

СРОЧНОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 541.16:182

СВОЙСТВА СВЕРХТОНКОГО ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ,
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИБОРИДОМ АЛЮМИНИЯА. П. Ильин, А. А. Громов, Д. В. Тихонов, Г. В. Яблуновский,
М. А. ИльинНИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, 634050 Томск
yellow@mail2000.ru

Исследованы свойства электровзрывного сверхтонкого порошка алюминия, частицы которого стабилизированы покрытием из диборида алюминия, нанесенного непосредственно в процессе синтеза порошка. Сверхтонкий порошок алюминия, стабилизированный таким способом, имеет особенности в сравнении с другими сверхтонкими порошками: узкое распределение частиц по размерам, повышенную дисперсность и одновременно более высокую устойчивость к окислению при нагревании.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что замена грубодисперсных порошков алюминия ($10 \div 100$ мкм) сверхтонкими порошками (СТП) в составе топливных композиций приводит к увеличению полноты сгорания алюминия, к уменьшению агломерации продуктов сгорания и снижению двухфазных потерь [1, 2]. С ростом дисперсности алюминия и соответственно реакционной поверхности значительно увеличивается скорость горения топливных композиций. К настоящему времени наиболее подробно изучены СТП алюминия, полученные с помощью электрического взрыва проводников [3–9], и интерес к электровзрывным СТП продолжает возрастать [10]. Формирование частиц в условиях электрического взрыва (плотность мощности $> 10^{13}$ Вт/см³, время процесса $1 \div 10$ мкс) может приводить к стабилизации метастабильных структур, которые при относительно невысоких температурах релаксируют, повышая активность электровзрывных СТП [11]. Повышение дисперсности СТП, как правило, увеличивает их активность, но одновременно снижается и содержание металлического алюминия [4, 5]. Другой проблемой сверхтонкого состояния является агломерация СТП, что связано с активностью поверхности частиц. Наличие агломератов частиц приводит к неоднородности смесей и спеканию агломератов в зоне прогрева при горении. При этом образуются крупные капли, сводя к нулю преимущества СТП.

Ранее экспериментально было установлено, что добавка к аргону химически активных газов (O_2 и N_2) повышает дисперсность продуктов электрического взрыва проводников [3]. Снижение характерного размера частиц в этом случае происходит за счет уменьшения вклада агломерации и спекания в процесс формирования продуктов электрического взрыва проводников. Наличие тугоплавких неметаллических соединений снижает агломерацию также и при прогреве СТП, как это имеет место при горении частиц алюминия, капсулированных более тугоплавкими металлами [12]. Кроме того, упрощается процедура пассивации СТП, имеющих оксидное или нитридное покрытие. Стабилизация СТП алюминия за счет формирования оксидной пленки приводит к потере $3 \div 6$ % массы алюминия и к уменьшению энергосодержания порошка. При использовании добавки азота образующийся в процессе электрического взрыва нитрид алюминия при пассивации окисляется и гидролизуется, поэтому защитной оболочкой и в этом случае является оксид (гидроксид) алюминия.

Таким образом, для решения проблемы улучшения свойств и характеристик СТП алюминия необходимо принципиально новое решение. В качестве альтернативы оксидным и нитридным защитным пленкам предложено защитное покрытие из боридов алюминия, наносимое на частицы алюминия также в процессе электрического взрыва [13]. При этом в отличие от инертного оксида алюминия при сгора-

Таблица 1

Характеристики электровзрывных порошков алюминия

Номер образца	Среда при электровзрыве	W/W_c , отн. ед.	$S_{уд}^{**}$, м ² /г	$[Al^0]^{***}$, %	$[Al_2O_3]$, % (расчет)	Примечания
1	Ar	1,38	17,0	78,0 + 18,0 % $[AlB_2]$	> 1,0	—
2	Ar	1,45	9,3	88,5	5,5	—
3	Ar+N ₂	1,64	16,0	89,0	5,0	—
4	Ar	2,15*	12,1	94,8	4,0	По данным [15]

Примечания. * Получено расчетным путем по имеющимся корреляционным зависимостям [4].

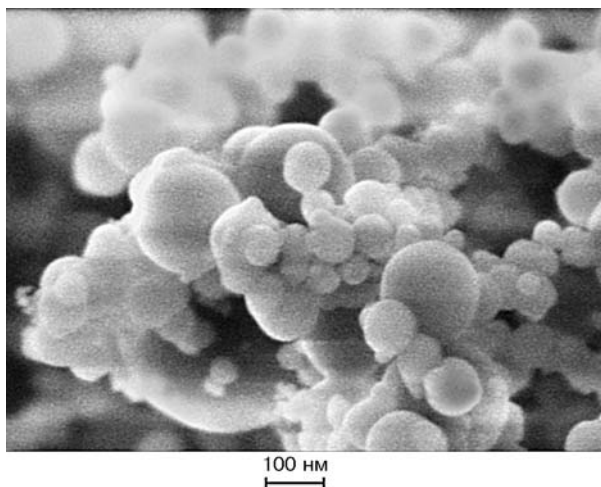
** Площадь удельной поверхности образцов $S_{уд}$ определена по методу БЭТ.

*** В таблице не учтены адсорбированные и абсорбированные газы, содержащиеся в СТП; $[Al^0]$ — массовое содержание неокисленного металла.

нии, например, диборида алюминия выделяется 2025,5 кДж/моль теплоты.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр ESCALAB-5) полученные при электрическом взрыве алюминиевого проводника, покрытого бором, частицы СТП алюминия капсулированы пленкой борида, близкого по составу к AlB_2 . По данным рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3М, CuK_{α} -излучение) состав СТП алюминия представлен фазой алюминия; фаза диборида алюминия не обнаружена, по-видимому, из-за ее рентгеноаморфности. На приведенной фотографии



Фотография СТП алюминия с покрытием из борида алюминия

такого СТП алюминия (растровый электронный микроскоп JSM-840) видно, что частицы незначительно различаются по диаметру. В основном диаметр частиц менее 100 нм. Получение электровзрывных порошков с более узким распределением частиц по размерам возможно при повышении вводимой в проводник энергии и при использовании химически активных газов [3] или реагентов. Характеристики СТП алюминия с покрытием из борида алюминия (образец 1) и характеристики других электровзрывных СТП алюминия (образцы 2–4) приведены в табл. 1.

При охлаждении первичных продуктов электрического взрыва ($T \sim 10^4$ К) ниже верхней температурной границы протекания химических реакций ($T \sim 5 \cdot 10^3$ К) образуются тугоплавкие соединения, снижающие агломерацию частиц и их спекание. Присутствие бора (см. образец 1 в табл. 1) или добавление азота к аргону (образец 3) при электрическом взрыве действительно увеличивают удельную поверхность СТП алюминия почти в два раза по сравнению с СТП алюминия, полученным в аргоне (образец 2). При этом введенная в проводник относительная электрическая энергия (W/W_c , где W_c — теплота (энергия) сублимации проводника) для образцов 1–3 росла незначительно, т. е. энергозатраты на образование 1 м² поверхности в присутствии добавок также снижаются примерно в два раза (см. табл. 1).

Анализ активности изучаемых образцов СТП алюминия проводили по ранее предложенным параметрам, получаемым из данных дифференциального термического анализа (ДТА), проведенного в стандартных условиях [14]. Ак-

Таблица 2

Параметры активности электровзрывных порошков алюминия

Номер образца	T_n , °C	α , %		$v_{ок}$, мг/мин (T , °C)	$S/\Delta m$, отн. ед.	$\Delta H_{сгор}^{298}$, кДж/г (расчет)	Примечания
		до 660 °C	до 1000 °C				
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	По данным [15]

тивность СТП алюминия определяли по четырем параметрам: температуре начала окисления (T_n , °C), максимальной скорости окисления ($v_{ок}$, мг/мин), степени превращения (степени окисленности) алюминия в определенном интервале температур (α , %), приведенному (условному) тепловому эффекту — отношению площади пика на кривой тепловыделения (ДТА) к приросту массы анализируемого образца ($S/\Delta m$, отн. ед.). Стандартная масса исследуемых образцов СТП алюминия составляла $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ кг, скорость нагрева ≈ 10 °C/мин. Параметры активности исследуемых СТП алюминия и СТП алюминия «Alex» фирмы «Argonide Corp.» приведены в табл. 2.

Согласно данным табл. 2 покрытие частиц диборидом алюминия повышает устойчивость СТП алюминия к нагреванию: температура начала окисления возрастает на $30 \div 40$ °C по сравнению с СТП, имеющими оксидно-гидроксидное покрытие. При нагревании до 660 °C степень окисленности образца 1 (с покрытием из AlB_2) на $\approx 6 \div 16$ % уступает степени окисленности образцов 2–4, которые начинают окисляться при более низкой температуре. При нагревании до 1000 °C большая часть ($70 \div 78,5$ %) СТП алюминия окисляется: сохраняются лишь крупные капли, образующиеся при коалесценции и спекании частиц СТП, или частицы микронных размеров. Образец 4 при нагревании до 1000 °C окисляется менее чем на половину (45 %): его окисление при температуре выше 1000 °C протекает аналогично окислению промышленного порошка АСД-4 [5, 9].

Максимальные значения $v_{ок}$ образцов 1, 3, 4 отличаются несильно, но при этом максимальное значение $v_{ок}$ соответствует образцу 2 с наименьшей дисперсностью: более высокая скорость может быть связана с релаксационными процессами. Наблюдается также об-

ратная зависимость между максимальной скоростью окисления и экспериментально определяемой величиной теплового эффекта ($S/\Delta m$), что можно объяснить увеличением потерь тепла при более высоких скоростях окисления (см. табл. 2). Значения расчетных теплот сгорания исследуемых образцов показывают, что замена оксидно-гидроксидной оболочки частиц оболочкой из AlB_2 при окислении дает дополнительно $2 \div 4$ кДж/г теплоты.

Таким образом, покрытие из диборида алюминия, нанесенное на поверхность частиц СТП в процессе электрического взрыва алюминиевых проводников, приводит к повышению дисперсности примерно в два раза за счет уменьшения агломерации. При этом изменяются свойства частиц с боридным покрытием СТП: повышается их устойчивость к нагреванию (на $30 \div 40$ °C) по сравнению с СТП, полученными в среде аргона или в среде аргона с азотом. Значительная часть (более 40 %) алюминия в СТП, частицы которого покрыты диборидом алюминия, окисляется в интервале температур $660 \div 1000$ °C. Замена оксидно-гидроксидной защитной оболочки на частицах оболочкой из диборида алюминия согласно расчетам повысит теплоту сгорания СТП на $2 \div 4$ кДж/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Горение** порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. М.: Наука, 1972.
2. **Tepper F., Ivanov G., Lerner M., Davidovich V.** Energetic formulations from nanosize metal powders / Intern. Pyrotechn. Seminars. Proc. (US). Chicago, 1998/07. N 24. P. 519–530.
3. **Лернер М. И.** Управление процессом образования высокодисперсных частиц в условиях

- электрического взрыва проводников: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1988.
4. **Ляшко А. П.** Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1988.
 5. **Проскуровская Л. Т.** Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1992.
 6. **Назаренко О. Б.** Особенности формирования продуктов электрического взрыва проводников в конденсированных средах: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1996.
 7. **Ан В. В.** Применение нанопорошков алюминия при получении нитридсодержащих материалов: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1999.
 8. **Тихонов Д. В.** Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2000.
 9. **Громов А. А.** Получение нитридсодержащих материалов при горении сверхтонких порошков алюминия и бора: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2000.
 10. **Материалы V** Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем». 9–13 октября 2000 г. М.: МИФИ, 2000.
 11. **Ильин А. П.** Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом взрыва проволок // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 3. С. 94–97.
 12. **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.
 13. **Ильин А. П., Краснятов Ю. А., Тихонов Д. В.** Способ получения порошков. Патент 2139776 РФ.
 14. **Ильин А. П., Яблуновский Г. В., Громов А. А.** Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 4. С. 58–62.
 15. **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 // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 135. P. 269–292.

Поступила в редакцию 21/VIII 2001 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01–02–17948).