

УДК 541.16.182

# СОСТАВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ДИОКСИДАМИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Ю. А. Амелькович, А. П. Ильин

Томский политехнический университет, 634050 Томск, amely@tpu.ru

Изучены продукты сгорания в воздушной среде смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония. Показано, что в составе продуктов стабилизируются кристаллические фазы TiN и ZrN. Максимальное массовое содержание TiN (29.4 %) достигнуто в продуктах сгорания исходной смеси, в состав которой входит 52 % нанопорошка алюминия, в то же время максимальное содержание ZrN (28.6 %) наблюдалось при сгорании исходной смеси с 35 % нанопорошка алюминия.

Ключевые слова: нанопорошок алюминия, параметры химической активности, синтез сжиганием, продукты сгорания, тепловой эффект сгорания.

## ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие науки и техники требует создания новых пиротехнических составов. Использование нанопорошков позволяет реализовать горение необычных для пиротехники смесей. Среди них в последнее время всё большее внимание привлекают смеси порошков металлов и бора с оксидами IV и VI групп Периодической системы.

Ранее было установлено [1], что конечные продукты сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония в воздухе содержат нитриды алюминия, титана и циркония. Горение этих смесей представляет интерес как для разработки новых пиротехнических составов, так и для технологии производства керамики. Синтез нитридосодержащих керамических порошков сжиганием в воздухе смесей нанопорошков металлов с оксидами [2, 3] имеет ряд преимуществ по сравнению с промышленными способами и процессом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: низкие энергозатраты, отсутствие необходимости в сложном оборудовании. После сжигания смесей нанопорошков в воздухе значительная (до 90 %) часть продуктов имеет субмикронные размеры [4].

Использование металлических порошков титана и циркония в пиротехнике обусловлено яркостью их свечения при горении [5]. Целью

данной работы являлся поиск составов исходных смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония, обеспечивающих при сгорании в воздухе максимальный выход нитридов титана и циркония.

## 1. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследовались грубодисперсные порошки диоксидов титана (TiO<sub>2</sub>) и циркония (ZrO<sub>2</sub>) марки ЧДА, а также нанопорошок алюминия, полученный в результате электрического взрыва тонкой проволоки в среде аргона. Данный метод основан на распылении металлических проводников мощными импульсами тока (до 500 кА) при разряде батареи конденсаторов [6]. Введенная в проводник энергия в 1.4 раза превышала энергию его сублимации. Нанопорошки получали на опытно-промышленной установке УДП-4Г Научно-исследовательского института высоких напряжений Томского политехнического университета, г. Томск [7].

Структурные характеристики нанопорошка Al исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы JEOL (Япония). Площадь удельной поверхности нанопорошков измеряли методом БЭТ с использованием прибора ASAP2020. Гранулометрический состав компонентов смесей определяли с помощью прибора Mastersizer 2000 (Малверн, Великобритания).

Смесь (4 г) нанопорошка Al с TiO<sub>2</sub> или с ZrO<sub>2</sub> высыпали на подложку из нержавеющей стали, придавая ей коническую форму, и под-

Работа выполнена при поддержке гранта исследовательских проектов ТПУ 2013 г.

© Амелькович Ю. А., Ильин А. П., 2014.

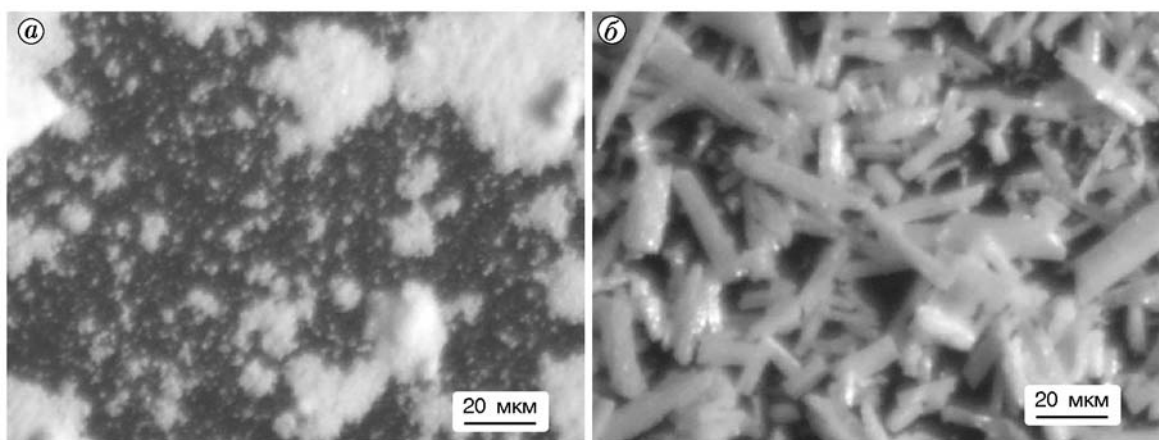


Рис. 1. Микрофотографии грубодисперсных порошков  $\text{TiO}_2$  (а) и  $\text{ZrO}_2$  (б)

жигали в воздухе. Горение инициировали с вершины конуса, пропуская электрический ток через нихромовую спираль, контактирующую с образцом. Структуру осредненного образца изучали с помощью электронной микроскопии.

Конечные продукты сгорания нанопорошка и смеси дезагрегировали в агатовой ступе, затем помещали в пропанол и для придания устойчивости суспензии обрабатывали ее ультразвуком ( $0.5 \text{ Вт/см}^2$ , 22 кГц) в течение 10 мин.

Предварительно было определено влияние оксидов на параметры химической активности [8] исходного нанопорошка алюминия, которые рассчитывали на основе данных дифференциального термического анализа (дериватограф Q-1500, Венгрия). Образцы нагревали в воздухе с постоянной скоростью ( $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ ) в интервале температуры  $20 \div 900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Реакционную способность нанопорошков с учетом массового содержания алюминия в нанопорошке (92 %) оценивали по следующим параметрам химической активности: температура начала окисления ( $T_{\text{но}}$ ,  $^\circ\text{C}$ ), степень окисленности ( $\alpha$ , отношение массы окисленного металла к массе исходного металла в образце по термогравиметрической кривой, %) [8], максимальная скорость окисления металла (максимальная скорость увеличения массы образца,  $V_{\text{ок}}$ , %/мин).

Рентгенофазовый анализ исследуемых продуктов сгорания проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Для идентификации кристаллических фаз использовали карточку JCPDS-ICDD. Точность определения содержания фаз составляет  $2 \div 10 \text{ } \%$ .

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение микроструктурных характеристик грубодисперсного порошка  $\text{TiO}_2$  показало, что его частицы представляют собой пористые агломераты неправильной формы с размером несколько микрометров (рис. 1,а). Структура порошка  $\text{ZrO}_2$  представлена столбчатыми и игольчатыми кристаллами длиной  $10 \div 40 \text{ мкм}$  (рис. 1,б).

Для изучения параметров химической активности готовили составы с разным соотношением нанопорошка алюминия и диоксидов (метод сухого смешивания) (табл. 1). Грубодисперсные порошки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  предварительно просеивали через сито с размером отверстий 63 мкм, т. е. брали фракцию частиц  $\leq 63 \text{ мкм}$ .

Анализ параметров химической активности смесей нанопорошка Al с  $\text{TiO}_2$  показал, что температура начала окисления в основном уменьшается с увеличением содержания нанопорошка в смеси. Так, при его содержании 3 % температура начала окисления составляла  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ , а в смеси, содержащей 81 % нанопорошка Al, этот параметр минимален —  $420 \text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как для нанопорошка Al без добавок температура начала окисления равна  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (табл. 1, образцы 1, 8, 9).

Степень окисленности алюминия увеличивается по мере роста содержания нанопорошка Al: от 0.7 % для смеси с 3 % Al до 47.8 % для смеси с 81 % его содержания. Исключением является смесь, для которой при  $\alpha = 68 \text{ } \%$  содержание нанопорошка Al составляло 52.7 % (табл. 1, образец 1). Приведенные значения степени окисленности рассчитывали, учи-

Таблица 1

Параметры химической активности  
нанопорошка алюминия и его смесей с  $\text{TiO}_2$

Номер образца	Молярный состав исходных смесей, %	$T_{\text{но}} (\pm 5),$ $^{\circ}\text{C}$	$\alpha (\pm 2),$ %	$V_{\text{ок}},$ %/мин
1	Al : $\text{TiO}_2 = 3 : 97$	480	0.7	7.4
2	Al : $\text{TiO}_2 = 6 : 94$	490	27.2	6.9
3	Al : $\text{TiO}_2 = 12 : 88$	420	28.7	6.1
4	Al : $\text{TiO}_2 = 21 : 79$	430	34.1	5.2
5	Al : $\text{TiO}_2 = 35 : 65$	420	35.7	4.3
6	Al : $\text{TiO}_2 = 52 : 48$	420	39.0	4.7
7	Al : $\text{TiO}_2 = 68 : 32$	430	52.7	1.0
8	Al : $\text{TiO}_2 = 81 : 19$	420	47.8	3.2
9	Al	500	47.5	4.8

Таблица 2

Параметры химической активности  
нанопорошка Al и его смесей с  $\text{ZrO}_2$

Номер образца	Молярный состав исходных смесей, %	$T_{\text{но}} (\pm 5),$ $^{\circ}\text{C}$	$\alpha (\pm 2),$ %	$V_{\text{ок}},$ %/мин
1	Al : $\text{ZrO}_2 = 3 : 97$	530	43.8	8.3
2	Al : $\text{ZrO}_2 = 6 : 94$	520	40.8	7.4
3	Al : $\text{ZrO}_2 = 12 : 88$	500	41.2	4.3
4	Al : $\text{ZrO}_2 = 21 : 79$	490	38.1	4.6
5	Al : $\text{ZrO}_2 = 35 : 65$	490	39.3	4.7
6	Al : $\text{ZrO}_2 = 52 : 48$	470	39.2	4.1
7	Al : $\text{ZrO}_2 = 68 : 32$	420	42.1	4.1
8	Al : $\text{ZrO}_2 = 81 : 19$	460	62.5	2.5
9	Al	500	47.5	4.8

тывая реакцию металла только с кислородом, что соответствует максимальному тепловыделению. В действительности степень окисленности выше, чем расчетные значения, так как в продуктах сгорания были обнаружены нитриды.

Наибольшую максимальную скорость окисления смесей нанопорошка Al с  $\text{TiO}_2$  наблюдали для образца с 3 % Al (табл. 1, образец 1), она равнялась 7.4 %/мин, что примерно в два раза больше скорости окисления нанопорошка Al без добавок. С ростом содержания Al в образце максимальная скорость окисления уменьшалась и при содержании нанопорошка 81 % составила 3.2 %/мин (табл. 1, образец 8).

Согласно результатам исследования параметров химической активности смесей нанопорошка Al с  $\text{ZrO}_2$ , температура начала окисления смесей с ростом содержания Al изменяется немонотонно (табл. 2). Такая же закономерность характерна и для максимальной скорости окисления смесей. Степень окисленности алюминия также уменьшается немонотонно с увеличением содержания Al в смеси с  $\text{ZrO}_2$ .

Таким образом, температура начала окисления смеси с 3 % нанопорошка Al увеличилась до 530  $^{\circ}\text{C}$  по сравнению с нанопорошком Al без добавок (табл. 2, образец 1). Степень окисленности алюминия в данном образце уменьшилась с 47.5 до 43.8 %. В то же время максимальная скорость окисления увеличилась примерно в два раза и достигла 8.3 %/мин.

Дальнейшее увеличение молярной доли

нанопорошка Al до 6 % привело к росту температуры начала окисления в смеси с  $\text{ZrO}_2$  от 500 до 520  $^{\circ}\text{C}$  (табл. 2, образец 2). Степень окисленности алюминия уменьшилась с 47.5 до 40.8 %, а максимальная скорость окисления возросла от 4.8 до 7.4 %/мин.

Рост молярной доли нанопорошка Al до 12 % не повлиял на температуру начала окисления смеси, ее значение осталось равным 500  $^{\circ}\text{C}$  (табл. 2, образец 3). Степень окисленности алюминия при этом снизилась с 47.5 до 41.2 %. При этом максимальная скорость окисления уменьшилась незначительно: с 4.8 до 4.3 %/мин.

Дальнейшее увеличение содержания нанопорошка Al привело к уменьшению температуры начала окисления, и при содержании 21 % она составила 490  $^{\circ}\text{C}$  (табл. 2, образец 4). Степень окисленности алюминия также уменьшилась с 47.5 до 38.1 % по сравнению с нанопорошком Al без добавок. Максимальная скорость окисления практически не менялась — 4.6 %/мин.

При молярной доле нанопорошка Al 35 % температура начала окисления уменьшилась на 10  $^{\circ}\text{C}$  и составила 490  $^{\circ}\text{C}$  (табл. 2, образец 5). При этом степень окисленности уменьшилась до 39.3 %, а максимальная скорость окисления практически не изменилась и составила 4.7 %/мин.

Дальнейший рост молярной доли нанопорошка Al (52 %) сопровождался уменьшением температуры начала окисления на 30  $^{\circ}\text{C}$

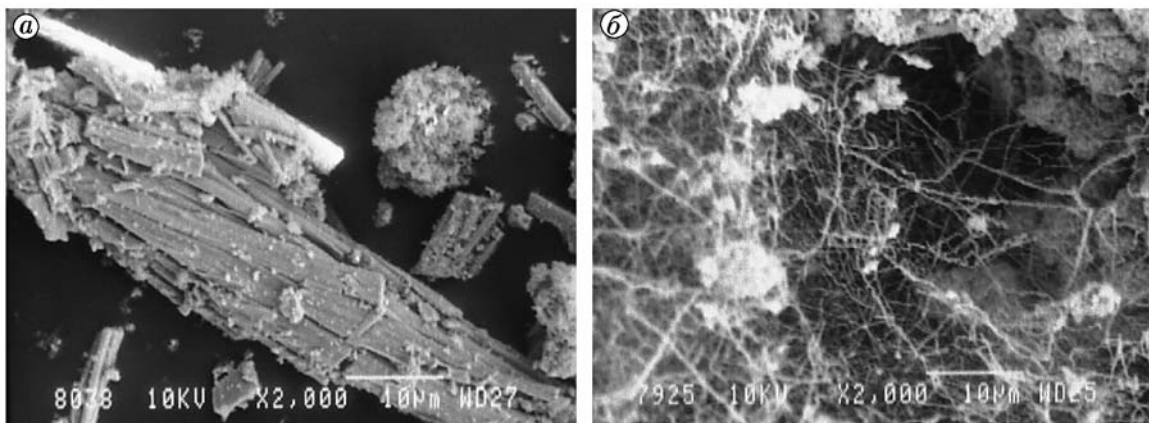


Рис. 2. Микрофотографии дезагрегированных в агатовой ступе продуктов сгорания в воздухе смесей с соотношением исходных веществ  $\text{Al} : \text{ZrO}_2 = 35 : 65$  (а) и  $\text{Al} : \text{TiO}_2 = 52 : 48$  (б)

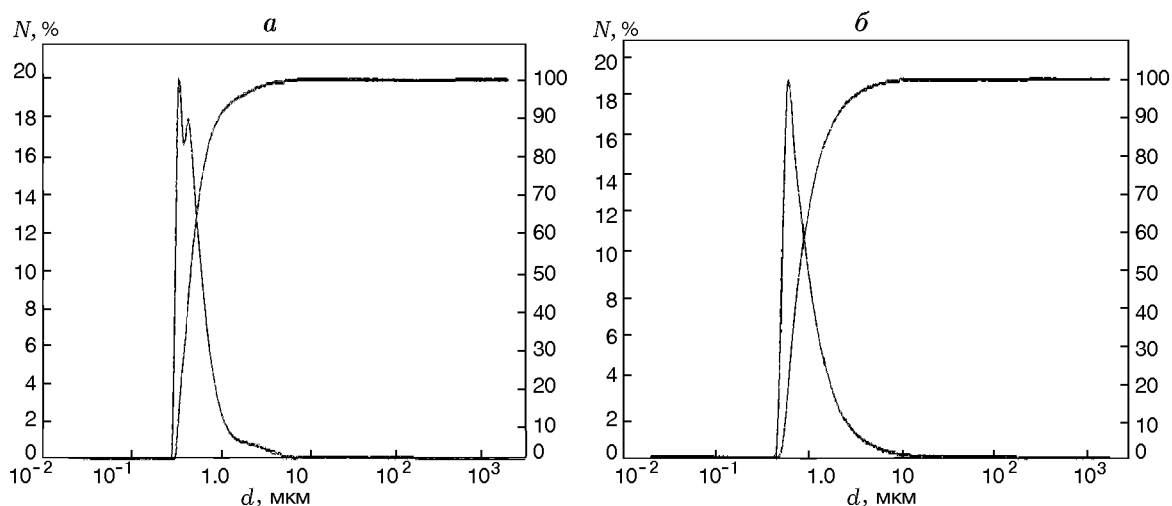


Рис. 3. Интегральные и дифференциальные функции распределения относительного числа частиц по условному диаметру для продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка  $\text{Al}$  и  $\text{ZrO}_2$  в соотношении  $35 : 65$  (а) и  $52 : 48$  (б)

(табл. 2, образец 6), а также снижением степени окисленности алюминия до 39.2 % и максимальной скорости окисления с 4.8 до 4.1 %/мин.

Уменьшение температуры начала окисления до 420 °С наблюдалось для образца с молярной долей нанопорошка  $\text{Al}$  68 % (табл. 2, образец 7). В то же время степень окисленности и максимальная скорость окисления уменьшились незначительно: с 47.5 до 42.1 % и с 4.8 до 4.1 %/мин соответственно.

При молярном содержании нанопорошка  $\text{Al}$  81 % температура начала окисления уменьшилась с 500 до 460 °С (табл. 2, образец 8), в то время как степень окисленности алюминия увеличилась с 47.5 до 62.5 %, а максималь-

ная скорость окисления уменьшилась с 4.8 до 2.5 %/мин. Таким образом, повышение содержания  $\text{ZrO}_2$  в смеси с нанопорошком  $\text{Al}$  понижает параметры реакционной способности.

Продукты сгорания нанопорошка  $\text{Al}$  с  $\text{ZrO}_2$  приобретали фиолетовый цвет, что связано с наличием соединений циркония с более низкой степенью окисления ( $\text{ZrO}$ ), их структура представляла собой столбчатые кристаллы длиной  $40 \div 80$  мкм (рис. 2, а). Условный диаметр дезагрегированных частиц не превышал 8 мкм, содержание в них субмикронных частиц составляло  $N = 90$  % по числу частиц.

При горении нанопорошка  $\text{Al}$  с  $\text{TiO}_2$ , в отличие от смеси с  $\text{ZrO}_2$ , образовались ни-

Таблица 3

Состав исходных смесей и продуктов сгорания, тепловой эффект

Номер образца	Молярный состав исходных смесей, %	Продукты сгорания	Состав продуктов, %	Тепловой эффект сгорания*, кДж/г
1	Al : TiO <sub>2</sub> = 3 : 97	TiO <sub>2</sub> AlN	88.6 11.4	776
2	Al : TiO <sub>2</sub> = 6 : 94	TiO <sub>2</sub> AlN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.2 15.2 15.6	1215
3	Al : TiO <sub>2</sub> = 12 : 88	TiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91.7 8.3	1640
4	Al : TiO <sub>2</sub> = 21 : 79	TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82.5 17.5	1640
5	Al : TiO <sub>2</sub> = 35 : 65	TiO <sub>2</sub> AlN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiN	42.0 23.0 21.6 13.4	1043
6	Al : TiO <sub>2</sub> = 52 : 48	TiO <sub>2</sub> AlN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiN	28.4 20.0 22.4 29.4	947
7	Al : TiO <sub>2</sub> = 68 : 32	TiO <sub>2</sub> AlN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiN	25.3 24.3 30.3 20.2	1060
8	Al : ZrO <sub>2</sub> = 21 : 79	ZrO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrN AlN	66.3 4.4 2 2	1127
9	Al : ZrO <sub>2</sub> = 35 : 65	ZrO <sub>2</sub> ZrN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlN	41.7 28.6 17.2 12.5	826
10	Al : ZrO <sub>2</sub> = 52 : 48	ZrO <sub>2</sub> ZrN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlN	32.6 26.1 21.7 19.6	888

\*На 1 г образованных в процессе горения продуктов (по данным рентгенофазового анализа).

тевидные кристаллы (рис. 2,б). Анализ дисперсности дезагрегированных в агатовой ступе образцов с помощью лазерного излучения (Mastersizer) показал, что в продуктах сгорания смеси Al с TiO<sub>2</sub> нитевидные кристаллы сохранились и содержание частиц субмикронного условного диаметра составляет 60 %. Размер остальных частиц не превышал 10 мкм.

В измельченных продуктах сгорания смеси нанопорошка Al с ZrO<sub>2</sub> содержались частицы с условным диаметром  $d = 0.3 \div 180$  мкм (рис. 3,а). При этом содержание субмикронных

частиц в данном образце составило  $N = 90$  % от общего числа частиц. В то же время в образце больше всего (20 %) было частиц с условным диаметром 0.3 мкм.

Аналогичное распределение частиц-продуктов по размерам наблюдали и при сгорании в воздухе смеси нанопорошка Al с TiO<sub>2</sub> (рис. 3,б).

Методом рентгенофазового анализа был установлен фазовый состав продуктов сгорания. Тепловой эффект рассчитывали исходя из состава основных конечных продуктов с ис-

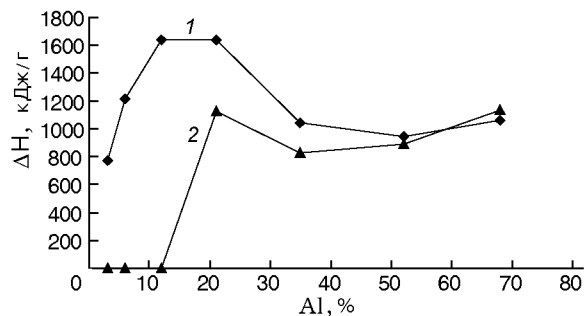


Рис. 4. Зависимость теплового эффекта сгорания от содержания нанопорошка Al в исходных смесях с TiO<sub>2</sub> (1) и с ZrO<sub>2</sub> (2)

пользованием справочных данных по энтальпии образования соответствующих продуктов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, ZrN, AlN) (табл. 3) [9]. Так, тепловой эффект сгорания смеси 6 % наноAl + 94 % TiO<sub>2</sub> (табл. 3, образец 2) был рассчитан как сумма тепловых эффектов образовавшихся продуктов — AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — с учетом их относительного содержания в смеси. Наличие TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> при расчетах не учитывалось. Тепловой эффект каждого отдельного продукта — это отношение энтальпии образования данного вещества к его молекулярной массе.

Для смесей с TiO<sub>2</sub> наблюдалось увеличение теплового эффекта сгорания при молярной доле порошка Al до 12 % (рис. 4). Максимальный тепловой эффект сгорания соответствует смеси с молярной долей Al в ней 12 ÷ 21 %. С дальнейшим ростом содержания Al в исходной смеси тепловой эффект уменьшался.

Согласно полученным результатам инициировать горение смесей нанопорошка Al с ZrO<sub>2</sub> при молярной доле Al до 12 % в условиях эксперимента не удалось (соответствующие точки на рис. 4 изображены с нулевым тепловым эффектом). Максимальный тепловой эффект сгорания получен для смеси с молярным содержанием нанопорошка Al 21 %. С увеличением содержания алюминия в исходной смеси в основном происходит уменьшение теплового эффекта сгорания вследствие образования нитридов соответствующих металлов (AlN, ZrN).

## ВЫВОДЫ

1. При горении смесей нанопорошка Al с TiO<sub>2</sub> в воздухе при атмосферном давлении максимальный выход TiN (29.4 %) реализуется при молярном соотношении нанопорошка Al и TiO<sub>2</sub> 52 : 48. При горении смесей нанопорошка Al с

ZrO<sub>2</sub> в тех же условиях максимальный выход ZrN (28.6 %) зарегистрирован при молярном соотношении нанопорошка Al и ZrO<sub>2</sub> 35 : 65.

2. Увеличение в исходных смесях содержания нанопорошка алюминия (сверх оптимального по выходу нитридов) не приводит к росту суммарного теплового эффекта реакций образования конечных продуктов горения (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, ZrN, AlN) вследствие наличия низкоэнтальпийных нитридов AlN, ZrN, TiN.

3. Для исследованных смесей нанопорошка Al с ZrO<sub>2</sub> максимальное тепловыделение (рассчитанное по экспериментально определенному составу продуктов) реализуется при молярном соотношении компонентов в исходной смеси 21 : 79 %, а для смеси с TiO<sub>2</sub> — при 12 : 88 и 21 : 79 %.

4. Для смесей нанопорошка Al с TiO<sub>2</sub> и с ZrO<sub>2</sub>, горящих с максимальным выходом нитридов, получены минимальные тепловые эффекты.

## ЛИТЕРАТУРА

- Амелькович Ю. А., Ильин А. П., Годымчук А. Ю. Нагревание в воздухе нанопорошков меди и алюминия в смесях с оксидами алюминия и кремния // Изв. Том. политехн. ун-та. — 2006. — Т. 309, № 4. — С. 73–76.
- Химия синтеза сжиганием: пер. с яп. / под ред. М. Коидзуми. — М.: Мир, 1998.
- Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 2. — С. 71–72.
- Ильин А. П., Толбанова Л. О. Продукты горения смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 4. — С. 59–65.
- Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972.
- Назаренко О. Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. — Томск: Изд-во ТГУ, 2005.
- Назаренко О. Б., Тихонов Д. В. Формирование наночастиц в условиях электрического взрыва проводников. — Томск: ТПУ, 2008.
- Ильин А. П., Громов А. А., Яблуновский Г. В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 4. — С. 58–62.
- Самсонов Г. В. Нитриды. — Киев: Наук. думка, 1969.

Поступила в редакцию 10/IV 2013 г.,  
в окончательном варианте — 6/II 2014 г.