

УДК 536.46

## СИНТЕЗ ПОРОШКА ДИБОРИДА МАГНИЯ В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

В. Розенбанд, А. Гани

Технион — Израильский технологический институт, 32000 Хайфа, Израиль, aervaro@tx.technion.ac.il

Исследовался синтез порошка диборида магния  $MgB_2$  в режиме теплового взрыва. В результате экзотермической реакции, возникающей при нагреве смеси порошков магния и бора до температуры  $\approx 600$  °С, образуется качественный продукт. Проведен его рентгенофазовый и термический анализ. Установлено, что из смеси порошков алюминия и бора при тех же температурных условиях диборид алюминия  $AlB_2$  не образуется.

Ключевые слова: ракетное топливо, диборид магния, синтез в режиме теплового взрыва.

### ВВЕДЕНИЕ

Бор является одним из наиболее привлекательных элементов для использования в качестве высокоэнергетического источника в прямоточных воздушно-реактивных двигателях, и в частности в прямоточных двигателях на твердом топливе, поскольку он обладает наибольшей массовой и объемной теплотой горения среди практически важных конденсированных элементов [1]. Однако реализация потенциала бора затруднена образованием слоя оксида на поверхности частицы, что замедляет его дальнейшее окисление и часто приводит к низкой эффективности горения [2]. Включение бора в определенные энергетические композиции может позволить интенсифицировать его горение в прямоточных двигателях [3–5]. Одной из таких композиций является диборид магния  $MgB_2$ , его теоретическая теплота горения

равна 9.2 ккал/г, плотность 2.69 г/см<sup>3</sup> по сравнению с 5.9 ккал/г и 1.74 г/см<sup>3</sup> для магния (табл. 1). Другим соединением является диборид алюминия  $AlB_2$ , его теоретическая теплота горения и плотность соответственно 9.1 ккал/г и 3.19 г/см<sup>3</sup> по сравнению с 7.4 ккал/г и 2.7 г/см<sup>3</sup> для алюминия [6, 7]. Значения объемной теплоты горения  $MgB_2$  и  $AlB_2$  также очень высоки (см. табл. 1).

$MgB_2$  и  $AlB_2$  обычно получают путем длительного нагрева смеси бора с магнием и алюминием при температуре  $\approx 1000$  °С или выше [8, 9]. В работе [10] получены монолитные образцы  $MgB_2$  методом теплового взрыва с горячим прессованием. В данной работе разработан метод синтеза порошков  $MgB_2$  в режиме теплового взрыва. Синтез в режиме теплового взрыва заключается в предварительном нагреве смеси реагентов до температуры их спонтанного самовоспламенения, когда реакция (обычно экзотермическая) происходит сразу почти во всем объеме образца.

© Rosenband V., Gany A., 2014.

Faculty of Aerospace Engineering Technion — Israel Institute of Technology, 32000 Haifa, Israel.

Таблица 1

Термофизические и энергетические свойства боридов магния и алюминия и характеристики их горения в кислороде

Реакция	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Массовая теплота горения, ккал/г	Объемная теплота горения, ккал/см <sup>3</sup>	Стехиометрическая температура горения, К
$2B + (3/2)O_2 = B_2O_3$	2.35	14.1	33.19	3 745
$2Al + (3/2)O_2 = Al_2O_3$	2.70	7.4	20.01	3 970
$Mg + (1/2)O_2 = MgO$	1.74	5.9	10.28	3 390
$2AlB_2 + (9/2)O_2 = Al_2O_3 + 2 B_2O_3$	3.19	9.10	29.04	3 753
$MgB_2 + (3/2)O_2 = MgO + B_2O_3$	2.69	9.18	24.70	3 297

Таблица 2

Распределение по объему размеров частиц использованных металлических порошков и полученного порошка диборида магния

Образец	$D_{10}$ , мкм	$D_{25}$ , мкм	$D_{50}$ , мкм	$D_{75}$ , мкм	$D_{90}$ , мкм
Al	8.4	15.1	26.2	41.7	78.8
Mg	5.6	8.7	14.5	26.6	49.4
B	0.2	0.6	2.0	3.9	5.7
MgB <sub>2</sub>	3.0	5.0	9.9	19.9	30.8

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Использовались порошки магния (чистота 99.5 %) и аморфного бора (чистота 96 %) фирмы «M.C.T.-Materials Ltd», Израиль, а также порошки алюминия (чистота 98.5 %) фирмы «Metal Powder Company, Ltd», Мадурай, Индия. Распределение размеров частиц по объему определяли методом лазерной дифракции на приборе Laser Diffraction Particle Size Analyzer Beckman Coulter LS 230 (табл. 2). Фотографии порошков, полученные с помощью электронного микроскопа FEI E-SEM Quanta 200, приведены на рис. 1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки возможности экзотермической реакции в стехиометрической смеси порошков бора с магнием и порошков бора с алюминием было исследовано поведение этих смесей при нагреве методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии на приборе SDT Q600 TA Instruments. Порошки нагревали в потоке аргона до 1200 °С со скоростью 10 °С/мин.

На рис. 2 приведены результаты дифференциального термического анализа смесей бора с магнием и бора с алюминием. Видно, что в условиях эксперимента интенсивная экзотермическая реакция между бором и магнием начинается при температуре  $\approx 600$  °С, тогда как между бором и алюминием экзотермической реакции нет и наблюдается только эндотермический пик плавления алюминия. Можно ожидать, что экзотермический пик для смеси магний — бор соответствует экзотермической реакции между этими элементами с образованием диборида магния [11]. Синтез диборида алюминия в этих условиях представляется маловероятным.

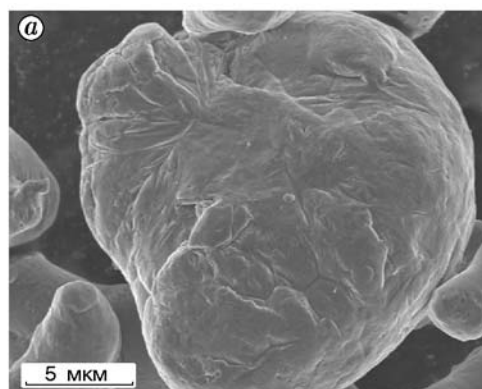
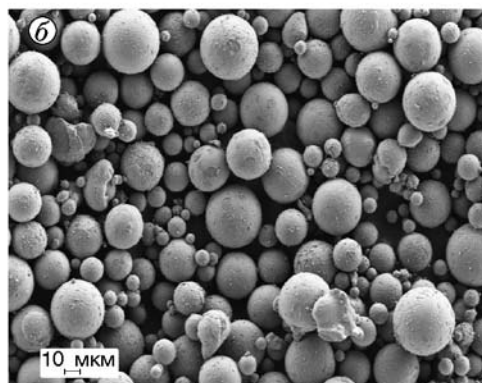
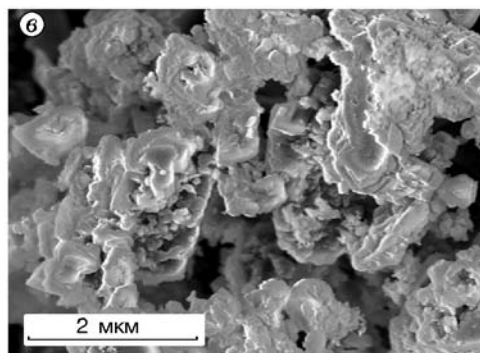
Al,  $D_{50} = 26.2$  мкмMg,  $D_{50} = 14.5$  мкмB,  $D_{50} = 2.0$  мкм

Рис. 1. СЭМ-фотографии порошков, используемых в экспериментах

Для исследования реакции с большим количеством реагентов был изготовлен реактор из нержавеющей стали объемом 2 л. Стехиометрические смеси 10.8 г алюминия + 8.8 г бора и 5 г магния + 4.4 г бора помещали в закрытый реактор, заполненный чистым (99.995 %) аргоном при давлении 7 бар. Реактор нагревался электрическим током в печи, максимальная температура нагрева 900 °С. Измеряли давление газа в реакторе и температуру образца. Из рис. 3 видно, что смесь Al + 2B не реаги-

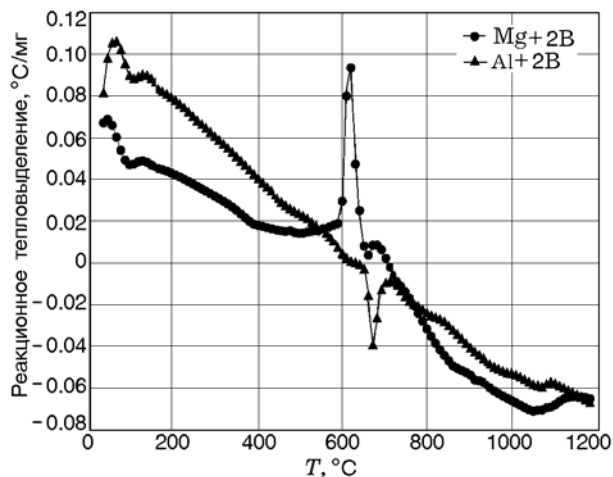


Рис. 2. Результаты дифференциального термического анализа поведения смесей Mg + 2B и Al + 2B при нагреве в аргоне со скоростью 10 °C/мин

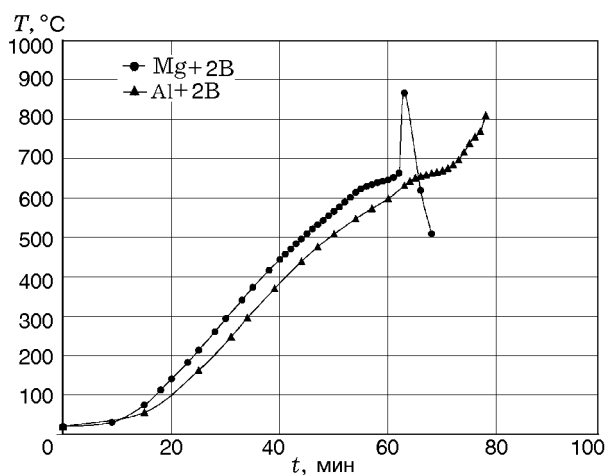


Рис. 3. Поведение смесей Al + 2B и Mg + 2B при нагреве в аргоне в закрытом реакторе

рует при нагреве до 800 °C, тогда как смесь Mg + 2B реагирует при температуре, близкой к температуре плавления магния (650 °C), приводя к росту температуры порошка почти до 900 °C. Температурное плато на зависимости соответствует плавлению алюминия и магния.

На рис. 4 приведена типичная дифрактограмма продукта реакции смеси Mg + 2B после нагрева и охлаждения, полученная на приборе Rikagu SmartLab High-Resolution Diffraction System. Большинство пиков соответствуют фазе MgB<sub>2</sub>. Были идентифицированы также небольшие примеси Mg и MgO. Напротив, рентгенографический анализ образца, полученного после нагрева и охлаждения смеси Al + 2B

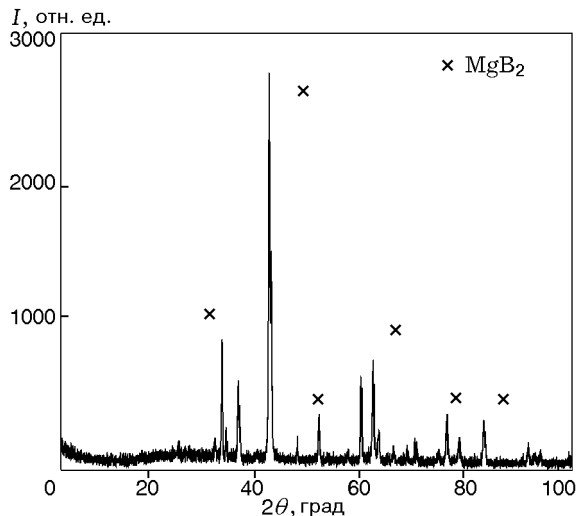


Рис. 4. Рентгенограмма синтезированного диборида магния

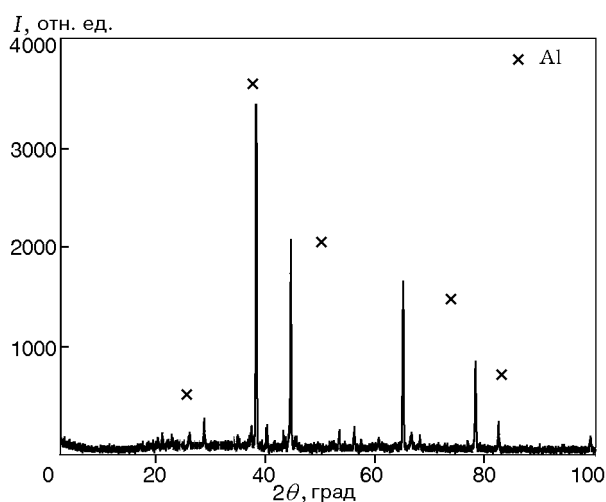


Рис. 5. Рентгенограмма смеси Al + 2B после нагрева и охлаждения

(рис. 5), показал только пики алюминия. Пики, относящиеся к дибориду или другим боридам алюминия, не идентифицированы. Поскольку в опытах использовался порошок аморфного бора, каких-либо пиков, относящихся к бору, также не обнаружено.

Фотография порошка диборида магния показана на рис. 6. В соответствии с рентгенографическим анализом образец содержит, помимо MgB<sub>2</sub>, небольшое количество мелких (порядка 1 мкм или меньше) частиц оксида магния MgO, прикрепленных к поверхности частиц MgB<sub>2</sub>. Объемное распределение частиц MgB<sub>2</sub> по размеру, установленное методом лазерной дифрак-

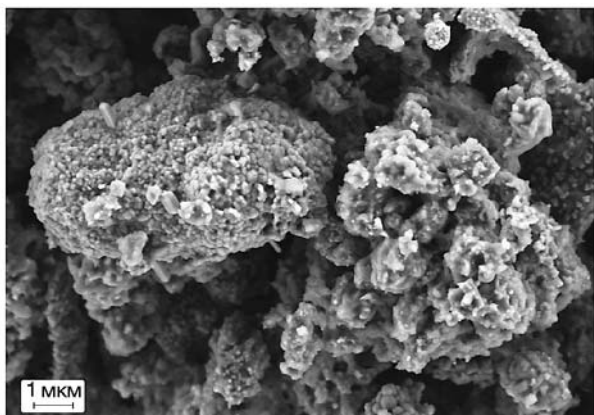


Рис. 6. СЭМ-фотография синтезированного порошка диборида магния

ции, приведено в табл. 2. Видно, что частицы диборида магния занимают промежуточное положение между размерами частиц исходных порошков магния и бора.

Были проведены дифференциальный термический и термогравиметрический анализы процессов разложения и окисления полученного порошка диборида магния. Около 20 мг порошка  $MgB_2$  нагревали в открытом корундовом тигле до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  в потоке аргона или воздуха со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Воспроизводимость результатов проверяли двух- или трехкратным повторением анализа в тех же условиях. Установлено, что экспериментальные результаты хорошо согласуются между собой. Типичная кривая нагрева образца  $MgB_2$  в аргоне, полученная методом дифференциального

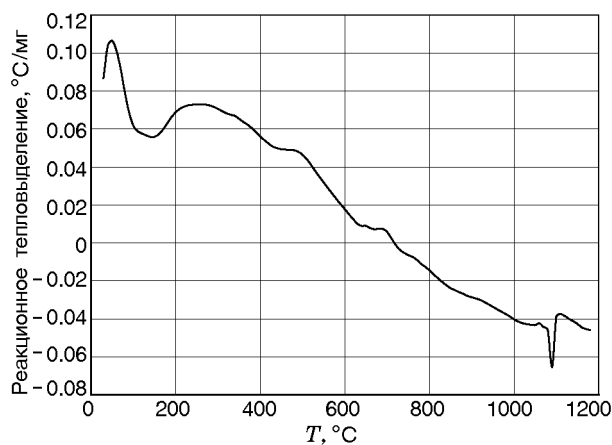


Рис. 7. Результаты дифференциального термического анализа порошка  $MgB_2$  в потоке аргона (разложение при температуре  $\approx 1050\text{ }^\circ\text{C}$ )

термического анализа, приведена на рис. 7. В общем случае дифференциальный термический анализ показал выделение или поглощение тепла в процессе реакции или фазовых переходов, тогда как термогравиметрический анализ выявил изменение массы образца при его нагреве. Видно, что эндотермическое разложение диборида магния происходит при температуре  $\approx 1050\text{ }^\circ\text{C}$ . Это совпадает с данными работы [12], в которой изучалось разложение и окисление образцов  $MgB_2$ , изготовленных методом длительного спекания в печи. Отсутствие эндотермического пика на кривой дифференциального термического анализа при температуре плавления магния  $650\text{ }^\circ\text{C}$  свидетельствует об очень малом количестве непрореагировавшего магния в дибориде магния.

Результаты термического анализа окисления диборида магния в воздухе показаны на рис. 8. Процесс протекает в две стадии. В течение первой стадии при температуре  $\approx 850\text{ }^\circ\text{C}$  диборид магния окисляется без разложения. На второй стадии при температуре  $\approx 1050\text{ }^\circ\text{C}$  окисление происходит в ходе разложения диборида магния (см. рис. 7, 8 и работу [12]).

Обсудим причины того, что магний и бор реагируют в режиме теплового взрыва с образованием диборида магния, тогда как нагрев смеси бор — алюминий до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  так и не приводит к химической реакции и образованию диборида алюминия. Возможно, это обусловлено наличием жидкой фазы в системе магний — бор при относительно низких температурах,

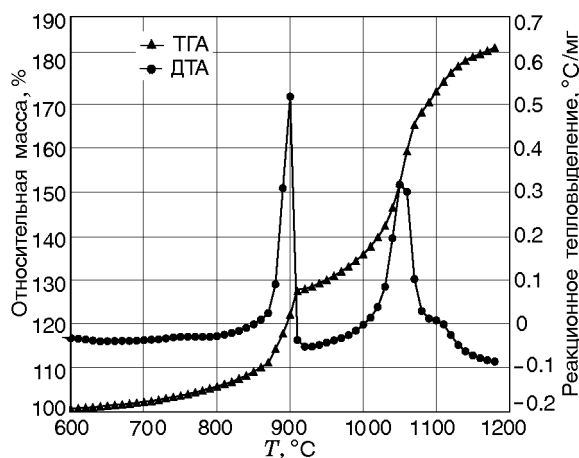


Рис. 8. Результаты дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) исследования разложения и окисления порошка  $MgB_2$  в потоке воздуха

которая способствует взаимодействию бора с магнием. Жидкая фаза может включать в себя расплавленный магний, вытекающий через рыхлую оксидную пленку на поверхности частиц магния, или жидкий диборид магния. Фазовая диаграмма системы магний — бор [13] показывает, что для стехиометрической композиции бор — магний (молярное соотношение 2 : 1) жидкая фаза диборида магния появляется уже при температуре  $\approx 630$  °С и улучшает контакт между частицами магния и бора и диффузию между ними. Все это способствует реакции между магнием и бором.

Иная ситуация наблюдается в системе бор — алюминий. Оксидная пленка, покрывающая частицы алюминия, обладает хорошими защитными свойствами [14] и предотвращает истечение жидкого металла после плавления алюминия при 660 °С. Кроме того, жидкая фаза в стехиометрической композиции бор — алюминий отсутствует вплоть до достижения высоких (выше 1000 °С) температур [13]. Как следствие, прямое взаимодействие между бором и алюминием с образованием диборида алюминия можно ожидать только при температурах, существенно более высоких, чем были использованы в нашей работе. Кроме того, пары металла, которые могут способствовать реакции между металлом и бором вследствие их диффузии по границам зерен, появляются при сравнительно невысоких температурах только в системе бор — магний, где температура кипения магния 1090 °С, но не в системе бор — алюминий, где температура кипения алюминия 2519 °С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диборид магния и диборид алюминия считаются перспективными композициями для интенсификации горения бора в прямоточных воздушно-реактивных двигателях. Данная работа направлена на отработку синтеза диборида магния в режиме теплового взрыва. Метод состоит в предварительном нагреве смеси реагентов до температуры спонтанного воспламенения, когда экзотермическая реакция протекает практически одновременно во всем объеме образца. Синтез диборида магния подтвержден данными рентгенофазового и термического анализов. Изучены процессы термического разложения и окисления порошка диборида магния. Установлено, что диборид алюминия

не может быть синтезирован методом теплового взрыва в диапазоне исследованных температур. Дано возможное объяснение различия между двумя системами металл — бор, основанное на различии физических свойств использованных химических компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Gany A.** Combustion of boron-containing fuels in solid fuel ramjets // Intern. J. Energ. Mater. Chem. Propul. — 1993. — V. 2, N 1-6. — P. 91–112.
2. **King M. K.** Boron particle ignition in hot gas streams // Combust. Sci. Technol. — 1974. — V. 8. — P. 255–273.
3. **Leibu I., Rosenband V., Gany A.** The boron/titanium composite particle: A novel approach for ignition enhancement // Proc. of 31st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. — AIAA Paper 95-2988. — 1995.
4. **Rosenband V., Natan B., Gany A.** Ignition of boron particles coated by a thin titanium film // J. Propul. Power. — 1995. — V. 11, N 6. — P. 1125–1131.
5. **Rosenband V., Gany A.** Methods of activation of boron particles ignition and combustion // Proc. of ISABE. — Paper ISABE-2007-1354. — 2007.
6. **Cruise D. R.** Theoretical Computation of Equilibrium Composition, Thermodynamic Properties, and Performance Characteristics of Propellant Systems (PEP Code). — Naval Weapons Center, China Lake, CA, 1979.
7. **Gany A., Netzer D. W.** Fuel performance evaluation for the solid-fueled ramjet // Intern. J. Turbo and Jet-Engines. — 1985. — V. 2, N 2. — P. 157–168.
8. **Larbalestier D. C., Cooley L. D., et al.** Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor  $MgB_2$  // Nature. — 2001. — V. 410. — P. 186–189.
9. **Kayikci R., Kurtulus O., Gurbuz R.** The formation and growth behavior of aluminum boride crystals in an Al—B alloy // Solid State Phenomena. — 2009. — V. 144. — P. 140–144.
10. **Zlotnikov I., Gotman I., Gutmanas E. Y.** Processing of dense bulk  $MgB_2$  superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS // J. Europ. Ceram. Soc. — 2005. — V. 25. — P. 3517–3522.
11. **Przybylski K., Stobierski L., Chmista J., Kołodziejczyk A.** Synthesis and properties of  $MgB_2$  obtained by SHS method // Physica C. — 2003. — V. 387. — P. 148–152.
12. **Yang Guo, Wei Zhang, Ru-Liang Yao.** Decomposition and oxidation of magnesium diboride // J. Amer. Ceram. Soc. — 2012. — V. 95, N 2. — P. 754–759.

- 
13. **Binary** alloy phase diagrams / T. B. Massalski (Ed.). — Amer. Soc. for Metals, Metal Park, OH, 1992.
14. **Kofstad P.** High Temperature Corrosion. — Essex, UK: Elsevier Appl. Sci. Publ., 1988.

*Поступила в редакцию 5/XI 2013 г.*

---