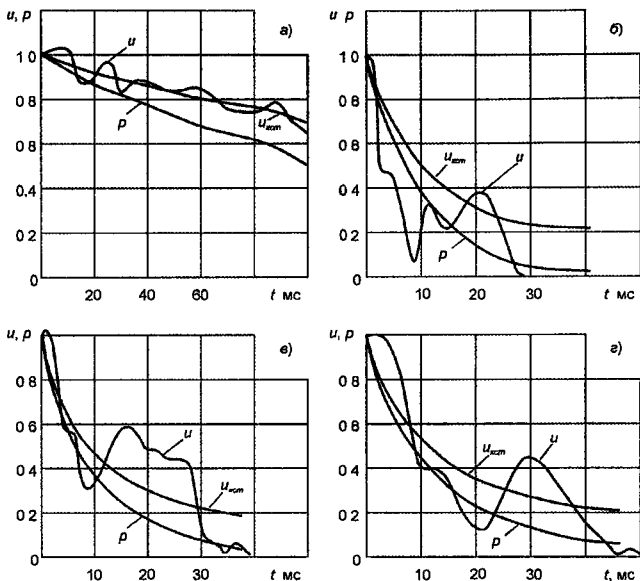


Рис 3.13 Результаты измерений нестационарной скорости горения смесового состава ЭКС методом скоростной кинесъемки:

$$a - p_0 = 4,7 \text{ МПа}, \left| \frac{dp}{dt} \right|_{\max} = 30 \text{ МПа/с};$$

$$б - p_0 = 1,9 \text{ МПа}, \left| \frac{dp}{dt} \right|_{\max} = 186 \text{ МПа/с (гашение)};$$

$$в - p_0 = 2,9 \text{ МПа}, \left| \frac{dp}{dt} \right|_{\max} = 294 \text{ МПа/с (гашение)},$$

$$г - p_0 = 5,9 \text{ МПа}, \left| \frac{dp}{dt} \right|_{\max} = 400 \text{ МПа/с (гашение)}$$

Использование метода обратной задачи внутренней баллистики (ОЗВБ) для измерения нестационарной скорости горения ЭКС дало результаты, отличающиеся от полученных методов кинесъемки. На рис. 3.14 приведены экспериментальные зависимости  $u(t)$ , полученные двумя методами при одинаковых условиях. Расхождение результатов обусловлено тем, что ОЗВБ-метод дает усредненную величину  $u(t)$  по всей поверхности горения, а метод кинесъемки — локальную скорость горения в отдельных точках поверхности. Это является основной причи-

ной расхождения, поскольку неоднородность поверхности горения смесевых ЭКС намного выше, чем у гомогенных топлив.

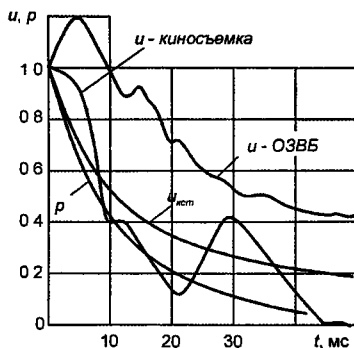


Рис 3 14 Сравнение результатов измерений нестационарной скорости горения смесевых ЭКС методом скоростной киносьёмки и ОЗВБ-методом для одинаковых условий ( $p_0 = 5,9$  МПа,  $\left| \frac{dp}{dt} \right|_{\max} = 400$  МПа/с)

Анализ результатов экспериментов, проведенных для смесевых ЭКС, позволил выявить некоторые закономерности погасания топлива. Обнаружено, что гашение смесевых ЭКС происходит в диапазоне значений  $B_{кр} = (67-150) \text{ с}^{-1}$ . Причем, на величину  $B_{кр}$  существенное влияние оказывает параметр  $W/S$ . Так, при значениях  $W/S = (13-20)$  см была получена величина  $B_{кр} = (67-101) \text{ с}^{-1}$ , а при  $W/S = 7,7$  см,  $B_{кр} \geq 140 \text{ с}^{-1}$ . То есть с увеличением параметра  $W/S$  гашение происходит при меньших скоростях сброса давления.

### 3.2.1. Акустическая проводимость горячей поверхности энергетической конденсированной системы

Стандартный способ измерения акустической проводимости предполагает использование Т-камеры, в которой на противоположных концах расположены воспламеняемые одновременно дискообразные образцы ЭКС [51]. Схема эксперименталь-

ной установки представлена на рис. 3.15. Она включает камеру сгорания (Т-камеру) внутренним диаметром 42 мм, исследуемые образцы ЭКС, резервуар объемом 80 дм<sup>3</sup> и систему подачи сжатого воздуха. Для измерения пульсаций давления в камере установлен пьезодатчик, для измерения среднего уровня давления используется контрольный манометр. Конструкция установки позволяет варьировать уровень среднего давления в камере  $p_0$  до значения 10 МПа, частоту колебаний давления до 4 кГц за счет изменения длины Т-камеры; начальную температуру образцов ЭКС в диапазоне 30–50 °С, а также площадь поверхности горения образцов за счет наличия на их торцевых поверхностях продольных щелей

Использовались следующие композиции образцов:

- состав № 1 – ЭКС без добавления металла,
- состав № 2 – ЭКС, содержащая порошок алюминия АСД-4 в количестве 5 мас. %;
- состав № 3 – ЭКС, содержащая нанопорошок алюминия ALEX в количестве 5 мас. %.

Характеристики образцов и значение измеренной акустической проницаемости приведены в табл. 3.16. Содержание БКЛ во всех образцах составляло 18,5 мас. %. Высота образца выбиралась в диапазоне 3–9 мм для подбора такого значения пара-

метра  $n = S_g / S_t$  ( $S_g$  – поверхность горения,  $S_t$  – площадь торца камеры), чтобы реализовывалась только первая гармоника продольных колебаний. Малая поверхность горения не приводит к генерации акустических колебаний, а слишком большая поверхность приводит к появлению дополнительных мод колебаний.

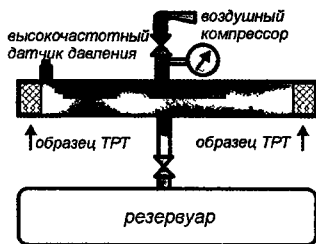


Рис. 3.15. Схема экспериментальной установки

При возникновении акустических колебаний в полости Т-камеры в режиме самовозбуждения выражения для давления  $p$  в падающей и отраженной волне могут быть представлены в виде:

$$p = p_0 e^{i(kx - \omega t)} \text{ — падающая волна,}$$

$p = R p_0 e^{i(-kx - \omega t)}$  — отраженная от поверхности горения волна, где  $p_0$  — среднее давление газа в камере;  $k = \omega/c$  — волновое число ( $\omega$  — циклическая частота и  $c$  — скорость звука в продуктах сгорания);  $R$  — комплексный коэффициент отражения волны по давлению;  $x, t$  — координата и время.

Таблица 3 16  
Характеристики исследованных образцов ЭКС

№ состава	Компоненты, мас. %	Масса образца, г	Высота образца $h$ , мм	Акустическая проводимость, $ k  \cdot 10^3$	
1	ПХА (< 50 мкм)	40,0	94,0	3,4	5,54±0,1
	ПХА (165—315 мкм)	40,0			
	хиноловый эфир	1,5			
2	ПХА (< 50 мкм)	37,5	96,6	8,0	4,41±0,1
	ПХА (165—315 мкм)	37,5			
	хиполовый эфир	1,5			
	АСД-4	5,0			
3	ПХА (< 50 мкм)	37,5	100,3	3,4	5,24±1,3
	ПХА (165—315 мкм)	37,5			
	хиноловый эфир	1,5			
	ALEX	5,0			

На поверхности горения суммарная величина акустического давления определяется соотношением:

$$p = p_0 \left[ e^{i(kx - \omega t)} + \operatorname{Re} e^{i(-kx - \omega t)} \right]. \quad (3.6)$$

Акустическая скорость  $u$  и давление  $p$  связаны уравнением:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (3.7)$$

откуда:

$$u = - \int_0^t \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial x} dt, \quad (3.8)$$

где  $\rho_0$  — средняя плотность продуктов сгорания.



Интегрируя последнее выражение, получим выражение для акустической скорости:

$$u = \frac{p_0}{\rho_0 c} \left[ e^{i(kx - \omega t)} + \text{Re} e^{i(-kx - \omega t)} \right], \quad (3.9)$$

Тогда акустическая проводимость  $Y$  на поверхности горения ( $x=0$ ) будет иметь вид:

$$Y = \frac{u}{p} = \frac{1}{\rho_0 c} \frac{1-R}{1+R}. \quad (3.10)$$

Безразмерная удельная акустическая проводимость  $\eta$  определяется уравнением

$$\rho_0 c Y = \eta = \kappa + i\sigma = \frac{1-R}{1+R}, \quad (3.11)$$

где  $R = \frac{1-\eta}{1+\eta} \cong 1-2\eta$ ;  $\text{Re}(R) = 1-2\kappa$ .

Если  $\kappa < 0$  (реальная часть безразмерной удельной эффективной акустической проводимости горячей поверхности отрицательна, то  $\text{Re}(R) > 1$  — волна поверхности усиливается. Если поверхность абсолютно жесткая, то  $u=0$ ,  $Y=0$ ,  $\eta=0$ , откуда  $R=1$  — амплитуда и фаза волны не меняются. При экспоненциальном изменении амплитуды давления на поверхности заряда  $p_1 = p_0 \cdot e^{(\alpha+i\omega)t}$  среднюю плотность энергии в волне  $E$  можно определить выражением:

$$E = \frac{p_1^2}{4\rho c^2} L, \quad (3.12)$$

где  $L$  — длина камеры.

Относительная скорость  $\dot{E}/E$  накопления акустической энергии на единицу площади поперечного сечения камеры будет определяться как:

$$\frac{\dot{E}}{E} = \frac{p_0^2 2L \cdot (\alpha + i\omega) e^{2(\alpha+i\omega)t}}{4\rho c^2} \Bigg/ \frac{L \cdot p_0^2 e^{2(\alpha+i\omega)t}}{4\rho c^2} = 2\alpha \quad (3.13)$$

Требуемое значение  $\alpha$  может быть найдено из обработки осциллограмм (рис. 3.16).

$$p = p_0 e^{\alpha_2 t}, \quad \frac{\text{Ln}(p_2) - \text{Ln}(p_1)}{t_2 - t_1} = \alpha_2 > 0, \quad (3.14)$$

$$p = p_0 e^{\alpha_g t}, \quad \frac{\alpha = \alpha_2 + |\alpha_g|, \quad \frac{\ln(p_4) - \ln(p_3)}{t_4 - t_3} = \alpha_g < 0. \quad (3.15)$$

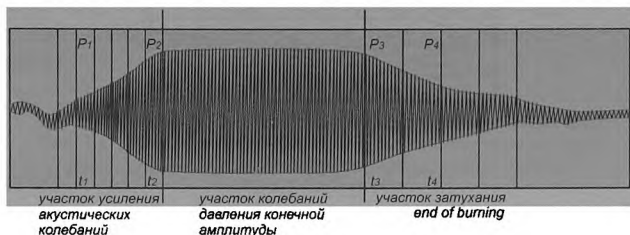


Рис. 3.16. Типичная осциллограмма процесса акустических колебаний

Относительное увеличение энергии в камере на единицу площади горения за период одного колебания  $T$ :

$$\frac{T}{E} \cdot \frac{dE}{dt} = \frac{T \cdot \dot{E}}{E} = \frac{2(\alpha_2 + |\alpha_g|)}{f}. \quad (3.16)$$

С другой стороны, скорость увеличения акустической энергии в волне равна произведению реальных частей  $p_1$  и  $u$ . Среднюю скорость подвода акустической энергии к газовой фазе за период колебания  $T$  получим путем интегрирования произведения  $\text{Re}(p_1) \cdot \text{Re}(u)$ :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{T} \int_0^T \text{Re}(p_1) \cdot \text{Re}(u) dt. \quad (3.17)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \text{Re}(p_1) &= p_0 \cos(\omega t) e^{\alpha t}, \\ Y &= -\frac{u}{p}; \quad \eta = -\rho c \frac{u}{p_1}; \quad u = -\frac{\eta}{\rho c} \cdot p_1, \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\text{Re}(u) = -\frac{\kappa \cdot p_0}{\rho c} \cos(\omega t) \cdot e^{\alpha t},$$

то

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{T} \int_0^T \frac{\kappa p_0^2 \cdot \cos^2(\omega t) \cdot e^{2\alpha t}}{\rho c} dt = -\frac{1}{2} \frac{\kappa}{\rho c} \frac{p_0^2}{T} \cdot \frac{1}{2\alpha} (e^{2\alpha T} - 1). \quad (3.19)$$

Заметим, что

$$e^{2\alpha T} - 1 = 1 + 2\alpha T + \dots - 1 \approx 2\alpha T \text{ и } c = 2Lf,$$

найдем  $\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{\kappa p_0^2}{\rho c}$  и окончательно получим

$$\frac{T}{E} \frac{dE}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{\kappa p_1^2}{\rho c} \cdot \frac{4\rho c^2}{f L p_1^2} = -4\kappa \quad (3.20)$$

Сравнение (3.16) и (3.20) дает:

$$\frac{2(\alpha_2 + |\alpha_g|)}{f} = -4\kappa, \quad (3.21)$$

откуда реальная часть удельной безразмерной эффективной акустической проводимости горячей поверхности топлива  $\kappa$

$$\kappa = -\frac{\alpha_2 + |\alpha_g|}{2f}. \quad (3.22)$$

Учитывая, что в двухконцевой Т-камере находятся два горящих образца, площадь каждого из которых  $S_g$  может быть увеличена по сравнению с площадью торца  $S_t$  в  $n = S_g/S_t$  раз, формула расчета  $\kappa$  будет:

$$\kappa = -\frac{\alpha_2 + |\alpha_g|}{2nf}, \quad (3.23)$$

где все величины измеряются на опыте

Результаты исследования акустической проводимости в зависимости от частоты для различных давлений представлены на рис. 3.17 для ЭКС на основе ПХА и полиэтиленimina, содержащих 17,5 мас % Al. Также варьировалось содержание порошка алюминия в составе ЭКС на основе ПХА и бутылкачука. Из рис. 3.17 видно, что повышение давления в камере сгорания приводит как к уменьшению максимального значения акустической проводимости, так и к смещению этого максимума в область повышенных частот. То есть повышение давления в камере сгорания ухудшает условия усиления волн на горячей поверхности.

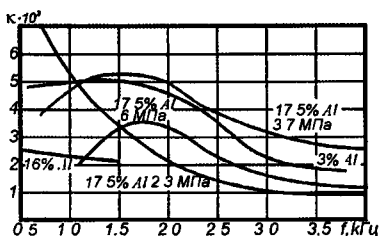


Рис 3 17. Зависимость акустической проводимости от частоты для различных давлений среды и содержания алюминия в составе ЭКС

Существенное влияние на величину акустической проводимости для ЭКС на основе ПХА и бутилкаучука оказывает содержание порошка алюминия (рис. 3.17). Кроме этого, выполнена серия экспериментов по сравнительному анализу образцов ЭКС, изготовленных по описанной выше методике. Для данной серии экспериментов использовалась Т-камера длиной  $784 \pm 2$  мм, что соответствовало резонансной частоте  $600 \pm 15$  Гц. Частота колебаний измерялась экспериментально по осциллограмме. Среднее давление в полости Т-камеры составляло  $1,9 \pm 0,1$  МПа. В ходе исследования проведено порядка 40 испытаний, большая часть которых была использована для экспериментального подбора коэффициента  $n$ , учитывающего развитость поверхности горения. Результаты приведены в табл. 3 16. Наличие в составе ЭКС 5 мас. % порошка алюминия АСД-4 снижало величину акустической проводимости  $\sim 20\%$  по сравнению с безметалльным составом. При введении в состав ЭКС 5 мас. % нанопорошка ALEX величина акустической проводимости приблизительно соответствовала безметалльным композициям

Таким образом, использование штатных порошков алюминия повышало устойчивость горения, а введение нанопорошка алюминия снижало. Поэтому при разработке новых перспективных рецептур ЭКС, содержащих нанопорошки металлов, необходимы широкие исследования акустической проводимости продуктов сгорания по давлению, частоте и начальной температуре ЭКС.

По представленным результатам можно сделать следующие выводы.

- Наиболее перспективными для использования в ЭКС являются нанопорошки металлов, полученные с помощью электрического взрыва проводников.
- На основе оригинального метода идентификации полимодальных спектров размеров частиц получены функции распределения нанопорошков ALEX и промышленных порошков марок АСД
- Исследование скорости горения ЭКС с порошками Al разной дисперсности показали возможность кратного увеличения скорости горения в диапазоне давлений 1–8 МПа и регулирования показателя  $\nu$  в законе скорости горения.
- Исследование кондуктивного и лучистого зажигания рассмотренных композиций ЭКС показали существенное снижение времени задержки воспламенения для составов с нанопорошками алюминия. Проведенные эксперименты позволили получить термокинетические константы для рассматриваемых процессов в рамках твердофазной модели Вилюнова.
- Сопоставление результатов исследований нестационарной скорости горения при сбросе давления для составов на базе АСД-4 и ALEX с расчетами процесса в рамках теории Зельдовича-Новожилова показали, что характер зависимости  $u(t)$  качественно соответствует измеренным при количественном расхождении – 22 %.
- Исследование акустической проводимости ЭКС с НП Al и микронным алюминием не обнаружило существенного изменения свойств для рабочих значений давления 1,9 МПа и частоты 600 Гц. Наличие в составе ЭКС 5 мас. % порошка алюминия АСД-4 снижало величину акустической проводимости; при том же содержании наноалюминия величина акустической проводимости приблизительно соответствовала безметалльным композициям

### Список литературы к главе 3

1 *Энергетические конденсированные системы*: Краткий энциклопедический словарь / Под ред. Б. П. Жукова — М.: Янус-К, 2000. — 596 с.

2 *Глазкова А. П., Лейтунский О. И., Боболев В. К* Влияние алюминия на горение перхлората аммония с полиформальдегидом // *Физика горения и взрыва*. — 1968. — Т. 4, № 3. — С. 299—304.

3 *Ген М Я, Фролов Ю В., Сторожев В Б.* О горении частиц субдисперсного алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 1978. — Т. 15, № 5. — С. 153—155.

4. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> European Conference for Aerospace Sciences. Symposium 5. Propulsion Physics. Belgium, Brussels, 1–6 July 2007.*

5. *Tepper F., Ivanov G., Lerner M., Davidovich V.* Energetic Formulations from Nanosize Metal Powders // *Int. Pyrotechn Seminars. Proceedings (US). Chicago*. — 1998 — № 24. — P 519—530

6 *Решетов А А, Шнейдер В Б, Яворовский Н. А* Влияние ультрадисперсного алюминия на скорость детонации гексогена // *Конференция ВХО им. Д. И. Менделеева*. — 1984. — Т. 1.

7. *Maranda A., Papilski A., Galezowski D.* Investigation on Detonation and Thermochemical Parameters of Aluminized ANFO // *Energetic Materials* — 2003. — Vol. 21. — P. 1—13.

8. *Иванов Г. В., Гаврилюк О. В., Глазков О. В., Сафронов М. Н* Особенности реакции ультрадисперсного алюминия с водой в режиме горения // *Физика горения и взрыва*. — 2000 — Т. 36, № 2 — С. 60—66

9 *Ritter H., Braun S.* High Explosives Containing Ultrafine Aluminum ALEX // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2001. Vol. 26, № 6. — P. 311—314.

10. *Коротких А Г.* Исследование процессов воспламенения и горения высокоэнергетических материалов, содержащих ультрадисперсный порошок алюминия: Дис. .. канд. физ.-мат. наук. — Томск, 2004. — 134 с.

11. *Servaites J., Krier H., Melcher J. C., Burton R L* Ignition and Combustion of Aluminum Particles in Shocked  $H_2O/O_2/Ar$  and  $CO_2/O_2/Ar$  Mixtures // *Combustion and Flame* — 2001 — Vol. 125. — P 1040—1054.

12 Бекстед М В, Лианг У., Паддуптаккам К. В. Математическое моделирование горения одиночной алюминиевой частицы (обзор) // Физика горения и взрыва – 2005. – Т. 41, № 6. – С 15–33.

13. Зарко В Е., Симоненко В. Н. Механизм горения пастообразного топлива вода/наноалюминий // Высокоэнергетические материалы демилитаризация и гражданские применения: Междунар. конф. – Бийск, 2006. – С. 101–103.

14 Годымчук А. Ю., Ильин А П. Формирование пористых структур оксида-гидроксида алюминия при взаимодействии нанопорошков алюминия с водой // Физика и химия обработки материалов – 2005. – № 5 – С 69–73.

15 Chemezova L I., Ivanov Yu. F., Osmonaliev M. N et al. Complex Research of Al Nanopowders Produced by the Exploding Wire Method. In: European Conference for Aerospace Science (EUCASS). Moscow, Russia, 2005. – Rep 5.03 05 – P. 1–7.

16 Де Лука Л. Т, Галфетти Л., Северини Ф. и др Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва – 2005. – Т. 41, № 6 – С. 80–94

17. Das S. K., Perepezko J. H., Wu R. I., Wilde G. Undercooling and glass formation in Al-based alloys // Materials Science and Engineering. – 2001. – Vol. 304–306. – P. 159–165.

18 Simonenko V.N, Zarko V.E. Comparative studying of the combustion behavior of composite propellants containing ultra fine aluminum // Energetic materials. 30<sup>th</sup> Int Annual Conf. of ICT, 1999 Karlsruhe, Germany – Rep 21. – P. 1–14.

19. Glotov O. G., Zarko V. E., Beckstead M W. Agglomerate and oxide particles generated in combustion of Alex containing solid propellants // Energetic materials. Analysis, diagnostics and testing: 31<sup>th</sup> Int. Annual Conf of ICT, 2000 Karlsruhe, Germany. – Rep. 130. – P. 1–14.

20 Arkhipov V. A., Korotkikh A. G., Vorozhtsov A. B. et al. Productions of Ultra-Fine Powders and Their Use in High Energetic Compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics – 2003 – Vol 28, № 6 – P 319–333.

21 Baschung B., Grune D., Licht H H., Samirant L. Combustion phenomena of a solid propellant based on aluminum powders // Internet Site: [www.argonide.com/Gun\\_Propellant\\_Report.pdf](http://www.argonide.com/Gun_Propellant_Report.pdf).

22 *Teipel U., Mikonsaari I.* Size Reduction of Particulate Energetic Material // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2002. — Vol. 27. — P. 168–174.

23. *Ильин А. П., Громов А. А., Тихонов Д. В. и др.* Свойства сверхтонкого порошка алюминия, стабилизированного диборидом алюминия // Физика горения и взрыва. — 2002 — Т. 38, № 1. — С. 139–142.

24. *Бортников В. Г.* Основы технологии переработки пластических масс. — Л.: Химия, 1985.

25. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. — М.: Химия, 1978

26. *Ильин А. П., Попенко Е. М., Громов А. А. и др.* Характеристики горения агломерированных сверхтонких порошков алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. — 2002 — Т. 38, № 6. — С. 1–6.

27 *Мальцев В М, Мальцев М. И, Кашпоров Л Я* Основные характеристики горения. — М : Химия. 1977

28 *Процессы горения /* Под ред. Б. М. Льюиса. — М.: Химия 1961

29 *Коузов П А.* Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. — Л.: Химия, 1971. — 280 с.

30 *Фукс Н. А.* Механика аэрозолей. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — 352 с.

31 *Архипов В. А., Бондарчук С. С.* Формулы связи параметров унимодальных распределений частиц по размерам с геометрическими характеристиками функции плотности вероятности // Механика быстропротекающих процессов. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. — С 83–92

32. *Архипов В. А., Бондарчук С. С., Квеско Н. Г. и др.* Идентификация унимодальных распределений частиц по размерам // Оптика атмосферы и океана. — 2004. — Т. 17, № 5–6. — С. 513–516.

33 *Шифрин К С.* О расчете микроструктуры // Труды ГГО — 1961. — Вып. 109. — С. 168–178.

34. *Колмогоров А Н.* О логарифмически нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении // ДАН СССР. — 1941. — Т 31, № 2. — С. 99–101.

35. *Архипов В А., Бондарчук С. С., Коротких А. Г, Лернер М. И.* Технология получения и дисперсные характеристики нанопорошков алюминия // Горный журнал — 2006. — № 4 — С. 58–64



36 Порошок алюминиевый высокодисперсный АСД-1, АСД-4, АСД-6: Технические условия 48-5-226-87 / ООО «СУАЛ-ПМ». — Шелехов, 1987.

37. Ягодников Д. А., Гусаченко Е. И. Экспериментальное исследование дисперсности конденсированных продуктов сгорания аэрозвеси частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 33—41

38 Ягодников Д. А., Елисеев А. А., Говорин В. А. // Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем. Сб. лекций Третьей Междунар. шк -сем. — СПб, 2000 — С. 334

39 Иванов В. Г., Гаерилук О. В. Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов // Физика горения и взрыва. — 1999. — Т 35, № 6. — С. 53.

40. *Simonenko V. N., Zarko V. E.* Comparative Studying the Combustion Behavior of Fine Aluminum // Energetic Materials: Production, Processing and Characterization: Proc. 30<sup>th</sup> Intern Annual Conf. of ICT. Karlsruhe, Germany, 1999. — Rep. 21. — P. 1—14

41. *Lessard P., Beaupre F., Brousseau P.* Burn Rate Studies of Composite Propellants Containing Ultra-Fine Metals // Energetic Materials: Production, Processing and Characterization: Proc 32<sup>nd</sup> Intern. Annual Conf. of ICT Karlsruhe, Germany, 2001. — Rep. 88 — P. 1—11.

42. *Babuk V. A., Vassiliev V. A., Sviridov V. V.* Formation of Condensed Combustion Products at the Burning Surface of Solid Rocket Propellant // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics, edited by V. Yang, T.B. Brill, W.Z. — Ren. 2000. — Vol 185 — P. 749—776.

43. *Виллонов В. Н.* Теория зажигания конденсированных веществ. — Новосибирск: Наука, 1984. — 189 с.

44. *Архипов В. А., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Синогоина Е. С.* Влияние дисперсности порошков металлов на характеристики кондуктивного и лучистого зажигания смесевых композиций // Химическая физика. — 2007 — Т. 26, № 6. — С. 58—67.

45. *Ильин А. П., Проскуровская Л. Т.* Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 2. — С. 71—74.

46. *Архипов В. А., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Савельева Л. А.* Влияние дисперсности добавок металлов на скорость горения смесевых композиций // *Химическая физика* — 2004 — Т. 23, № 9. — С. 18–21.

47. *Беляев А. Ф., Боболев В. К., Коротков А. И. и др.* Переход горения конденсированных систем во взрыв. — М.: Наука, 1973. — 292 с

48. *Итин В. И., Найбороденко Ю. С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Том ун-та, 1989. — 214 с.

49. *Arkhipov V. A., De Luca L. T., Vorozhtsov A. B. et al* Transient Burning of Nanoaluminized Solid Propellants // 2<sup>nd</sup> European Conference for Aero-Space Sciences — Brussels, Belgium, 2007. — P. 1–8.

50. *Strand L. D., Schultz A. L., Reedy G. K.* Microwave Doppler technique for determining solid propellant transient regression rates // *Journal of Spacecraft and Rockets*. — 1974 — Vol. 11, № 2 — P. 75–83.

51. *Arkhipov V. A., Revyagin L. N., Volkov S. A. et al.* Acoustic Admittance Measurement of Solid Propellants Containing Ultrafine Aluminum // *Novel Energetic Materials and Applications. Edited Book of Proceedings of the Ninth International Workshop on Combustion and Propulsion*. — Lericci, La Spezia, Italy, 2004. — Rep. 22 — P 1–8

## Глава 4. Технологическое горение в воздухе нано-, микронных и грубодисперсных порошков металлов и смесей на их основе. Получение оксидных, оксинитридных и нитридных керамических материалов

Большие значения теплот сгорания ряда металлов позволяют использовать их как в *энергетическом горении*, так и в *технологическом горении*, то есть для получения материалов. В настоящее время наиболее устоявшимися в литературе терминами, тождественными «технологическому горению», являются СВС (в России) и «синтез сжиганием» (combustion synthesis). Последний термин, охватывающий большой класс процессов горения, по мнению авторов, является наиболее корректным для описания горения в воздухе смесей, содержащих порошки металлов.

Для оценки возможности применения металла в качестве горючего используется количество тепла, выделяющееся при сгорании единицы массы элемента [1]:

$$Q_1 = \frac{\Delta H}{nA}, \quad (4.1)$$

где  $Q_1$  — тепло, выделяющееся при сгорании одного грамма элемента;  $\Delta H$  — теплота образования оксида;  $nA$  — число атомов в молекуле оксида.

Наибольшей теплотой сгорания обладают металлы, расположенные во II–IV группах периодической системы [2, 3]. Синтез сжиганием обладает следующими достоинствами: яв-

ляется простым, очень быстрым и позволяет легко достигать температур реакции около 2000–3000 °С. Принцип *сжигать, а не греть*, положенный в основу синтеза сжиганием, устранил главные недостатки традиционных технологических «печных» процессов получения керамических материалов: высокую энергоёмкость и малую производительность.

Наиболее широко распространены процессы получения различных материалов с участием горения алюминия. Большинство публикаций, посвященных металлотермическому восстановлению оксидов и синтезу неорганических соединений в режиме горения, описывает процессы, протекающие в среде азота или аргона [4–7]. Целевыми продуктами таких процессов являются как восстанавливаемый металл, так и огнеупорные керамические материалы. Изучается также возможность воспламенения шихты огнеупорного мертеля [8] при использовании алюминий-магниевого восстановителя. С применением металлического алюминия получены карбидокремниевые огнеупоры на сиалоновой связке [9].

При горении алюминия в азоте образование нитридов хорошо изучено. Форма частиц нитрида алюминия, полученного в работах [7, 10], как правило, изометрическая, в отличие от синтезируемых при горении в воздухе порошков электровзрывного синтеза (см. гл. 1–2) и дендритных кристаллов менее выраженной удлиненной формы — при горении промышленных порошков АСД-4 [11]. Такая форма кристаллов является результатом протекания неравновесных процессов в газовой фазе [12]. Как показали электронно-микроскопические исследования [13], порошок нитрида алюминия представляет собой правильно ограниченные четырёх- и шестигранные призмы. При спекании в вакууме или в особо чистом азоте выше 1600 °С происходит рост монокристалльных зерен. В AlN появляются массивные двойники и политипные прослойки, пересекающиеся под углами 20–30°. Кристаллы удлиненной формы формируются при температуре выше 1900 °С (кристаллы увеличились по длине от 10–70 нм при 800 °С до 7–12 мкм при 1900 °С, т. е. в 100–1200 раз), в то время как при горении электровзрывного НП Al на воздухе кристаллы удлиненной формы образуются без дополнительной термообработки [14–15].

**Синтез алюмомagneзиальной шпинели.** Анализ термодинамических характеристик и литературных данных по синтезу

оксидных соединений в системе « $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ » позволяет сделать предположение о возможности применения процесса горения шихт с НП Al. Алюмомагнезиальная шпинель ( $AMШ, MgAl_2O_4$ ) – высококачественный материал для огнеупоров и диэлектрической керамики – в очень небольших количествах встречается в природе, не образуя месторождений промышленного значения. Поэтому ее получают синтезом из оксидов магния и алюминия. Образование АМШ из оксидов экзотермично ( $\Delta H_{298}^\circ = -2309$  кДж/моль). Изменение энергии Гиббса в пределах от  $-52,1$  до  $-90,5$  кДж/моль ( $900-1700$  К) свидетельствует о термодинамической возможности синтеза АМШ в широком интервале температур [16, 17]. Но кинетические затруднения заставляют проводить процесс при высоких температурах и длительных выдержках. Известно шпинелеобразование при горячем прессовании [18], с помощью микроволновой обработки [19], низкотемпературные золь-гель-методы [20, 21]. Наличие алюмомагнезиальной шпинели в продуктах горения алюмомагниевого сплавов (компоненты ракетных топлив и пиротехнических составов) фиксировалось в работах П. Ф. Похила с соавт [1].

Возможность получения сложных соединений, содержащих оксиды магния и алюминия (кордиерит), в режиме горения смесей солей и оксидов с металлическим алюминием демонстрировалась Г. В. Лисаченко с соавт [22]. В [23] приведен процесс получения АМШ в режиме СВС из шихты, содержащей периклаз и порошкообразный алюминий (до 20 мас. %) При этом использовалась добавка сульфата магния. Процесс был проведен в две стадии. Вначале получали АМШ в режиме горения в виде рыхлого спека (СВС при стартовой температуре  $1200^\circ C$ ), затем размалывали в порошок, который брикетировали в изделия и спекали. После 5 часов обжига при  $1250^\circ C$  в таких образцах фиксировались фазы АМШ – до 75 %,  $MgO$  – до 25 % и небольшие количества  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  (остаток кремнийорганической смолы). Образцы полученной керамики имели физико-механические характеристики, соответствующие АМШ.

Эвтектический сплав Al–Mg содержит 11 % магния и 89 % алюминия. Магний – один из металлов, который активизирует горение и в то же время сравнительно слабо снижает энергетические возможности металлического горючего как компонента ЭКС [1]. Наиболее быстрогорящим является сплав, состоящий

из 65 % Al и 35 % Mg. В пламени на первом этапе существуют линии AlO. На втором этапе горит практически чистый алюминий с характерными для него особенностями и характерными следами — треками. В некоторых случаях переход горения из первой стадии во вторую сопровождается спадом интенсивности свечения. Благоприятствует этому низкая температура среды. Явление дробления при горении сплава Al—Mg выражено более резко, чем у алюминия. Продукты сгорания сплава весьма схожи с продуктами горения алюминия. Наряду с субдисперсным конденсатом образуются полые сферические оболочки.

Фазовый состав продуктов сгорания сплавов Al—Mg приведен в табл. 4.1. Преобладание в продуктах сгорания  $MgAl_2O_4$  свидетельствует об образовании этого соединения непосредственно в процессе реакции. Время стационарного горения (без дробления) частиц сплава зависит от соотношения Al/Mg. По мере повышения доли магния в сплаве оно уменьшается, постепенно приближаясь к времени горения частицы чистого магния. При одинаковых условиях и сферических размерах частиц время горения алюминия примерно в 3 раза выше времени горения магния [1]. Как видно из табл. 4.1, при горении крупных порошкообразных или ленточных сплавов Al—Mg в воздухе авторы не обнаружили образования нитридов. Исследование влияния [24] поверхностных добавок  $SiO_2$  на образование композиционных материалов  $Al_2O_3/Al$  прямым окислением алюминиевого сплава показало, что существует возможность воздействовать на ход процесса окисления алюминия небольшими добавками диоксида кремния. Авторы наблюдали существенное снижение инкубационного периода, особенно для сплава Al—Mg, благодаря взаимодействию между поверхностной добавкой  $SiO_2$  и слоем MgO. Это делает слой MgO тоньше, обеспечивая соответствующую микроструктуру для инициирования объемного роста кристаллов. Слишком высокая температура синтеза может привести к чрезмерному расплавлению сырья и, как следствие, к увеличению доли прореагировавшего вещества, что предотвращается регулируемым «разбавлением» вещества и снижением температуры реакции [25].

**Синтез кордиерита.** С использованием процесса синтеза сжиганием разработан ряд способов получения кордиерита. В 1983 г были получены кордиеритовые порошки сжиганием

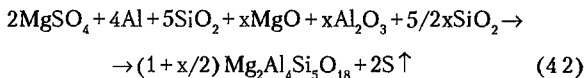
Таблица 4.1

Состав продуктов сгорания сплавов Al - Mg [1]

Состав	Основные оксиды	Второстепенные оксиды
Al	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Al-5 % Mg	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$
Al-12 % Mg	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (нет $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO}$ )
Al-36 % Mg	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Al-43 % Mg	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$
Al-50 % Mg	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{MgO}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Al-55 % Mg	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{MgO}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Al-65 % Mg	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{MgO}$	—
Al-80 % Mg	$\text{MgO}$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$
Al-90 % Mg	$\text{MgO}$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$
Mg	$\text{MgO}$	—

нитрата алюминия, нитрата магния, оксида магния, диоксида кремния, нитрата аммония и мочевины.

Спекание порошков при 1450 °С в течение 2 ч позволило получить черепок с плотностью 97 % от теоретической. Микротвердость и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) спеченного тела при 20–500 °С были 8 ГПа и  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  соответственно [26]. Аморфные кордиеритовые порошки могут быть приготовлены сжиганием нитратов [27]. Их плотность относительно низка. Добавление  $\text{HNO}_3$  в смесь перед горением эффективно увеличивает плотность спека. В 1998 г. Г. В. Лисаченко с соавт. исследовали возможность синтеза кордиерита в режиме СВС [28]. Исходя из термодинамического анализа, была выбрана высокоэнтальпийная химическая реакция (4.2).



с энергией Гиббса  $\Delta G^\circ = -64,58 \text{ кДж/моль}$  при  $x = 0$

Для осуществления процесса горения при синтезе кордиерита использовали шихту, состоящую из алюминия ПА-4, сульфата магния, оксида алюминия, оксида магния и диоксида кремния в стехиометрическом соотношении. Брикетированные

заготовки нагревали в воздухе до температуры 750 °С. Воспламенение осуществляли с помощью порошка магния. Стационарное горение смеси, рассчитанное с учетом стехиометрического соотношения компонентов, наблюдалось при  $0 < x < 0,7$ . Продукт с выходом, близким к 100 %, получен при распространении фронта химической реакции со скоростью 1 мм/с [28].

В настоящее время процесс синтеза алюмомагнезиальной шпинели, кордиерита, как и других соединений системы « $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ », в режиме горения не имеет самостоятельного технологического значения. С началом производства нанопорошков появилась возможность проведения процессов синтеза сжиганием с применением НП Al в качестве «химической печки» для инициирования высокотемпературных процессов синтеза тугоплавких соединений.

#### **4.1. Синтез керамических материалов в системе « $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ » сжиганием в воздухе смесей оксидов и минералов с нанопорошком алюминия**

Электровзрывные нанопорошки металлов отличаются большой энергонасыщенностью, но на воздухе устойчивы до 400 °С (см. гл. 1). При нагреве выше этих температур, НП металлов активно взаимодействуют практически со всеми веществами. При горении НП Al на воздухе продуктами горения являются смеси оксида, нитрида и оксинитрида алюминия (см гл. 2) «Усы» нитрида имеют кристаллическое строение, так как сложены тонкими пластинами, по форме близкими к гексагонально-призматическим. Кристаллическое строение «усов» обуславливает их достаточно высокую прочность Игольчатая форма частиц при введении продуктов горения в керамическую матрицу способствует армированию и повышению механической прочности готового материала. Увеличить сохранность игольчатых образований и при этом добиться достаточно высокой степени гомогенности шихты можно путем сжигания НП Al вместе с оксидными или силикатными порошкообразными материалами [29–32]. *Порошковый материал, получен-*



ный в процессе горения, является по сути прекурсором керамического материала<sup>1</sup>.

Эксперименты проводились в смесях НП Al с порошками различных минералов (диопсид, тремолит, каолинит, тальк, топазит, глины и др.) и чистыми оксидами системы «MgO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>».

#### **4.1.1. Горение в воздухе смесей оксида алюминия с нанопорошком алюминия**

Исследование процесса горения смесей НП Al с его высшим оксидом было интересно для выяснения механизма фазовой трансформации низкотемпературной формы оксида в быстропротекающем высокотемпературном процессе. Предполагалось, что нагрев до температуры выше 2000 °С может сопровождаться не только полиморфными превращениями и сменой агрегатного состояния оксида алюминия, но и химическими реакциями между алюминием и продуктами его окисления и взаимодействия с азотом воздуха. Исследуемый  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — тонкодисперсный порошок (рис. 4.1) со средним размером частиц ~ 2 мкм.

Сжиганию подвергались смеси «оксид/НП Al» массой по 10 г. Горение всех образцов, так же как и горение НП Al, проходит в две стадии (см. гл. 2). Стадии горения легко различимы визуально по силе сопровождающего их свечения (табл. 4.2). В последнем столбце таблицы указано время начала 1-й и 2-й стадии от зажигания. Первая стадия с относительно слабым свечением начинается при инициировании процесса, поэтому ее начало принимается за точку отсчета (0 с). После завершения второй стадии, резко отличающейся по яркости от пер-

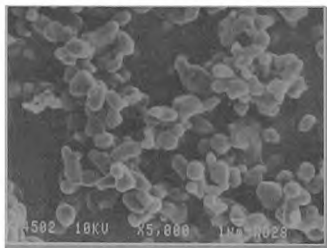


Рис. 4.1. Фотография порошка  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (×5000)

<sup>1</sup> Далее в тексте порошки — продукты сгорания — для отличия от исходных порошков будут именоваться спеками или прекурсорами.

вой, спек продуктов сгорания еще непродолжительное время светится. Время от инициирования до завершения свечения названо в табл. 4.2 общим временем горения.

Таблица 4.2  
Описание процесса горения смесей  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – НП Al

Содержание компонентов ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – НП Al), мас. %	Характер горения	Хронометраж процесса горения
70–30	Горит медленно, но различаются две стадии	1-я стадия – 0 с (начало от момента зажигания) 2-я стадия – 55 с (начало) 2-я стадия – 1 мин 44 с (завершение) Общее время горения – 3 мин
60–40	Две стадии, более ярко, чем 30 % Al	1-я – 0 с 2-я – 60 с (начало) 2-я – 1 мин 47 с (завершение) Общее время горения – 2 мин 47 с
45–55	Горит очень ярко в две стадии	1-я – 0 с 2-я – 62 с (начало) 2-я – 1 мин 32 с (завершение) Общее время горения – 2 мин 55 с
30–70	Горит очень ярко в две стадии	1-я – 0 с 2-я – 37 с (начало) 2-я – 1 мин 10 с (завершение) Общее время горения – 2 мин 45 с
20–80	Горит ярко в две стадии	1-я – 0 с 2-я – 45 с (начало) 2-я – 1 мин 10 с (завершение) Общее время горения – 2 мин 40 с

Наблюдение процесса горения показало, что сокращение времени начала второй стадии совпадает с усилением свечения и, следовательно, температуры процесса горения. При горении смеси, содержащей 70 мас. % алюминия, вторая стадия начинается наиболее быстро, свечение при этом самое яркое по сравнению с аналогичными процессами в других смесях этой серии. При увеличении доли НП Al свыше 70 мас. % наблюдается не-

которое ослабление светимости и, следовательно, температуры горения вследствие затрудненности поступления воздуха вглубь образца. Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов фаз, составляющих спектр, показано на рис 4.2.

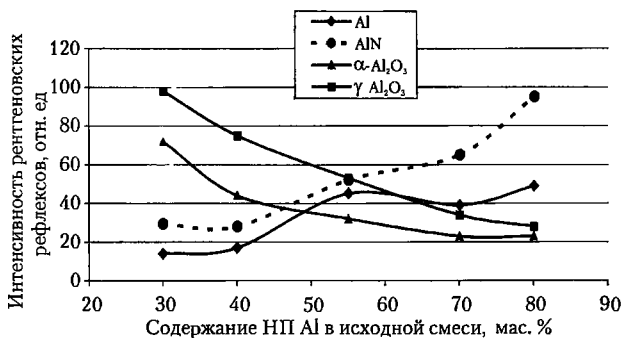


Рис 4.2. Изменение состава сожженных смесей  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - НП Al в зависимости от содержания в исходной смеси НП Al (по данным РФА)

Материалы после горения можно охарактеризовать как непрочные спеки, основная масса которых серо-голубого цвета, сверху тонкая белая корочка с рыжеватым налетом. Все составы после сжигания содержат нитрид алюминия, иглы которого хорошо различимы на микроснимках, и оксид алюминия в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -форме (по РФА). Выделение по данным РФА оксида алюминия  $\gamma$ -формы вторичного, т. е. образованного в процессе горения, составляет определенную трудность, но установлено, что соотношение интенсивности рефлексов  $\gamma$ - и  $\alpha$ -формы во всем диапазоне содержания металлического алюминия в шихтах остается постоянным и равным 0,7. Из этого следует, что температура горения всех составов достаточна для стабилизации  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но процесс фазовой трансформации полностью не проходит ввиду его кинетической заторможенности. Внешний вид частиц и агрегатов, а, следовательно, и фазовый состав спеков, зависит от соотношения оксид/металл в шихте для сжигания. В прекурсорах первой группы с относительно небольшим содержанием алюминия в исходной шихте присутствуют части-

цы трех видов (рис. 4.3). Это ните- или игловидные кристаллы нитрида алюминия; большое количество частиц более широких в поперечнике, но и более коротких по длине, чем иглы. Эти частицы по форме можно назвать неправильными, оплавленными цилиндрами. Они похожи на «були», выращиваемые из расплава кристаллов. Их размер 0,5–0,7 мкм в диаметре и в среднем 2,7 мкм в длину. Можно заметить, что из некоторых «цилиндров» выходят иглы нитрида. Поскольку на фотографиях материала, полученного сжиганием чистого алюминия, частиц такой формы не наблюдается, можно предположить, что они относятся к оплавленным частицам оксида алюминия, растекающимся по иглам нитрида. Кроме того, на снимках видны гексагональные призмы размером около 4–5 мкм, которые могут принадлежать как нитриду алюминия, так и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образовавшемуся в результате высокотемпературного воздействия. В спеках первого состава (70 %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 30 % НП Al) практически нет стеклофазы. С увеличением содержания металлического алюминия в составе сжигаемой смеси увеличивается количество расплава.

На микрофотографиях состава (45 %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 55 % НП Al) уже явно наблюдается оплавление верхней части спека (рис. 4.4). Здесь также много игловидных кристаллов нитрида алюминия, на которых как бы приклеены мелкие белые агрегаты, возможно, «вторичного», т. е. образованного в результате высокотемпературного окисления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4.4). Частиц в виде шестигранных табличек и оплавленных цилиндров – «булей» – в данном составе не наблюдается. Крупные частицы представляют собой коалесцированные при высокой температуре горения частицы исходного оксида. Они имеют сложную форму, в том числе в виде пятиугольника (рис. 4.5).

При сжигании составов с максимальным содержанием металлического алюминия (20 %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 80 % НП Al) в прекурсорах увеличивается содержание нитрида алюминия. На микроснимках это отражается в увеличении игловидных и нитевидных кристаллов. Кроме того, еще больше увеличивается доля вещества, претерпевшего плавление. Наряду с коалесцированными частицами обнаруживаются области, имеющие вид закаленного стекла (рис. 4.6, 4.7).

Постепенное увеличение степени оплавления спеков, наблюдаемое при переходе от первого к третьему составу, очевид-



Рис. 4.3. Фотография прекурсора, полученного сжиганием в воздухе смеси 70 %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 30 % НП Al в свободнасыпанном состоянии:  
 1 – игловидные кристаллы AlN, 2 – «були» оксида алюминия,  
 3 – плоские шестиугольные кристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\times 5000$ )

но связано с увеличением температуры горения смесей с повышением содержания НП Al в исходной смеси.

Характерные особенности состава продуктов сгорания выявляют данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, аналитическая приставка Link к электронному микроскопу JSM-740). Они свидетельствуют о неоднородности состава тонкой верхней части спека и его основного объема, возникающей в результате перераспределения примесей во время процесса горения (табл. 4.3).

Таблица 4.3

*Элементный состав спеков порошковой композиции  
 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – НП Al по данным РФЭС, %*

Содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , мас. %		70	45	20
		Верхняя часть спеков		
Определяемые элементы	Al	100,00	98,70	77,02
	Si	0,00	0,00	0,00
	Ca	0,00	1,30	2,16
	K	0,00	0,00	0,00
	Fe	0,00	0,00	20,82

Средняя часть спеков			
Al	86,38	82,46	96,56
Si	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,71	0,19
K	0,93	2,72	0,00
Fe	12,70	14,12	3,25

Глубина проникновения в материал микрозонда аналитической приставки Link и, следовательно, анализируемая зона, не превышают 7 мкм. Поэтому можно считать, что представленные данные отражают состав поверхности частиц на глубину не более 7 мкм. В белой верхней части спека по мере увеличения количества металлического алюминия в составе сжигаемой смеси наблюдается уменьшение содержания алюминия, и одновременно увеличивается содержание примесей железа и кальция. Это можно объяснить наличием этих примесей в исходной проволоке и самом порошке алюминия.

Количественное сопоставление содержания элементов в исходных порошках и спеках позволяет сделать вывод, что происходит процесс аналогичный зонной плавке, при котором все примеси вытесняются из объема кристалла и диффундируют к поверхности.

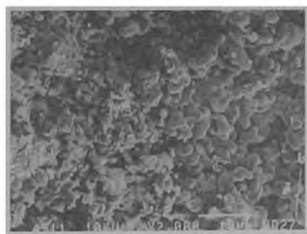


Рис. 4.4. Фотография поверхности спека сожженной смеси 45 %  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 55 % НП Al ( $\times 2000$ )

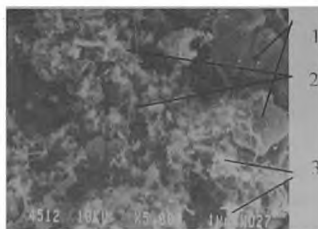


Рис. 4.5. Фотография спека продуктов сгорания смеси 45 %  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 55 % НП Al:  
1 – коалесцированные частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 – иглы AlN; 3 – агрегаты мелких частиц «вторичного»  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\times 5000$ )

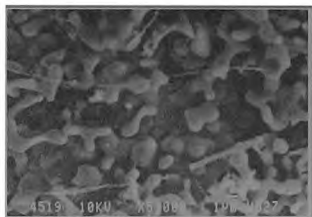


Рис. 4.6. Фотография верхней части спека продуктов сгорания смеси 20 %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 80 % НП Al ( $\times 5000$ )

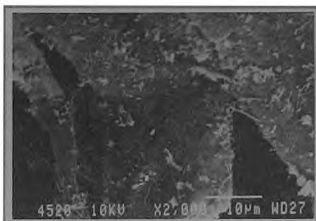


Рис. 4.7. Фотография верхней части спека продуктов сгорания смеси 20 %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 80 % НП Al ( $\times 2000$ )

Интенсивность этого процесса зависит от температуры горения, которая повышается с увеличением содержания металла в смеси для сжигания. О повышении температуры свидетельствует также и увеличение количества стеклофазы в спеках. В средней части спека максимальное обогащение поверхности частиц примесями наблюдается при горении состава, содержащего не самое большое количество металлического алюминия, а только 55 %.

#### **4.1.2. Горение в воздухе смесей оксида кремния с нанопорошком алюминия**

Сжигание шихт, содержащих НП Al и  $\text{SiO}_2$  — один из методов быстрого, не требующего сложного оборудования синтеза керамических порошкообразных прекурсоров. В этом разделе рассматривается фазовый и химический состав продуктов горения смесей  $\text{SiO}_2$  — НП Al. Масса образцов составляла 10 г. В смесях с электровзрывным НП Al второй компонент ( $\text{SiO}_2$ ) был взят в виде:  $\beta$ -кварца (далее для краткости  $\beta\text{-SiO}_2$ , кварцевый песок),  $\beta\text{-SiO}_2$  (жильный кварц), аморфного  $\text{SiO}_2$ . На рис. 4.8–4.10 представлены электронно-микроскопические снимки разных видов кремнезема, а в табл. 4.4 — содержание примесных элементов в них.

Кварцевый песок и жильный кварц имеют структуру  $\beta\text{-SiO}_2$ , практически одинаковую осколочную форму частиц, но при этом частицы молотого жильного кварца в среднем в два раза крупнее (рис. 4.9). Аморфный кремнезем представлен агло-

мератами до 10 мкм, отдельные частицы очень мелкие (около 0,1 мкм). Гало на рентгенограмме (рис. 4.11) аморфного кремнезема имеет максимум в области  $2\Theta = 21-22^\circ$ , что позволяет судить о возможности кристаллизации кристобалита: ( $d_{(101)} = 0,404$  нм). Рентгеновские картины обоих образцов кварца практически одинаковы и типичны для  $\beta\text{-SiO}_2$ .

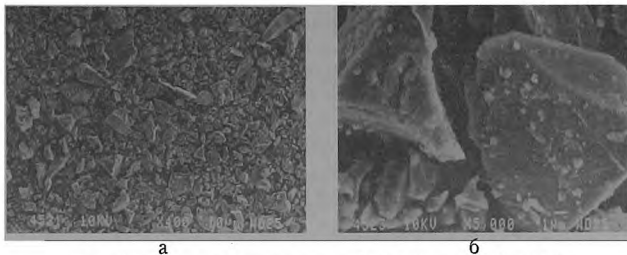


Рис. 4.8. Фотографии порошка  $\beta\text{-SiO}_2$  ( $a \times 400$ ,  $b \times 5000$ )

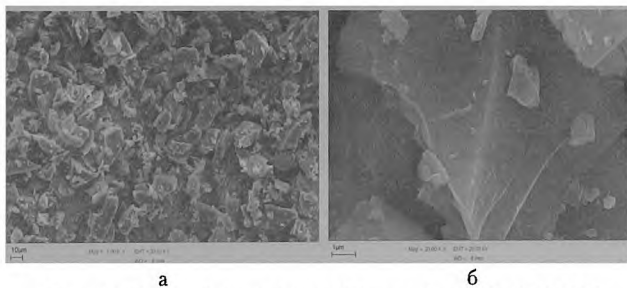
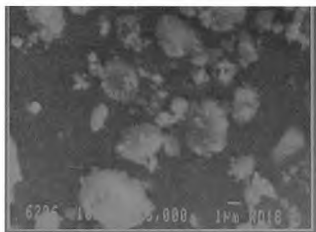
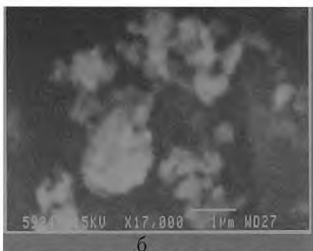


Рис. 4.9. Фотографии порошка  $\text{SiO}_2\text{-жильн}$  ( $a \times 1000$ ,  $b \times 20\,000$ )





а



б

Рис. 4.10. Фотографии порошка  $\text{SiO}_2$  аморфный ( $a \times 5000$ ,  $b \times 17\,000$ )

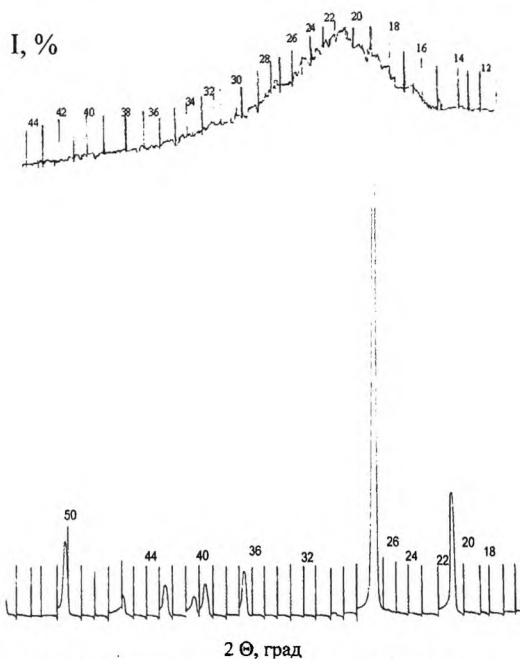


Рис. 4.11. Рентгенограммы аморфного  $\text{SiO}_2$  (вверху) и  $\beta$ -кварца (внизу)

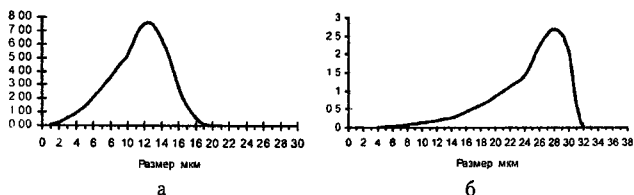


Рис 4 12. Дифференциальное распределение по размерам частиц кварцевого песка (а) и жильного кварца (б) по данным гранулометрического анализа (весовой седиментометр ВС-3),  
 $d(50)_{\text{кв. пес.}} = 14,7 \text{ мкм}$ ,  $d(50)_{\text{жильн. квар.}} = 28,5 \text{ мкм}$

На рис. 4 12 приведен пример гистограммы дифференциального распределения частиц по размерам, построенной по данным весового седиментометра ВС—3

Таблица 4 4

*Содержание примесных элементов  
в образцах диоксида кремния*

Образец $\text{SiO}_2$	Содержание элемента, мас. %						
	Na	K	Ca	Fe	Zn	Ba	Cr
Кварцевый песок	0,159	0,345	0,537	0,111	<0,0001	0,008	0,003
Жильный кварц	0,298	0,106	0,088	0,033	<0,0001	0,003	0,001
Аморфный кремнезем	0,688	0,041	0,039	0,028	<0,0001	0,001	0,001

Сжигание смесей НП Al с  $\text{SiO}_2$  производилось в свободно-насыпанном состоянии на воздухе. Компонентный состав смесей и визуально фиксируемые особенности горения отражены в табл. 4 5. Анализ данных, приведенных в табл. 4 5, показывает, что с увеличением содержания алюминия в смеси  $\beta\text{-SiO}_2$  — НП Al сокращается время свечения при горении и время остывания спека ниже температуры красного каления.

Таблица 4.7

Описание процесса горения смесей  $\text{SiO}_2$  – НП Al

Содержание компонентов, мас. %	Характер горения	Хронометраж процесса горения
70–30 ( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ (кварцевый песок) – НП Al)	Горит, медленно в одну стадию	1-я стадия – 0 с* Время свечения – 2 мин 53 с 2-я стадия – нет Общее время горения – 4 мин 36 с
60–40 ( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ (кварцевый песок) – НП Al)	Горит в одну стадию	1-я стадия – 0 с* 2-я стадия – нет Время свечения 2 мин 40 с Общее время горения – 4 мин 30 с
43–57 ( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ (кварцевый песок) – НП Al)	Горит в две стадии, очень ярко (белое свечение)	1-я стадия – 0 с* 2-я стадия – 17 с** Суммарное время свечения – 42 с Общее время горения – 2 мин 18с
30–70 ( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ (кварцевый песок) – НП Al)	Две стадии, горит ярко (белое свечение)	1-я стадия – 0 с* 2-я стадия – 15 с** Суммарное время свечения – 50 с Общее время горения – 1 мин 50 с
20–80 ( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ (кварцевый песок) – НП Al)	Две стадии, горит ярко (белое свечение)	1-я стадия – 0 с* 2-я стадия – 15 с** Суммарное время свечения – 47 с Общее время горения – 1 мин 40 с
70–30 ( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ (жильный кварц) – НП Al)	Горит медленно в одну стадию	1-я стадия – 0 с* Время свечения – 2 м 50 с Общее время горения – 3 м 39 с
60–40 ( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ (жильный кварц) – НП Al)	Горит быстрее в две стадии	1-я стадия – 0 с* 2-я стадия – 35 с** Суммарное время свечения – 1 мин 25 с Общее время горения – 3 мин 15 с
30–70 ( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ (жильный кварц) – НП Al)	Горит в две стадии	1-я стадия – 0 с* 2-я стадия – 16 с** Суммарное время свечения – 57 с Общее время горения – 1 мин 54 с
20–80 ( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ (жильный кварц) – НП Al)	Горит в две стадии	1-я стадия – 0 с* 2-я стадия – 14 с** Суммарное время свечения – 46 с Общее время горения – 1 мин 52 с

Содержание компонентов, мас. %	Характер горения	Хронометраж процесса горения
70–30 ( $\text{SiO}_2$ (аморфный кремнезем) – НП Al)	Горит в одну стадию. Над порошком – факел (искрит)	Время свечения – 1 мин 25 с Общее время горения – 3 мин
60–40 ( $\text{SiO}_2$ (аморфный кремнезем) – НП Al)	Горит в две стадии Над порошком – факел (искрит)	1-я стадия – 0 с* 2-я стадия – 28 с** Время свечения – 1 мин Общее время горения – 3 мин 10 с
30–70 ( $\text{SiO}_2$ (аморфный кремнезем) – НП Al)	Горит очень быстро в 2 стадии Сильно искрит	1-я стадия – 0 с* 2-я стадия – 11 с** Время свечения – 41 с Общее время горения – 1 мин 50 с
20–80 ( $\text{SiO}_2$ (аморфный кремнезем) – НП Al)	Горит очень быстро в две стадии. Сильно искрит	1-я стадия – 0 с* 2-я стадия – 11 с** Время свечения – 41 с Общее время горения – 1 мин 50 с

\* Начало 1-й стадии горения (совпадает с зажиганием шихты, поэтому принято равным нулю)

\*\* Начало 2-й стадии горения, сопровождающейся ярким («белым») свечением

Вторая стадия горения, сопровождающаяся «белым» свечением, появляется при горении данных составов только при увеличении содержания металлического алюминия в смесях  $\beta\text{-SiO}_2$  – НП Al – более 50 %, в двух других составах – уже при содержании металла в смеси – около 40 мас. %. С увеличением количества металла в исходной смеси с 30 до 80 % время «старта» второй высокотемпературной стадии сокращается с 28–17 до 15–11 с. Характер спеков при сжигании шихт, содержащих кварц, одинаков: спекы снизу – рыхлые коричневого цвета, в середине – голубовато-серые; сверху – белесоватые.

Спеки, образующиеся при горении смесей с аморфным кремнеземом, более равномерной серой окраски. По мере увеличения металла в смеси для сжигания плотность спека увеличивается. Это следствие повышения температуры во время

горения и появления расплава и спекания. Сравнение внешних признаков процесса горения трех шихт показывает, что наиболее интенсивно процесс протекает в шихте с аморфным диоксидом кремния. Соответственно этим составам необходимо меньше времени для остывания. Последнее наиболее отчетливо прослеживается при одностадийном горении смесей с небольшим содержанием НП Al (30 мас. %).

Аналогично составам, полученным при сжигании чистого алюминия [33], можно ожидать, что при реализации второй высокотемпературной стадии процесса в спеках будет присутствовать нитрид алюминия. Химический анализ спеков порошков после горения показал, что количество нитрида алюминия пропорционально количеству введенного в шихту НП Al (рис. 4.13). Интенсивность процесса горения связана не только с образованием нитрида алюминия, поэтому содержание AlN в спеках состава с аморфным кремнеземом (рис. 4.14) в целом не самое высокое в исследуемых шихтах.

Процессы, проходящие при горении смеси НП Al с молотым жильным кварцем, в целом аналогичны смесям с кварцевым песком. Отличие состоит в том, что благодаря меньшему содержанию примесей в составах с жильным кварцем образуется меньше стеклофазы.

Методологически эксперимент с порошком жильного кварца удобен тем, что под микроскопом крупные с характерной формой частицы кварца легко различимы и, в связи с этим, легче дифференцируются и поддаются описанию продукты реакции и исходные вещества. При горении состава, содержащего 30 мас. % НП Al (одностадийный процесс), появляются продукты взаимодействия кварца с металлом. Идет реакция восстановления диоксида кремния с образованием Si и  $Al_2O_3$  (4.6)

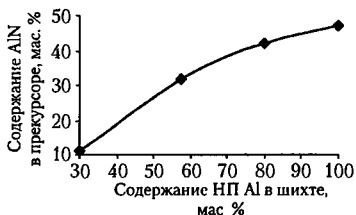


Рис. 4.13 Зависимость содержания AlN в прекурсоре от состава шихты: аморфный  $SiO_2$  – НП Al

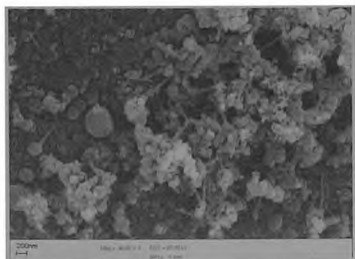
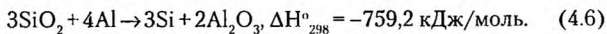


Рис. 4.14. Фотография поверхности частицы жильного кварца после горения смеси исходного состава 70 % SiO<sub>2</sub> жильного кварца – 30 % НП Al (×42000)



На гладкой поверхности зерен жильного кварца (рис. 4.14) хорошо различимы серые зернистые образования — металлический кремний и белые хлопья — оксид алюминия. Температура плавления металлического кремния 1417 °С. Поэтому при протекании высокотемпературного процесса горения сразу после образования он начинает оплавляться. На выпуклые поверхности расплава «прививаются» продукты горения алюминия (рис. 4.15), и отсюда начинают расти усы AlN. Но это происходит только в том случае, когда количество введенного в шихту электровзрывного металла достаточно для восстановления кварца на поверхности зерен и развития второй высокотемпературной стадии.

На рис. 4.15 показана поверхность частицы кварца после горения шихты, содержащей 50 мас. % НП Al. Из-за высокой температуры кристаллы оплавлены сверху. Процесс восстановления кремния при горении проходит во всех типах шихт.

При горении шихты с аморфным кремнеземом ввиду большой дисперсности обоих компонентов скорость взаимодействия большая, общее время процесса меньше, но начинающееся следом за восстановлением плавление поверхности частиц поглощает часть тепла и снижает тем самым возможность образования нитрида. Поэтому в шихтах на основе аморфного SiO<sub>2</sub> с увеличением количества вводимого НП Al при горении про-

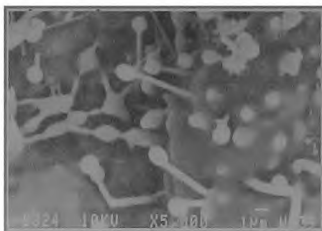


Рис. 4.15. Фотография кварцевых частиц с растущими на их поверхности кристаллами нитрида алюминия или продуктов реакционного взаимодействия с соединениями алюминия ( $\times 5000$ )

Если на микрофотографиях продуктов горения смеси с 30 % НП Al еще видны зерна непрореагировавшего диоксида кремния (рис. 4.17, а), то с увеличением содержания алюминия в смеси до 50 % отдельных частиц кварца уже не наблюдается (см. рис. 4.17, б). Здесь же фиксируется большое количество игл и волокон AlN и удлиненно-призматические образования (возможно, муллит). В объеме рыхлого спека, полученного сжиганием смеси 42 %  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> — 57 % НП Al, обнаруживаются объемные фрагментированные цепи, загибающиеся в форме петли (рис. 4.18). Такая форма частиц продукта может быть

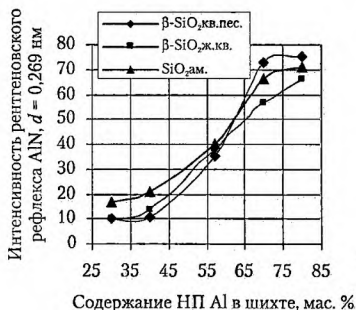
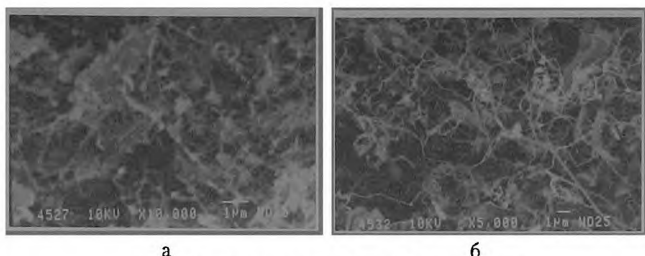


Рис. 4.16. Зависимость абсолютной интенсивности рентгеновского максимума AlN ( $d = 0,269$  нм) от содержания НП Al в шихтах разного компонентного состава



а б

Рис. 4.17. Фотографии продуктов сгорания смеси 70 %  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  – 30 % НП Al (а); 42 %  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  – 57 % НП Al (б) (а×10000, б×5 000)

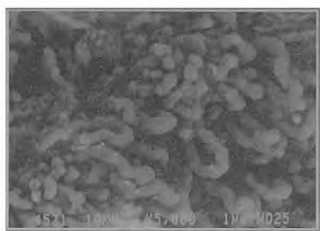
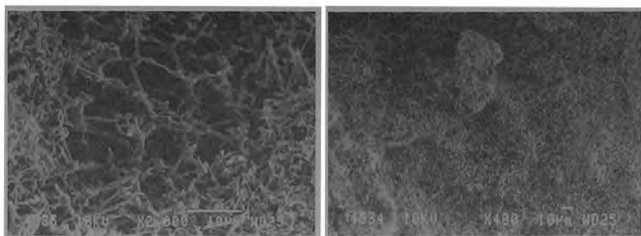


Рис. 4.18. Фотография петлеобразных частиц в структуре спека смеси 42 %  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  – 57 % НП Al (×5000)

образована конденсацией из газовой фазы на подложку с последующим оплавлением. Поскольку состав сжигаемой смеси соответствует стехиометрии муллита и такие «петли» фиксируются только в данном составе, то образующиеся фрагменты округлой формы – это стекло муллитового состава. Размер фрагментов цепей практически постоянный (около 1,5 мкм), т. е. во время конденсации их размер ограничивался соотношением массы и поверхностного натяжения.

Повышение температуры горения с увеличением содержания введенного НП Al приводит к появлению расплава алюмосиликатного стекла на поверхности спека. При дальнейшем увеличении соотношения «НП Al/ $\beta$ - $\text{SiO}_2$ » в сжигаемой смеси стеклофаза распространяется на весь объем спека и в сочетании с иглообразными кристаллами нитрида образует объемную пористую структуру (рис. 4.19).





а

б

Рис. 4.19. Фотография спека продуктов сгорания смеси 20 %  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  — 80 % НП Al ( $a \times 2000$ ,  $b \times 400$ )

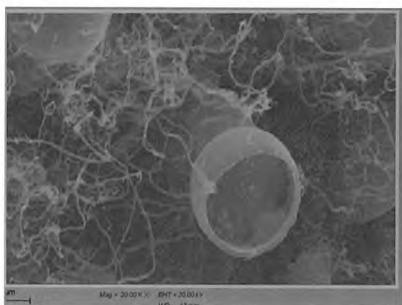
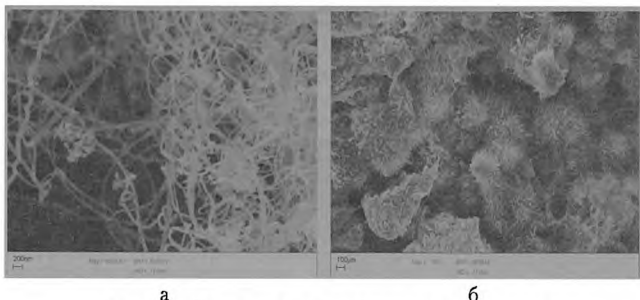


Рис. 4.20. Фотография цепи полых стекловидных сфер в продуктах сгорания смеси 42 %  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  — 57 % НП Al ( $\times 20\ 000$ )

При горении составов с жильным кварцем обнаруживается та же закономерность: при соотношении компонентов, характерном для стехиометрии муллита, в спеках регистрируются петлеобразные полые образования (рис. 4.20): отчетливо прослеживается начало кристаллизации стекла в сферах, образованных при плавлении. Состав стекла данных образований близок к муллиту. Это вероятно по двум причинам: во-первых, в составах спеков, при соотношении металл/оксид кремния, равном 30/70 (одностадийное горение), рентгенографически фиксируется небольшое количество муллита, во-вторых, при последующей термообработке в спеках уже при 1250 °С образуется муллит. Это свидетельствует о большом количестве

зародышей кристаллической фазы муллита, образующихся при кристаллизации стекла.

В отличие от составов с кварцевым песком, при горении смесей НП Al с жильным кварцем даже при соотношении металл/неметалл, равном 80/20, общее содержание стеклофазы значительно ниже. Вся поверхность крупных частиц кварца покрыта продуктами горения алюминия и их взаимодействия с кварцем (рис. 4.21, б).



а б  
Рис. 4.21. Фотография продуктов сгорания смеси  
20 %  $\text{SiO}_2$  аморфный — 80 % НП Al ( $a \times 400000$ ,  $b \times 70$ )

На рис. 4.22–4.24 приведены микрофотографии смеси « $\text{SiO}_2$  (аморфный) — НП Al». Эти спеки выглядят несколько иначе, чем составы, содержащие кварц. На фотографии отчетливо фиксируются ступени развития фронта реакции при горении (рис. 4.22). При соотношении металл/неметалл, равном 43/57 образовалось значительно большее количество расплава (см. рис. 4.23). Образующиеся в процессе горения полые сферы расплава при остывании кристаллизуются, и на рис. 4.23 они выглядят как перфорированные полусферы. При введении максимального количества алюминия в смесь для сжигания структура спеков в основном представлена нитевидными кристаллами AlN (см. рис. 4.24). Количество непрореагировавшего металла в продуктах горения зависит в основном от количества введенного металла в шихту. Эта зависимость практически одинакова для трех видов шихт (рис. 4.25): с увеличением содержания НП Al в исходном составе увеличивается содержание ме-

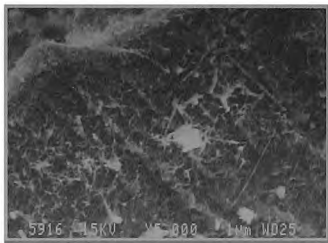


Рис. 4.22. Фотография  
продуктов сгорания смеси  
70 %  $\text{SiO}_2$  аморф — 30 % НП Al  
( $\times 5000$ )

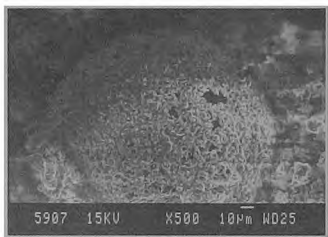


Рис. 4.23. Фотография  
продуктов сгорания смеси  
42 %  $\text{SiO}_2$  аморфный — 57 % НП Al  
( $\times 500$ )

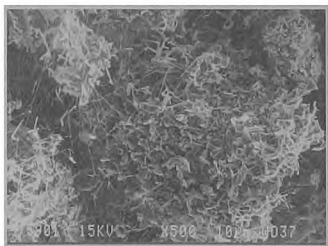


Рис. 4.24. Фотография  
продуктов сгорания смеси  
20 %  $\text{SiO}_2$  аморф — 80 % НП Al ( $\times 500$ )

талла в продуктах сгорания. Соответственно изменению внешнего вида сожженных композиций данные рентгенофазового анализа, которые характеризуют состав материала после горения в целом, также свидетельствуют о немонотонном изменении содержания отдельных компонентов в зависимости от количественного соотношения исходных компонентов (рис. 4.26—4.29).

В легендах на рис. 4.26—4.29 указан вид кремнеземистого компонента. Обращает на себя внимание то, что изменения интенсивностей рефлексов металлического кремния и оксидов алюминия имеют экстремальную зависимость (см. рис. 4.26). Это является следствием взаимозависимости содержания этих фаз в спеках. В то же время количество синтезированного нитрида почти монотонно нарастает с увеличением содержания металла в сжигаемой композиции. Диоксид кремния в составах с кварцевым песком и жильным кварцем представлен во всех спеках формой  $\beta\text{-SiO}_2$ . В отличие от этого аморфный кремнезем в процессе горения кристаллизуется в виде кристобалита (рис. 4.27). Отдельными точ-

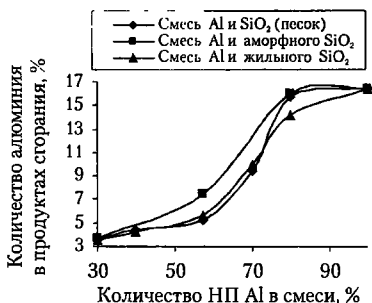
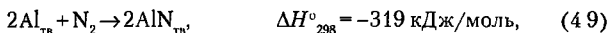
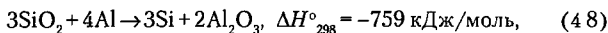
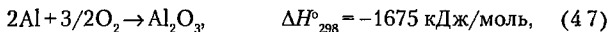


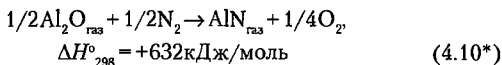
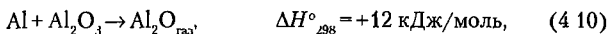
Рис 4.25 Зависимость количества остаточного алюминия от содержания НП Al в шихтах разного компонентного состава

ками (звездочки) на рисунках показана интенсивность рефлекса ( $d_{40\%} = 0,537$  нм) фазы муллита (см. рис 4.28–4.29), кристаллизация которой становится возможной в смесях с кварцем обоих видов по завершении высокотемпературной стадии (при содержании алюминия в шихте — 70 и 80 мас %), а в смесях с аморфным кремнеземом, наоборот, при небольшом содержании алюминия в шихте (30–50 мас %) Это объясняется тем, что в шихтах с аморфным кремнеземом фактически при всех изученных соотношениях реализуется двухстадийный высокотемпературный процесс.

В целом, анализ составов спеков по данным РФА и электронной микроскопии показывает, что алюминий при горении порошков системы «SiO<sub>2</sub> — НП Al» участвует в трех конкурирующих реакциях



или



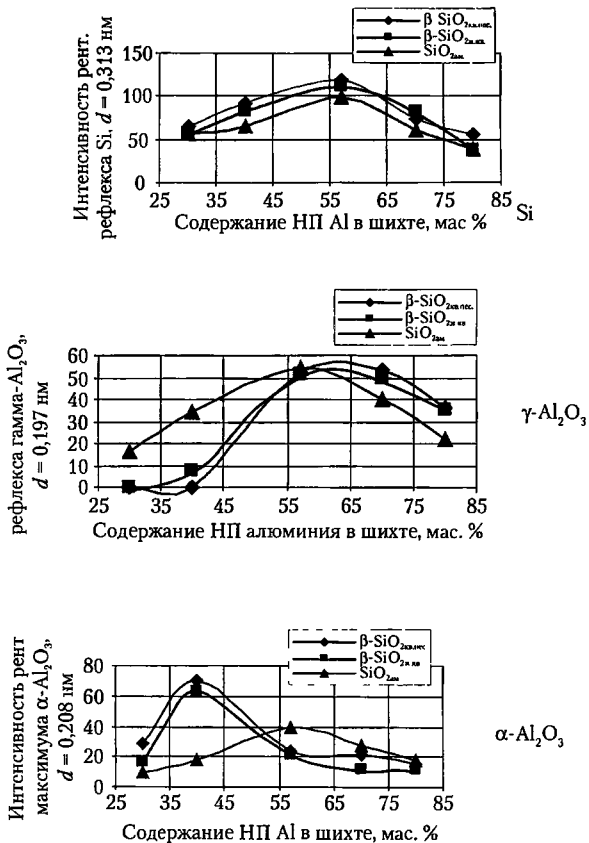


Рис. 4 26 Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов продуктов горения в зависимости от компонентного состава сжигаемой смеси SiO<sub>2</sub> – НПAl

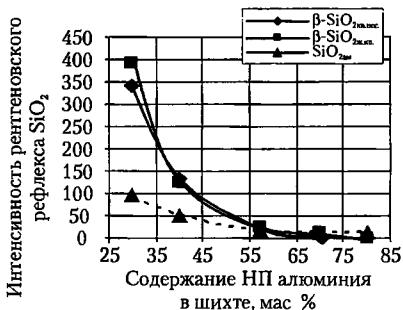


Рис 4.27 Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов  $\text{SiO}_2$  в зависимости от состава сжигаемой смеси  $\text{SiO}_2$  – НП Al в продуктах сгорания шихт, содержащих кварцевый песок и жильный кварц,  $\beta\text{-SiO}_2$ , в спеках с аморфным кремнеземом – кристобалит

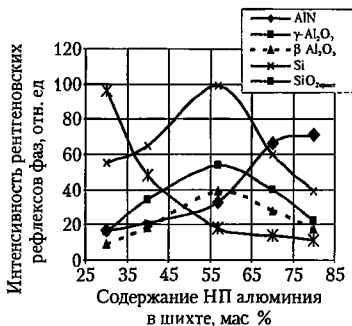


Рис 4.28 Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов фаз продуктов горения смеси  $\text{SiO}_2$  жильн. – НП Al

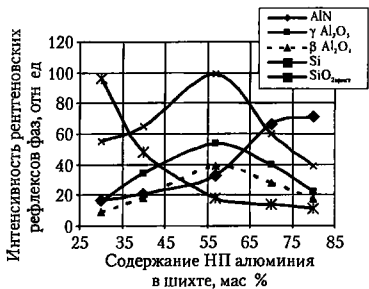


Рис 4.29 Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов фаз продуктов горения смеси  $\text{SiO}_2$  аморф. – НП Al – муллит

Параллельно при нагревании смеси проходит процесс плавления Al ( $T_{пл} = 659 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и его испарения ( $\Delta H_{298}^\circ = +323 \text{ кДж/моль}$ ), плавления металлического кремния ( $T_{пл} = 1417 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{298}^\circ = +50 \text{ кДж/моль}$ ) и в смесях с аморфным кремнеземом — процесс кристаллизации  $\text{SiO}_2$ . Основным источником теплоты является реакция (4.7), в результате реализации которого начинается (4.8), влияние которого на тепловой эффект процесса зависит от количества образовавшегося кремния. Сначала вместе с увеличением количества вводимого алюминия и, соответственно, увеличением температуры горения выход кремния увеличивается. При соотношении металл/неметалл, равном 53/42, содержание металлического кремния в сожженных композициях максимально. Дальнейшее увеличение количества вводимого алюминия приводит к резкому снижению количества восстанавливаемого кремния и такому же резкому увеличению количества синтезируемого нитрида алюминия. Причина такого изменения не только в уменьшении доли вводимого диоксида кремния, но и в параллельном уменьшении доли эндотермического вклада плавления образующегося металлического кремния в общий тепловой эффект процесса. Очень важным следствием этого является повышение доли металлического алюминия, участвующего в прямом связывании азота воздуха. Если при горении чистого НП Al не более 50 % металла образует нитрид, то в смесях с диоксидом кремния эта доля увеличивается до 64—68 %.

В процессах синтеза сжиганием возможно корректирование состава сожженных смесей введением в исходную смесь готового продукта. В данном случае для увеличения выхода нитрида алюминия и фазы муллита в состав исходной шихты были введены оксид алюминия и порошок синтезированного тонкоизмельченного муллита ( $d_{cp} = 7,5 \text{ мкм}$ ).

Данные химического анализа спеков подтверждают ранее сделанный вывод, что для реакции образования нитрида алюминия главным образом необходимо высокое содержание НП Al в шихте (не менее 50 мас. %), которое обеспечивает двухстадийное горение. Но для процесса кристаллизации  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  необходимо некоторое уменьшение температуры горения. Кристаллическая фаза муллита регистрируется во всех трех смесях (рис. 4.30), причем при одинаковом количестве введенной

фазы более всего муллита кристаллизуется в составе 4, далее по уменьшению в составах 6 и 8. Относительная интенсивность рефлексов муллита на рентгенограммах этих образцов располагается в ряд: 25/20/13 при соотношении количества введенного металла 45/52/32 мас. %. Состав 4 в данном случае оптимален потому, что содержит достаточное количество алюминия (45 мас %) для обеспечения двухстадийного горения и относительно небольшое количество оксида алюминия (9 мас %), обеспечивающее его участие в реакции и не приводящим к инертности системы. Положительным эффектом от введения готовой фазы муллита оказалось уменьшение несгоревшего металла. По-видимому, этот эффект объясняется уменьшением теплопроводности системы при введении неметаллических компонентов и увеличением воздухопроницаемости системы, так как вводился более крупнодисперсный компонент по сравнению с металлом. В результате уменьшилась теплоотдача в окружающую среду и окисляемость металла.

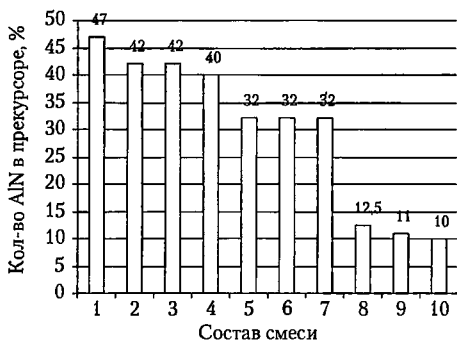


Рис 4.30 Зависимость количества нитрида алюминия в продуктах сгорания от состава сожженных смесей « $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al-муллит»: 1 – 100НП Al; 2 –  $43\beta$ - $\text{SiO}_2$  – 57НП Al; 3 –  $20\text{SiO}_{2\text{ам}}$  – 80НП Al; 4 –  $41\beta$ - $\text{SiO}_2$  –  $9\text{Al}_2\text{O}_3$  – 50НП Al – 10 муллит (45 Al); 5 –  $43\text{SiO}_{2\text{ам}}$  – 57НП Al; 6 –  $43\beta$ - $\text{SiO}_2$  – 57НП Al – 10 муллит; 7 –  $41\beta$ - $\text{SiO}_2$  –  $9\text{Al}_2\text{O}_3$  – 50НП Al; 8 –  $37\beta$ - $\text{SiO}_2$  –  $28\text{Al}_2\text{O}_3$  – 35НП Al – 10 муллит; 9 –  $70\text{SiO}_{2\text{ам}}$  – 30НП Al; 10 –  $37\beta$ - $\text{SiO}_2$  –  $28\text{Al}_2\text{O}_3$  – 35НП Al



В табл. 4.6 представлены данные РФЭС верхней и средней (объемной) части спеков, образующихся при горении НП Al с  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ . Добавки концентрируются на поверхности частиц как в верхней, так и в средней части спека. На рис. 4.31—4.32 показана тенденция перераспределения примесей и элементов матрицы составов (кремния и алюминия) в верхней (см. рис. 4.31) и внутренней (см. рис. 4.32) части спека. Тенденция изменения содержания основных элементов (Si и Al) в объеме и верхнем тонком слое спека одинакова и соответствует изменению соотношения металл/оксид в исходной смеси. Но при этом поверхность спека больше оплавлена, чем частицы в объеме, и представляет собой алюмосиликатное стекло, обогащенное кремнием (рис. 4.32, табл. 4.6). Состав частиц в объеме в отношении основных элементов близок к составам шихт (рис. 4.33, табл. 4.6).

Примесные элементы в процессе горения мигрируют в оплавленную поверхность частиц. При увеличении доли металла в сжигаемой смеси произошло перераспределение содержания примесей щелочных элементов из объема на поверхность спека (рис. 4.34). Катионы железа, изоморфно связанные в кристаллической части, мигрируют в меньшей степени. Для применения в керамических технологиях, видимо, целесообразно избавиться от тонкой оплавленной корочки спека, обогащенной легкоплавкими примесями.

Таблица 4.6

*Элементный состав спеков порошковой композиции  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  (кварцевый песок) — НП Al по данным РФЭС, мас. %*

Компонентный состав шихты, мас. %	70 $\beta$ - $\text{SiO}_2$ — 30НП Al	43 $\beta$ - $\text{SiO}_2$ — 57НП Al	20 $\beta$ - $\text{SiO}_2$ — 80НП Al
Определяемые элементы	Верхняя часть спеков, $T_{\text{горения}}$ содержание элементов, мас. %		
	1550 °C 1350 °C	1870 °C 1570 °C	2010 °C 1670 °C
Al	0,00	15,98	20,92
Si	89,60	69,17	50,04
Ca	0,14	0,00	0,27
K	5,44	11,37	27,28
Fe	4,81	3,48	1,50

Компонентный состав шихты, мас. %	70 $\beta$ -SiO <sub>2</sub> – 30НП Al	43 $\beta$ -SiO <sub>2</sub> – 57НП Al	20 $\beta$ -SiO <sub>2</sub> – 80НП Al
	Средняя часть спеков, содержание элементов, мас. %		
	$T_{\text{горения}}$ 1290 °C 1180 °C	1340 °C 940 °C	1830 °C 1560 °C
Al	0,00	26,74	76,62
Si	90,76	49,70	14,93
Ca	0,00	1,19	0,00
K	6,83	15,73	0,59
Fe	2,40	6,68	7,87

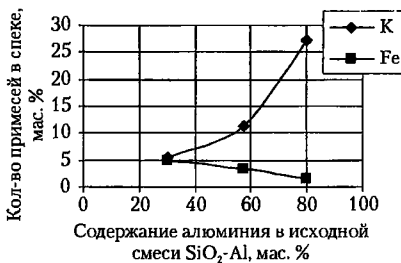


Рис. 4.31. Изменение содержания примесных элементов в верхней части спека сожженной композиции  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> – НП Al в зависимости от компонентного состава исходной смеси

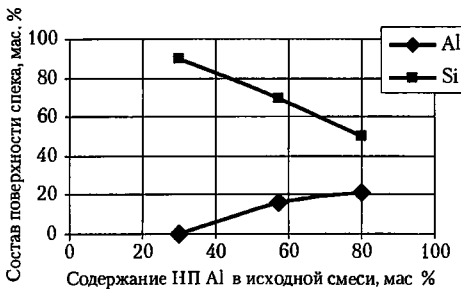


Рис. 4.32. Содержание основных элементов в поверхности спека сожженных композиций  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> – НП Al в зависимости от содержания металлического алюминия в исходной смеси

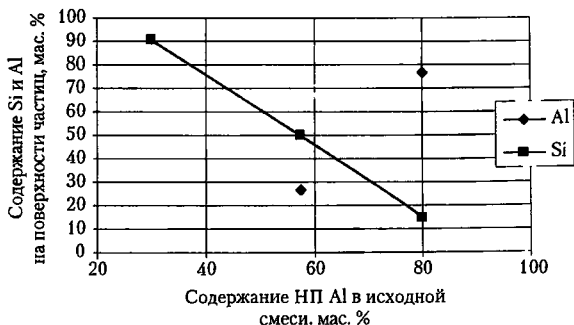


Рис. 4.33. Изменение состава поверхности частиц средней части спека, полученного при горении композиции  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  – НП Al (основные элементы)

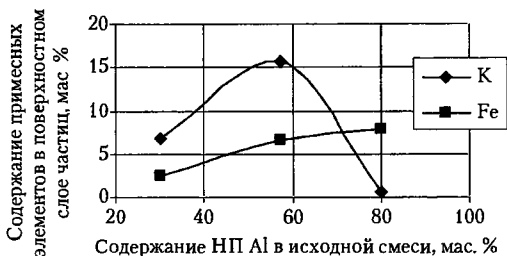
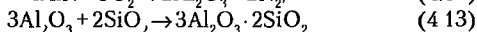
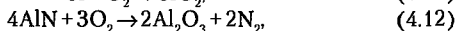


Рис. 4.34. Изменение содержания примесных элементов на поверхности частиц средней части спека, полученного при горении композиции  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  – НП Al (основные элементы)

В табл. 4.7 представлены данные РФА одного из образцов сожженных композиций, подвергнутых дополнительной термообработке на воздухе при  $1250^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Из этих данных следует, что материал, полученный сжиганием, имеет достаточное количество зародышей кристаллической фазы муллита, что приводит к его быстрой кристаллизации при повторном нагреве. При горении на воздухе прошло реакционное взаимодействие металлического кремния и нитрида алюминия, сопряженное с их окислением:



или:

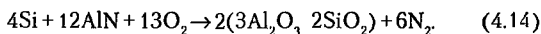


Таблица 4.7

Данные рентгенофазового анализа образца из сожженной смеси состава 50 %  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  – 50 %  $\text{HfAl}$  после обжига при  $T = 1250^\circ\text{C}$ , 1 ч

$2\theta$ , град	$d$ , Å	I, %	Мулит	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\beta$ -кварц	Кристобалит	AlN
16,4	5,40486	54	5,40 <sub>70</sub>				
20,8	4,26838	12			4,25 <sub>25</sub>		
21,7	4,08970	41				4,01 <sub>100</sub>	
25,6	3,48491	35		3,48 <sub>45</sub>			
26,2	3,40122	98	3,39 <sub>100</sub>				
26,6	3,35097	44			3,35 <sub>100</sub>		
28,5	3,13714	34				3,13 <sub>60</sub>	
30,9	2,89467	23	2,88 <sub>30</sub>			2,85 <sub>60</sub>	
33,2	2,70073	43	2,70 <sub>60</sub>				2,695 <sub>100</sub>
35,2	2,55160	100	2,54 <sub>70</sub>	2,55 <sub>100</sub>			
36,9	2,43521	16	2,42 <sub>40</sub>		2,45 <sub>15</sub>	2,48 <sub>100</sub>	2,49 <sub>60</sub>
37,7	2,38598	25		2,38 <sub>21</sub>			2,37 <sub>60</sub>
39,2	2,29694	18	2,28 <sub>30</sub>		2,29 <sub>10</sub>		
40,7	2,21364	57	2,20 <sub>70</sub>		2,23 <sub>6</sub>		
42,6	2,12410	20	2,11 <sub>50</sub>		2,12 <sub>9</sub>		
43,4	2,08674	51		2,08 <sub>66</sub>			
44,5	2,03677	4			2,02 <sub>2</sub>		
45,2	2,00725	13	2,00 <sub>20</sub>				
45,6	1,99055	7			1,97 <sub>8</sub>		
46,8	1,94107	5				1,93 <sub>40</sub>	
47,4	1,91827	13			1,92 <sub>4</sub>		
47,8	1,90352	9	1,88 <sub>40</sub>			1,87 <sub>40</sub>	
49,4	1,84517	10	1,84 <sub>40</sub>				
49,7	1,83370	7			1,82 <sub>25</sub>		1,83 <sub>25</sub>

Часть вновь образованных оксидов осталась в избытке и образовала вместе с муллитом плотноспеченное керамическое тело. По результатам изучения процесса синтеза сжиганием «SiO<sub>2</sub>—Al» композиций можно сделать следующие выводы:

- продукты взаимодействия в системе «SiO<sub>2</sub>—НП Al» содержат нитевидные или игольчатые кристаллы AlN, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>;
- образующийся в окислительно-восстановительной реакции с оксидом кремния активный оксид алюминия служит активатором процесса образования нитрида алюминия по реакции с азотом воздуха;
- расплав металлического кремния на поверхности частиц кварца служит местом топохимической реакции оксида алюминия и азот, облегчая тем самым образование зародышей и рост кристаллов AlN;
- в результате процесса горения образуются спеки с частицами оксидно-нитридного состава, состав и структура которых позволяет использовать их в качестве прекурсоров керамических материалов, содержащих муллитовую фазу.

#### **4.1.3. Горение в воздухе смесей магнезия, оксида магнезия, оксида алюминия и нанопорошка алюминия. Синтез алюмомагнезиальной шпинели**

Для изучения возможности синтеза АМШ в процессе горения в качестве исходных материалов наряду с порошками оксидов магнезия и алюминия применялись металлические порошки: порошок магнезия реактивный марки ХЧ, имеющий характерный размер частиц 200 нм, и электровзрывной НП Al (среднеповерхностный диаметр частиц 80 нм) [34, 35]. Сжиганию подверглось три вида смесей, содержащих: I — металлические порошки магнезия и алюминия, II — оксид алюминия и металлический магний, III — оксид магнезия и металлический алюминий (табл. 4.8) [35, 36]. Смеси для сжигания были составлены с учетом стехиометрии алюмомагнезиальной шпинели при условии полного окисления металлов (71,83 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 28,17 % MgO).

Горение смесей, содержащих НП Al, магниевый и магнезиальный компонент, сопровождается двумя визуально хорошо

различимыми стадиями распространения термосветовой волны. Общая продолжительность процесса при навеске около 5 г не превышала 30–40 с, практически так же, как и при сжигании на воздухе чистого НП Al.

Таблица 4 8

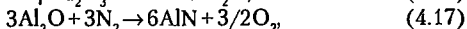
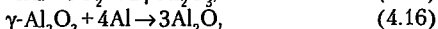
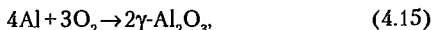
*Компонентный состав сжигаемых смесей для синтеза АМШ*

Номер состава	Mg-содержащий компонент	Al-содержащий компонент	Содержание компонентов в смеси, мас. %
1	Mg	Al	30,77–69,23
2	Mg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,05–80,95
3	MgO	Al	42,55–57,45

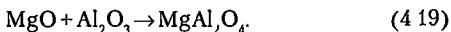
При сжигании смесей, содержащих НП Al, в отличие от ранее известных данных о горении алюмомагниевого и алюмомагнезиального композиций [1, 23], в продуктах реакции также регистрируется наличие большого количества нитрида алюминия. Величина насыпной плотности НП Al составляла 183 кг/м<sup>3</sup>. Рыхлая структура обеспечивает низкую теплопроводность и, соответственно, аккумуляцию теплоты в объеме свободнорастворенного порошкообразного образца. Поэтому воспламенение смесей оксидов с НП Al производилось при комнатной температуре основной массы порошка, в то время как для получения АМШ в режиме СВС для поддержания горения в смесях с грубодисперсным металлом необходим прогрев шихты до температур более 1200 °С [23].

Известно, что существенное влияние на шпинелеобразование оказывает скорость нагрева количество АМШ при скоростном режиме нагрева в большинстве случаев больше, чем при медленном [18]. Поэтому предполагалось, что проведение процесса в режиме горения, сопровождаемом скоростным подъемом температуры до 1900–2200 °С, должно привести к повышению выхода АМШ. По результатам рентгенографических исследований в продуктах сгорания смеси металлических порошков магния и алюминия (состав I) содержатся кристаллические фазы нитрида алюминия, оксида магния, алюмомагнезиальной шпинели (соединения перечислены по мере убывания интенсивности рентгеновских рефлексов). С учетом устаивовленного ранее (см. гл. 2) характера взаимодействия НП Al с воздухом

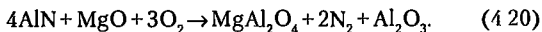
и анализа продуктов сжигания можно предположить, что наиболее важные взаимодействия при горении первого состава протекают по реакциям



Наряду с этим в небольшом количестве образуется шпинель из оксидов по реакции.



Вероятно, возможна также реакция



Гистограмма на рис 4 35, *a* демонстрирует соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов кристаллических фаз в образце состава I после сжигания. При расчете использовались рефлексы AlN ( $d=2,69$  нм), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $d=2,85$  нм), MgO ( $d=2,10$  нм). Небольшое содержание шпинели в продуктах горения шихт первого состава свидетельствует о том, что реакции (4.19) и (4.20) реализуются весьма ограниченно, так как несмотря на термодинамическую нестабильность нитрида алюминия в области температур выше 2170 К, его сохранению в продуктах реакции способствует быстрое протекание процесса горения и охлаждение реакционной зоны

При сжигании композиции из оксида магния и НП Al (состав № 3, см. рис 4 35, *a*) значения интенсивностей рентгеновских рефлексов продуктов синтеза располагаются в следующий ряд: нитрид алюминия, оксид магния, АМШ. Учитывая отличия в рентгеновском рассеянии отдельных веществ, можно сделать вывод о том, что продукты синтеза в данном случае содержат примерно в равном соотношении нитрид алюминия и шпинель. При этом количество нитрида алюминия практически в два раза ниже, а содержание АМШ в три раза выше, чем в составе I

Частицы в объеме спека представлены длинными волокнами или иглами, плотно облещенными частицами изометрической формы (рис 4 36). Волокнистые образования можно идентифицировать как нитрид алюминия, мелкие изометрические частицы — АМШ

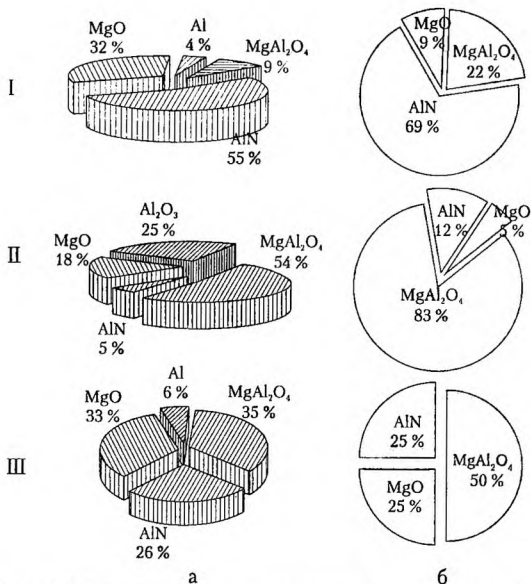


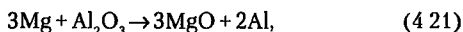
Рис. 4.35. Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов кристаллических фаз в сожженных смесях (а) и в составе горячепрессованной керамики (б) на основе композиций, содержащих в исходном виде: I – металлические порошки магния и НП Al; II – оксид алюминия и металлический магний; III – оксид магния и металлический НП Al



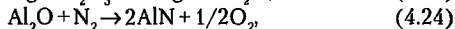
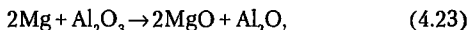
Рис. 4.36. Фотография керамического прекурсора, полученного сжиганием смеси Al – MgO (×1000)



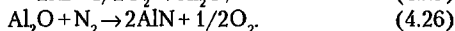
Наибольшее количество АМШ образуется при сжигании металлического магния с оксидом алюминия (состав II, рис. 4.35, а, табл. 4.9) [34]. Кроме рефлексов АМШ на рентгенограммах фиксируются малоинтенсивные рефлексы непрореагировавшего оксида алюминия и вновь образованного оксида магния. Обращает на себя внимание также факт наличия в продуктах горения этих смесей небольшого количества нитрида алюминия. В отсутствие металлического алюминия в исходной реакционной смеси появление этого соединения в продуктах горения может быть следствием высокотемпературного восстановления алюминия из оксида металлическим магнием до Al и последующей реакции в газовой фазе с азотом воздуха. Возможна также реакция вновь образованного металлического алюминия и оксида алюминия с образованием  $Al_2O$ , и далее с  $N_2$  до образования AlN.



и



или



Таким образом, несмотря на то, что во всех трех случаях высокотемпературный процесс горения проводится в идентичных условиях, вид магниевых- и алюминийсодержащих компонентов существенным образом отразился на составе продуктов реакции (табл. 4.9). При горении любой смеси прежде всего проходит процесс окисления. Подразумевается, что наряду с этим должны осуществляться термоактивируемые процессы, такие как синтез АМШ. Но, на практике количество синтезируемой шпинели почти одинаково во втором и третьем составе и практически не образуется шпинели в составе, содержащем в исходном состоянии только металлы. Отличительной особенностью этого состава является преимущественный синтез нитрида

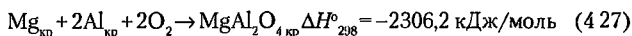
алюминия. В процессе горения происходит ряд физических процессов, непосредственно влияющих на ход химических превращений. К ним относятся процессы плавления и испарения исходных металлов, а так же конденсация, сублимация и кристаллизация продуктов реакции.

Таблица 4.9

*Основные компоненты сожженных композиций на основе Al- и Mg-содержащих соединений*

Компонентный состав исходной смеси	Продукты реакции	Абсолютная интенсивность рентгеновского рефлекса, отн. ед.	Исходные материалы в остатке	Абсолютная интенсивность рентгеновского рефлекса, отн. ед.
I Mg – Al	AlN MgO	207 117	Al	7
II Mg–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MgO AlN	153 61 18	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85
III MgO–Al	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> AlN	155 110	Al MgO	25 138

Реакция образования алюмомagneзиальной шпинели из элементов представлена :

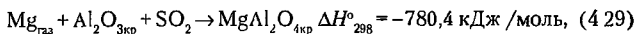


В качестве вероятных реакций синтеза АМШ в рассмотренных составах можно указать:

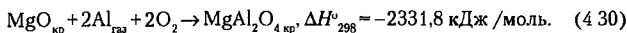
- состав I, синтез шпинели в газовой фазе:



- состав II.

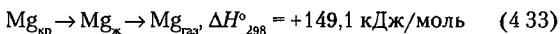
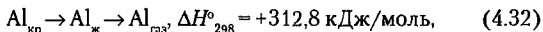
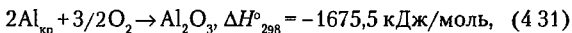


- состав III



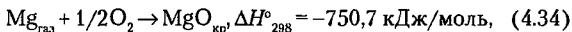
С учетом значений тепловых эффектов указанных реакций вероятность образования АМШ увеличивается в ряду составов I > III > II. Экспериментальные данные свидетельствуют об обратной закономерности: II > III > I. Причина этого — в наличии конкурирующих процессов химического превращения металлов при горении. В шихтах I и III, как и в других составах, содержащих НП Al, при горении образуется нитрид алюминия. Отличием состава I от ранее исследованных составов с НП Al, в том числе и с алюминием без добавок, является практически полное связывание алюминия в нитрид, а не в оксид. Следовательно, в этом процессе присутствует активирующий агент. Этим агентом может являться металлический магний. Процесс горения НП Al в присутствии металлического магния можно представить как последовательность (совокупность) реакций

- процесс начинается с горения алюминия, при котором выделяется большое количество тепла, приводящее к плавлению и испарению металлов:

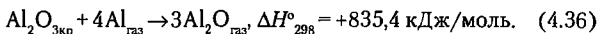
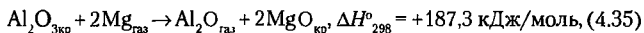


Причем, преимущественно испаряется магний, так как температура плавления и испарения магния (651 и 1103 °С) ниже, чем соответствующие температуры алюминия (660 и 2050 °С);

- металлический магний окисляется с выделением тепла и образованием твердого оксида.

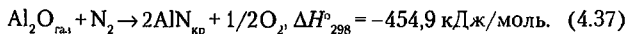


- дополнительное выделение тепла может стимулировать восстановление ранее образованного оксида алюминия:



В пересчете на 1 моль низшего оксида в последней реакции тепловой эффект равен 278,2 кДж. Оба процесса эндотермические, но первый требует меньших затрат тепла, поэтому имеет большую вероятность;

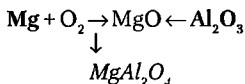
- реакция в газовой фазе с образованием и кристаллизацией нитрида алюминия.



Реакция нитридообразования в газовой фазе протекает очень быстро по сравнению с твердофазной реакцией шпинелеобразования. Из-за кристаллизации продукта равновесие резко смещено вправо.

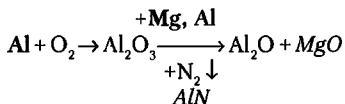
Предлагаемый механизм взаимодействия объясняет причину отсутствия в продуктах реакции состава I шпинели и активирующее действие металлического магния в реакции образования нитрида алюминия при совместном горении металлических порошков. Возможность восстановления магнием оксида алюминия подтверждается наличием небольшого количества нитрида алюминия в продуктах горения смеси II, в исходном составе которого вообще нет алюминия в металлическом виде. Возможность такого восстановления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до своего низшего оксида, вероятно, обусловлена особенностями структуры вновь образованного оксида из НП Al, которая несовершенна, а следовательно, более реакционноспособна.

Описание схемы химических превращений (механизма взаимодействия) целесообразно начать с состава II, содержащего металлический магний и оксид алюминия. В процессе горения металлический магний (возможно, в парах) окисляется и взаимодействует с имеющимся в системе оксидом алюминия, образуя шпинель

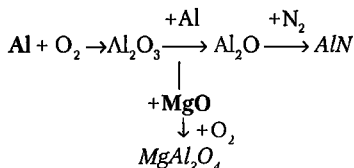


(Полужирным шрифтом выделены исходные компоненты, курсивом — продукты реакции.)

При горении первого состава, содержащего только металлы в исходном состоянии, эта цепочка превращений прерывается выводом алюминия в виде низшего оксида и затем нитрида



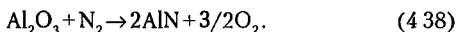
Превращения третьего состава, содержащего металлический алюминий и оксид магния, ограничены отсутствием дополнительного восстанавливающего реагента — металлического магния. Поэтому процесс формирования нитрида здесь идет в обычном для электровзрывного алюминия объеме (около 50 % металла превращается в нитрид, остальное — в оксид). При этом тепловыделение реакции окисления расходуется также на иницирование реакции синтеза АМШ.



Образование шпинели в этом составе возможно и путем твердофазового взаимодействия оксидов, но какая-то часть шпинели синтезируется при взаимодействии испаряющегося оксида магния и газообразного  $\text{Al}_2\text{O}$ . Частицы АМШ в этом случае образуются на усах нитрида.

Изучалось также поведение сожженных композиций при термообработке в азоте. Среда была выбрана с целью сохранения нитридной составляющей прекурсора. Из сожженных смесей формовались образцы методом горячего прессования [37, 35]. Предварительно отпрессованный образец ( $P_{\text{уд}} = 200$  МПа) помещался в печь в графитовой пресс-форме. Подъем температуры до  $1550^\circ\text{C}$  осуществлялся в течение 14 мин. Затем в течение 2 мин изменялось давление от 0 до 45,5 МПа. Выдержка при конечной температуре и давлении составляла 30 мин. В течение всего нагрева поддерживалось нормальное давление азота (0,1 МПа). По результатам РФА в образцах, полученных методом горячего прессования, были идентифицированы кристаллические фазы:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , AlN и MgO, рефлексы кото-

рых были ярко выражены на рентгенограммах всех составов. Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов представлены на гистограммах справа (см рис 4.35, б). Сравнение гистограмм сожженных смесей и готового керамического материала на их основе позволяет выявить некоторые особенности фазовой трансформации, происходящей при горячем прессовании. При повторной высокотемпературной обработке (горячее прессование) сожженной смеси металлов (состав I) увеличился в 1,44 раза (на 13 %) рефлекс шпинели, уменьшился в 3,55 раза (на 23 %) главный рентгеновский максимум оксида магния, металлы отсутствуют, а интенсивность рефлекса нитрида алюминия увеличилась до 69 % (на 14 %, или в 1,25 раза). То есть в данном случае мы можем констатировать развитие процесса химического превращения, активируемого термообработкой в реакционной среде газообразного азота. По-видимому, идет прямое азотирование алюминия и образование шпинели из оксидов. Сравнение данных рентгенофазового анализа образцов, полученных при синтезе и спекании состава II ( $Al_2O_3 + Mg$ ), показывает, что при горячем прессовании продолжается реакция синтеза шпинели (увеличение интенсивности пика шпинели на 31 %, или в 1,6 раза). Процесс идет за счет уменьшения оксидов магния (на 13 %, или в 2,6 раза) и алюминия (с 25 до 0 %), рефлексы последнего на рентгенограмме спеченного образца полностью отсутствуют). Одновременно несколько увеличилось содержание нитрида алюминия (на 7 %, или в 2,4 раза), возможно, за счет протекающей при высокой температуре реакции:



При высокотемпературном прессовании сожженной смеси оксида магния и металлического алюминия (см рис 4.35, б) оставшийся после горения непрореагировавший алюминий доокисляется оставшимся в порах частиц кислородом и вступает в реакцию с оксидом магния с образованием шпинели. Рефлекс шпинели «вырос» на 15 %, оксида магния — уменьшился на 12 %, нитрида алюминия — остался практически без изменения, металлический алюминий отсутствует. Видимо, здесь конкурируют два процесса: образование шпинели и образование нитрида из металла при термообработке в атмосфере азота.

После прессования поверхность таблеток имеет черный цвет. Излом керамики первого состава имеет ровный серо-стальной цвет, гораздо светлее поверхности. Образцы второго и третьего состава на изломе такие же черные, как и на поверхности. При этом излом второго состава имеет антрацитовый блеск, излом третьего состава — более матовый. Окраска образцов отражает их разный состав. Серый цвет первого состава характерен для преобладающего в нем нитрида алюминия. Второй образец состоит в основном из весьма твердой алюмомagneзиальной шпинели. Видимо, этим и объясняется блеск его излома. Состав третьего образца можно назвать промежуточным — нитридно-шпинельным, поэтому и цвет его черный, но без блеска.

Отдельными экспериментами установлено наличие в системах, содержащих углерод и активный электровзрывной НП Al соединения  $Al_4C_3$ . Возможно, этим и объясняется черный цвет образцов. Механизм этого процесса может быть следующим: при нагревании происходит окисление углерода тонкого поверхностного слоя прессформы адсорбированным кислородом и диффузия оксида вглубь прессовки (образцы окрашены не только с поверхности), затем ввиду большой активности электровзрывного металла происходит восстановление углерода и связывание его в карбид.

Готовый материал содержит следовые количества углерода или карбида, что окрашивает материал, но не позволяет выявить присутствие углеродсодержащих фаз рентгенографически. В табл. 4 10 представлены характеристики материалов, полученных горячим прессованием. Прочность при изгибе чистой шпинели обычно 136—150 МПа. В данном случае наблюдается некоторое снижение этой характеристики при наличии в сжигаемой смеси только металлов (состав I). В образцах этой серии при описанном выше режиме обработки имеется небольшая (до 3 %) закрытая пористость, которая снижает прочность материала, несмотря на наличие в материале армирующих иглообразных кристаллов нитрида алюминия (рис. 4.37).

В структуре образцов, содержащих в исходном состоянии оксид магния и НП Al (состав № 3), также имеется большое количество иглообразных кристаллов AlN, но в данном случае они прочно связаны с кристаллами шпинели и способствуют

повышению его прочности. Благодаря армированию, этот материал обладает более высоким сопротивлением распространению трещин.

Таблица 4.10  
Свойства образцов керамики, полученных методом горячего прессования сожженных смесей

Состав исходной смеси	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при изгибе, МПа	Микротвердость, МПа	Трещиностойкость $K_{IC}$ , МН/м <sup>3/2</sup>	HV, МПа
Mg – НП Al	3344	282	13 022	4,94	7030
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Mg	3650	390	16 480	4,97	11400
НП Al – MgO	3412	363	19 137	6,79	6060

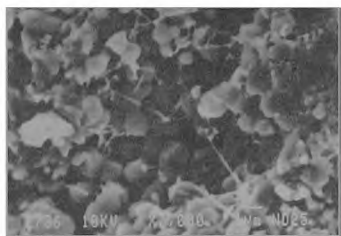


Рис. 4.37. Фотография скола горячепрессованной керамики из синтезированной сжиганием шихты (состав I – смесь металлов магния и НП Al,  $\times 7000$ )

Измерение твердости горячепрессованных образцов проводили по стандартной методике на приборе Виккерса при нагрузке 10 кг. Микротвердость замерялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на алмазный индентор 200 г. Различие значений микротвердости в образцах коррелирует с содержанием в них нитрида алюминия. Однако максимальной твердостью по Виккерсу обладают образцы, полученные из порошков партии II. Высокие значения твердости данных образцов обусловлены более высокой плотностью и меньшей остаточной пористостью. На электронной микрофотографии видно, что ма-



териал практически беспористый и имеет относительно более крупные кристаллы, чем в других партиях (рис. 4.38). Среди слагающих кристаллических фаз этого образца (состав II) преобладает АМШ. Материал обладает наибольшей прочностью при изгибе, но отсутствие в его структуре армирующих волокон снижает трещиностойкость. На микрофотографиях (рис. 4.39 и 4.40) показана поверхность горячепрессованных образцов из сожженных смесей. Образцы, особенно состав III, отличаются высокой однородностью частиц по размеру (средний размер около 0,3 мкм). Возможно, это и определяет высокую твердость и трещиностойкость горячепрессованного материала.

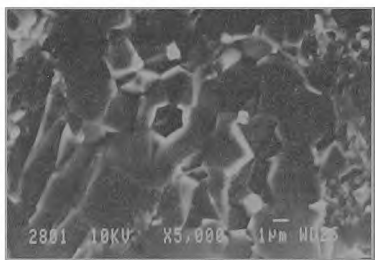


Рис. 4.38. Фотография скола горячепрессованной керамики из сожженной смеси оксида алюминия и магния (состав II),  $\times 5000$

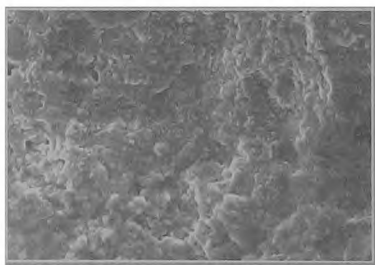


Рис. 4.39. Фотография поверхности горячепрессованной керамики из синтезированной сжиганием шихты (состав I – смесь магния и НП Al),  $\times 10000$

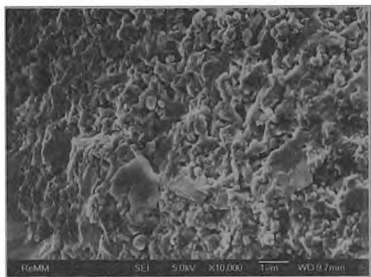


Рис. 4.40. Фотография скола горячепрессованной керамики из синтезированной сжиганием шихты (состав III – смесь оксида магния и нанодисперсного электровзрывного алюминия),  $\times 10000$

В синтезе сжиганием, реализуемом в оксидно-металлических смесях, содержащих нанопорошок металла, реализуются условия, способствующие сохранению и закреплению армирующих нитридных волокон в структуре керамического материала.

#### **4.1.4. Горение в воздухе оксидно-минеральных смесей с нанопорошком алюминия. Синтез кордиерита**

В трехкомпонентной системе оксидов « $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ » большое значение в качестве керамического материала имеет кордиерит –  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ . Традиционно для активирования синтеза и спекания кордиерита применяются различные модифицирующие примеси, в том числе оксиды переходных металлов, фторсодержащие соединения, оксиды щелочных элементов [38–44]. Каждый из перечисленных модификаторов имеет свои достоинства и свою сферу применения. Особое преимущество, по-видимому, имеют добавки-активаторы, увеличивающие диффузионную подвижность компонентов шихты за счет снижения вязкости расплава и увеличения его смачивающей способности, но не снижающие термическую стойкость материалов путем расширения интервала спекания в низкотемпературную

область. К таким добавкам можно отнести фторид алюминия [42] и бесщелочные стекла кордиеритового или близкого к нему состава. При высокотемпературных процессах горения шихт, содержащих минеральный компонент, возможно образование в качестве продукта частично остеклованных частиц. Порошки из таких спеков при введении в керамические шихты будут способствовать увеличению их реакционной способности.

Задачей исследования процессов в трехкомпонентной системе оксидов было получение прекурсоров кордиерит-нитридного состава сжиганием минерально-металлических смесей и изучение возможности применения продуктов горения в качестве активаторов твердофазового синтеза кордиерита. Для синтеза применялись как оксидные компоненты ( $Al_2O_3$ ,  $AlO(OH)$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ), так и природные минералы (табл. 4.11) [29, 30, 45]

Средний размер частиц  $MgO$  — 3,7 мкм. Оксид алюминия ( $\alpha-Al_2O_3$ ) вибромолотый с насыпной плотностью 923 кг/м<sup>3</sup> (пикнометрическая плотность 3700 кг/м<sup>3</sup>), средний размер частиц — 5,6 мкм. Дисперсность составляющих минеральных смесей находилась в тех же пределах: средний размер частиц глины — 5,2 мкм, талька — 3,8 мкм, оксида кремния — 10,3 мкм. Смеси массой не менее 10 г (для приближения условий горения к адиабатическим) сжигались в свободно насыпанном состоянии с неограниченным доступом воздуха

Таблица 4 11

*Химический состав применяемых компонентов*

Компонент	Содержание оксидов, мас. %						
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$R_2O$	$MgO$	$\Delta m_{np}$
Глина арьшевская	69,50	18,36	1,53	2,10	1,35	0,20	6,76
Каолин просяновский	47,55	37,91	0,30	0,07	0,24	0,43	13,07
Каолин месторождения «Журавлиный лог»	48,71	35,51	0,69	0,32	0,42	0,71	13,50

Компонент	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	R <sub>2</sub> O	MgO	$\Delta m_{пр}$
Тальк онотский	59,78	1,02	1,59	0,50	—	32,04	5,07
Кварцевый песок	98,51	0,46	0,16	0,75	0,21	—	0,80

Алюминий вводился в шихты для сжигания в виде НП Al и в виде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Анализ спеков, полученных в результате сжигания НП Al без добавок, показал, что 48–50 мас. % металла превращается в нитрид, поэтому при расчете составов, обозначенных точками на диаграмме (рис. 4.41), считали, что только половина алюминия окисляется до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и входит в состав реакционной смеси. Как видно из рисунка, составы оксидно-металлических смесей были выбраны с учетом постоянства соотношения MgO/SiO<sub>2</sub>. Содержание НП Al и, соответственно, оксида алюминия менялось. Таким образом, общим для всех шихтовых смесей является то, что они были рассчитаны как смеси стехиометрического кордиерита и некоторого количества избыточного алюминия или его оксида. Как показали предварительные исследования, при сжигании шихт, традиционно применяемых для синтеза кордиерита, в смеси с НП Al, максимум образования новой фазы приходится на область массовых соотношений шихта/металл = 60/40 – 70/30 [45]. Поэтому наибольшее внимание в работе уделено изучению составов, содержащих до 35 мас. % НП Al в исходном виде. Замеры температур горения были произведены на приборном комплексе [46]. Температура горения фиксировалась с помощью оптического пирометра и вольфрамрениевой термопары ВР 5/20, размещенной в различных частях образца, насыпанного в виде конуса. На рис. 4.42 приведены термограммы горения чистого нанодисперсного алюминия (кривая 1) и смесей, содержащих 30 % металла, и, остальное, – смесей оксидов MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (кривая 2) или минералов (кривая 3) в стехиометрии кордиерита (MgO – 13,7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 34,9; SiO<sub>2</sub> – 51,4 мас. %).

Экспериментально установленный предел воспламенения соответствует содержанию НП Al в смеси – 30 мас. % При

переходе от НП Al без добавок к составам с его минимально возможным для горения содержанием максимальная температура горения смесей снижалась от 2245 °С до 1543 °С (смеси с оксидами) и 1392 °С (смеси на основе минералов). Регистрация температуры горения минерально-металлических шихт свидетельствует о том, что максимальная температура, развивающаяся в смесях с чистыми оксидами, на 150 °С выше, чем в смесях с природными минералами. Вероятной причиной наблюдаемой разности максимальных температур является образование эвтектического расплава в богатых примесями природных компонентах. Изменение температуры этих составов несколько неравномерное, что объясняется затруднением доступа кислорода к оплавленным участкам спека. Снижение температуры горения по сравнению с НП Al без добавок в первом случае (оксидная шихта) на 700 °С, во втором (минеральная шихта) — на 850 °С связано с составом продуктов реакции.

На рис. 4.43 и в табл. 4.12 приведены данные о характере процесса горения и содержании нитрида в спеках. Интенсивность горения зависит от соотношения металл/неметалл в исходной шихте, что выражается в наличии или отсутствии второй, высокотемпературной стадии, изменении интервала от начала горения до «старта» этой стадии и общего времени горения, сопровождающегося ярким свечением. При одностадийном горении (составы № 1–3) наблюдается равномерное свечение во всем объеме порошка, при двухстадийном — вторая волна более яркого свечения следует за первой, начинаясь из точки инициирования процесса, иногда образуется факел, затем свечение затухает. В условиях проведения эксперимента разбавление НП Al оксидными и минеральными компонентами ведет к запаздыванию «старта» второй высокотемпературной стадии горения от 10 (НП Al без примесей) до 63 с (30 % НП Al в смеси) и увеличению общего времени протекания процесса. Снижение величины соотношения металл/неметалл ведет к уменьшению степени превращения алюминий → нитрид алюминия. Спекы после сжигания оксидных составов имеют светло-серый цвет, рыхлые, легко измельчаются. Данные визуального наблюдения и химический анализ спеков подтверждают выводы, сделанные по результатам фоторегистрации тем-

пературы горения: несмотря на близость составов сжигаемых шихт по содержанию исходного металлического алюминия (см. табл. 4.12, образцы № 1–6), наблюдаются существенные различия как в характере процесса горения, так и в составе продуктов (см. рис. 4.43).

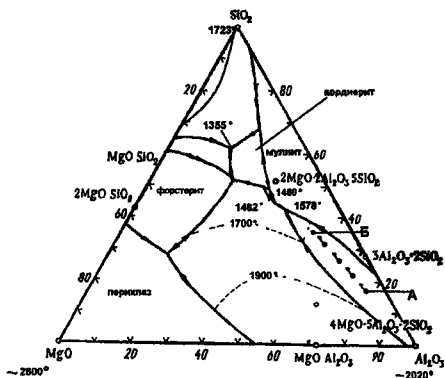


Рис. 4.41. Диаграмма состояния  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  с нанесенными точками сжигаемых составов (от А до Б)

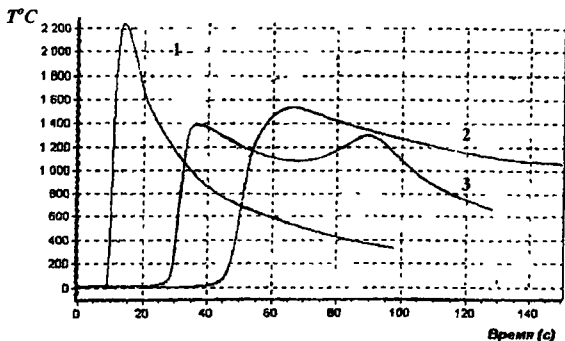


Рис. 4.42 Термограммы горения оксидно-металлических смесей 1 – НП Al, 2 – оксиды в стехиометрии корднерита (70 мас %) – Al (30 мас %), 3 – минеральная смесь (70 мас %) – НП Al (30 мас. %)

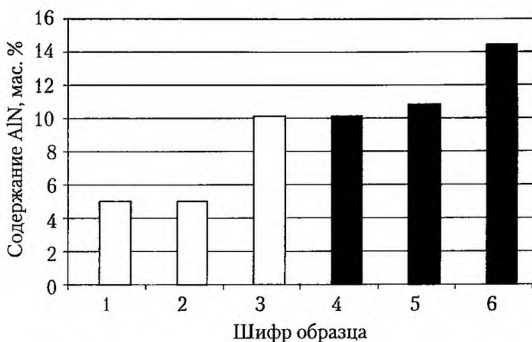


Рис. 4.43. Зависимость выхода нитрида алюминия от исходного состава сожженных смесей, мас. %:

- 1 – 65,0 (глина–тальк– $\text{AlO}(\text{OH})$ ) – 35,0 НП Al;  
 2 – 32,2 глина – 37,8 тальк – 30,0 НП Al; 3 – 29,9 глина – 35,1 тальк – 35,0 НП Al; 4 – 51,3  $\beta\text{-SiO}_2$  – 13,7 MgO – 35,0 НП Al и 5 % кордиерита сверх 100 % (33 % металла в общей массе исходной смеси); 5 – 35 НП Al – 51,3  $\beta\text{-SiO}_2$  – 13,7 MgO и 10 % кордиерита сверх 100 % (32 % металла в общей массе исходной смеси); 6 – 35,0 НП Al – 51,3  $\beta\text{-SiO}_2$  – 13,7 MgO

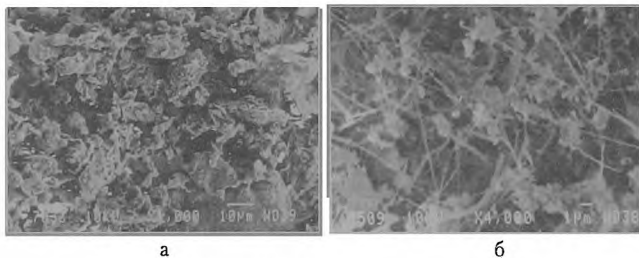


Рис. 4.44. Фотографии продуктов горения минерально-металлических смесей, содержащих 30 мас. % (а,  $\times 1000$ ) и 70 мас. % (б,  $\times 4000$ ) НП Al

Характеристики процесса горения и содержание НП Al  
в спеках продуктов сгорания

№ состава	Компонентный состав сжигаемой смеси	Содержание НП Al в шихте, мас. %	Количество стадий горения	Время старта второй стадии/общее время горения, с	Содержание нитрида в спеке/степень превращения Al → AlN, %	Количество остаточного НП Al/его доля относительно введенного, %
0	Al	100	2	10/55	48,1/48,1	16,5/16,5
1	Глина-тальк-AlO(OH)-НП Al	35	1	-/242	5,0/14,3	3,6/14,0
2	Глина-тальк-НП Al	30	1	-/243	5,0/16,7	4,7/15,8
3	Глина-тальк-НП Al	35	1	58*/220	10,0/28,6	3,7/12,3
4	MgO-β-SiO <sub>2</sub> -НП Al-5 % кордиерита	33,25	2	45/95	10,8/34,1	7,4/21,0
5	MgO-β-SiO <sub>2</sub> -Al-10 % кордиерита	31,5	2	50/100	10,2/30,1	6,7/21,0
6	MgO-β-SiO <sub>2</sub> -НП Al	35	2	40/90	14,3/40,7	3,7/10,6
7	Глина-тальк-Al(OH) <sub>3</sub> -НП Al	35	1	58*/220	10,1/28,6	3,6/11,9

\* Слабо выраженное зарождение второй, высокотемпературной стадии горения

Теплота, выделяемая при горении алюминия в первых трех составах поглощается минеральными компонентами и расходуется на их видоизменение (дегидратация, полиморфное превращение, синтез более сложных соединений). Поэтому выход нитрида алюминия в этих образцах гораздо ниже, чем в составах 4–6, состоящих из тугоплавких оксидов.

Значительное содержание нитрида алюминия в составах с глино-тальковой составляющей наблюдается лишь при увеличении содержания алюминия в шихте до 50 мас. %. В этом случае игольчатые кристаллы нитрида пронизывают частицы оксидноминеральной матрицы (рис. 4.44, а, б), т. е. наблюдается эффект самоармирования частиц прекурсора.



В процессе горения минерально-металлических смесей происходит перераспределение элементов примесей в объеме отдельных частиц (табл. 4.13). В составе поверхности спека, образовавшегося при горении НП Al и чистых оксидов, по сравнению с составом поверхности спека смесей, содержащих минералы, больше оксида алюминия, образующегося при горении из металла. На поверхности спеков минерально-металлических смесей (30–35% НП Al в шихте для сжигания) соотношение компонентов соответствует составу силикатного стекла (до 90 % оксида кремния)

Таблица 4.13

*Элементный состав поверхности частиц спеков, полученных сжиганием шихт в стехиометрии кордиерита с НП Al (по данным РФЭС)*

Состав шихты для сжигания, мас. %	Определяемые элементы, мас. %				
	Al	Si	K	Fe	Ca
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> – 70, Al – 30	16,11	79,87	0,02	4,00	–
	20,86	75,08	0,01	4,07	–
	33,96	62,56	0,01	3,48	–
	42,94	54,14	0,01	2,92	–
Глина-тальк-Al(OH) <sub>3</sub> – 70, Al – 30	1,06	86,75	7,18	4,46	0,55
	12,00	76,52	7,06	3,33	1,09
	29,19	59,97	6,97	3,25	0,62
	31,14	59,17	6,46	3,21	0,02

В средней части спека содержание оксидов соответствует заданному составу. В данном случае (см. табл. 4.13) просканирован срез верхней тонкой оплавленной части спека с интервалом 1 мкм в направлении от середины спека к его поверхности. Состав средней части спека по основным компонентам (SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в большей мере соответствует составам в 4 строках таблицы (рис. 4.45). Поверхность спеков как минеральных, так и оксидных композиций обогащается оксидом кремния, в котором растворяются примесные катионы (железо, кальций и щелочные элементы). Анализ оксидного состава спека показывает, что состав стекла близок к кордиеритовому, обогащенному

глиноземом. Стекло кордиеритового состава образуется при 1500—1520 °С и при последующей термообработке кристаллизуется при 900—1350 °С [42]. На рентгенограммах сожженных смесей рефлексы кордиерита еще слабо выражены (рис. 4 45) Температурные условия и короткое время проведения процесса не способствуют формированию его кристаллической формы. В объеме спеков образуется достаточное количество зародышей новой фазы, что приводит к быстрой кристаллизации кордиерита при последующем нагреве спека на воздухе (рис 4 46)

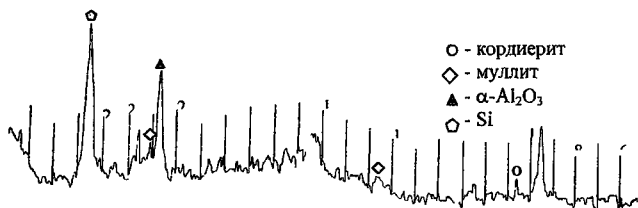
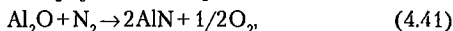
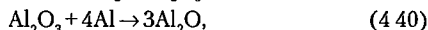
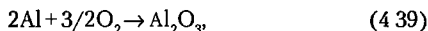


Рис 4 45 Рентгенограмма сожженной смеси минералов с НП алюминия (70 % смеси глина-тальк-AlO(OH) в стехиометрии кордиерита, 30 % металлического алюминия)

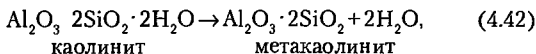
Состав порошков, полученных сжиганием, сложен и зависит в первую очередь от состава шихты При сжигании металломинеральной шихты, содержащей глину, тальк и НП Al, образуется полиминеральный состав, содержащий кордиерит, муллит, нитрид алюминия, оксид алюминия, кварц, кремний (рис 4 47, состав № 1, табл. 4.12).

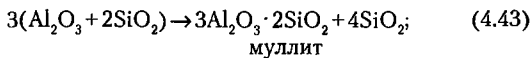
В стадии горения вероятно протекание следующих реакций:

- *образование оксида и нитрида алюминия.*

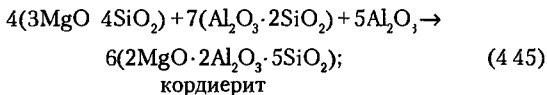
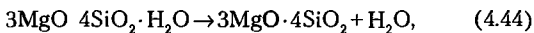


- *дегидратация каолинита и синтез «первичного» муллита*





- *дегидратация талька и синтез кордиерита*



- *восстановление кремния*

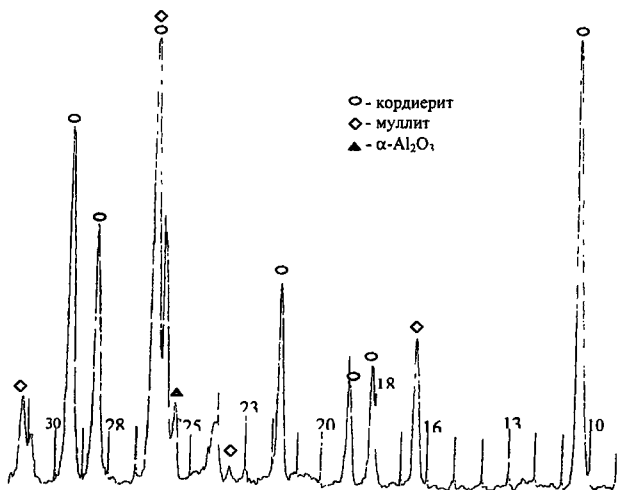
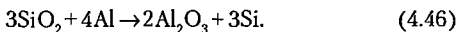


Рис 4.46. Рентгенограмма сожженной смеси минералов с НП Al (70 % смеси «каолин просяновский – тальк –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ » в стехиометрии кордиерита и 30 % НП Al) после нагрева на воздухе до 1250 °С

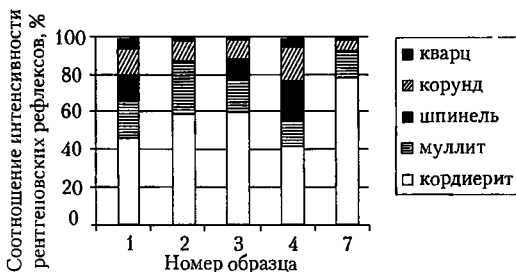


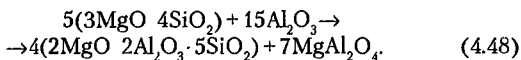
Рис. 4.47. Фазовый состав керамических материалов, полученных спеканием на воздухе (1250 °С, 1 ч) предварительно сожженных шихт, содержащих 30% НП Al и 70% смеси в стехиометрии кордиерита. 1 — из оксидов; 2 — на основе каолина просьяновского, 3 — на основе каолина «Журавлиный лог»; 4 — на основе глины арышевской, 7 — смесь глина — тальк — Al(OH)<sub>3</sub>

При сжигании смесей, содержащих в качестве глинистой составляющей обогащенные каолины, практически не происходит образования металлического кремния. Причиной этого является отсутствие в таких шихтах свободного кварца. Восстановление небольшой части кварца до металлического кремния наблюдается в оксидно-металлических шихтах и в шихтах с запесоченной каолинитовой (Арышевская) глиной. Последующая термообработка на воздухе приводит к окислению кремния до SiO<sub>2</sub> (см рис 4.47, образцы № 1 и 4). Кроме того, особенностью процесса сжигания изучаемых металломинеральных смесей является образование в отдельных составах АМШ. АМШ образуется при горении смеси оксида магния с НП Al. В данном случае при сжигании трехкомпонентных смесей (MgO–SiO<sub>2</sub>–Al), также образуется некоторое количество шпинели по суммарной реакции:



Фаза шпинели фиксируется не только в продуктах сгорания оксидно-металлических смесей, но и в несколько меньшем количестве в продуктах сгорания металломинеральных композиций. В таких смесях нет свободного оксида магния, поэтому возможность образования шпинели может быть объяснена кристаллизацией ее из расплава, образующегося при высоких температурах

горения. Металломинеральные композиции качественно отличались друг от друга только глинистой составляющей. Закономерно, что фаза шпинели фиксируется в тех составах, в которых глина или каолинит содержат относительно более высокое количество примесей-плавней (см. рис 4.47, образцы № 3 и 4) Образование алюмомагнезиальной шпинели, наряду с кордиеритом и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , регистрируется так же при горении бинарной смеси «тальк — алюминий» при содержании металла в шихте от 40 до 70 %. Поэтому можно предположить, что при температурах горения, превышающих  $1450^\circ\text{C}$ , в смесях, содержащих тальк, может проходить синтез шпинели по суммарной реакции между окисленным алюминием и дегидратированным тальком:



Присутствие расплава, по-видимому, облегчает взаимодействие. Муллит в металломинеральных смесях является промежуточным продуктом, аналогично традиционному процессу синтеза кордиерита из глиноотальковых шихт. Согласно данным РФА (рис 4 48) интенсивность рентгеновских рефлексов муллита находится в обратной зависимости по отношению к интенсивности рефлексов кордиерита. Синтезируемый кордиерит в условиях горения может оказаться в области термодинамической неустойчивости. Известно, что при температуре выше  $1440^\circ\text{C}$  он инконгруэнтно плавится с образованием муллита и магнезиального расплава [47]. При проведении процесса горения оксидсодержащих составов температура составляет  $1470\text{--}1500^\circ\text{C}$ . Это способствует оплавлению образовавшихся кристаллов кордиерита.



Рис. 4 48 Интенсивность рентгеновских рефлексов кордиерита и муллита в зависимости от содержания НП Al в порошковых композициях глина-тальк- $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Al

В связи с этим составы оксидно-металлических шихт были скорректированы для снижения температуры горения. Кроме оксидов магния и кремния в эти составы был введен тонкоизмельченный бой готовой кордиеритовой керамики со средним размером частиц 10 мкм и  $Al(OH)_3$ . В результате разбавления сжигаемой композиции произошло некоторое замедление начала второй высокотемпературной стадии горения, увеличение общего времени взаимодействия с ярким свечением, температура горения снизилась в пределах до 1390 °С. Рентгенографически фиксируется перераспределение соотношения кристаллических фаз шпинели и кордиерита. Наиболее интенсивная кристаллизация фазы кордиерита отмечается при горении составов, содержащих в минеральной части глинистый компонент, гальк и гидроксид алюминия (см. рис. 4.47, состав № 7). При одинаковом соотношении (65/35) минералы/металл в этой композиции содержится температуропонижающий, но не плавкий компонент —  $Al(OH)_3$ . Оксид, образующийся при разложении гиббсита, более активен, чем любой другой, введенный в шихту в виде готовой кристаллической формы, и дает большее снижение температуры по сравнению с бемитом.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при выборе минеральных компонентов для синтеза кордиерита путем горения следует отдавать предпочтение глинистым минералам, содержащим наименьшее количество плавней, и наиболее реакционноспособным гидроксидам алюминия. Сохранение и увеличение выхода кристаллической фазы нитрида алюминия лучшим образом достигается при спекании в атмосфере азота. Синтезированные сжиганием составы были подвергнуты термообработке в среде азота с предварительным формованием образцов и в условиях горячего прессования. После сжигания наиболее сложным фазовым составом характеризуются металломинеральные композиции на основе тугоплавких глин, более простым — на основе оксидов и каолинов. Пример изменения фазового состава композиции каолин месторождения «Журавлиный лог» — тальк онотский-НП Al в зависимости от стадии термообработки показан на рис. 4.49.

Термообработка стабилизирует фазовый состав сожженного материала и приводит к уплотнению его структуры за счет диффузионного и реакционного спекания. При этом количес-

тво фаз сокращается с семи до пяти (рис. 4 49, а, б). Образцы после горячего прессования в азоте имеют практически такой же состав, как и после обжига прессовок в атмосфере  $N_2$

Таким образом, при горении алюмоминеральных смесей протекают два параллельных и взаимозависимых процесса. Первый, энерговыделяющий процесс, так называемая «химическая печка», — взаимодействие алюминия с компонентами воздушной среды. Результатом этого процесса является образование двух основных продуктов — оксида и нитрида алюминия (при горении НП Al без добавок — практически в равных долях). Второй процесс, сопряженный с первым, протекает благодаря тепловыделению «химической печки». Продуктами этого процесса в изученной системе являются синтезированные соединения (кордиерит, муллит, шпинель, кремний) и стекло кордиеритового состава, обогащенное оксидом алюминия. Устойчивое образование нитрида алюминия обеспечивается при содержании НП Al в шихте не менее 50 мас. %, так как в этом случае реализуется высокотемпературное двухстадийное горение. Нижняя граница возможности горения металломинеральных шихт определяется содержанием металла около 30 мас. %. В интервале 30–35 % НП Al содержание волокнистых упрочняющих фаз AlN еще достаточно невелико 5–7 мас. %, при увеличении содержания металла в шихте от 35 до 80 % проведение процесса в режиме горения позволяет получить прекурсор с 16–42 мас. % нитрида.

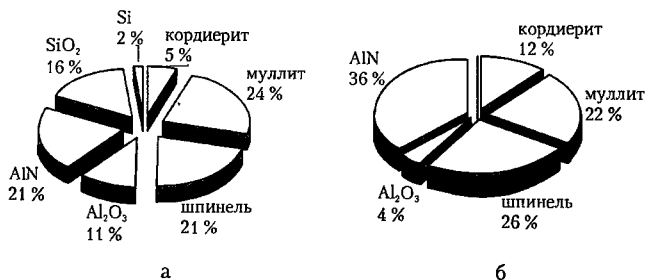


Рис 4 49. Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов основных кристаллических фаз после сжигания (а) и последующего спекания в азоте (б) при 1200 °С состава. каолин «Журавлиный лог» — тальк Онотский — 50 % НП Al

Количество кристаллической фазы сложных оксидных соединений, синтезируемых в процессе горения минерально-металлических смесей (алюмоминеральных или алюмооксидных), велико и изменяется в ряду количественных соотношений: шпинель > муллит > кордирит. Но независимо от вида все фазы интенсивно кристаллизуются при последующей термообработке.

Наибольшая эффективность добавок наблюдается при температуре 1200 °С (синтез кордиерита), 1300 °С (синтез шпинели) и 1400 °С (синтез муллита) при введении их в шихту на основе оксидов. Синтез керамических материалов с добавками сожженных смесей сопровождается одновременно спеканием, при этом добавки активируют синтез и увеличивают плотность материалов, в результате повышается их механическая прочность. В перспективе керамические порошки, полученные в режиме горения, могут быть использованы как самостоятельное сырье для твердой, износостойкой керамики, используемой, например, для изготовления обрабатывающего инструмента и пар трения, в настоящее время — в качестве активаторов синтеза и спекания

#### **4.2. Синтез нитридных керамических материалов сжиганием в воздухе грубодисперсных порошков металлов**

Большинство исследований по нитридообразованию при горении порошков металлов и бора в воздухе были посвящены нанопорошкам [11, 12, 14, 15]. В гл. 2 и п. 4.1 показано, что высокая дисперсность порошков обуславливает протекание процесса их горения в воздухе в режиме теплового взрыва, определяет высокие скорости нитридообразования и закалки нитридов. Это позволяет стабилизироваться нитридам без доокисления. Микронные и грубодисперсные порошки металлов являются более универсальным и дешевым сырьем для синтеза нитридов в воздухе. Горение грубодисперсных порошков металлов в воздухе, вероятно, будет происходить при более низких температурах и с меньшими выходами нитридов. Этому посвящен материал данного раздела.



#### **4.2.1. Горение в воздухе грубодисперсных порошков алюминия, титана, циркония и синтез нитридов**

Нитриды титана, циркония, алюминия и бора, в том числе наноструктурированные и синтезируемые сжиганием, являются современными керамическими материалами, обладающими рядом уникальных потребительских свойств [25]. Наиболее перспективной областью применения AlN является замена керамики на основе BeO, производство которой является токсичным. Гексагональный BN — материал для изоляции трубчатых электронагревателей ядерных реакторов [48], исходный компонент для получения сверхтвердого кубического BN и наполнитель полиолефинов. Нитриды циркония и титана используются в синтезах композиционных материалов, например: SiC-TiN, TiN-TiCN [49], BN-Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub> [50], SiC-AlN [51] и самостоятельно как прочные, твердые, абразивные материалы.

Недостатком промышленных «печных» схем синтеза нитридов являются высокий расход энергии, низкий выход целевого продукта (30–50 мас. %), загрязнение его графитом и железом, необходимость размолва полученных нитридосодержащих спеков. Общей для всех схем синтеза является бескислородная атмосфера (N<sub>2</sub> или NH<sub>3</sub>), а для классического синтеза сжиганием — еще и высокое давление газов [52, 53].

Пути решения данной проблемы — это замена азота, аммиака и их смесей на наиболее дешевый азотсодержащий окислитель — воздух, а также проведение процесса сжигания при атмосферном давлении [54] в неуплотненных шихтах с применением нанопорошков или их добавок к грубодисперсным порошкам [55, 56], что делает возможным получение гомогенизированных нитридных керамик, которые к тому же не требуют первичного дробления.

Среди изученных в работе материалов наиболее перспективными являются керамические материалы в системах Me-O-N [57–60], т. е. тугоплавкие нитриды гексагональных модификаций AlN, BN и кубических модификаций ZrN, TiN, оксинитриды AlON [61]. В гл. 1–2 проведен анализ фазового и химического состава продуктов сгорания исследованных металлов и смесей в воздухе, закономерности фазообразования и выхода нитридов. Продукты сгорания исследованных смесей,

как правило, содержали 10–30 мас. % недогоревшего металла и оксидов (в сумме), содержание которых в продуктах сгорания можно регулировать, изменяя параметры синтеза (температуру, давление), компонентный состав порошкообразных реагентов и т. д. (см. гл. 2) Содержание металлической составляющей в продуктах сгорания можно понизить путем их прогрева при  $T = 500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  в воздухе. Выделение нитридов металлов в чистом виде (более 99,8 %) из продуктов сгорания является чрезвычайно дорогим процессом [62] и не компенсирует использование воздуха в качестве источника азота. Кроме того, чистые нитриды, как правило, имеют низкую устойчивость в окислительных средах [63], поэтому использование композиционных материалов [64] (например  $\text{AlN-AlON}$ ,  $\text{AlON-BN}$ ) является более предпочтительным в ряде областей техники [65]. Например, керметы на основе  $\text{AlN}$  и металлов ( $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Cr}$ ) имеют хорошие механические свойства [66–69].

Возможность получения спеченных материалов на основе продуктов сгорания в воздухе НП  $\text{Al}$  и грубодисперсного порошка сплава цинк (содержание  $\text{Al}$  16 мас. %, среднечисловой диаметр частиц  $< 40\text{ мкм}$ ) показана в работе [70]. Продукты сгорания таких смесей, представляющие собой преимущественно фазы нитридов алюминия и циркония, были спечены в азоте при температуре  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . В работе [70] показано, что введение добавок НП  $\text{Al}$  в количестве 0,5–5,0 мас. % и продуктов их сгорания в воздух в состав шихт для спекания муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), кордиерита ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), алюмомагнезиальной шпинели ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) позволяет активировать процессы синтеза керамики. Активирующее действие добавок заключается в сокращении индукционного периода реакций твердофазного синтеза в 3 раза и снижении энергии активации процесса на 100–130 кДж/моль. Порошкообразные смеси, полученные сжиганием оксидно-минеральных композиций в воздухе (керамические «прекурсоры»), имеют высокое активирующее действие в твердофазных процессах и могут быть применены в качестве добавок (1–5 мас. %) для синтеза и спекания сложных оксидов [71].

Использование оксидно-нитридных керамических «прекурсоров» для производства спеченных материалов позволяет решить актуальную проблему по формированию переходных

слоев между порошкообразными компонентами [70] без введения спекающих добавок (типа  $Y_2O_3$ ), ухудшающих свойства керамики.

Применение НП Al позволяет проводить синтез нитридов сжиганием в воздухе (см. гл. 2), но нанопорошки остаются достаточно дорогим сырьем для получения керамических материалов, поэтому для синтеза керамик в данном разделе использовалось сжигание промышленных порошков металлов в воздухе. Синтез керамических нитридных порошков осуществлялся из грубодispersных порошков металлов Al, Ti, Zr. При сгорании грубодispersных порошков металлов в конечных продуктах синтеза в качестве основной фазы образуются нитриды, а также оксиды соответствующих металлов. По кинетическим характеристикам процесса синтеза грубодispersных порошки практически не уступают НП — общая длительность синтеза в воздухе при атмосферном давлении не превышает 1–2 мин для образцов массой 1–50 г.

Режимы горения пудры алюминия ПАП-2 аналогичны горению НП Al после локального кондуктивного или конвективного инициирования горения по поверхности образца распространялась тепловая волна от точки воспламенения к периферии образца — первая стадия (низкотемпературная). Затем наблюдалось возникновение яркого свечения, температура образца самопроизвольно увеличивалась — вторая стадия (высокотемпературная). После того как основная часть металла прореагировала, образец медленно остывал. Время горения образцов промышленного порошка алюминия при небольших массах образцов до 6 г резко увеличивалась с ростом массы, а для образцов большей массы — незначительно. На термограммах (рис. 4.50) хорошо видна стадийность горения порошка ПАП-2. На первой стадии горения ( $\tau = 0-75$  с) максимальная температура поднималась не выше  $600^\circ\text{C}$ , а светимость — не более 35 отн. ед. Окончание первой стадии горения и резкое увеличение скорости процесса обусловлено плавлением металла (вторая стадия). На второй стадии температура достигала  $1750^\circ\text{C}$ , а светимость — 85 отн. ед. По данным РФА состав продуктов сгорания порошка алюминия марки ПАП-2 представлен основными фазами: AlN (JCPDS 25-1133),  $Al_3O_3N$  (JCPDS 36-0050), Al (JCPDS 04-0787),  $\alpha-Al_2O_3$  (JCPDS 46-

1212). Продукты синтеза оксипитридной шихты из промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 представляют собой волокнистые нитевидные кристаллы с диаметром до 1 и длиной до 20 мкм (рис 4 51)



а



б

Рис. 4.50. Термограммы горения порошка алюминия марки ПАП-2  
а —  $m = 0,66$  г, б —  $m = 2,7$  г

Зависимость содержания металлического алюминия от массы (рис 4 52, а) имеет минимум в области 3–4 г. Зависимость содержания связанного азота в продуктах синтеза в воздухе проходит через максимум также в области масс образцов 3–4 г (см рис 4 52, б). Это связано с тем, что для образцов  $m = 2–3$  г при горении в свободном состоянии создаются оптимальные условия (скорость горения, теплоотвод, скорость потока воздуха) для того, чтобы прореагировало большее количество металлического алюминия с образованием  $AlN$

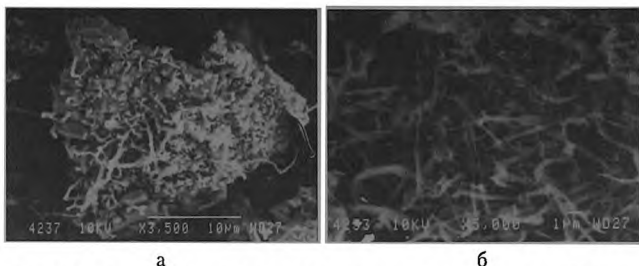


Рис. 4.51. Фотографии продуктов сгорания промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 на воздухе (*a*  $\times 3500$ ; *b*  $\times 5000$ )

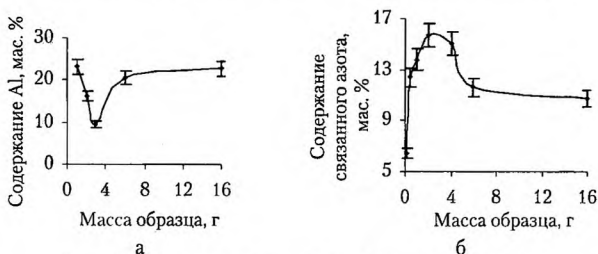


Рис. 4.52. Содержание металлического алюминия (*a*) и связанного азота (*b*) в продуктах сгорания в воздухе порошка ПАП-2 различной массы

**Процесс горения порошков циркония ПЩКЗ** отличался от процесса горения алюминия. После локального инициирования волна горения моментально охватывала весь конический образец, наблюдалось возникновение яркого белого свечения, температура образца увеличивалась до максимальной за  $\sim 0,2$  с. Первой (низкотемпературной) стадии горения практически не наблюдалось (рис. 4.53). Такой характер горения порошка циркония связан с его насыщением водородом при хранении, что подтверждается наличием фазы гидрида  $ZrH_2$  на рентгенограммах. При инициировании происходило выгорание водорода, температура резко повышалась, и образец, минуя первую стадию (низкотемпературную), сразу переходил во вторую стадию (высокотемпературную). Время горения промышленного

порошка циркония марки ПЦрК-3 увеличивалось с ростом массы образцов.

Режимы горения образцов разной массы аналогичны. Для образца  $m = 4,55$  г максимальная температура достигала  $1530$  °С, а яркость свечения – порядка 89 отн. ед., и для образца  $m = 9,1$  г максимальная температура составляла  $1470$  °С, а яркость свечения – порядка – 96 отн. ед. Состав продуктов сгорания образцов промышленного порошка циркония представлен следующими основными фазами: ZrN (JCPDS 35-0753), Zr (JCPDS 05-0665),  $ZrO_2$  (JCPDS 13-0307) в форме бадделеита.

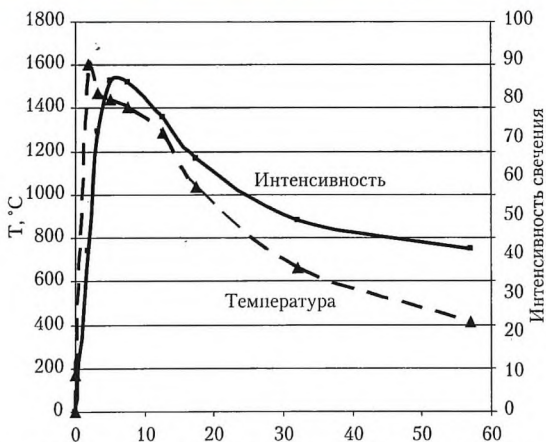
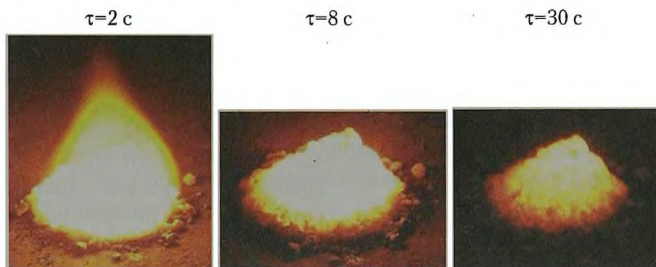


Рис. 4.53. Типичная осциллограмма и покадровая фотосъемка горения порошка циркония в воздухе ( $m = 2$  г)



Рис. 4.54. Фотография продуктов сгорания грубодисперсного порошка циркония в воздухе ( $\times 3000$ )



Рис. 4.55. Термограмма горения порошка титана ПТМ  $m = 2,4$  г

Интенсивность рефлексов  $ZrN$  в продуктах сгорания увеличивалась с ростом массы до 2 г, при этом содержание нитрида циркония было максимальным, а содержание недогоревшего циркония минимально. Для образцов массой больше 2 г не происходило значительного изменения рефлексов нитрида циркония в продуктах сгорания. По данным электронно-микроскопических исследований продукты сгорания промышленного порошка циркония марки ПЦРК-3 (рис. 4.54) представляют собой оплавленные агрегаты размером 3–10 мкм, по-видимому, сформировавшиеся из расплава.

В продуктах сгорания не зафиксировано твердых растворов, которые могут образовываться при горении циркония в азоте.

**Процесс горения грубодисперсных порошков титана ПТМ** имел особенности по сравнению с горением порошков алюминия и циркония. На термограммах горения образцов присутствует максимум для образца массой 0,5 г: резко уменьшалось время горения. При дальнейшем увеличении массы время горения практически не изменялось. Для образца  $m = 2,4$  г максимальная температура достигала  $1350^\circ\text{C}$  (рис. 4.55), а яркость свечения составляла 83 отн. ед. По данным рентгенофазового анализа состав продуктов сгорания промышленного порошка титана марки ПТМ представлен основными фазами:  $TiN$  (JCPDS 06-0642),  $Ti$  (JCPDS 05-0662),  $TiO_2$  (JCPDS 21-1276) в виде рутила. Из рис. 4.56 видно, что содержание нитрида титана начинало расти с увеличением массы образца до 2 г, при этом

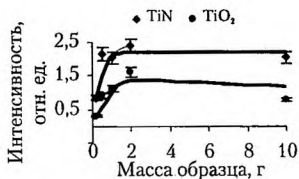


Рис. 4.56. Зависимость относительной интенсивности 100-процентных рефлексов TiN и TiO<sub>2</sub> в продуктах сгорания порошка титана ПТМ от массы образцов

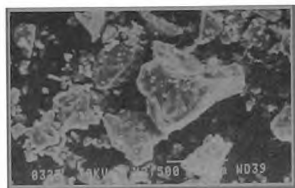


Рис. 4.57. Фотография продуктов сгорания порошка титана ПТМ в воздухе (×2500)

содержание нитрида титана достигало максимального значения, а содержание недогоревшего металлического титана было минимально. С увеличением массы образцов содержание нитрида титана менялось незначительно. Это объясняется тем, что для образцов более 2 г процесс горения протекал в условиях, близких к стационарным.

По данным электронно-микроскопических исследований продукты сгорания промышленного порошка титана (рис. 4.57) представляют собой частицы осколочной формы с размерами поверхности 10×15 мкм, в то время как исходный порошок титана представлял собой ограненные частицы объемной неправильной формы, длины граней составляли 10–30 мкм. Образование твердых растворов титана в азоте не зафиксировано, что связано с формированием зоны догорания, пребывая в которой продукты горения имеют достаточное время для фазообразования и кристаллизации. Оксиды циркония и титана присутствуют в продуктах горения в следовом количестве (по РФА). Для исследования механизма горения порошков металлов в воздухе проводили эксперименты по закалке образцов путем быстрого (в течение 1 с) прекращения доступа газообразного окислителя.

**Влияние добавок на горение в воздухе грубодисперсных порошков титана.** Целью исследования являлось установление закономерностей горения в воздухе микронных порошков Ti и его смесей с «инертной» и «активной» (горючей) добавками.



Две группы смесей свободнонасыпанных порошкообразных образцов ( $m=10$  г каждый) были сожжены в воздухе:

I — «Ti-TiO<sub>2</sub>», где TiO<sub>2</sub> — «инертный» разбавитель;

II — «Ti-Al (АСД-4, ПАП-2)», где Al — горючий разбавитель.

Смеси I, содержащие менее 50 % мас. Ti, не удалось зажечь с помощью нагретой вольфрамовой спирали. Поэтому в них была добавлена пудра алюминия (ПАП-2) в количестве 10 % мас. сверх 100 %. По той же причине в смесях II, содержащих менее 50 % мас. Ti, порошок алюминия марки АСД-4 был заменен на более высокодисперсный порошок ПАП-2. Массовая скорость горения (рис. 4.58) рассчитывалась по формуле (4.49).

$$v_m = \frac{m_o}{\tau_r}, \quad (4.49)$$

где  $m_o$  — масса образца, г;  $\tau_r$  — время горения, с.

При горении всех образцов формировалась стационарная волна горения, характерная для СВС-систем «Ti-N<sub>2</sub>» [72]. Массовая скорость горения для смесей I слабо зависела от содержания Ti в исходной смеси в интервале 0,2–0,5 г/с (рис. 4.58, I), что можно объяснить высокой энтальпией плавления оксида титана (67 кДж/моль, ругил). Кривая массовой скорости горения (рис. 4.58, II) для смесей II может быть разделена на две

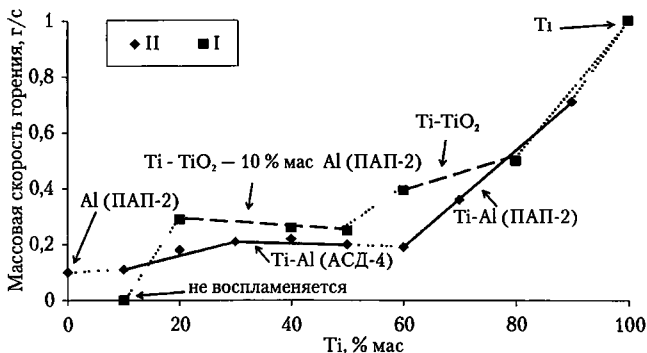
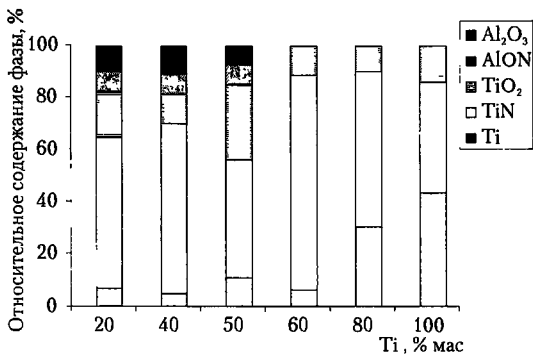
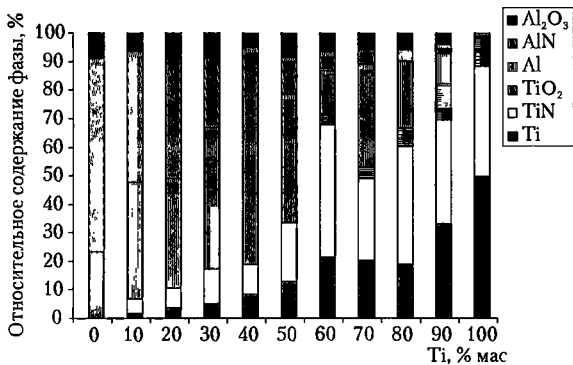


Рис 4.58 Массовая скорость горения в зависимости от содержания Ti в исходных образцах для смесей «Ti-TiO<sub>2</sub>» (I) и «Ti-Al» (II)



а



б

Рис 4.59. Относительное содержание фаз в конечных продуктах горения порошкообразных смесей состава «Ti-TiO<sub>2</sub>» (а) и «Ti-Al» (б) в зависимости от содержания Ti в исходных смесях

части в виду того, что в данной группе образцов был использован Al различной дисперсности. Массовая скорость горения для смесей II слабо зависела от содержания Ti в исходных образцах смесей с содержанием Ti < 60 % мас., но значительно увеличивалась, когда порошок алюминия (АСД-4) заменили более высокодисперсным ПАП-2 (рис. 4.58, II).

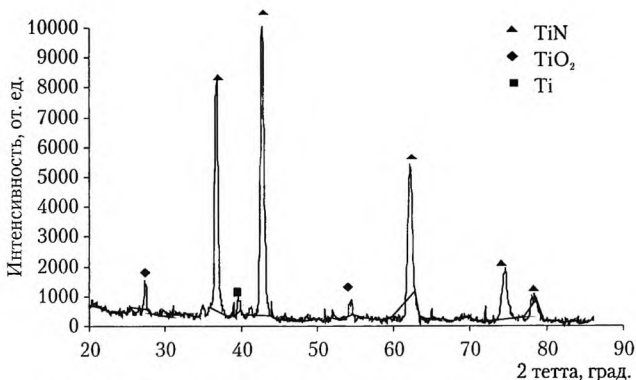


Рис. 4.60. Относительный фазовый состав продуктов сгорания в воздухе смеси состава (60 % мас. Ti — 40 % мас. TiO<sub>2</sub>)

Спеки продуктов сгорания всех образцов имели золотистый цвет, указывающий на присутствие в них TiN, за исключением продуктов сгорания образца, состоящего из порошка алюминия. Результаты рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku Max B, излучение CuK<sub>α</sub>) усредненных продуктов сгорания смесей I показали наличие TiN как основной фазы (рис. 4.59, а).

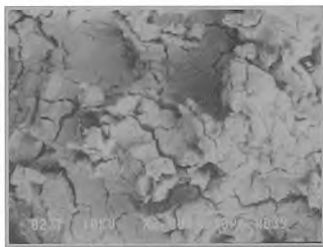


Рис. 4.61. Фотография спека продуктов сгорания в воздухе смеси состава (60 % мас. Ti — 40 % мас. TiO<sub>2</sub>) (×2000)

Для смеси состава (60 % мас. Ti — 40 % мас. TiO<sub>2</sub>) рентгенограмма продуктов сгорания соответствовала 85 % TiN (рис. 4.60). По данным элементного анализа (приставка Link к электронному микроскопу JEOL JSM 740), в продуктах сгорания всех исследованных образцов содержится связанный азот воздуха (табл. 4.14), который входит в состав нитридов, обнаруженных методом рен-

тенофазового анализа. Механизм образования TiN в воздухе был предложен на основании анализа фазового, элементного состава и снимков, полученных со сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM 740) (рис. 4 59, а и рис. 4 61).

**Горение смесей I («Ti—TiO<sub>2</sub>»).** Если не принимать во внимание недогоревшие металлы, то процесс нитридообразования определял состав продуктов сгорания. Образование фазы TiN по ряду последовательных реакций (4.50)—(4.55) в волне горения аналогично описанным далее процессам образования AlN при горении в воздухе порошковых смесей состава «Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» (и 4.2.2). После воспламенения Ti начинает взаимодействовать с кислородом воздуха с выделением большого количества тепла (4.50). При более высоких температурах Ti плавится (4.51) и реагирует с азотом воздуха (4.52). Другой возможный механизм образования TiN — это взаимодействие монооксида титана TiO, образованного по реакциям (4.53) и (4.54), который является нестабильным соединением и сильным восстановительным агентом [73], с азотом воздуха (4.55).

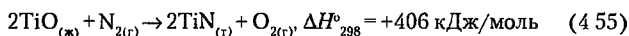
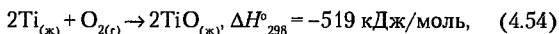
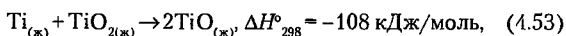
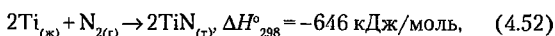
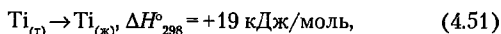
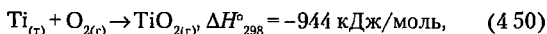


Таблица 4.14

*Результаты элементного анализа продуктов сгорания порошкообразных смесей на основе титана в воздухе (по данным РФЭС)*

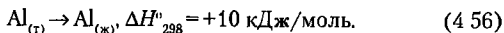
Группа образцов	Содержание Ti в исходной смеси, мас. %	Содержание анализируемого элемента, мас. %			
		Al	Ti	O	N
I (Ti—TiO <sub>2</sub> )	20	5	68	13	14
	60	—	74	8	18
	100*	—	81	7	12

Группа образцов	Содержание Ti в исходной смеси, мас. %	Содержание анализируемого элемента, мас. %			
		Al	Ti	O	N
II (Ti-Al)	0	71	—	8	21
	20	54	18	15	13
	60	11	35	43	11

\* Образец присутствует в обеих сериях.

Высокое содержание TiN в продуктах сгорания, вероятно, обусловлено реакциями (4 52) и (4 55). По данным электронной микроскопии (рис. 4.61), продукты сгорания Ti образовались через жидкую фазу. Таким образом, инертный разбавитель TiO<sub>2</sub> увеличивает выход TiN в продуктах сгорания.

**Горение смесей II («Ti-Al»).** Фазовый состав продуктов сгорания (рис. 4 59, б) указывает на меньшее влияние реакции (4 53) при образовании TiN. Вероятно, частицы Ti и Al сгорают отдельно друг от друга, потому что скорость горения Ti в воздухе намного больше, чем для Al (рис. 4.58). Фактически уже горящие частицы Ti воспламеняют частицы Al и суммарное количество тепла, выделяющегося в ходе горения, уменьшается, потому что часть его расходуется на плавление алюминия (4.56), что приводит к менее активному взаимодействию обоих металлов с азотом воздуха, чем для смесей «Ti-TiO<sub>2</sub>».



Присутствие активного разбавителя — Al в образовании TiN при горении Ti в воздухе отрицательно сказалось на выходе как TiN, так и AlN.

Таким образом, выход TiN, полученного при горении порошка Ti в воздухе выше, чем при СВС-горении порошков той же дисперсности в чистом азоте [74]. Методика сжигания, приведенная в данном разделе для получения TiN гораздо проще — использовались образцы свободнонасыпанного порошка, в качестве источника азота использовался воздух. Механизм образования TiN определяется, вероятно, участием промежуточного соединения TiO, обладающего высокой восстановительной способностью.

Экспериментально подтвержден на примере Ti новый класс химических реакций образования неравновесных продуктов (нитридов) при горении высокоэкзотермических металлов III–IV групп в воздухе.

Закалка горящих образцов порошков Al, Zr, Ti осуществлялась путем их раздавливания между массивными металлическими пластинами на разных стадиях процесса горения (рис. 4.62). При закалке горящих образцов пудры ПАП-2 через 50 с после инициирования на первой (низкотемпературной) стадии горения, по данным рентгенофазового анализа, нет рефлексов, соответствующих нитриду или оксинитриду алюминия, а присутствовали рефлексы металлического алюминия и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4.62)

На второй (высокотемпературной) стадии (60–90 с) кроме рефлексов, соответствующих металлическому алюминию и оксиду алюминия, появлялись рефлексы AlN и оксинитрида алюминия. С увеличением времени горения в пределах второй стадии происходило увеличение интенсивности рефлексов

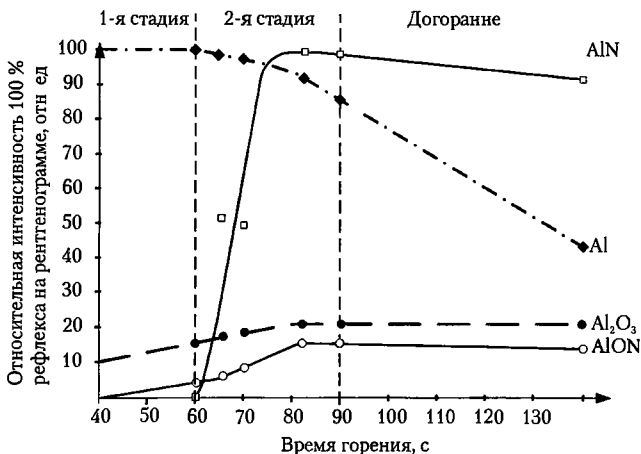


Рис 4.62. Зависимость фазового состава образцов грубодисперсного порошка алюминия от времени их горения в воздухе

нитрида и оксинитрида, также незначительно возрастала интенсивность рефлексов оксида алюминия, интенсивность рефлексов Al уменьшалась.

На третьей стадии (остывание) интенсивность рефлексов Al начинала уменьшаться, как и интенсивность рефлексов соответствующих нитриду алюминия, вероятно, происходило их доокисление. Содержание оксида и оксинитрида практически не менялось.

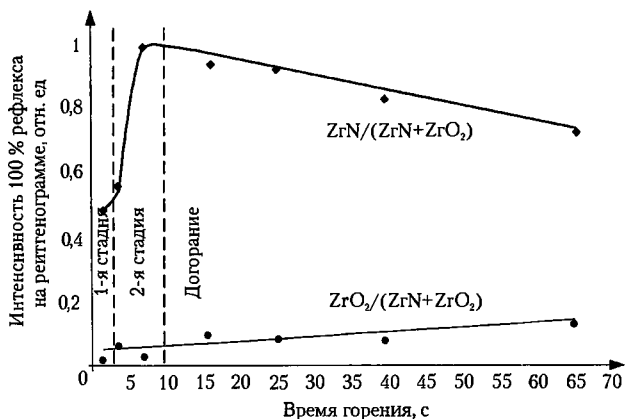


Рис. 4.63 Зависимость фазового состава образцов грубодисперсного порошка циркония от времени их горения в воздухе

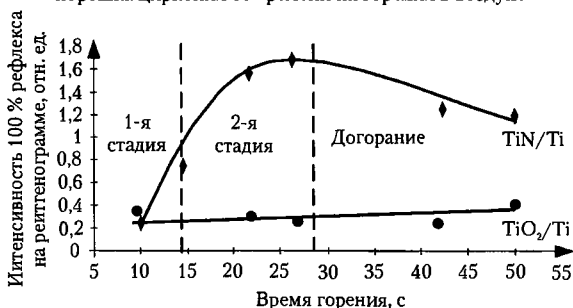


Рис. 4.64 Зависимость фазового состава образцов грубодисперсного порошка титана от времени их горения в воздухе

Для всех трех исследованных металлов (рис. 4.62–4.64) максимальное содержание нитридов в образцах зафиксировано в конце второй стадии горения, то есть в зоне максимальных температур горения образца и при максимальной скорости выгорания воздуха.

#### **4.2.2. Горение в воздухе смесей микронного порошка алюминия и нанопорошка оксида алюминия. Синтез оксинитрида алюминия**

В п 4 1 1. исследовано горение в воздухе смесей НП Al с микронным порошком  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В продуктах сгорания обнаружены 4 фазы ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , AlN, Al). В данном разделе исследовано горение микронного порошка АСД-4 с нанопорошком  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Продукты сгорания смесей в воздухе содержат значительные количества оксинитрида алюминия, что подчеркивает многообразие получаемых продуктов при синтезе сжиганием в воздухе в зависимости от дисперсности реагентов

Оксинитрид алюминия как материал устойчивый к окислению, более предпочтителен, чем AlN, в высокотемпературных электронных устройствах [75–77]. Промышленный синтез оксинитрида алюминия осуществляется в чистом азоте или вакууме при высокотемпературном спекании AlN и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [76] или в процессе карботермии. В работе [77] сообщается, что при добавке MgO (< 10 мас. %) в исходную смесь ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$ ) и последующем карботермическом азотировании в течение 2 ч в азоте при 1600 °С, в продуктах реакции рефлексы AlON являются самыми интенсивными. Такой метод синтеза AlON требует очень чистого азота (содержание кислорода — 7 р.р.т.), высоких температур (1200–1600 °С) и MgO в качестве стабилизатора.

Для НП Al низкая температура воспламенения — следствие локализации теплового разогрева в отдельной частице и в объеме НП Al из-за низкого теплоотвода от горящего образца в окружающую среду. Поэтому было сделано предположение о возможности локализации тепловыделения и достижения температуры воспламенения частиц порошка АСД-4 при уве-



личении толщины пленки оксида алюминия на частицах. Порошок АСД-4 подвергался длительному прогреву при 200 °С в атмосфере сухого воздуха. После такого прогрева содержание металла в порошке снизилось до 86 мас %, и его горение инициировалось с помощью нихромовой спирали. Кроме того, с целью дополнительной теплоизоляции частиц друг от друга, «свежий» порошок АСД-4 смешивался с НП  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (площадь удельной поверхности 252 м<sup>2</sup>/г), содержание остаточного алюминия - 3 мас. % Смеси АСД-4 с нанопорошком оксида алюминия готовили в сухом виде механическим способом Исследования проводились в диапазоне концентраций АСД-4 в смеси 5–100 мас. % при фиксированной массе образца  $m = 10$  г

В качестве сырья для синтеза использовались промышленный порошок АСД-4, нанопорошок  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и воздух (табл. 4.15). Продукты сгорания были изучены с помощью рентгенофазового, электронно-микроскопического и химического анализов по методу Кьельдаля на содержание связанного азота Электронно-микроскопический анализ позволил выявить структуру и состав фрагментов исходных порошков и конечных продуктов

Для работы было взято три статистически изученных порошкообразных образца постоянной массы (~ 10 г) для каждого состава  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . После локального воспламенения наблюдали визуально нестационарный одно- или двухстадийный процесс горения (табл. 4.16)

Визуально наблюдаемые волны горения красного цвета проходили по поверхности образца на первой стадии горения от точки воспламенения аналогично волнам горения НП  $\text{Al}$ .

Таблица 4.15  
Свойства микронного порошка  $\text{Al}$  АСД-4 и НП  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Порошок	Параметр			
	Средний размер частиц, мкм	Содержание металлического алюминия, мас. %	Насыпная плотность г/см <sup>3</sup>	Форма частиц
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,05	1,5	0,06	хлопьевидные
$\text{Al}$ (АСД-4)	10,0	98,5	0,90	сферические

После первой стадии наблюдалось быстрое увеличение температуры для образцов № 5–10 (см табл. 4.16), сопровождаемое ярким свечением белого цвета (стадия 2). После того как основная часть алюминия прореагировала, образец быстро остывал. С увеличением содержания Al в начальных смесях от 10 до 30 мас. % процесс горения имеет «пульсирующий» характер и происходит без высокотемпературной стадии (белая люминесценция).

Таблица 4.16  
Характеристики горения смесей АСД-4 /НП  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $m = 10$  г

Массовые соотношения АСД-4/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	Количество стадий	Характер процесса	Основная фаза продуктов сгорания
5/95	—	Не инициируется	—
10/90	Одна	Пульсирующее горение	$\alpha$ - $Al_2O_3$
20/80			$\alpha$ - $Al_2O_3$
30/70			$\alpha$ - $Al_2O_3$
40/60	Две	Яркое белое свечение	$Al_3O_3N$
50/50			$Al_3O_3N$
60/40			$Al_3O_3N, AlN$
70/30			$AlN$
80/20			$AlN$
90/10			$Al$
95/5	Одна		$Al$
100/0	—	Не инициируется	—

Рентгенофазовый и химический анализы показали, что гомогенизированные продукты сгорания состояли из непрореагировавшего алюминия (JCPDS 04-0787),  $AlN$  (JCPDS 25-1133), оксинитрида алюминия ( $Al_3O_3N$ , JCPDS 36-0050) (рис. 4.65) и оксида алюминия ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ , JCPDS 46-1212). Исходный  $\gamma$ - $Al_2O_3$  полностью переходит в  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , даже при одностадийном горении, т. е. температура уже на первой стадии превосходит 1200 °С. Оксид  $\alpha$ - $Al_2O_3$  – основная фаза, содержащаяся в продуктах горения в диапазоне АСД-4/НП  $\gamma$ - $Al_2O_3 = 0,1–0,4$ . При следующих двух соотношениях АСД-4/НП  $\gamma$ - $Al_2O_3 = 0,7$

и 1,0 в качестве основной фазы образуется  $AlON$ . Область устойчивого формирования  $AlN$  наблюдалась в диапазоне АСД-4/НП  $\gamma-Al_2O_3 = 1,5-4,0$ . Содержание связанного азота в гомогенизированных конечных продуктах изменяется от  $0,2 \pm 0,1$  мас. % для АСД-4/НП  $\gamma-Al_2O_3 = 0,1$  до  $14,1 \pm 0,4$  мас. % для АСД-4/НП  $\gamma-Al_2O_3 = 2,3$  (рис. 4.66) Следует отметить, что зависимость содержания  $AlN$  (рис. 4.65) повторяет зависимость содержания связанного азота в продуктах сгорания (рис 4.66)

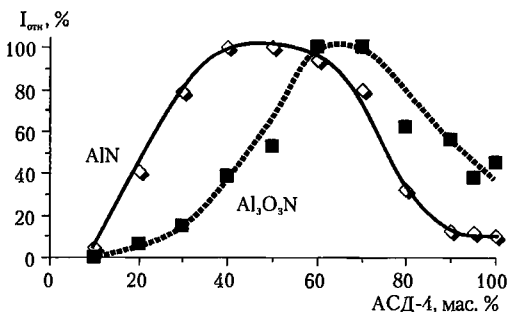


Рис 4.65. Относительное содержание нитрида и оксинитрида алюминия в продуктах сгорания в зависимости от содержания порошка АСД-4 в исходной смеси с НП  $\gamma-Al_2O_3$  (по данным рентгенофазового анализа)

При предварительном смешивании крупные алюминиевые частицы приобретают покрытие из слоя мелких оксидных частиц. Изолированные алюминиевые частицы воспламеняются в первую очередь. Распространение фронта горения воспламеняет большинство алюминиевых частиц, если предполагать, что фронт горения проникает через слои  $\gamma-Al_2O_3$  и зажигает новые частицы алюминия.

Кроме того, слой изоляции, состоящий из оксида алюминия, препятствует плавлению алюминия перед волной горения. В определенном диапазоне концентраций  $Al$  (АСД-4/НП  $\gamma-Al_2O_3 = 0,7-1,5$ ), возможна реакция алюминия с азотом (4.57).



Если весь азот воздуха связывается в виде  $\text{AlN}$  (рис 4.65 и 4.66, АСД-4/НП  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 1,5\text{--}2,3$ ), содержание  $\text{AlN}$  должно быть 40,5–41,4 мас. %. Продукты сгорания алюминия АСД-4 с небольшими добавками  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  представляли собой спеки, внутри которых видны алюминиевые капли ( $\varnothing 0,5\text{--}1$  мм). Для этих образцов процессы плавления алюминия играют существенную роль при горении. Содержание металлического  $\text{Al}$  в продуктах сгорания для этих образцов было максимально. Для смесей АСД-4/НП  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 2,3\text{--}4,0$  содержание  $\text{Al}$  в продуктах горения резко сокращается и для образца с меньшей концентрацией  $\text{Al}$  это значение минимально: АСД-4/НП  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 4,0$ , в то же время степень превращения алюминия в продукты вы-сока

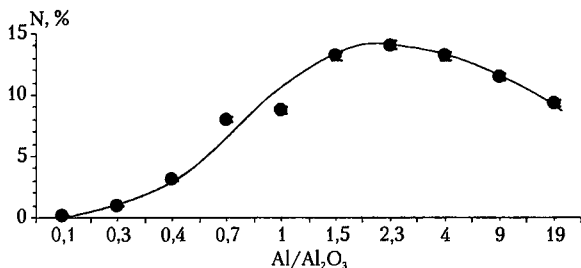


Рис 4.66 Содержание связанного азота в продуктах сгорания смесей АСД-4/НП  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в воздухе

Таким образом, сжигание смесей порошка АСД-4 и НП оксида алюминия в воздухе происходит в одну или две стадии, аналогично горит высокодисперсный порошок алюминия без добавок. Определен диапазон отношений АСД-4/НП  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 0,7\text{--}1,5$  для формирования оксинитрида алюминия состава  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ . Механизм синтеза  $\text{AlN}$  ( $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ) при сжигании смесей, очевидно, схож с механизмом горения высокодисперсного порошка алюминия: подобные режимы горения и состав конечных продуктов. Порошок АСД-4 горит в воздухе в самоподдерживающемся режиме при снижении его теплопроводнос-

ти за счет увеличения толщины оксидной пленки на частицах и/или при разбавлении его нанопорошком оксида алюминия. При изменении режимов горения смесей (соотношение АСД-4 / НП  $Al_2O_3$ ) возможно получение  $Al_3O_3N$  или  $AlN$  в качестве одного из основных продуктов

## Список литературы к главе 4

1. *Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др.* Горение порошкообразных металлов в активных средах — М.: Наука, 1972 — 294 с.
2. *Шидловский А. А.* Основы пиротехники. — М.: Оборонгиз, 1964
3. *Gross A. U., Conway I. B.* // *Ing. Eng. Chem* — 1958. — Vol. 50. — P. 663.
4. *Юсупов Р. А., Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М.* Керамические фильтрующие элементы для промышленной очистки газов и жидкостей // Проблемы и пути эффективного освоения минерально-сырьевых ресурсов Сибири и Дальнего Востока: Мат-лы Юбил науч-практ конф -- Томск STT, 2000 — С 283–284.
5. *Исмаилов М. Б., Габаев Ж. А.* СВС огнеупорных материалов // Инж.-физ. журнал. — 1993 — Т. 65, № 5. — С. 610–612.
6. *Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф.* Восстановление окислов металлов алюминием — М.. Металлургия, 1967. — 234 с.
7. *Кирдяшкин А. И., Юсупов Р. А., Максимов Ю. М.* Закономерности технологического горения порошковых систем на минеральной основе при получении пористых композиционных материалов // Физика горения и взрыва — 2002 — Т. 38, № 5. — С. 85–89.
8. *Филимонова Н. В., Иванов А. Б., Третьякова З. В.* Изучение возможности воспламенения шихты огнеупорного мертеля Фурнон–ЗХП при использовании алюминий-магниевого восстановителя // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 10 — С. 20–21.
9. *Иванова Н. О., Бойко Т. А., Ксандопуло Г. И.* Сиалонсодержащий СВС-огнеупор // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 10. — С. 20–21.
10. *Лорян В. Э., Боровинская И. П.* О горении алюминия в азоте // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 5 — С. 45–54.
11. *Попенко Е. М., Ильин А. П., Громов А. М. и др.* Горение в воздухе смесей промышленных порошков алюминия со сверхтонкими порошками алюминия и оксида алюминия // Физика горения и взрыва. — 2002 — Т. 38, № 2. — С 36–41

12. *Ильин А. П., Яблуновский Г. В., Громов А. А.* Горение аэрогелей смесей сверхтонких порошков алюминия и бора // Физика горения и взрыва — 1999. — Т. 35, № 6. — С. 61–64

13 *Процессы* массопереноса при спекании / Под ред. В. В. Скорохода. — Киев: Наукова думка, 1987. — 152 с.

14. *Ильин А. П., Громов А. А.* Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. — Томск. Изд-во Том. гос. ун-та, 2002. — 154 с.

15 *Ильин А. П., Попенко Е. М., Громов А. А., Шамина Ю. Ю.* Характеристики горения в воздухе агломерированных сверхтонких порошков алюминия // Физика горения и взрыва — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 66–70.

16. *Карпетьянц М. Х.* Химическая термодинамика — М.: Химия, 1975. — 584 с.

17 *Лисачук Г. В., Трусов Н. В., Трусова Ю. Д.* Прогнозирование равновесного состава продуктов высокотемпературного взаимодействия в сложных оксидных системах // Стекло и керамика. — 2003. — № 8. — С. 24–27

18. *Дегтярева Э. В., Кайнарский И. С.* Магнезиальносиликатные и шпинельные огнеупоры. — М., Металлургия, 1977. — 169 с.

19. *Sato Tadao, Takahashi Norihiro, Shimakage Kazuyoshi* Microwave joining of alumina to magnesia // Nippon Seramik-kusu Kuokoi gakujutsu rondunshi. J. Ceram. Soc. Jap — 1996 — Vol 1214 — P. 905–907

20 *Бундина Н. М., Андриянов Н. Т., Николаева Т. Д.* Керамика из ультрадисперсных порошков алюмомагнезиальной шпинели // Тез. докл. V Междунар. конф. «Научно-технические технологии». — Ярославль, 1998. — С. 270–272.

21 *Морозова Э. В., Папова Т. И., Лапшин А. Е.* Низкотемпературные методы синтеза алюмомагнетитовой шпинели и влияние на процесс ее спекания оксида иттрия // Журнал прикладной химии. — 1999. — № 4. — С. 547–551.

22. *Лисаченко Г. В.* Синтез кордиерита в условиях горения // Стекло и керамика. — 1989 — № 7. — С. 14–15.

23 *Иванова Н. О., Иванов А. Б.* Получение алюмомагнезиальной шпинели в режиме СВЧ // Огнеупоры и техническая керамика. — 1994. — № 12. — С. 10–12.

24 *Hong Sik Park, Kim Do Kyung* Effect of silica surface dopants on the formation of alumina/aluminum composites by the di-

rected metal oxidation of an aluminum alloy // J. Amer Ceram. Soc. — 2001 — Vol. 84. — P. 2526—2537.

25. *Химия синтеза сжиганием* / Под ред. Коидзуми: Пер. с яп. — М: Мир, 1998. — 247с.

26. *Стрелов К. К., Кащеев И. Д.* Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. — М: Metallurgia, 1996. — 608 с.

27. *Гусев А. А., Аввакумов Е. Г.* Кордиерит — перспективный керамический материал. — Новосибирск, 1999 — 166 с.

28. *Лисаченко Г. В., Владул А. Т., Ли А. Ф.* Синтез кордиерита в условиях горения // Стекло и керамика. — 1989 — № 7 — С 14—15

29. *Хабас Т. А.* Синтез керамических прекурсоров кордиерит-нитридного состава // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 12. — С. 28—33.

30. *Хабас Т. А., Ильин А. П., Верещагин В. И.* Синтез керамических порошков в режиме горения алюминия с силикатными материалами // Тр. Всерос конф «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов» — М., 2002. — С 497—500

31. *Хабас Т. А., Неввонен О. В.* Активирование процесса минералообразования добавками ультрадисперсного порошка алюминия // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Мат-лы 2-й Всерос научн. конф — Томск, 2002. — С 111—112

32. *Хабас Т. А., Неввонен О. В.* Сверхтонкие металлические порошки в технологии керамических материалов // Современные техника и технологии Тр 7-й междунар науч.-практ. конф. — Томск, 2002. — С. 75—76.

33. *Ильин А. П., Проскуровская Л. Т.* Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва — 1990. — Т. 26. — С. 71—72.

34. *Хабас Т. А., Неввонен О. В.* Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения // Керамические материалы: производство и применение: Мат-лы 5-й науч.-практ. конф. — М., 2003. — С. 58—60.

35. *Хабас Т. А., Мельников А. Г., Ильин А. П.* Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 14—19



36 *Физика* и химия горения нанопорошков металлов в азотсодержащих газовых средах сжиганием / Под ред. А. А. Громова. — Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 2007. — 332 с.

37. *Хабас Т. А.* Активирование синтеза алюмомагнезиальной шпинели добавками электровзрывного алюминия // Матлы Всерос конф.: Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (Третьи Ставропольские чтения). — Красноярск, 2003 — С 70–71.

38. *Авакумов Е. Г., Девяткина Е. Т., Косова Н. В.* Новый механохимический метод приготовления кордиерита и носителя на его основе // Кинетика и катализ — 1998. — Т. 39, № 5. — С 722–725.

39. *Ganesh A., Bhattacharjee S., Saha B. P., Johnson R., Mahajan Y. R.* A new sintering aid for magnesium aluminate spinel // Ceramics International — 2001. — № 27 — P. 773–779.

40 *Дятлова Е. М., Миненкова Г. Я., Колонтаева Т. В.* Интенсификация спекания муллито-кордиеритовой керамики с применением минерализаторов // Стекло и керамика. — 2000. — № 12. — С. 24–28.

41. *Kleebe H.-J., Siegelin F., Straubinger T., Ziegler G.* Conversion of  $Al_2O_3-SiO_2$  powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram // J. Eur. Ceram Soc. — 2001. — Vol. 21. — P. 2521–2533.

42 *Тахер Е. А., Дайн Э. П., Федосеева Т. И. и др.* Плотноспечная кордиеритовая керамика с расширенным интервалом спеченного состояния // Стекло и керамика — 1976 — № 10. — С. 24–26.

43. *Гусев А. А., Авакумов Е. Г., Винокурова О. Б., Салостий В. П.* Влияние добавок оксидов переходных металлов на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики // Стекло и керамика — 2001. — № 1 — С. 23–25.

44. *Патент РФ № 2211199 РФ.* Состав шихты для получения кордиеритовой керамики / Хабас Т. А., Костяная Е. А., Верещагин В. И., Ильин А. П., Вакалова Т. В. // Заявлено 30.04.2002. Оpubл. 27.08.2003. Бюл. № 24.

45. *Хабас Т. А., Ильин А. П., Верещагин В. И., Попенко Е. М.* Синтез керамических порошков в режиме горения алюминия с силикатными материалами // Тр. Всерос конф. «Процессы

горения и взрыва в физикохимии и технологии неорган. материалов». — М., 2002 — С. 497—500.

46. *Сабельфельд К. К., Сергиенко А. В., Долгов А. В., Попенко Е. М.* Компьютерный комплекс для синхронной видеосъемки и регистрации параметров процесса горения сверхтонких порошковых материалов // Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. науч. тр. VI Всерос. конф. — М., 2003. — С. 408—415.

47. *Аветиков В. Г., Зинько Э. И.* Магнезиальная электротехническая керамика. — М.: Энергия, 1973. — 184 с.

48. *Борисенко Н. И., Иноземцев С. В.* Прессование ультрадисперсного порошка нитрида бора в «сухом» виде // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Мат-лы VII Всерос. конф. 22—24 нояб. 2005. — М.: МИФИ, 2005. — С. 246—247

49. *Carole D., Frety N., Tedenac J. C., Marin-Ayral R.M.* Microstructural Study of Titanium Nitride Produced by High Pressure Combustion Synthesis // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. — 2004. — Vol. 13 — P. 107—119.

50. *Cirakoglu M., Toy C., Tekin A., Scott W. D.* The Formation of Aluminium Nitride-Boron Carbide-Aluminium Composites by Wetting Assisted Infiltration // Ceramics International. — 1997 — Vol. 23. — P. 115—118.

51. *Xue H., Munir Z. A.* The synthesis of composites and solid solutions of SiC-AlN by field-activated combustion // Scripta Materialia. — 1996. — Vol. 35. — P. 979—982.

52. *Merzhanov A. G.* Combustion processes that synthesize materials // Journal of materials processing technology. — 1996. — Vol. 56. — P. 222—241.

53. *Zakorzhevskii V. V., Borovinskaya I. P., Sachkova N.V.* Combustion Synthesis of Aluminum Nitride // Inorganic Materials. — 2002. — Vol. 38. — P. 1131—1140.

54. *Shin J., Ahn D. H., Shin M.S., Kim Y.S.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Aluminum Nitride under Lower Nitrogen Pressures // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000 — Vol. 83 — P. 230—235.

55. *Петрунин В. Ф., Рябев Л. Д.* Состояние и перспективы развития проблемы «Ультрадисперсные (нано-) системы» // Физикохимия ультрадисперсных систем. Мат-лы IV Всерос. конф. — М., МИФИ, 1998. — С. 15—20.

56 *Puszynski J.A., Liebig B., Dargag S., Swiatkiewicz J* Use of Nanosize Reactants in SHS Process // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. — 2003. — Vol. 12. — P. 107–119.

57 *Martinelli A., Ferretti M.* High Pressure Bulk Nitridation of Transition Metals by Combustion // Int. J. Self-Propag. High-Temp Synt — 2001. — Vol. 10. — P. 403–416.

58. *Brewal E., Aghajanian M. K, Biel J. P., Antolin S.* Structure of AlN/Al and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al Composites Produced by the Directed Oxidation of Aluminum // J. Amer Ceram Soc. — 1993. — Vol. 76 — P. 1865–1868.

59. *Koji Atarashiya.* Aluminum nitride/metal composites using ultra-fine aluminum particles and their application for joining // Journal of Materials Processing Technology. — 1995. — Vol. 54 — P. 54–59.

60. *Добрынин А. В.* Новые керамические материалы из нитрида алюминия // Неорганические материалы. — 1992 — Т 28, № 7. — С 1349–1359.

61 *Андреевский Р. А* Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. — 1994. — Т. 63, № 5. — С 431–448

62. *Okada Takuya, Toriyama Motohiro, Kanzaki Shuzo.* Synthesis of aluminum nitride sintered bodies using the direct nitridation of Al compacts // J Eur Ceram. Soc. — 2000 — Vol. 20. — P 783–787

63 *Nicolaescu I V., Tardos G., Riman R. E.* Thermogravimetric Determination of Carbon, Nitrogen and Oxygen in Aluminum Nitride // J. Amer. Ceram. Soc. — 1994. — Vol. 77. — P 2265–2272.

64. *Trice R. W., Halloran J. W* Investigation of the Physical and Mechanical Properties of Hot-Pressed Boron Nitride/Oxide Ceramic Composites // J Amer. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82. — P. 2563–2565

65. *Troadec C Goerriot P., Verdiner P.* AlN Dispersed Reinforced Aluminum Composite // J. Eur. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 17. — P. 1867–1875.

66. *Panda P. K., Mariappan L., Kannan T S.* Carbothermal reduction of kaolinite under nitrogen atmosphere // Ceramics International. — 2000. — Vol. 26. — P. 455–461.

67. *Zheng J., Forshund B* Carbothermal synthesis of aluminum oxinitride (ALON) powder. influence of starting materials and

synthesis parameters // J. Eur. Ceram Soc. — 1995. — Vol. 15. — P. 1087–1100.

68. Ильин А. П., Верещагин В. И., Громов А. А., Яблунцовский Г. В. Структурные особенности порошкообразных нитридсодержащих материалов — продуктов горения алюминия и бора // Стекло и керамика. — 1999. — № 5. — С. 31–33.

69. Бухарин Е. Н., Власов А. С., Алексеев А. А. Керамика на основе нитрида алюминия и металлов // Стекло и керамика. — 1985. — № 2. — С. 23–25.

70. Хабас Т. А. Интенсификация процессов фазообразования и формирование структуры керамических материалов в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-C$  с добавками нанодисперсных порошков металлов: Дис. . д-ра техн. наук. — Томск, 2005 — 350 с

71. Хабас Т. А., Верещагин В. И., Неввонен О. В. Синтез сложных соединений в бинарных и тройных оксидных системах с добавками нанодисперсного алюминия // Новые огнеупоры. — 2003. — № 6. — С. 35–38.

72. Боровинская И. П., Лорян В. Э. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана при высоких давлениях азота // Порошковая металлургия. — 1978 — № 11. — С. 42–45.

73. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. — М: Металлургия, 1965 — 240 с.

74. Borovinskaya I. P., Vadchenko S. G., Hahn Y. D., Song I. H. Titanium Saturation with Nitrogen at Self-propagating High-temperature Synthesis // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. — 1996 — Vol. 5. — P. 27–32.

75. Willems H. X., Van Hal P. F., Metselaar R., de With G. AC-Conductivity measurements on  $\gamma$ -aluminium oxynitride // J. Eur. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 15. — P. 1157–1161.

76. Xidong W., Fuming W., Wenchao L. Synthesis, microstructures and properties of  $\gamma$ -aluminium oxynitride // Mater. Sci. Eng. A — 2003. — Vol. 342. — P. 245–250.

77. Kim Y. W., Park H. C., Lee Y. B. et al. Reaction sintering and microstructural development in the system  $Al_2O_3-AlN$  // J. Eur. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 21. — P. 2383–2391.

## **Глава 5. Физико-химическое моделирование горения нанопорошков металлов. Технологии с использованием горения нанопорошков металлов**

### **5.1. Физико-химическое моделирование нитридообразования при горении порошков металлов в воздухе**

Присутствие азотсодержащих соединений в продуктах горения металлов в воздухе закономерно, так как в воздухе содержится 79 об % азота. Согласно теоретическим расчетам, впервые выполненным в работе [1], при горении капли алюминия в воздухе достаточно высока вероятность образования и последующего догорания AlN как соединения, отражающего одновременное присутствие двух окислителей. В работе [2] при полуколичественной оценке показано, что продукты сгорания алюминия в воздухе содержат 3–5 % связанного азота по отношению к содержанию связанного кислорода. К сожалению, в большинстве работ по горению металлов в воздухе не проводился химический анализ промежуточных и конечных конденсированных продуктов, что обусловлено методическими трудностями в определении соединений в жидкой и газовой фазах. Спектральные методы для измерений данного типа имеют небольшую точность, поэтому большинство исследований состава промежуточных соединений проводилось по косвенным характеристикам (например, температуре горения, яркости свечения и т. д.).

Формирование самостоятельных фаз нитридов в конечных продуктах горения металлов III–IV групп и бора является фундаментальной особенностью их горения в воздухе. При этом существенным является стабилизация больших количеств (более 50 мас. %) нитридов, т. е. в условиях высоких температур происходит их капсулирование устойчивыми к окислению продуктами: в противном случае происходило бы доокисление нитридов.

Полученные авторами экспериментальные результаты (гл. 2–4) и термодинамический анализ дают основания предполагать образование нитридов на второй (высокотемпературной) стадии горения металлов в воздухе. На этой стадии происходят два разнонаправленных процесса: повышение скорости горения и температуры горения с одновременным понижением величины теплового эффекта, т. е. при горении энергия выделяется в нетепловой форме. Так, энтальпия образования AlN в ~2,5 раза меньше, чем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расчете на 1 моль алюминия (табл. 5.1).

Таблица 5.1

*Термодинамические свойства алюминия, бора, титана и циркония и их оксидов и нитридов*

Соединение	Температура плавления, °С	Энтальпия образования $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	Стандартная энтропия $\Delta S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Теплоемкость $C_p$ , Дж/(моль·К)
B (т)	2074	0	6	11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	450	-1255	54	63
B <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г)	—	-462	—	—
BO (г)	—	+10	—	—
BO <sub>2</sub> (г)	—	-324	—	—
α-BN (т)	3000	-251	15	20
Al (т)	660	0	28	24
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	2044	-1675	51	79
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	—	-1657	53	83
AlO (г)	—	+67	218	31
Al <sub>2</sub> O (г)	—	-144	257	51
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г)	—	-406	280	61
AlN (т)	2430 (возг.)	-319	20	30

Соединение	Температура плавления, °С	Энтальпия образования $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	Стандартная энтропия $\Delta S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Теплоемкость $C_p$ , Дж/(моль·К)
Ti (т)	1671	0	31	25
TiO (т)	1780	-526	35	40
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	1842	-1518	77	96
TiO <sub>2</sub> рутил (т)	1870	-944	50	56
TiO <sub>2</sub> анатаз (т)	—	-939	50	56
TiN <sub>x</sub> (т)	2947	-323	30	37
Zr (т)	1855	0	39	25
ZrO <sub>2</sub> (т)	2170	-1100	50	56
ZrN (т)	2990	-371	39	40

Использование промышленных порошков металлов вместо НП в качестве исходных реагентов не ухудшает условия для синтеза нитридов в воздухе (см. гл. 2). При сжигании порошков металлов в смесях с сильными окислителями (например, нитратами) в атмосфере воздуха или в факеле, содержание нитридов в продуктах сгорания будет значительно меньше (см. гл. 3), чем при сжигании порошков в слое, так как в зоне высоких температур в этом случае будет больше удельная концентрация кислорода. Одновременно увеличится и время пребывания частиц нитрида в зоне высоких температур, что будет способствовать его доокислению.

### **5.1.1. Стадийность при горении порошков металлов в воздухе и ее связь со структурой порошков**

Стадийность горения порошков металлов наблюдается не только в воздухе, но и при наличии только одного газообразного окислителя — кислорода, азота или углекислого газа. Наблюдаемое число стадий повышения-понижения температуры может превышать две, что зависит от вида порошка металла, его насыпной плотности и давления газообразного окислителя.

В этом случае наличие стадий может быть связано с формированием промежуточных соединений металлы III–IV групп, как, правило, имеют неустойчивые оксиды в низших степенях окисления (табл. 5.1). Структура волны горения алюминия в азоте, предложенная в работе [3], включает наличие зоны догорания – второй стадии горения алюминия в воздухе, что согласуется с экспериментальными данными авторов (см. гл. 2–4) по горению порошков металлов в воздухе

После первой стадии горения порошков металлов в воздухе при атмосферном давлении содержание металла в образцах уменьшается на 2–7 мас. %, т. е. происходит только поверхностное взаимодействие частиц с воздухом. Согласно расчетам, количества теплоты, выделившегося при окислении 1 моля алюминия кислородом, достаточно, чтобы нагреть до 660 °С и расплавить 63,5 моля алюминия (в адиабатических условиях) или довести до кипения 23,9 моля алюминия, т. е. запас тепла при окислении более чем достаточен для формирования самоподдерживающегося процесса окисления на первой стадии. После первой стадии поверхностного горения в продуктах горения обнаружены следы связанного азота (см. гл. 1). Возможность перехода процесса горения во вторую стадию связана с величиной «критической» массы образца, с формой образца, насыпной плотностью порошков, которые определяют возможность самоподдерживающегося процесса горения

Наличие второй (нитридообразующей) стадии горения в воздухе порошков металлов определяется высокопористой структурой свободнонасыпанных порошков – частицы имеют лишь точечные контакты друг с другом. В случае нанопорошков частицы вообще не контактируют друг с другом, так как каждая частица окружена плотной газовой «шубой». Поэтому для достаточно мелких частиц – от десятков нанометров до нескольких микрометров (марки порошков алюминия НП, АСД-6, ПАП-2) тепло химической реакции горения не успевает отводиться и практически полностью тратится на плавление новых порций металла. При температурах, соответствующих горению, летучесть жидких металлов в присутствии их оксидов (продуктов горения) увеличивается на порядки, газообразные промежуточные оксиды и расплав алюминия быстро реагируют с атмосферным азотом, образуя нитриды.



Таблица 5.2

Расчетные значения количества воздуха, содержащегося в порах образца и фактически поглощенного при горении НП Al массой 3 г

Начальная пористость образцов, %	Начальная масса воздуха в порах таблетки, г	Начальный объем воздуха в порах таблетки, л	Масса воздуха, фактически поглощенная при сгорании, г	Объем воздуха, фактически поглощенный при сгорании, л	Отношение массы воздуха в порах образца к фактически поглощенной при полном сгорании, %
96,3*	0,0224	0,0174	1,45	1,13	1,55
81,5**	0,0190	0,0147	1,12	0,87	1,70
79,6**	0,0185	0,0144	1,06	0,83	1,75
77,8**	0,0181	0,0141	1,01	0,79	1,79
75,9**	0,0177	0,0137	0,96	0,75	1,85
74,1**	0,0172	0,0134	0,93	0,72	1,86
72,2**	0,0168	0,0131	0,89	0,69	1,89
70,4**	0,0164	0,0127	0,84	0,65	1,96

\* Свободнонасыпанный (неуплотненный) нанопорошок алюминия.

\*\* Прессованный нанопорошок алюминия

Одним из значимых вопросов нитридообразования при горении порошков металлов является способ подвода газообразного компонента к фронту горения. Из расчета количества воздуха (табл. 5.2), находящегося в порах порошкообразных образцов НП Al, при атмосферном давлении и при известном составе продуктов сгорания (рис. 5.1), следует, что изначально содержание воздуха в порах образца составляет лишь до 2 % от количества, фактически необходимого для горения алюминия в воздухе. Следовательно, воздух подводится к фронту горения не из порового пространства, а путем фильтрации через продукты горения, так как пористый образец НП Al практически газонепроницаем, что было подтверждено ранее и для микронных порошков [4]. Поэтому, подвод воздуха навстречу фронту горения через исходный порошок незначителен

Таблица 5.3  
 Расчетные и экспериментальные значения количества воздуха, необходимого для сгорания порошков металлов  
 при атмосферном давлении в воздухе

Исходный порошок	$\rho_{\text{рас}}, \text{кг/м}^3$	Истинная плотность $\rho_{\text{ист}}, \text{кг/м}^3$	Пористость $\Pi, \%$	Объем образца массой 3 г, л	Масса воздуха в порах образца, г	Масса воздуха, факти- чески поглощенная при полном сгорании образца массой 3 г при составе конечного продукта: 40 % нитрид + 40 % оксида + 20% остаточный металл*, г	Отношение массы воз- духа в порах образца к фактически поглощенной при полном сгорании, %	Давление, необходимое для реакции только за счет воздуха, содержа- щегося в порах образцов, МПа
АСД-1	1600	2700	40,7	0,0190	$6 \cdot 10^3$	1,45	1,31	24,7
АСД-4	900		66,7	0,0330	$2 \cdot 10^3$	1,45	2,28	8,5
ПАП-2	440		83,1	0,0680	$4 \cdot 10^3$	1,45	4,69	3,3
НП А1	100	2350	96,3	0,0300	$2 \cdot 10^2$	1,45	2,07	6,5
НП В	150		93,6	0,0200	$1 \cdot 10^2$	6,76	0,30	4,7
НП W	1220		93,7	0,0025	$2 \cdot 10^3$	0,69	0,36	3,8
T <sub>1</sub> ПТМ	1140	4505	74,7	0,0026	$2 \cdot 10^3$	1,15	0,23	7,6
Zr ПЦрКЗ	1860	6511	71,4	0,0016	$9 \cdot 10^3$	0,61	0,26	6,8

\* Экспериментальный состав продуктов сгорания в воздухе небольших порошкообразных образцов  $m < 10$  г

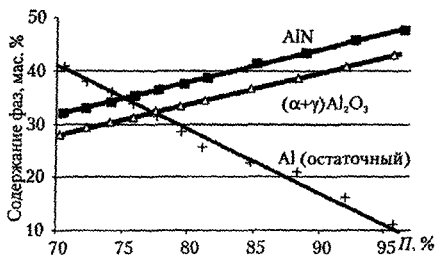


Рис 5.1 Содержание фаз в продуктах сгорания прессованных таблеток НП Al в воздухе при  $P = 0,1$  МПа в зависимости от пористости исходных образцов

Расчет объема воздуха, содержащегося в порах порошкообразных образцов, которого достаточно для их полного сгорания (табл. 5.3), показывает, что давление, необходимое для этого, составило бы 3,3–24,7 МПа для различных металлов (по уравнению Менделеева–Клапейрона). Таким образом, предположения о том, что при окислении и горении свободнорассыпанных или прессованных порошков металлов в воздухе происходит выгорание кислорода, а затем реакция только с азотом (нитридообразование) [5], были бы справедливы только при сверхвысоких давлениях.

При атмосферном давлении исследуемые порошкообразные образцы металлов при сгорании поглощали в сотни раз больше воздуха, чем содержится в порах образца и последовательное выгорание кислорода, а затем азота исключено. Таким образом, процесс горения НП Al в воздухе, а следовательно, нитридообразования протекает при свободном доступе (в потоке) обоих окислителей — кислорода и азота.

### 5.1.2. Термодинамика нитридообразования при горении порошков алюминия в воздухе

Значимые реакции горения алюминия с учетом агрегатных состояний исходных, промежуточных и конечных продуктов горения при наличии двух окислителей — кислорода и азота — представлены в табл. 5.4.

Таблица 5 4

Тепловые эффекты возможных реакций, протекающих при горении алюминия в воздухе

Первая стадия горения (T=400–700 °C)			Экзотермические реакции		
Эндотермические реакции	T, °C	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	Реакция	T, °C	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль
Al(т) → Al(ж)	660	10	4Al(ж) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т) ↔ 3Al <sub>2</sub> O(г)	700	-51
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т) → α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	1200	19	2Al(т) + 3/2O <sub>2</sub> → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)		-1676
Вторая стадия горения (T=800–2500 °C)					
Al(ж) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т) ↔ 3AlO(г)	600–800	67	4Al(ж) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т) ↔ 3Al <sub>2</sub> O(г)	700	-51
Al(ж) → Al(г)	2467	291	Al <sub>2</sub> O(г) + O <sub>2</sub> (г) → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж)		1693
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т) → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж)	2047	109	2AlO(г) + 1/2O <sub>2</sub> (г) → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж)		1609
Al <sub>2</sub> O(г) ↔ Al(г) + AlO(г)		544	2Al(г) + 3/2O <sub>2</sub> (г) → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж)	2467	-1567
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж) ↔ 2Al(г) + 3O(г)	1763–2321	3037	1/2Al <sub>2</sub> O(г) + 1/2N <sub>2</sub> (г) → AlN(г) + 1/4O <sub>2</sub> (г)		-302
AlN(т) ↔ AlN(г)	2400	545	Al(г) + N <sub>2</sub> (г) → AlN(т)		-611
Догорание (T=1500–400 °C)					
			2AlN(г) + 3/2O <sub>2</sub> (г) → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г) + N <sub>2</sub> (г)		-1038
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж) → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г)		-109

Основным источником тепла при высокой температуре (более 2000 °С) является реакция окисления алюминия до  $Al_2O_3$  (табл. 5.4). Нитрид, образующийся из жидких и/или газообразных промежуточных продуктов, конденсируется, отбирая тепло горения, и стабилизируется, покрываясь с поверхности оксидом или оксинитридом, т. е. соединениями, устойчивыми к окислению при высоких температурах

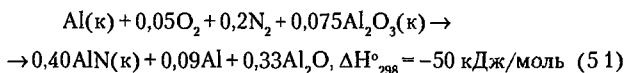
Следовательно, механизм нитридообразования в воздухе связан с кинетическим торможением термодинамически разрешенных реакций окисления  $AlN$ . Последние публикации подтверждают экспериментальные данные по горению порошков металлов, полученные авторами  $AlN$  обнаружен при горении смесей порошков алюминия и графита, предварительно активированных в планетарной мельнице [6–7]. В этих работах приведены фотографии, отражающие двухстадийный процесс горения таких смесей в воздухе. Но механизм образования  $AlN$ , предлагаемый авторами работы [7], требует существенной корректировки: утверждается, что необходимым условием двухстадийности является образование  $CO_2$ , но этот продукт приводил бы к сильной газификации и иным условиям горения. Кроме того, из материала гл. 1–4 ясно, что  $AlN$  в воздухе образуется и в отсутствие углерода и его соединений

В работе [5] проведено исследование окисления порошкообразного лантана в воздухе при линейном нагреве. В качестве конечного продукта окисления обнаружен нитрид  $LaN$ . Отмечается, что «... в условиях скоростного нагрева реакционное пространство вокруг образца обедняется по кислороду вследствие интенсивного взаимодействия, и металл, по существу, находится в среде чистого азота». Но геометрически в объеме образца порошка при атмосферном давлении не может содержаться столько азота, чтобы сформировать нитрид: для этого объем азота должен быть значительно больше (табл. 5.2–5.3). То есть азот связывается путем фильтрации через слой продуктов горения, игольчатая структура которых характерна для продуктов СВС, а также других методов синтеза нитридов с участием газообразных промежуточных продуктов.

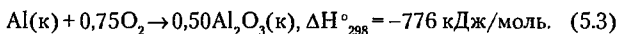
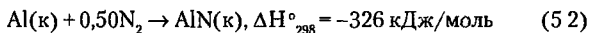
При исследовании карботермического синтеза  $AlN$  отмечается, что «при  $T \geq 1400$  °С увеличивается вклад газофазных реакций, связанных, вероятно, с появлением субоксидов алюминия в газо-

вой фазе, что приводит к формированию AlN в виде волокон.. ». В работе [8] приведены электронно-микроскопические фотографии частиц графитоподобного BN, полученного с помощью карботермического синтеза. Структура продуктов такого азотирования аналогична структуре продуктов горения НП Al в воздухе.

В работе [1] в рамках модели горящей капли алюминия сделан расчет, в котором определялись скорость горения капли алюминия и скорость накопления или исчезновения конденсированных  $Al_2O_3$  и AlN на поверхности горящей капли. При горении капли в смеси кислорода с азотом при объемном соотношении  $O_2/N_2 = 1/4$  для давления  $P = 0,1$  МПа и температуры окружающей среды  $T = 300$  К получили, предполагая на капле металла Al (к) наличие оксида  $Al_2O_3$  (к) и нитрида AlN (к):

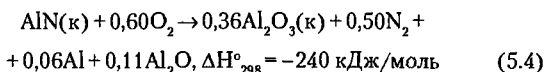


при температуре капли  $T = 2400$  К. Нитрид алюминия накапливается на горящей капле в таком количестве, что 40 % сгорающего металла остается в этом остатке. Теплота 50 кДж/моль (тепловой эффект брутто-реакции) отводится от горящей капли. Этот эффект гораздо меньше теплового эффекта основных экзотермических реакций горения (при  $T = 2400$  К):



По расчету оказывается, что при горении алюминия в воздухе на капле образуется исключительно AlN(к). Масса остатка составит 58 % от массы исходной капли алюминия.

После горения капли с образованием нитридного остатка AlN(к) горение может продолжаться. Был рассчитан поэтому вариант горения AlN(к) с образованием  $Al_2O_3$ (к), который для условий горения в смеси ( $0,2O_2 + 0,8N_2$ ) при  $P = 0,1$  МПа и  $T = 300$  К дает реакцию (5.4).



при  $T = 2410$  К.

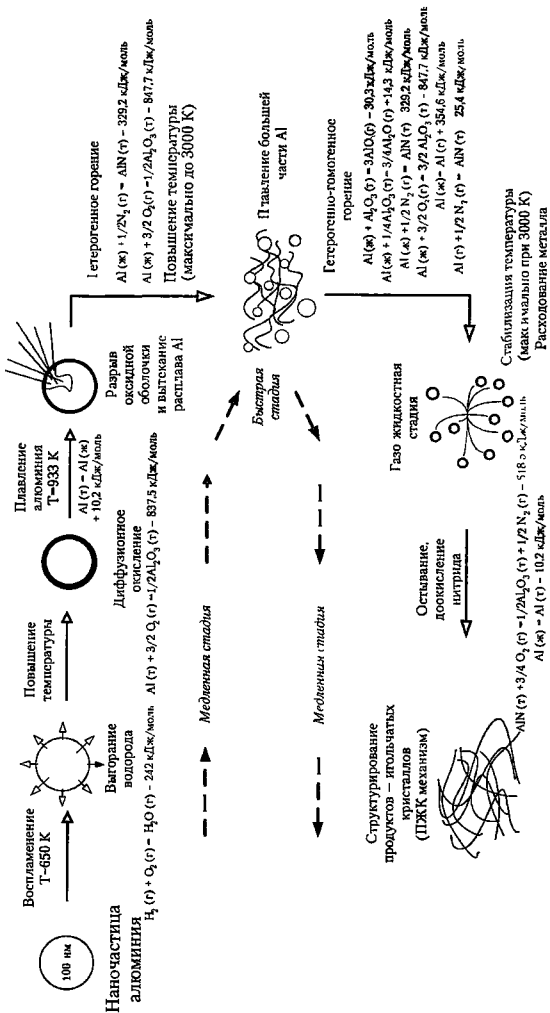


Рис. 5.2. Физико-химическая модель горения НП Al в воздухе. Приведены энтальпии реакций ( $-\Delta H^\circ_{298}$ ), кДж/моль

Варианты (5.1) и (5.4) могут составить последовательные стадии процесса горения. Время горения в двухстадийном процессе  $Al \rightarrow AlN \rightarrow Al_2O_3$  будет определяться более медленной стадией горения нитрида.

Результаты термодинамических расчетов полностью подтвердились при экспериментальном исследовании нитридообразования при горении порошков алюминия в воздухе. Нитрид алюминия образуется в конечных продуктах горения и может догорать при условии плохого теплоотвода от остывающего образца, что характерно, например, для циркония, у которого нитрид имеет низкую теплопроводность (гл. 4).

Содержание остаточного алюминия в продуктах горения зависит от дисперсности реагента — металла. Так, в составе продуктов горения порошков алюминия АСД-4 в азоте даже при  $P = 100$  МПа обнаружен, кроме  $AlN$ , остаточный  $Al$  [3]. Массовое содержание остаточного алюминия составляло 10–15 %, что приблизительно соответствовало содержанию остаточного алюминия в продуктах горения порошков алюминия в воздухе при  $P = 0,1$  МПа

*Таким образом, по данным авторов, сжигание порошков алюминия в азоте при высоких давлениях с целью получения нитридов экономически нецелесообразно по сравнению с использованием воздуха при атмосферном давлении*

### **5.1.3. Структура волны горения порошков металлов в воздухе**

На основе полученных в гл. 1–4 экспериментальных данных предложена структура волны горения с распределением по стадиям соответствующих физико-химических процессов

#### **Горение НП алюминия.**

**Стадия 1 (воспламенение и «поверхностное» горение частиц).** В условиях процессов горения, реализованных в данной работе, частицы алюминия после воспламенения ( $T_{\text{воспл}} \geq 300$  °С для НП  $Al$ ) окисляются с поверхности, практически не изменяя морфологии, т. е. происходит диффузия кислорода через слой оксида на поверхности (рис 5.2). Низкие температуры воспламенения частицы обуславливает сгорание водорода,



запасенного в частицах при хранении. Его количество чрезвычайно велико для наночастиц и составляет 1–2 мас. % для  $\text{Ni Al}$ . Выгорание водорода обеспечивает дополнительный разогрев частицы на 1-й стадии горения.

При воспламенении и диффузионном окислении толщина пленки оксида на частицах растет. Но низкая теплопроводность свободнаосыпанных  $\text{Ni Al}$ , которая снижается при увеличении размеров частиц, способствует накоплению тепла в локальной зоне порошкообразного образца. В результате этого образуются локальные очаги (несколько мкм) разогрева  $\text{Al}$  до температуры плавления. Определенную роль начинают играть также газофазные реакции образования субоксидов, которые начинаются уже при 600–650 °С (для наночастиц). Для микронных частиц алюминия воспламенение обеспечивается при условии плохого теплоотвода, например, при смешивании порошков с оксидными наночастицами, создающими эффект «теплоизоляции» частиц металла (см гл 2).

**Стадия 2 (быстрое горение).** При плавлении  $\text{Al}$  происходит увеличение объема (6,6 % при 658 °С, 13 % при 1000 °С), в результате пленка оксида прорывается и жидкий  $\text{Al}$  вытекает. Далее происходит очень быстрая реакция расплава алюминия с азотом, сопровождаемая резким ростом температуры до 2000 °С и более.

Высокая яркость зоны быстрого горения свидетельствует о наличии газообразных продуктов – паров металла и субоксидов, которые обладают большой восстановительной способностью. Таким образом, кислород расходуется очень быстро ввиду небольшой его концентрации в воздухе, и жидкий или газообразный  $\text{Al}$  реагирует непосредственно с азотом с образованием нитрида в твердой фазе. Следует отметить, что для системы « $\text{Al-N}$ » не зафиксировано промежуточных соединений, кроме  $\text{AlN}$  [9].

**Квазистационарное «объемное» горение.** Малые размеры исследованных порошкообразных образцов приводят к тому, что тепло горения в значительной степени передается продуктам и в небольшой степени отводится через подложку. Уменьшение температуры на этой стадии происходит медленно, при этом горение происходит во всем объеме образца, на термограмме наблюдается второй максимум температуры, связанный с возвратным движением волны горения (рис. 5.3). Режим горения можно отнести к тепловому взрыву с фазовым переходом [10].

**Догорание (зона формирования и кристаллизации конечных продуктов).** Остывание продуктов горения начинается с внешней поверхности конических образцов. Значительная часть продуктов горения стабилизируется в виде анизотропных игольчатых кристаллов различного размера. Субмикронные кристаллы образуются в непосредственной близости от фронта горения, а на стадии остывания образцов они укрупняются и достигают длины до 100 мкм и диаметра несколько микрометров. Механизм роста игольчатых кристаллов, наиболее вероятно, соответствует схеме «пар — жидкость — кристалл», при которой игольчатые кристаллы AlN (основной фазы продуктов горения) формируются непосредственно из газовой реакции, при этом капли алюминия служат зародышеобразователями.

Игольчатые кристаллы AlN с поверхности покрыты газонепроницаемой пленкой оксида, что позволяет им стабилизироваться, хорошо окристаллизоваться и не доокислиться кислородом воздуха. Кроме того, формированию нитридов в воздухе способствует достаточно быстрое охлаждение продуктов горения до температуры ниже 1000 °С, при которой, по данным ДТА, начинается окисление продуктов горения в воздухе.

Для НП Al и пудры ПАП-2, имеющих удельную поверхность 5—8 м<sup>2</sup>/г, скорость горения несколько выше, чем для грубодисперсных порошков, и составляет до ~5 мм/с при атмосферном давлении, в то время как для порошков АСД скорость горения не превышает 1 мм/с.

В реакциях синтеза AlN сжиганием в воздухе максимальная температура горения ограничена сверху температурой сублимации AlN при атмосферном давлении — 2400 °С, так как сублимация требует значительных затрат тепла. То есть для получения AlN в значительных количествах максимальная температура горения должна быть ниже температуры сублимации AlN. В то же время при сжигании НП Al степень превращения всегда была выше (см. гл. 1—4), чем для микронных порошков, так как малый размер частиц позволяет провести реакцию горения более полно.

**Горение порошков циркония, титана и бора в воздухе.** В работе исследовались порошки циркония, которые длительное время хранились в воде или в изоамиловом спирте. ДТА таких порошков (см. гл. 1) согласуется с данными по горению свобод-

нонасыпанных образцов — сразу после воспламенения горение переходит во 2 стадию (экзоэффект на ДТА) и происходит мгновенная реакция с воздухом (азотирование). Причиной высокой скорости горения может быть насыщенность порошков циркония водородом, что подтверждается наличием рефлексов гидрида циркония на рентгенограммах порошка циркония.

Реакции взаимодействия циркония с кислородом и азотом являются высокоэкзотермичными и быстро разогревают металл до плавления ( $1855\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), образующийся нитрид циркония имеет структуру высокопористой губки (см. рис. 5.2), т. е. образуется из расплава. Проведение процесса горения образцов циркония на подложках с плохим теплоотводом приводит к полному его доокислению до  $\text{ZrO}_2$  (по данным РФА).

Порошки титана имеют во многом схожий характер горения с цирконием, но синтез нитридов протекает с меньшими скоростями на 2-й стадии ( $40\text{--}50\text{ см/с}$  для  $\text{Zr}$  и  $4\text{--}5\text{ см/с}$  для  $\text{Ti}$  соответственно).

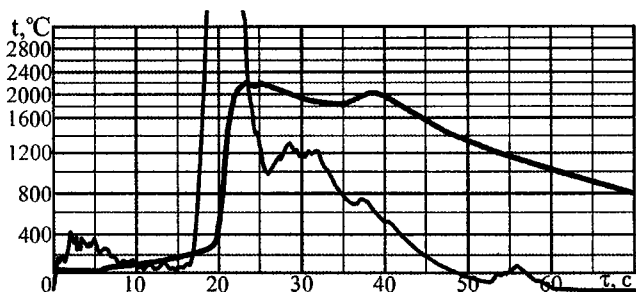


Рис 5.3 Осциллограмма горения образца НП Al массой 3 г на открытом воздухе

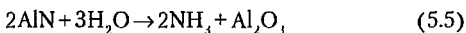
Особенностью горения порошков бора является образование легкоплавкого продукта горения —  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Поэтому синтез нитрида бора удалось реализовать только в условиях горения смеси НП ( $\text{Al} + 50\% \text{ B}$ ) в воздухе, а синтез нитрида вольфрама в воздухе усложняется тем, что образующийся при горении оксид  $\text{WO}_3$  вступает в термитную реакцию с  $\text{Al}$  с резким повышением температуры и диспергированием смеси (см гл 2)

## 5.2. Перспективы технологического использования нанопорошков металлов и процессов их горения в воздухе

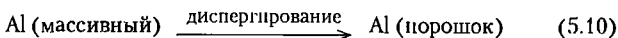
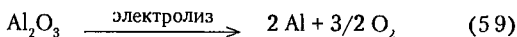
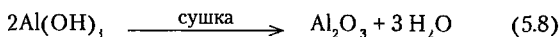
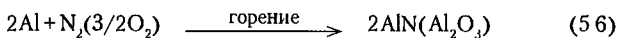
### 5.2.1. Химическое связывание азота воздуха при горении

Проблема связывания азота воздуха является одной из фундаментальных задач химии. В основе исторически сложившегося промышленного метода получения связанного азота в виде аммиака лежит химическое взаимодействие элементарного азота с водородом. При этом азот получают криогенной разгонкой воздуха. Реагенты для синтеза аммиака — газообразные  $N_2$  и  $H_2$  — являются чрезвычайно дорогостоящим, взрывоопасным и токсичным сырьем. Синтез аммиака по методу Габера—Боша осуществляется в жестких условиях на железном катализаторе при высоких температурах (300–400 °С) и давлениях (35–100 МПа) [11]. В настоящее время это единственный промышленный процесс химического связывания азота воздуха (выход аммиака не превышает 30 %). До сих пор не разработаны катализаторы, способные обеспечить достаточно высокие скорости синтеза аммиака при температуре ниже 350 °С [12]. Поиск новых методов азотфиксации связан с химией азота в бактериальных процессах при температурах 10–30 °С и атмосферном давлении (см. гл. 1). За последние 35 лет он привел к открытию ряда химических реакций азота [13], протекающих при низких температурах и давлениях, например, реакции  $N_2$  с соединениями переходных металлов в восстановительных условиях [12]. В работах А. Е. Шилова с соавт. показана возможность восстановления азота соединениями переходных металлов в протонных и апротонных средах. Наиболее интересные каталитические системы включают соединения титана, циркония, ванадия, молибдена и вольфрама в комбинации с очень сильными восстановителями, такими как металлический натрий или его амальгамы, боргидрид натрия и подобные им реагенты. Широкомасштабное использование таких систем в промышленности затруднительно из-за высокой стоимости реагентов и низких скоростей процессов [12].

В природе связывание атмосферного азота осуществляется азотфиксирующими бактериями *Azotobacter* при комнатной температуре и атмосферном давлении [14]. Существует противоречие между способностью микроорганизмов, содержащих нитрогеназу (азотфиксирующий фермент), эффективно связывать азот прямо из атмосферы при обычных температурах и давлениях и исключительной химической инертностью молекулы азота при низких температурах и давлениях (см. также гл 1) Задолго до разработки метода Габера—Боша для связывания атмосферного азота предлагалось использовать гидролиз AlN [15] При гидролизе технического AlN горячей водой выделяется аммиак, а оксид алюминия регенерируется по реакции (5.5):



Результаты проведенных исследований по синтезу AlN из промышленных микронных порошков при их горении в воздухе (см гл 4) позволили предложить новый метод синтеза аммиака в виде циклического процесса, включающего стадии химического связывания азота при горении порошкообразного алюминия в воздухе (5.6), гидролиза конечных продуктов горения с образованием аммиака (5.7), сушки гидроксида алюминия (5.8), восстановления оксида алюминия с помощью электролиза (5.9) и стадию диспергирования алюминия (5.10).



При гидролизе продуктов сгорания, в том числе AlN, образуются аммиак, гидроксиды и оксиды алюминия Согласно данным рентгенофазового анализа, присутствующие в продуктах сгорания нитрид и оксинитрид алюминия после обработки водой (кипячение, 1 ч) не обнаруживаются ни в мелкой, ни в крупной фракции продуктов, т. е. гидролиз протекает практически полностью. Прямое связывание азота воздуха существенно

упрощает процесс синтеза аммиака по циклу от алюминия до алюминия (5.6)—(5.10). Наиболее энергозатратной стадией в цикле получения аммиака является электролиз алюминия (5.9) на 1 т алюминия требуется  $2 \cdot 10^4$  кВт·ч [16]. В то же время процессы (5.6) и (5.7) экзотермичны, а стадия (5.8) требует прогрева продуктов до  $400^\circ\text{C}$ . На диспергирование массивного металла (5.10) будет затрачено еще  $(1,0-1,5) \cdot 10^4$  кВт·ч/т электроэнергии. В предлагаемой технологической схеме получения аммиака отсутствуют аппараты повышенного давления, а тепло горения алюминия может частично утилизироваться. Гидролиз продуктов горения осуществляется горячей водой или слабыми растворами щелочей. Анализ показывает, что полная себестоимость единицы продукта (аммиака) по методу Габера—Боша почти в 2 раза превышает таковую для предложенного нового метода. Практический выход аммиака в предложенном способе составляет 50 мас. единиц на 100 мас. ед. алюминия (без учета побочных продуктов гидролиза, представляющих собой тонкодисперсный гидроксид алюминия в количестве 140 мас. ед.). Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения предлагаемой схемы (расчет выполнен по промышленному выпуску 460 000 т/г. аммиака) равен 4,8 млн руб. (в ценах 2000 г.). Целевая прибыль от внедрения предложенной технологической схемы превышает аналогичную по методу Габера—Боша почти в 3 раза (7,4 и 2,3 млн руб. соответственно) [15].

Таким образом, связывание азота в процессе горения алюминия с последующим гидролизом может быть альтернативой существующему промышленному способу синтеза аммиака, так как не требует поддержания повышенных температур и давлений, сложного оборудования для получения чистых газов азота и водорода. В качестве Al-содержащего сырья для синтеза могут использоваться порошкообразные отходы алюминиевой промышленности или алюминиевые тонкостенные емкости, AlN может быть получен в процессе горения Al-содержащего сырья в воздухе.

### 5.2.2. Горение тепловыделяющих порошкообразных смесей «металл—оксид» в воздухе

Тепловыделяющие смеси на основе порошкообразных алюминия (бора) и воздуха значительно превосходят по удельной энергоемкости известные термитные смеси  $\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$  [17], по практическое применение таких смесей ограничено из-за низкой активности промышленных порошков. Существующая проблема повышения активности микронных порошков алюминия и бора в составе тепловыделяющих энергетических смесей решается различными способами, одним из которых является объемно-поверхностное легирование частиц порошка редкоземельными элементами I—III групп периодической системы [18—19].

Другой способ увеличения активности порошкообразных металлов при их горении в тепловыделяющих энергетических смесях — уменьшение размеров их частиц [20]. При уменьшении размеров частиц снижается температура начала окисления для большинства металлов [21]. Небольшое разбавление порошкообразных металлов их оксидами приводит к уменьшению теплопроводности смесей, что также способствует достижению более высокого прогрева горючего в узкой зоне реакции и обеспечивает самоподдерживающийся режим горения.

Отсутствие необходимости использования специальных окислителей, кроме воздуха, приводит к повышению удельной энергоемкости смесей алюминия и бора с оксидами в сравнении с термитными смесями. Смесь порошка алюминия АСД-4 с порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10—50 мас. %) имеет более чем в три раза большую удельную энергоемкость в сравнении с известной термитной смесью  $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (табл. 5.5).

Изучение конечных продуктов сгорания порошка алюминия АСД-4 с нанопорошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показало, что они содержат 30—45 мас. %  $\text{AlN}$  (см. гл. 4). Наличие такого количества азотсодержащих продуктов снижает тепловой эффект и ухудшает тепловыделяющие характеристики смеси (см. табл. 5.5). Поэтому в данном случае нитридообразование является нежелательным процессом, который необходимо затормозить. Для повышения энерговыделения смесей на основе порошков алюминия, например, следует применять соответствующие добавки и окислители, увеличивающие полноту сгорания.

Таблица 5.5

Расчетные энтальпии сгорания тепловыделяющих смесей на основе порошков алюминия, оксида алюминия и воздуха

Термит (литературные данные)	$\Delta H_{\text{сгор}}^{298}$ , кДж/(кг исходной смеси)
$2\text{Al} + 3/4\text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\approx 3000 \text{ K}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 9/4\text{Fe}$	-3815
$2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\approx 3000 \text{ K}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$	-3907
$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 \xrightarrow{\approx 2600 \text{ K}} \text{Al}_2\text{O}_3$	-31019
<b>Тепловыделяющая смесь</b>	
$3\text{Al}(\text{АСД-4}) + 10 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{N}_2(3/2\text{O}_2) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}(32 \%)$	-22386
$3\text{Al}(\text{АСД-4}) + 20 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{N}_2(3/2\text{O}_2) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}(41 \%)$	-18516
$3\text{Al}(\text{АСД-4}) + 30 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{N}_2(3/2\text{O}_2) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}(39 \%)$	-16470
$3\text{Al}(\text{АСД-4}) + 40 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{N}_2(3/2\text{O}_2) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}(45 \%)$	-13426
$3\text{Al}(\text{АСД-4}) + 50 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{N}_2(3/2\text{O}_2) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}(30 \%)$	-12629

Таким образом, разработка и применение тепловыделяющих смесей на основе микронных порошков Al и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляют большой практический интерес в тепловых процессах и процессах обработки металлов (сварка, резка и т. д.). На основе промышленных порошков алюминия, бора, циркония и смесей, разбавленных их собственными оксидами или оксидами  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , разработаны тепловыделяющие смеси. В качестве окислителей используются воздух и/или твердый оксид. Смеси не уступают используемому в промышленности термитам по тепловым характеристикам и превосходят их по техническим характеристикам:

- отсутствие токсичных продуктов горения;
- невозможность перехода горения в детонацию;
- простота изготовления



В качестве примера использования тепловыделяющих смесей можно привести смесь порошка алюминия с оксидом алюминия при соотношении массовых частей порошка или пудры алюминия к оксиду алюминия от 19/1 до 6/1 [22].

Другим примером использования алюминия в качестве вторичного источника энергии для получения, например, тепловой энергии, является процесс сжигания порошка алюминия в кислороде [23]. Образующийся порошок  $Al_2O_3$  подвергают электролитическому восстановлению и вновь получают порошок алюминия. Максимальный КПД ~90 % установки получен при сжигании в воздухе порошка алюминия, имеющего плоские частицы с характерным размером  $\leq 10$  мкм. При применении воздуха в качестве окислителя 2–8 мас. % порошка алюминия не сгорает 0,5–7 мас. % порошка превращается в AlN. Образующийся порошок оксида алюминия состоит преимущественно из  $\delta$ -фазы с небольшой примесью  $\alpha$ -фазы и представлен частицами сферической формы диаметром 0,1–0,5 мкм с  $S_{уд} \sim 7$  м<sup>2</sup>/г. В работе [23] рассмотрено электрохимическое «сжигание» порошка при использовании комбинации жидких и твердых электролитов (KCl, LiCl + ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При использовании высокотемпературной ячейки можно получить непосредственно электрическую энергию при КПД ~20–30 %.

### ***5.2.3. Перспективы применения нанопорошков металлов в водородной энергетике и проблемы безопасности нанопорошков***

Появление научного направления «Водородная энергетика» вызвано дефицитом и удорожанием природных жидких, твердых и газообразных углеводородных топлив. Уже в ближайшие годы их место в балансе первичных источников энергии будут занимать уголь и ядерные источники, а также Солнце и альтернативные источники энергии. Этот вид энергоресурсов будет определяющим для решения ряда проблем, требующих мобильных источников энергии, основанных на применении энергоаккумулирующих веществ [24].

Большинство современных технологий синтеза молекулярного водорода или экономически невыгодны, или

пожаро- и взрывоопасны. Разложение воды электролизом является малоэффективным и чрезвычайно энергозатратным [25]. Этим проблем лишены экологически чистые источники водорода из воды при ее взаимодействии с металлами. Щелочные металлы реакционноспособны, дороги, хранение их производится в органических жидкостях, и с водой они реагируют со взрывом (выделяющийся «горячий» водород мгновенно воспламеняется). Металлы IV—VII групп недостаточно активны в реакциях с водой. Поэтому среди металлов, взаимодействующих с водой с выделением водорода, исследования последних десятилетий сосредоточены на алюминии и магнии из-за их доступности, дешевизны и возможности их длительного хранения. Синтез водорода из компактных металлов связан с проблемой низкой активности пластин алюминия и его сплавов, а также промышленных микронных порошков в реакциях с водой. Так, реакция алюминиевой пудры ПАП-2 с водой без введения специальных добавок при комнатной температуре протекает за 1—1,2 года. В то же время системы «Al—вода» являются наиболее высокопроизводительными среди систем «металл—вода» и позволяют получать до 1,2 л  $H_2$  из 1 г алюминия при нормальных условиях [26—27], и исследования в этой области сосредоточены на проблеме повышения реакционной способности алюминиевых порошков. Отдельной научной проблемой являются хранение водорода [28—29] и его конверсия.

Авторами изучена кинетика выделения водорода в процессах гидролиза НП Al 10-процентным раствором NaOH (рис. 5.4) НП алюминия были получены электровзрывным методом на установке УДП-4Г и пассивированы различными гидрофобными реагентами — стеаратом и олеатом алюминия, фторированными углеводородами и оксидом алюминия (для сравнения). Гидрофобные реагенты наносились с целью регулирования скорости выделения водорода. Характер газовыделения отличается для НП Al, покрытых гидрофобными реагентами. Наилучший результат получен для покрытия из олеата алюминия (см рис 5.4): за 300 мин степень превращения не превысила 50 %. Температура водного раствора сильно влияет на скорость выделения водорода. Увеличение температуры от комнатной до 90 °С приводит к реакции НП Al с водой со взрывом [30]. Продуктами реакции гидролиза водой являются

нерастворимые оксиды алюминия, и их высокая дисперсность и пористость не препятствуют подводу новых порций окислителя (воды) к свежей поверхности металла при отсутствии перемешивания (в статических условиях). То есть твердые продукты гидролиза (оксиды и гидроксиды алюминия) являются экологически чистыми, и их можно использовать после сушки, например, в керамических геологиях.

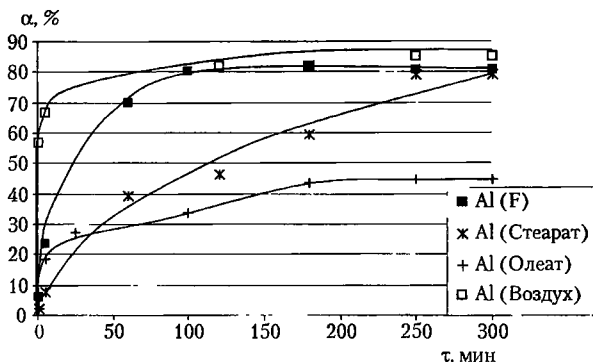


Рис 5.4. Зависимость степени превращения НП Al от времени взаимодействия с 10-процентным раствором NaOH

Низкая температура окисления и самовоспламенения НП металлов, их высокая чувствительность определяют наличие особых мероприятий при обращении с ними [30]. Более того, образование аэрозолей металлов с их последующей конденсацией и возгоранием вероятно при производстве металлов плавлением, восстановлением в газовой фазе, при обработке металлических материалов в процессах резки, сварки, износа, плавления, плазменной и высокотемпературной обработки. Такие процессы могут сопровождаться образованием значительных количеств аэрозолей и аэрогелей металлов. К настоящему времени в связи с появлением промышленных производств различных НП значительную опасность представляют их транспортировка и хранение [31–32]. Наибольшую опасность представляют НП металлов и сплавов, частицы которых не защищены оксидно-гидроксидной оболочкой или специальным

покрытием, т. е. не пассивированы. При контакте с воздухом незащищенные металлические наночастицы начинают окисляться и разогреваться. Процесс повышения температуры при определенных условиях может протекать в режиме саморазогрева со взрывом. В отличие от промышленных порошков, НП металлов могут самовоспламеняться и гореть в воздухе в самоподдерживаемом режиме. Высокая реакционная способность НП металлов, их взаимодействие практически со всеми материалами и жидкими веществами создают трудности при подборе средств тушения горящих НП. Использование воды и водосодержащих средств при тушении НП может привести к взрыву, для блокирования горящих НП не могут использоваться оксиды магния и алюминия, так как на поверхности соприкосновения реагентов начинается термитная реакция «нанопорошок металла—оксид». Применение песка ( $\text{SiO}_2$ ) не дает хорошего результата при тушении, особенно при сильном разогреве горящего НП до температур более  $2000^\circ\text{C}$ , но песок может привести к затуханию НП за счет ограничения доступа воздуха в зону горения. Вместе с тем, согласно проведенным экспериментам, в условиях ограниченного доступа воздуха может возрастать интенсивность химического взаимодействия НП с азотом и растет скорость горения. Это указывает на возможность продолжения горения при недостатке кислорода аналогично пожарам, где газообразный окислитель выделяется при горении (например, с участием бертолетовой соли)

Причиной возгорания или взрыва промышленных аэрозолей (мука, древесная пыль, продукты металлообработки и т. д.) может быть высокая их чувствительность к нагреву, трению, удару и др. Другой, менее известной причиной возгорания, являются релаксационные процессы в структуре малых частиц и порошков [33]. Процессы релаксации структуры, самоспекания даже в атмосфере аргона приводят к значительному разогреву порошков и увеличивают вероятность пожара, поэтому одной из рекомендаций для технологий с использованием НП металлов является их переработка в течение небольшого времени после получения и мелкая фасовка (не более нескольких килограммов НП металлов в одной упаковке) НП алюминия являются чрезвычайно активными и быстро окисляются при контакте с химическими реагентами. Причина этого — непрочная

пассивирующая оксидная пленка на частицах. В работе приведены способы нанесения на поверхность частиц защитных оксидных пассивирующих покрытий (см. гл. 1)

На основании представленных в гл. 1—4 экспериментальных и расчетных данных предложены основные пути практического применения тугоплавких продуктов горения и процессов горения нанопорошков металлов (гл. 5):

- показана возможность использования горения порошков алюминия в циклическом процессе связывания азота воздуха и синтеза аммиака в качестве альтернативы промышленному процессу Габера—Боша;
- предложена схема использования порошков алюминия в качестве энергоаккумулирующих веществ, в том числе для водородной энергетики, изучена кинетика взаимодействия с водой и разработаны рекомендации по применению пассивированных гидрофобными реагентами порошков;
- разработаны тепловыделяющие смеси на основе порошков алюминия и оксида алюминия, превосходящие по удельной энергоемкости известные термитные смеси;
- предложены методы реализации энергии и подходы в решении проблем безопасности при работе с НП металлов в условиях крупномасштабных производств

## Список литературы к главе 5

1. *Боборыкин В. М., Гремячкин В. М., Истратов А. Г. и др.* О влиянии азота на горение алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 1983. — Т. 19, № 3 — С. 22–29.
2. *Dreizin E. L.* Experimental Study of Stages in Aluminum Particle Combustion in Air // *Combustion and Flame.* — 1996. — Vol. 105 — P. 541–556
3. *Лорян В. Э., Боровинская И. П.* О горении алюминия в азоте // *Физика горения и взрыва.* — 2003. — Т. 39, № 5 — С. 45–54
4. *Питюлин А. Н., Щербаков В. А., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.* О закономерностях и механизме послыоного фильтрационного горения металлов // *Физика горения и взрыва.* — 1979. — Т. 15, № 4. — С. 9–17
5. *Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Лукин И. В. и др.* Влияние условий нагрева порошкообразного лантана на его взаимодействие с воздухом // *Физика горения и взрыва.* — 1999 — Т. 35, № 1. — С. 85–88.
6. *Tsuchida T., Hasegawa T., Kitagawa T. and Inagaki M.* Aluminium nitride synthesis in air from aluminium and graphite mixtures mechanically activated // *J. Eur. Ceram Soc.* — 1997. — Vol. 17 — P. 1793–1795.
7. *Tsuchida T., Kitagawa T., Inagaki M.* Self-propagating high-temperature synthesis of AlN in a graphite crucible in air by mechanical activation // *Journal of Materials Science.* — 1997 — Vol. 32, Is. 19. — P. 5123–5126
8. *Пикалов С. Н.* Механизм образования графитоподобного нитрида бора в карботермическом процессе // *Порошковая металлургия.* — 1988 — № 5. — С. 80–83.
9. *Портной К. И., Грибков В. Н., Исайкин А. С. и др.* О роли капель в росте нитевидных кристаллов нитрида алюминия // *Неорганические материалы.* — 1970. — Т. 6, № 10 — С. 1762–1767
10. *Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г.* Теория теплового взрыва: от Н.Н. Семенова до наших дней // *Химическая физика.* — 1996. — Т. 15, № 6. — С. 3–44.
11. *Малина И. К.* Развитие исследований в области синтеза аммиака. — М., 1973.

12. *Новое в химической фиксации азота* Пер с англ. / Под ред. Дж. Чатта, Л. Камара Пины, Р. Ричардса. – М.: Мир, 1983.

13. *Dikworth J. R.* From nitrogen fixation to catalysis, diagnosis and therapy // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1996 – Vol. 154. – P. 163–177.

14. *Reiter K., Schmidtke K., Rauber R.* Estimation of symbiotic  $N_2$  fixation by a low-level, large-scale  $^{15}N$  application technique // *Soil Biology & Biochemistry* – 2002. – Vol. 34 – P. 303–314.

15. *Громов А. А., Попенко Е. М., Хрипушина Л. Л.* Способы Габера и Ильина как альтернативные методы фиксации азота для химической промышленности // *Прикладные аспекты совершенствования химических технологий и материалов* Сб. мат-лов рег. науч.-практ. конф. – Бийск: БТИ Алт. ГТУ, 1997. – С. 63–65.

16. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Нодловченко Б. И. и др.* Практикум по электрохимии. – М.: Высшая школа, 1991. С. 165–166.

17. *Карпетьянц Х М.* Примеры и задачи по химической термодинамике. – М.: Химия, 1974. – 302 с.

18. *Шевченко В. Г., Волков В. Л., Кононенко В. И. и др.* Влияние поливанадатов натрия и калия на процесс окисления порошка алюминия // *Физика горения и взрыва*. – 1996 – Т. 32, № 4 – С. 91–94.

19. *Кононенко В И., Шевченко В. Г., Булатов М. А.* Алюминиевые энергоемкие материалы // *Цветная металлургия* – 1996. – № 9–10. – С. 40.

20. *Громов А. А., Ильин А П., Фозе-Бат У., Тайпель У.* О влиянии типа пассивирующего покрытия, размеров частиц и сроков хранения на окисление и азотирование порошков алюминия // *Физика горения и взрыва*. – 2006 – Т. 42, № 2. – С. 1–12.

21. *Громов А. А., Квон Я. С., Ильин А. П., Верещагин В И.* Особенности окисления нанопорошка вольфрама // *Журнал физической химии*. – 2004. – Т. 78, № 9 – С. 1698–1702.

22. *Патент № 2176057 РФ.* Устройство для проплавления отверстий во льду / Адам А. М., Громов А. А., Ильин А П., Решетов А. А. Приор. 24.02.99.

23. *Durisch W., Haas O., Muelli R. et al.* Speiherung elektrischer Energie in secundaeren chemischen Energietraegern am Beispiel des Aluminiums // *EIR-Ber.* – 1985. – № 557. – P. 56.

24. *Марчук Г. И., Образцов И. Ф., Седов Л. И. и др.* Научные основы прогрессивной техники и технологии — М: Машиностроение, 1986. — 376 с.

25. *Brown L. F.* A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles // *International Journal of Hydrogen Energy.* — 2001 — Vol. 26 — P 381–397.

26. *Тунгусова Л. И., Дмитриев А. Л., Гришин В. Г., Прохоров Н. С.* Сравнительная оценка различных методов гидролизного получения водорода // *Химическая промышленность.* — 2003. — Т. 80, № 9. — С. 14–18.

27. *Лепинь Л. К.* Вопросы окисления металлов в воде и водных растворах // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.* — 1981. — № 1. — С. 12–25

28. *Zaluska I., Zaluski L., Strom-Olsen J.O.* Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *Journal of Alloys and Compounds.* — 1999. — Vol 288 — P 217–225.

29. *Li L., Akiyama T., and Yagi J.* Production of Hydrogen Storage Alloy of  $Mg_2NiH_4$  by Hydriding Combustion Synthesis in Laboratory Scale // *Journal of Materials Synthesis and Processing.* — 2000 — Vol. 8, № 1. — P. 7–14

30. *Ильин А. П.* Прогнозирование энергетических характеристик аэрозолей при горении и детонации // *Химическая физика процессов горения и взрыва. XI симпозиум по горению и взрыву.* — Черногоровка, 1996. — Т. I, ч. 1 — С 129–131.

31. *Громов А. А., Ильин А. П., Квон Я. С., Тайпель У.* Аппретирование и пассивирование нанопорошков алюминия активными реагентами как способ повышения эффективности их горения // *Высокоэнергетические материалы: Демилитаризация и гражданские применения: Междунар. конф. Бийск, 6–9 сент 2004. г.* — Москва: ЦЭИ ХИММАШ, 2004. — С 149–150

32. *Громов А. А.* Особенности горения аэрогелей металлов на воздухе // *Аэрозоли Сибири Доклады V Рабочей группы.* (24–28 нояб. 1998, г. Томск). — Томск, ИОА СО РАН, 1998. — С. 66–67.

33. *Gromov A., Ilyin A., An V. et al.* Kinetic and Thermodynamic Features of Combustion of Superfine Aluminum Powders in Air // *Materials of 34<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT «Energetic Materials. Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics», FRG, Karlsruhe. June 24–27, 2003.* — P. 58–1 — 58–12.



## Заключение

Характерной особенностью физикохимии горения нанопорошков металлов в воздухе является стадийность — последовательные стадии диффузионного поверхностного окисления частиц (медленная стадия) и жидко- или газофазного горения (быстрая стадия) с образованием промежуточных продуктов — газообразных субоксидов металлов, позволяющих стабилизироваться нитридам в виде основных фаз конечных продуктов горения (до 65 мас. % AlN, 52 мас. % гексагонального BN, 90 мас. % ZrN, 88 мас. % TiN). Процессы окисления нанопорошков алюминия и бора реализуются при значительно более низких температурах начала окисления и воспламенения (650–750 К), при низких энергиях активации самовоспламенения (105–180 кДж/моль), в сравнении с промышленными порошками и компактными металлами

Наночастицы металлов и бора сгорают в квазиadiaбатическом режиме и в смесях могут воспламенять частицы промышленных порошков, что позволяет использовать добавки нанопорошков для реализации горения грубодисперсных частиц в топливных композициях. Определяющими факторами наличия низких температур воспламенения нанопорошков металлов (300–500 °С) являются малый размер частиц (высокая площадь удельной поверхности нанопорошков) и структура оксидной оболочки частиц.

Процессы высокотемпературного окисления нанопорошков металлов протекают в самоподдерживающихся режимах с высокими скоростями и степенями превращения (до 90 %). Экспериментально и теоретически обосновано явление химического связывания газообразного азота и образования нитридов при высокотемпературном горении ( $T_{гор} > 2000$  К) порошкообраз-

ных металлов III—IV группы и бора в воздухе и азот-кислородных газовых смесях при содержании азота 10—98 об. %.

Синтез нитридов и оксинитридов сжиганием порошков металлов III—IV группы и бора в воздухе при атмосферном давлении позволяет обеспечить выход нитридных фаз в конечных продуктах горения не ниже, чем при СВС-горении порошков в азоте. Новые технологические решения синтеза — использование свободнасыпанных порошков металлов и бора; оптимальные условия процесса — массы образцов, обеспечивающие оптимальное сочетание толщины фильтрационного слоя и условий прогрева; использование воздуха в качестве источника азота; использование различных давлений воздуха в диапазоне 0,1—0,3 МПа; подобраны добавки металлов, позволяющие регулировать выход нитридов — Fe, W, Mo, Sn. Экспериментально реализованы способы синтеза тугоплавких материалов — нитридов и оксинитридов металлов в воздухе и азот-кислородных смесях при низких давлениях (0,2 МПа и менее).

Режимы горения в воздухе грубодисперсных порошков металлов или их смесей с нанопорошками аналогичны режимам горения нанопорошков, но при более низких температурах и скоростях горения, зависящих от дисперсности компонентов, при этом выход азотсодержащих продуктов при горении порошков металлов и бора в воздухе практически не зависит от дисперсности используемых реагентов при реализации двухстадийного горения.

Химическое связывание азота воздуха определяет состав продуктов сгорания в синтезе тугоплавких материалов сжиганием порошков алюминия, бора, циркония и титана. Наиболее значимым термодинамическим параметром управления процессами нитридообразования при горении является максимальная температура синтеза и скорость охлаждения конечных продуктов синтеза.

Особенность стадий окисления и горения порошков металлов III—IV групп в воздухе — формирование газообразных и жидких промежуточных продуктов. Кислород воздуха участвует в формировании и стабилизации промежуточных продуктов горения — субоксидов металлов, имеющих высокую восстановительную способность. Формирование микроструктуры и фазового состава конечных продуктов горения для грубодисперсных

порошков и для нанопорошков происходит с участием азота на последней стадии процесса.

Результаты исследований процессов гетерогенного горения порошкообразных металлов и бора в воздухе с образованием азотсодержащих продуктов практически апробированы в создании тепловыделяющих смесей на основе «металл—нанопорошок оксида» с высокой теплотворной способностью и длительностью горения; в синтезе оксидно-нитридных материалов для изготовления технической керамики, обладающих высокой твердостью, прочностью и плотностью; в создании нового циклического процесса связывания атмосферного азота для химической и оборонной промышленности; в разработке рекомендаций по пожаробезопасности нанопорошков и условиям их хранения



**Громов Александр Александрович**, доктор технических наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета. В 1998 г. с отличием окончил Бийский технологический институт по специальности «Химическая технология полимерных композиций, порохов и твердых ракетных топлив». С 2001 г. работает в Томском политехническом университете. Автор более 100 научных работ. Сфера научных интересов — горение порошков металлов, нитридная керамика, водородная энергетика.



**Хабас Тамара Андреевна**, доктор технических наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета. В 1971 г. с отличием окончила Томский государственный университет по специальности «Химия». С 1975 г. работает в Томском политехническом университете. Автор более 100 научных работ. Сфера научных интересов — стоматологическая, оксидная и нитридная керамика.



**Ильин Александр Петрович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Томского политехнического университета. В 1971 г. с отличием окончил Томский государственный университет по специальности «Радиохимия». С 1971 г. работает в Томском политехническом университете. Автор более 300 научных работ. Сфера научных интересов — физика и химия нанопорошков металлов, синтез сжиганием, физика низкотемпературной плазмы.



**Попенко Елена Михайловна**, кандидат химических наук, профессор кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений Бийского технологического института. В 1977 г. с отличием окончила Ленинградский технологический институт им. Ленсовета по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений». С 1981 г. работает в Бийском технологическом институте. Автор более 100 научных работ. Сфера научных интересов — горение высокоэнергетических материалов и композиций, гетерогенный катализ.



**Коротких Александр Геннадьевич**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физико-энергетических установок Томского политехнического университета. В 1998 г. с отличием окончил Томский политехнический университет по специальности «Промышленная теплотехника». С 2002 г. работает в Томском политехническом университете. Автор более 50 научных работ. Сфера научных интересов — химическая физика, горение высокоэнергетических материалов.



**Архипов Владимир Афанасьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий отделом газодинамики и физики взрыва НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета. В 1968 г. с отличием окончил Томский государственный университет по специальности «Баллистика». С 1969 г. работает в НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета. Автор более 300 научных работ. Сфера научных интересов — прикладная газодинамика, химическая физика, теория горения высокоэнергетических материалов.



**Дити Александр Андреевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета. В 2003 г. с отличием окончил Томский политехнический университет по специальности «Химическая технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». С 2006 г. работает в Томском политехническом университете.



**Строкова Юлия Игоревна**, кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета. В 2005 г. с отличием окончила Томский политехнический университет по специальности «Химическая технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». С 2006 г. работает в Томском политехническом университете.



**Толбанова Людмила Олеговна**, кандидат технических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Томского политехнического университета. В 2004 г. с отличием окончила Томский политехнический университет по специальности «Инженерная защита окружающей среды». С 2004 г. работает в Томском политехническом университете.

*Научное издание*

**Громов Александр Александрович, Хабас Тамара Андреевна,  
Ильин Александр Петрович, Попенко Елена Михайловна,  
Коротких Александр Геннадьевич, Архипов Владимир Афанасьевич  
Дитц Александр Андреевич, Строкова Юлия Игоревна,  
Толбанова Людмила Олеговна**

## **ГОРЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ**

Под редакцией А. А. Громова

Технический редактор Е Н Кабан  
Дизайн обложки А И Лавренков

Подписано в печать 18 09 2008 Формат 60х84/16  
Бумага офсетная Гарнитура «Petersburg» Усл печ л 22,0  
Учет изд л 14,0 Тираж 310 экз Заказ 215

Отпечатано ООО «Дельтаплан»  
634041, г Томск, ул Тверская 81

435-400  435 600