

## ГОРЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ СМЕСЕЙ СВЕРХТОНКИХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ И БОРА

А. П. Ильин, Г. В. Яблуновский, А. А. Громов,  
Е. М. Попенко\*, Н. В. Бычин

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, 634050 Томск  
\*Бийский технологический институт АлтГТУ, 659305 Бийск

Представлены результаты исследования процесса горения аэрогелей смесей сверхтонких порошков алюминия и бора (окислитель — воздух). Показано, что горение происходит в две различающиеся по температуре стадии. Добавка бора влияет на содержание AlN, остаточного Al и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в конечных продуктах горения аэрогелей сверхтонких порошков (Al + B). При фиксированной навеске массой 4 г максимальное содержание AlN наблюдается при сгорании смеси сверхтонких порошков (Al + 20 % B), температура горения при этом также максимальна. Существует критическая масса навески, меньше которой горение протекает в одну стадию. Увеличение массы навески исходной смеси сверхтонких порошков (Al + B) приводит к увеличению содержания AlN в продуктах горения при одновременном увеличении температуры горения. Значительная часть продуктов горения стабилизируется в виде игольчатых поликристаллов микронных и субмикронных размеров, формирующихся с участием газовой фазы при горении.

Одним из путей улучшения физико-химических характеристик композиций горючее — окислитель является введение в их состав дисперсных энергетических добавок, таких как алюминий и бор [1]. Алюминий различной дисперсности широко применяется для увеличения скорости горения и удельной тяги топлив [2]. Особый интерес представляют сверхтонкие порошки (СТП), позволяющие повысить однородность гетерогенных систем, существенно увеличить скорость и теплоту сгорания [3]. Сверхтонкие порошки состоят из частиц с характерным размером  $\leq 0,1$  мкм [4]. Бор по объемной теплоте сгорания превосходит алюминий, бериллий, магний, являясь вместе с тем химическим аналогом алюминия, что обеспечивает совместимость бора и алюминия в смесях.

В работах [5–7] показано, что при сгорании СТП алюминия в воздухе в конечных продуктах обнаружено более 50 % (по массе) нитрида алюминия. Процесс горения протекал в две стадии. На первой стадии температура образца не превышала 1200 °С; на второй появлялось яркое свечение и температура образца повышалась до 2200 ÷ 2400 °С.

Цель данной работы — изучение процесса горения аэрогелей смесей СТП (Al + B) в воздухе. Отнесение объектов исследования к аэрогелям связано с низкой насыпной плотностью

СТП (0,1 ÷ 0,2 г/см<sup>3</sup>) как коллоидной системы (дисперсионная среда — металл, дисперсная фаза — воздух) [8]. В [9] было показано, что добавка 9 % СТП бора к СТП алюминия не снижает содержание связанного азота в продуктах горения: 13,3 и 13,5 % соответственно для СТП алюминия и СТП (Al + B), однако исследования эти были проведены недостаточно подробно.

СТП алюминия получен с помощью электрического взрыва проводников в газообразном аргоне [10], содержание металлического алюминия в СТП составляло 90,8 %, удельная поверхность порошка 6,5 м<sup>2</sup>/г; СТП бора получен кальцийтермическим методом. Частицы бора представляли собой агломераты, которые при механическом воздействии легко разрушаются. Удельная поверхность частиц 11 м<sup>2</sup>/г, содержание элементного бора в СТП составляло 94 %.

Смеси готовили механическим перемешиванием сухих порошков и многократным просеиванием через сито с диаметром ячеек 63 мкм. Смеси насыпали на подложку из нержавеющей стали, придавая навеске форму усеченного конуса. Горение инициировали локальным нагревом образца с помощью нихромовой спирали.

Смеси СТП с различным содержанием бора. Эксперименты проводили при фиксированной массе навески  $m = 4$  г. Температуру из-

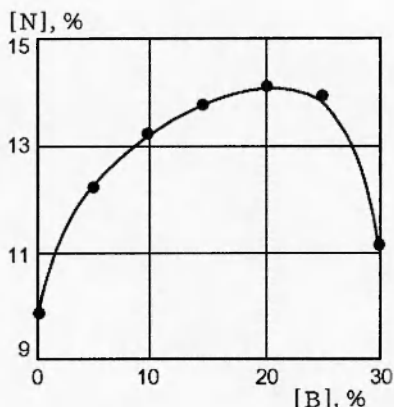


Рис. 1. Концентрация связанного азота в продуктах горения смеси СТП (Al + B) в зависимости от содержания бора в исходной смеси

меряли вольфрамрениевой термопарой ВР 5/20 со спаем, защищенным керамическим колпачком, поэтому полученные значения температуры не являются абсолютными. С ростом содержания бора температура сначала растет, а затем уменьшается, проходя через максимум при  $[B] = 15 \div 20$  %. Полное время горения (от зажигания до достижения образцом температуры  $T = 660$  °С при охлаждении) пропорционально концентрации бора.

Согласно рентгенофазовому анализу (РФА) (ДРОН-ЗМ, Mo  $K_{\alpha}$ -излучение), зависимость содержания AlN в продуктах горения от концентрации бора в исходной смеси повторяет ход максимальной температуры, т. е. проходит максимум при  $[B] = 20$  %. Рост концентрации AlN сопровождается одновременным уменьшением содержания остаточного алюминия ( $Al^0$ ) и  $\alpha-Al_2O_3$  в конечных продуктах горения. Следует отметить, что в продуктах горения нитрид бора и оксиды бора методом РФА не обнаружены.

Содержание связанного азота определяли с помощью химического анализа по методу Кьельдаля (погрешность измерений составляла  $\pm 0,4$  %). Из рис. 1 видно, что с ростом содержания бора в исходной смеси до 20 % концентрация связанного азота увеличивается с 9,8 до 14,3 %, но уже при  $[B] = 30$  % значение  $[N]$  снижается до 11,1 %.

Особенности горения навесок массой  $m = 0,5 \div 15$  г изучали на смеси СТП (Al+15 % B). С увеличением массы навески до 4,0 г температура быстро растет, а при  $m \geq 8$  г рост температуры замедляется. Горение навесок с  $m < 0,5$  г протекает в одну стадию со следовыми коли-

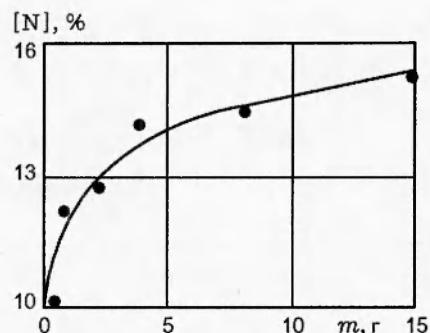


Рис. 2. Концентрация связанного азота в продуктах горения смеси СТП (Al + 15 % B) в зависимости от массы навески

чествами связанного азота в составе конечных продуктов.

По данным РФА (относительные интенсивности 100 % рефлексов на рентгенограммах продуктов горения) с ростом массы навески содержание AlN ( $d_{100\%} = 2,695$  Å) увеличивается, а остаточного алюминия ( $d_{100\%} = 2,34$  Å) и  $\alpha-Al_2O_3$  ( $d_{100\%} = 2,085$  Å) уменьшается. Зависимость содержания AlN от массы навески аналогична зависимости  $T(m)$ , а для  $Al^0$  и  $\alpha-Al_2O_3$  наблюдается обратная зависимость. Данные РФА коррелируют с результатами химического анализа (рис. 2) для навесок различной массы. Наиболее высокое значение  $[N] = 15,3$  % соответствует  $m = 15$  г. Следует отметить, что зависимость  $[N](m)$  в условиях проведенного эксперимента не достигает максимума (см. рис. 2).

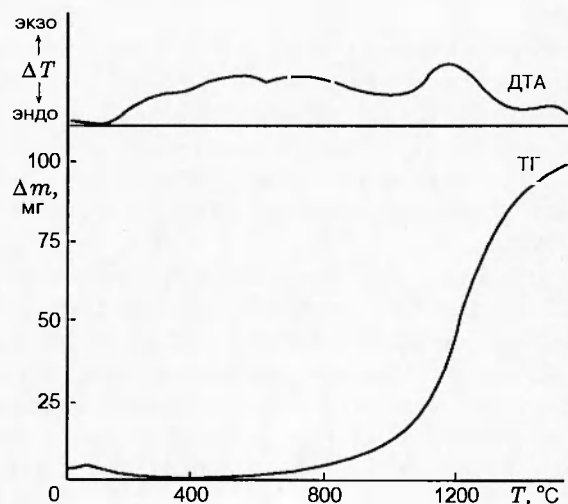


Рис. 3. Дериватограмма продуктов горения смеси СТП (Al + 20 % B):

$m = 288$  мг, скорость нагрева —  $15$  °С/мин в воздухе, эталон —  $\alpha-Al_2O_3$

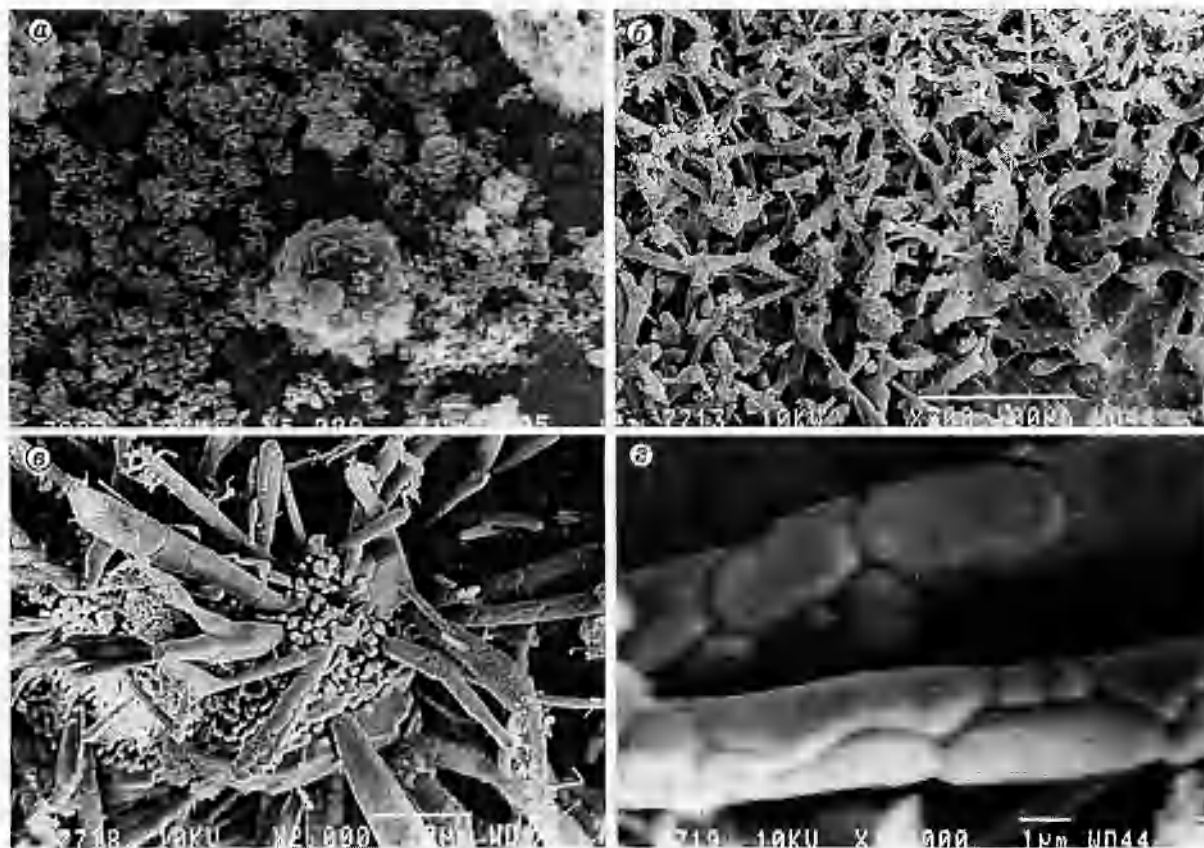


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии исходной смеси СТП (Al+20 % В) (а) и продуктов ее горения в воздухе (б, в, з):

увеличение: а —  $\times 5000$ , б —  $\times 300$ , в —  $\times 2000$ , з —  $\times 10000$

Продукты горения СТП Al в воздухе формируются в диапазоне температур  $2200 \div 2400$  °С (пирометр ЛОП-72) [5]. При этом не происходит догорания нитрида алюминия, что, по видимому, связано с его капсулированием более устойчивыми к окислению продуктами. При линейном нагревании (дериватограф Q-1500 D) конечных продуктов горения смеси СТП (Al + 20 % В) до  $1500$  °С начиная с  $T = 660$  °С происходит увеличение массы навески, что видно по кривой ТГ (рис. 3). Согласно кривой ДТА при  $T = 660$  °С наблюдается эндозффект, связанный с плавлением остаточного алюминия, а при  $T = 1070$  °С — экзозффект, сопровождающийся повышением скорости роста массы нагреваемого образца. Температура начала интенсивного увеличения массы  $660$  °С, определенная по методу Пилюяна [11], соответствует температуре плавления алюминия. Соедине-

ния алюминия, обнаруженные в составе конечных продуктов горения СТП алюминия, в изучаемом диапазоне температур не обладают заметной летучестью (нет уменьшения массы), а окисление алюминия и нитрида алюминия кислородом воздуха сопровождается увеличением массы.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические фотографии исходной смеси СТП (Al + 20 % В) и конечных продуктов ее горения в воздухе. Исходные порошки представляют собой агломераты сфероподобных частиц, диаметр которых существенно меньше  $1$  мкм. Продукты же горения образуют каркасную губчатую структуру (см. рис. 4, б). Структурными фрагментами каркаса являются игольчатые кристаллы длиной несколько десятков микрометров и толщиной  $1 \div 10$  мкм (рис. 4, в). Внутри кар-

каса встречаются структуры, представляющие собой спек, из которого как из центра исходят игольчатые кристаллы (см. рис. 4,в). При большем увеличении (см. рис. 4,г) видно, что игольчатые кристаллы состоят из более мелких округлых фрагментов с характерными размерами  $1 \div 5$  мкм. Таким образом, учитывая микроструктурные характеристики конечных продуктов горения СТП (Al+B) — игольчатую форму кристаллов, можно предположить, что процесс их формирования протекал с участием газообразных промежуточных продуктов, тем более что кристаллы игольчатой формы получают методами испарения — конденсации [12].

Обсуждение результатов. Механизм горения СТП сложен: на формирование конечных продуктов оказывают влияние их особые теплофизические и кинетические свойства, термодинамическое состояние [3]. Влияние теплофизических процессов на горение, по-видимому, связано с наличием критической массы навески СТП: при массе, меньшей критической, горение протекает в одну стадию со следовыми количествами связанного азота в конечных продуктах, а при массе, большей критической, — в две стадии со значительным содержанием нитрида в конечных продуктах. При этом увеличение массы навески приводит к росту содержания нитрида (см. рис. 2). Двухстадийность процесса ранее наблюдали при горении порошка бора в кислороде или в смеси кислорода с аргоном [13].

Наличие светящейся зоны над горящими порошкообразными металлами и бором связано с присутствием исходных веществ или продуктов их окисления в газообразном состоянии [14]. С участием газовой фазы в формировании конечных продуктов связана их микроструктура — игольчатая форма поликристаллов [12, 14]. Образование нитридов значительно снижает теплоту сгорания СТП, так как окисление алюминия до нитрида дает тепла примерно в 2,5 раза меньше, чем при окислении до оксида [1]. Следует отметить, что экспериментально установленные закономерности, вероятно, справедливы для СТП лишь в виде аэрогелей и для высокометаллизированных топлив, а также пиротехнических смесей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-02-16321).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шидловский А. А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1984.
2. Dreizin E. L. Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air // *Combust. Flame*. 1996. V. 105. P. 541–556.
3. Морохов И. Д., Петин В. И., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // *Успехи физ. наук*. 1981. Т. 133, № 4. С. 653–693.
4. Шведов Е. Л., Денисенко Э. Т., Ковенский И. И. Словарь-справочник по порошковой металлургии. Киев: Наук. думка, 1982. С. 227.
5. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Двухстадийное горение УДП алюминия на воздухе // *Физика горения и взрыва*. 1990. Т. 26, № 2. С. 71–72.
6. Ильин А. П. О механизме образования нитридов при горении простых веществ на воздухе // *Получение, свойства и применение энергонасыщенных УДП металлов и их соединений: Тез. докл. Российской конф. Томск: НИИ высоких напряжений при ТПУ, 1993. С. 81.*
7. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // *Порошковая металлургия*. 1990. № 9. С. 32–35.
8. *Горная энциклопедия*. М.: Сов. энцикл., 1984. Т. 1.
9. Ильин А. П., Яблуновский 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.
10. Азаркевич Е. И., Ильин А. П., Тихонов Д. В., Яблуновский Г. В. Электровзрывной синтез ультрадисперсных порошков и интерметаллических соединений // *Физико-химия обработки материалов*. 1997. № 4. С. 88–93.
11. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
12. Мукасьян А. С., Степанов Б. В., Гальченко Ю. А., Боровинская И. П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте // *Физика горения и взрыва*. 1990. Т. 26, № 1. С. 45–52.
13. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Капиров Л. Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
14. 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.

Поступила в редакцию 26/X 1998 г.