

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НИТРИДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СВЕРХТОНКИХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ.

I. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК

А. А. Громов, Е. М. Попенко*, А. В. Сергиенко*, А. П. Ильин,
В. И. Верещагин

Томский политехнический университет, 634050 Томск, a_a_gromov@yahoo.com

*Бийский технологический институт Алтайского ГТУ, 659305 Бийск

Обобщены результаты исследований влияния 17 добавок на процесс и продукты горения сверхтонких порошков алюминия в воздухе. Показано, что добавки влияют на температуру, длительность процесса горения и состав конечных продуктов, в том числе на выход нитрида алюминия. Основным фактором, влияющим на выход нитрида алюминия, является максимальная температура, которая достигается при горении смесей сверхтонкого порошка алюминия с определенными добавками.

Ключевые слова: горение, алюминий, нитрид алюминия, добавки, нанопорошки, температура, выход продуктов.

ВВЕДЕНИЕ

Порошкообразный металлический алюминий в силу высокой теплоты горения ($\Delta H_c = -837,5$ кДж/моль) широко используется в высокоэнергетических системах [1]: в термитных составах, смесевых топливах и взрывчатых веществах, а также в составах для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких соединений. Реакционная способность порошков алюминия во многом зависит от размера частиц и существенно увеличивается при переходе к частицам размером менее 1 мкм [2].

Влияние добавок на процесс горения грубодисперсных порошков алюминия в воздухе исследовалось многими авторами [1, 3–9]. В работе [1] изучены кинетические и тепловые характеристики горения частиц сплавов Al–Mg в воздухе и показано, что конечные продукты горения кроме обычных оксидов содержат значительное количество шпинели Al_2MgO_4 . Позднее эксперименты по горению частиц сплавов Al–Mg в воздухе были повторены в работе [7], где наряду с оксидными шпинельными фазами установлено наличие следовых количеств оксинитридов Al_3O_3N в продуктах горения. В [4–6] исследовались процессы окисления порошков

сплавов алюминия с редкоземельными металлами, введение которых способствует охрупчиванию оксидной оболочки на частицах алюминия. В работе [3] изучено горение частиц алюминия, капсулированного пленками тугоплавких металлов (никелем, медью, железом). Введение таких добавок уменьшает агломерацию частиц при горении в составе топливных композиций, повышает полноту сгорания и максимальную температуру факела [3]. В работе [8] порошок АСД-4 модифицировался фторсодержащими полимерными пленками и исследовалось горение аэрозвесей этого порошка. Нанесение фторсодержащих покрытий приводило к снижению периода индукции воспламенения частиц алюминия и росту его реакционной способности, что увеличивало скорость горения аэрозвеси. К сожалению, при исследовании влияния добавок на горение грубодисперсных частиц алюминия в воздухе состав продуктов горения, как правило, не анализировался. Исключение составляют работы [8–10], в которых различными методами проводился расчет фазового состава продуктов горения алюминия в воздухе. Так, в [9] с помощью программы «АСТРА» выполнен расчет термодинамической температуры горения и относительного массового содержания конденсированных продуктов горения переобогащенных аэрозвесей. Показано, что в продуктах горения аэрозвеси алюминия с коэффициентом избытка окислителя 0,25 должен содержаться нитрид алюми-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 05-02-98002) и фонда INTAS (грант YSF 2003-55-671).

ния в соотношении $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,9$, но экспериментальных результатов, подтверждающих расчеты, в работе не приведено.

Сверхтонкий (нано-) порошок алюминия (СТПА) (среднеповерхностный диаметр частиц $a_s \approx 100$ нм) представляет собой конденсированный аэрозоль алюминия очень низкой насыпной плотности ($\approx 0,1$ г/см³) и высокой пористости ($\Pi = 96$ %) [11]. Как впервые было установлено в экспериментах [12], такой порошок, полученный методом электрического взрыва проводников*, способен самостоятельно гореть в воздухе с образованием нитрида алюминия в качестве преобладающей фазы.

Теоретически идея о термодинамической вероятности образования AlN как промежуточного продукта при горении алюминия в воздухе высказана в работе [10]. Действительно, согласно термодинамическим расчетам нитрид алюминия должен окисляться до оксида в экзотермическом процессе. Если учесть, что при нагревании промышленного порошка AlN ($a_s \approx 63$ мкм) в воздухе его окисление начинается при температуре ≈ 800 °С, то при горении алюминия в воздухе и последующем остывании продуктов согласно имеющимся экспериментальным данным нитрид должен доокисляться. Образование и стабилизация нитрида алюминия при горении высокоэнергетических материалов является нежелательным процессом, но с точки зрения материаловедения синтез AlN представляет научный и практический интерес. В работе [13] экспериментально показано, что в конечных продуктах горения твердых топлив действительно обнаружены следы нитрида алюминия. Синтез нитрида и оксинитрида алюминия при горении СТПА является самостоятельной научной задачей и представляет интерес как способ получения нитридосодержащих материалов. Исследование процесса нитридообразования при горении СТПА в практических целях требует поиска факторов, позволяющих регулировать выход нитрида в конечных продуктах горения.

Одним из таких факторов, влияющих на выход нитридной фазы, является использование добавок [14]. Вопросу влияния добавок простых веществ в виде нанопорошков на горение СТПА и синтез нитридов в воздухе посвящены работы [11, 15–19], результаты которых поз-

волили разработать термодинамический механизм стадийного горения СТПА [20, 21], требующий, тем не менее, достоверного экспериментального подтверждения.

В настоящей работе обобщены экспериментальные данные по влиянию добавок на горение СТПА в воздухе и на выход нитрида алюминия. В отличие от самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитрида алюминия, в котором используется чистый азот, эксперименты по горению СТПА с добавками проводились на воздухе при атмосферном давлении, начальной комнатной температуре и относительной влажности воздуха ≈ 70 %, т. е. в условиях открытой атмосферы. Методика сжигания свободно насыпанных конических образцов СТПА с добавками и без добавок подробно изложена в работах [2, 11, 12] и идентична для всех экспериментов, обсуждаемых в данной работе, что обеспечивает возможность сопоставления результатов.

Наблюдаемый визуально процесс горения был одинаковым для всех образцов СТПА и протекал в одну или две стадии (рис. 1 [21]): из точки локального инициирования по поверхности образца в виде тепловых волн распространялся фронт горения, постепенно охватывая всю поверхность образца (первая стадия). В зависимости от реакционной способности СТПА, начиная с зоны минимального теплоотвода (не обязательно из геометрической середины конического образца) и с последующим охватом всего образца, наблюдалось яркое белое свечение (вторая стадия), при этом температура образца увеличивалась до $2\,000 \div 2\,400$ °С. Для всех образцов полное время горения** составляло не более 60 с, после чего образцы остывали.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ГОРЕНИЕ СТПА

Тонкодисперсные порошки

Cu, Ni, Fe, Sn, Si, C, B (черный), W, Mo

Влияние различных по химической природе порошкообразных добавок на горение СТПА наиболее полно рассмотрено в работе [14], а в [16] опубликованы уточненные данные. Изучалось влияние добавок на состав продуктов горения и кинетику процесса горения (длительность стадий горения). Добавки представляли

*В данной работе в основном исследовались СТПА, полученные методом электрического взрыва проводников.

**Полное время горения — период от воспламенения образца до окончания свечения ($T \approx 600$ °С).

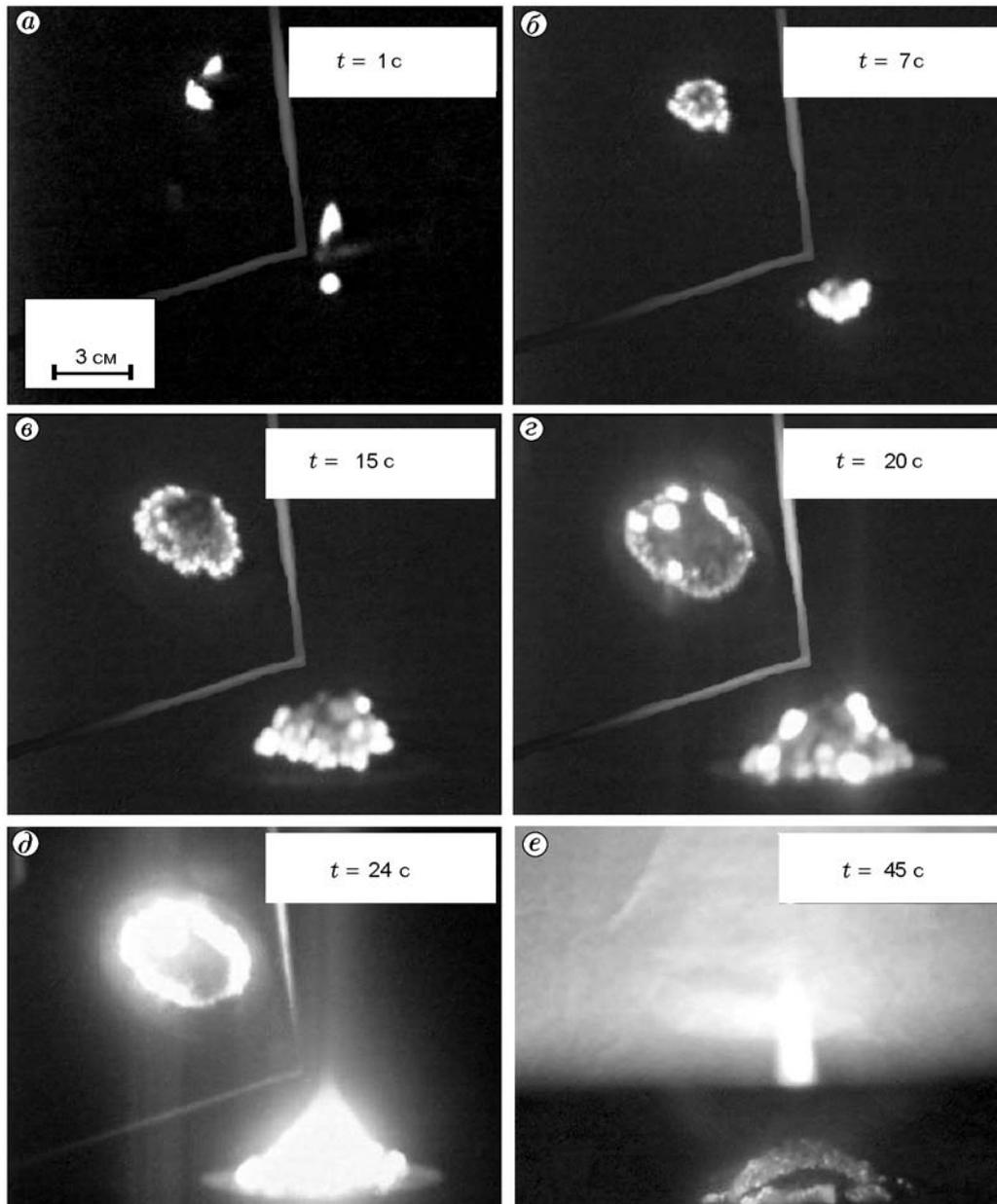


Рис. 1. Горение образца СТПА ($m = 4$ г):
 а-в — первая стадия, г, д — вторая стадия, е — охлаждение [21]

собой сверхтонкие порошки, состоящие из частиц сферической формы ($a_s \approx 100$ нм). Порошки Cu, Ni, Fe, Sn, W и Mo получены методом электрического взрыва проводников, а Si и В (черный) — магнийтермическим восстановлением из оксидов. Сажа (углерод) получена неполным окислением углеводородов. Массовая концентрация добавок составляла 9 % при общей массе смесей 4 г. Свойства добавок представлены в табл. 1 [22]. Общим для всех доба-

вок является их относительная тугоплавкость (за исключением Sn). Кроме того, оксиды всех добавок, за исключением B_2O_3 , CO_2 , MoO_3 и WO_3 , нелетучи. Все добавки также имеют более низкие, чем у самого алюминия, теплоты сгорания (теплоты образования высшего оксида, см. табл. 1). Предполагалось, что наибольшее влияние на процесс и продукты горения СТПА окажут добавки, свойства которых сильно отличаются от других (Sn, С или В).

Таблица 1

Термодинамические свойства добавок и их оксидов [22]

Добавка	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_b, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{f,ox}, \text{кДж/моль металла}$	$T_{m,ox}, ^\circ\text{C}$	$T_{b,ox}, ^\circ\text{C}$
Al	660	2 250	-837,5 (Al_2O_3)	2 044	—
Si	1 415	2 360	-878 (SiO_2 (кварц))	1 713	2 590
Ni	1 453	2 800	-238 (NiO_3)	1 990	—
Sn	232	2 430	-581 (SnO_2)	1 900 (возгонка)	—
C	3 650 (возгонка)		-393 (CO_2 (газ))	—	-78,5 (возгонка)
Вчерн	2 075	2 550	-625,2 (B_2O_3 (кристал.))	450	2 250
W	3 380	5 930	-836 (WO_3)	1 357 (возгонка)	—
Mo	2 622	4 800	-744 (MoO_3)	1 185	—
Fe	1 539	2 740	-410 (Fe_2O_3)	1 565	—
Cu	1 083	2 595	-142 (CuO)	1 235	1 800
LiF	849	1 700	-597,9 (Li_2O)	1 453	> 1 500 (возгонка)

Примечание. T_m — температура плавления, T_b — температура кипения.

Длительность первой стадии горения СТПА увеличивалась в присутствии добавок Sn, Si и В, а длительность второй стадии — в присутствии добавок W и Mo [16]. Состав продуктов горения образцов СТПА с добавками представлен основными фазами (по данным рентгенофазового анализа (РФА)): AlN, AlON, Al, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствовал в следовых количествах. При анализе рентгенограмм и термограмм продуктов горения образца с добавкой меди дополнительно обнаружены интерметаллиды CuAl_2 (температура плавления $T_m = 590 ^\circ\text{C}$) и CuAl ($T_m = 550 ^\circ\text{C}$). В продуктах горения образца, содержащего Sn, обнаружена самостоятельная фаза SnO_2 . Рефлексы фаз Al_2O_3 и Al_4C_3 наблюдались на рентгенограммах продуктов горения образца с добавкой сажи. В образце с добавкой бора присутствовали следовые количества B_2O_3 (гексагональная фаза) и шпинель $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{22}$ (орторомбическая).

Важную информацию для исследования механизма нитридообразования при горении СТПА содержат данные анализа на наличие связанного азота в продуктах горения (по Кьельдалю) [13] (табл. 2). Наибольшее содержание AlN (в пересчете на связанный азот) наблюдалось в присутствии добавок Mo ($66,7 \pm 2,3 \%$) и W ($60,1 \pm 1,7 \%$), наименьшее ($29,2 \pm 2,1 \%$) — при действии Sn. В присутствии добавки Sn зафиксировано наибольшее содержание остаточного Al^0 (40 %) в продуктах горения

Таблица 2

Содержание нитрида алюминия (в пересчете на связанный азот) и остаточного алюминия в продуктах горения смесей СТПА с добавками [16]

Добавка	AlN, %	Al^0 , %
—	53,4	33
Cu	53,0	29
Ni	54,4	22
Fe	59,0	10
Sn	29,2	40
Si	55,8	31
C	53,3	5
B	54,0	13
W	60,1	14
Mo	66,7	23

ния (см. табл. 2).

Согласно результатам работы [16] при двухстадийном режиме горения добавки влияли не только на содержание AlN и Al^0 в продуктах горения, но и на длительность стадий и температуру горения образцов. Наибольший выход нитрида алюминия (в пересчете на связанный азот) получен в присутствии добавок Fe ($59,0 \pm 0,6 \%$), Mo ($66,7 \pm 2,3 \%$) и W ($60,1 \pm 1,7 \%$). При этом корреляции между выходом нитрида алюминия и длительностью

стадий горения не наблюдалось. Максимальная температура, измеряемая с помощью пирометра ЛОП-72, зафиксирована при горении образцов СТПА с добавками W и Mo, максимальная длительность второй стадии горения (30 с) — при горении W-содержащего образца. В соответствии с данными работы [16] добавки W и Mo в наибольшей степени увеличивали выход нитрида при горении СТПА. Существенным фактором для процесса нитридообразования, по-видимому, является высокая температура горения смеси в комбинации с высокой теплотой сгорания добавок. Для изученных добавок наибольшей теплотворной способностью обладали (в порядке уменьшения энтальпии сгорания) B, Si, W, Fe, Mo (см. табл. 1). Среди них существенное влияние оказывали только W, Fe, Mo. Добавки B (черного) и Si при горении образуют устойчивые стеклообразные легкоплавкие оксиды, блокирующие доступ газообразного окислителя к поверхности металла, поэтому их влияние не так значительно.

Исходя из результатов работ [14, 16] поиск добавок, влияющих на нитридообразование, был продолжен для веществ с высокой теплотворной способностью, сравнимой с теплотой сгорания алюминия (см. табл. 1). Среди известных добавок низкой плотностью и высокой теплотой сгорания обладает бор. Учитывая, что черный бор не дал положительных результатов, в дальнейших экспериментах использовался желтый бор (с удельной поверхностью $S = 11 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный методом кальцийтермии. Массовое содержание элементного бора в используемом желтом боре составляло 92 % [11].

Желтый бор

Влияние добавки желтого бора на горение СТПА исследовалось в работах [11, 16].

При проведении экспериментов использовался компьютерный приборный комплекс Бийского технологического института [23], позволяющий изучать процесс горения СТПА *in situ*, регистрировать температуру горения образцов и интенсивность свечения при различных составах и давлениях газовой среды в бомбе.

Эксперименты проводились со смесями, сгорающими в режиме как двухстадийного, так и одностадийного горения. При этом двухстадийность наблюдалась при горении не всех смесей. Особенностью горения смесей с добавками бора является зеленоватое свечение, что

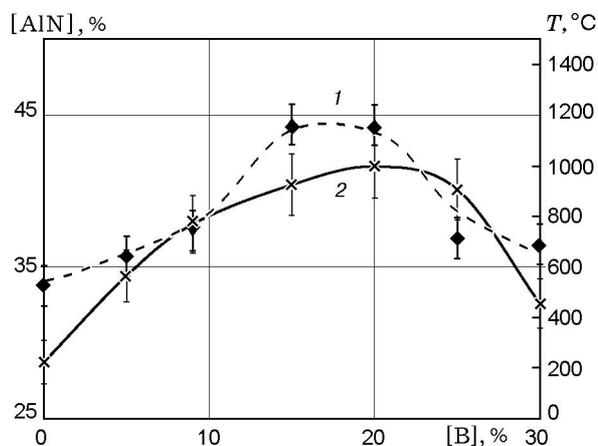


Рис. 2. Максимальные температуры горения образцов СТПА + B ($m = 4 \text{ г}$) (1) и содержание AlN (2) в продуктах горения этих образцов [16]

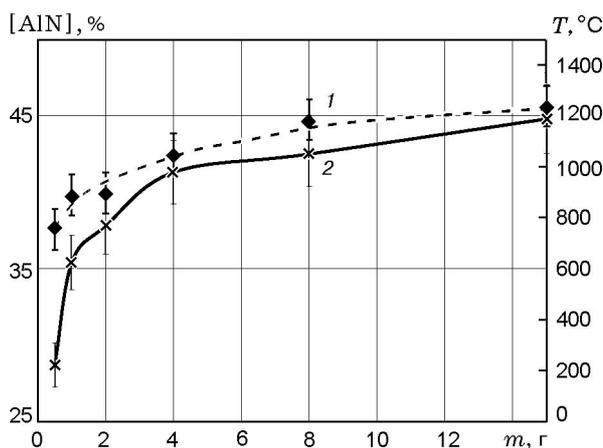


Рис. 3. Максимальные температуры горения образцов СТПА + 15 % B (1) и содержание AlN (2) в продуктах горения этих образцов различной массы [16]

связано с окрашиванием пламени летучими соединениями бора. Максимальная температура горения смесей СТПА + B достигалась при содержании 20 % бора в образце массой 4 г, при дальнейшем увеличении содержания бора наблюдалась тенденция к снижению температуры (рис. 2). Для смесей СТПА + 15 % B навеска массой $m < 0,5 \text{ г}$ сгорала в воздухе в одну стадию, но при $m > 0,5 \text{ г}$ горение протекало в две стадии. С увеличением массы образцов максимальная температура горения быстро увеличивалась для небольших навесок ($m \leq 4 \text{ г}$), а затем ее рост замедлялся. Максимальное значение температуры горения

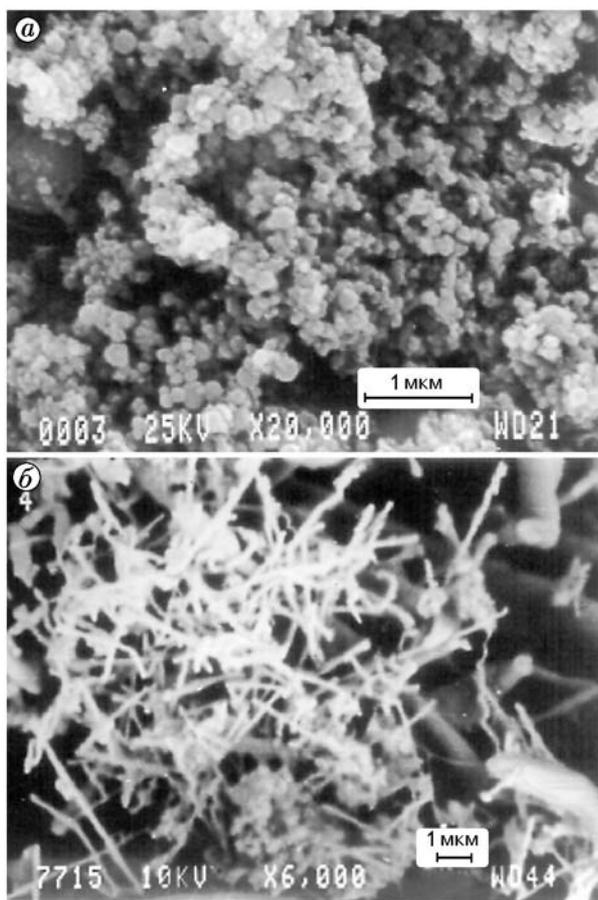


Рис. 4. Фотографии исходного СТПА (а) и конечных продуктов его горения в воздухе (б) [21]

достигалось для навески с максимальной в эксперименте массой $m = 15$ г (рис. 3).

Свидетельством влияния температуры горения смеси СТПА + В на содержание AlN в продуктах горения является симбатная зависимость между этими параметрами (см. рис. 2 и 3).

В работе [11] впервые была изучена морфология продуктов горения СТПА с помощью растровой электронной микроскопии. Позже при аналогичных исследованиях продуктов горения СТПА и его смесей было показано, что значительная доля продуктов представляет собой игольчатые кристаллиты диаметром 0,2 мкм и длиной ≈ 10 мкм (рис. 4). При исследовании микроструктурных характеристик конечных продуктов горения в воздухе порошков АСД-4 выяснилось, что и для них характерно образование игольчатых кристаллитов, но в меньшем количестве, а также плоских сросшихся кристаллитов толщиной до 10 мкм

[18]. Микроанализ игольчатых и плоских кристаллитов с помощью электронного микроскопа JSM-6500 F (JEOL, Япония) показал, что игольчатые кристаллиты содержат в основном алюминий и химически связанный азот, а плоские — алюминий и кислород. При действии механизма диффузионного окисления порошков часть морфологических признаков исходных частиц сохраняется: сферические частицы могут спекаться, но только часть из них теряет сферичность. Образование игольчатых кристаллитов столь малых размеров [11, 21] возможно только при конденсации газовой фазы. При кристаллизации жидкой фазы за счет поверхностного натяжения формируются более крупные кристаллиты [24].

Увеличение содержания бора до 80 % в смеси с СТПА приводит к изменению не только состава конечных продуктов горения, но и характера горения (табл. 3): процесс горения легко инициируется, но протекает в одну стадию. Продолжительность первой стадии горения более 300 с, чего не наблюдалось при горении ни одного образца с меньшим содержанием бора. Горение образца СТПА + 80 % В прекращается после первой стадии, что, вероятно, связано с образованием значительных количеств оксида бора, блокирующего развитие процесса.

Смесь СТПА + 50 % В сгорает в две стадии, но длительность первой стадии значительно больше. Смеси с меньшим содержанием бора (с высокой воспроизводимостью) сгорают также в двухстадийном режиме. Остывший образец продуктов горения смеси СТПА + 50 % В в разрезе выглядит следующим образом: его внутренняя часть белого цвета покрыта черной оболочкой. Внутренняя и внешняя части были проанализированы методом РФА (табл. 4). Поверхность обогащена легколетучими компонентами (B_2O_3 , Al), а нитриды (BN, AlN) обнаружены внутри образца. В работе [16] удалось зафиксировать фазу гексагонального нитрида бора в составе продуктов горения смеси СТПА + 50 % В, что может быть обусловлено сходством химических свойств алюминия и бора и их одинаковым поведением при горении смесей СТПА + В.

Палладий

Соли палладия, являющиеся штатными катализаторами горения ряда металлизированных составов, увеличивают скорость их горения [25]. В работе [15] исследовано влияние

Таблица 3
Фазовый состав продуктов горения смесей СТПА+В [16]

Состав исходного образца	Фазы, соответствующие 100 %-м рефлексам	
	основная	сопутствующие (в порядке убывания интенсивности)
СТПА + 15 % В*	AlN	AlON, Al, α -Al ₂ O ₃
СТПА + 40 % В*	B ₂ O ₃	AlN, 9Al ₂ O ₂ · 2B ₂ O ₂ , α -Al ₂ O ₃ , Al, AlON
СТПА + 50 % В*	BN	AlN, AlON, Al
СТПА + 80 % В**	B ₂ O ₃	Al

Примечание. * Двухстадийное горение, ** одностадийное горение.

Таблица 4
Фазовый состав продуктов горения смеси СТПА+50 % В

Части продукта горения	Фазы	
	основная (по данным РФА)	сопутствующие (в порядке убывания интенсивностей 100 %-х рефлексов)
Внутренняя	BN	AlN, AlON, Al
Внешняя	B ₂ O ₃	Al, 9Al ₂ O ₂ · 2B ₂ O ₂ , α -Al ₂ O ₃ , Al, AlN

палладия на горение образцов СТПА. Образцы СТПА содержали 0,05 ÷ 1,6 % порошка ацетата палладия (PdAc₂) при фиксированной массе смеси СТПА + PdAc₂ $m = 4$ г. Горение палладийсодержащих образцов, как и горение СТПА без добавок, проходило в две стадии. Локальные вспышки во время второй стадии обусловлены, видимо, сгоранием органической составляющей PdAc₂. В сравнении с горением СТПА без добавок максимальная температура горения смеси с добавкой 0,4 ÷ 0,8 % PdAc₂ повышалась на 75 ÷ 95 °С (пирометр ЛОП-72). Полное время горения составляло 60 ÷ 80 с и изменялось незначительно. Продукты горения, как и в случае СТПА без добавок, представлены по данным РФА четырьмя основными фазами: AlN, AlON, α -Al₂O₃ и Al. Согласно этим данным содержание трех из них (AlN, α -Al₂O₃ и Al) менялось незначительно в зависимости от количества добавки PdAc₂. Химический анализ по методу Кьельдаля показал, что в исследованном диапазоне добавок PdAc₂ содержание AlN в продуктах горения составляло 41,3 %, отличаясь от содержания AlN в продуктах горения СТПА без добавок в пределах погрешности ±2,0 %.

Таким образом, палладий не оказывал заметного влияния на горение СТПА: не проявлял каталитической активности и практически не изменял выхода нитрида алюминия. По-

вышение максимальной температуры горения смесей СТПА с палладием на 75 ÷ 95 °С не повлияло на процессы образования AlN.

Цирконий

В работе [17] исследован химический состав продуктов горения в воздухе смесей СТПА с промышленным цирконийалюминиевым сплавом циаля (массовая концентрация циркония 84 %, алюминия 16 %) и проанализирована способность таких смесей к химическому связыванию азота воздуха. Кинетические характеристики процесса совместного горения СТПА с циалем значительно отличаются от таковых для СТПА без добавок [17, 26]. Горение смесей СТПА + 20 ÷ 80 % циаля практически не имеет первой стадии. Сразу после иницирования горение переходит во вторую стадию, которая гораздо менее продолжительна (≈10 с), чем в случае горения СТПА без добавок. Согласно данным РФА в продуктах горения смесей СТПА + 20 ÷ 80 % циаля содержатся фазы ZrN и AlN, ZrO₂ (моноклинная), Al₂O₃, Al (табл. 5). Интенсивность основных рефлексов ZrN и AlN свидетельствует о преобладании этих фаз. Массовое содержание ZrN + AlN достигает максимума 59 % при соотношении Al/циаля в исходном образце 60/40. Содержание нитрида циркония зависит от содержания циаля в исходных смесях и

Таблица 5

Состав продуктов горения смеси (СТПА + циаль)

Фаза	Алюминий/циаль					Примечания
	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20	
AlN	20	32	35	40	44	Соотношение между нитридами определено по данным термогравиметрии и химическому анализу на азот (метод Кьельдаля)
ZrN	27	27	24	16	8	
α -Al ₂ O ₃	24	27	30	33	36	
ZrO ₂	18	8	3	4	5	
Al ⁰	7	2	4	5	5	По данным термогравиметрического и дифференциально-термического анализов
Остальное (сорбированные газы, вода и другие летучие примеси)	4	4	4	2	2	

максимально при наибольшем содержании циалья (в исследованном диапазоне). Для циркония, как и для алюминия, определяющим процессом при горении в воздухе является формирование нитридов, а не оксидов. Другой важный вывод работы [26] — отсутствие прямой корреляции между содержанием нитридных фаз в продуктах горения и скоростью процесса горения: для смесей СТПА + циаль массовая скорость горения в 4–5 раз выше, чем для СТПА без добавок, при этом содержание нитридов в продуктах остается достаточно высоким — 50 ÷ 60 %. По-видимому, процесс образования ZrN и VN при горении смесей СТПА + циаль и СТПА + В конкурирует с процессом образования AlN. Из данных [26] можно сделать также вывод о том, что содержание нитридов в конечных продуктах смесей СТПА + циаль не зависит от дисперсности нитридообразующего металла: среднеповерхностный диаметр частиц сплава циаль \approx 100 мкм, что в 1 000 раз больше диаметра частиц алюминия (\approx 100 нм) в СТПА.

Порошки АСД-1 и АСД-4

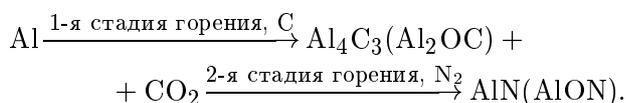
Возможность нитридообразования при горении промышленных порошков алюминия в воздухе установлена в работе [18], где исследовалось горение смесей СТПА с порошками АСД-1 и АСД-4. Без добавок окислителей или СТПА зажечь эти порошки нихромовой спиралью в воздухе не удастся, вероятно, из-за их высокой теплопроводности и высокой температуры начала интенсивного окисления (>700 °С). По данным РФА в конечных продуктах горения смесей СТПА + АСД содер-

жались следующие фазы (в порядке увеличения содержания): α -Al₂O₃, AlON, AlN, Al. В отличие от состава продуктов горения СТПА без добавок [12] в продуктах горения смесей СТПА + АСД преобладает фаза металлического Al: для крупных частиц порошков АСД наряду с горением существенную роль играют конкурирующие процессы плавления и спекания. Зависимость содержания связанного в продуктах горения азота от содержания АСД в исходных смесях имеет два характерных участка: 10 ÷ 70 % АСД (участок 1) и более 70 % (участок 2). На первом участке при увеличении массового содержания порошков АСД в смеси от 10 до 70 % выход нитрида алюминия практически не изменяется. Такой характер зависимости показывает, что промышленные порошки участвуют в нитридообразовании, хотя самостоятельно свободно насыпанный порошок АСД-1 не горит в воздухе в самоподдерживающемся режиме. Действительно, при разбавлении промышленных порошков АСД нанопорошком γ -Al₂O₃ наблюдается горение смеси в двухстадийном режиме с образованием AlN и AlON [27]. При увеличении содержания АСД в смеси свыше 70 % выход азотсодержащих продуктов снижается: по-видимому, частицы АСД спекаются, уменьшаются скорость и температура горения.

Графит

В работе [19] зафиксировано образование AlN при горении в воздухе пиррофорных смесей алюминия и графита, предварительно активированных механохимически. Активация по-

рошков Al + C в диапазоне соотношений компонентов $1/7 \div 7/1$ проводилась в шаровой мельнице в среде аргона. После такой активации порошки Al + C, помещенные в фарфоровую чашку, самовозгорались при контакте с воздухом и сгорали в двухстадийном режиме с высокотемпературной стадией (как и СТПА без добавок [12]), что авторы [19] наблюдали визуально. По мнению авторов работы [19], механизм формирования AlN включает стадию образования CO_2 и Al_4C_3 с дальнейшим его азотированием:



К сожалению, в работе [19] не приведены количественные данные о содержании AlN в продуктах горения.

Фторид лития

LiF является активирующей добавкой в синтезе AlN методом прямого азотирования [28] и одновременно катализатором разложения окислителей смесевых алюминизированных композиций [25]. Удельная площадь поверхности порошкообразного фторида лития марки ч.д.а составляла $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ($a_s = 114 \text{ мкм}$). Содержание добавки изменяли от 2 до 10 % (сверх 100 % массы СТПА). Образцы в виде свободно насыпанных конусов сжигали по стандартной для данной работы методике на открытом воздухе. Температуру горения измеряли вольфрамрениевыми термопарами ВР 5/20 диаметром 50 мкм, помещенными в центр конического образца. Градуировка термопары проводилась по эталонной термопаре Pt-PtRh (10 %). При этом абсолютная погрешность измерения температур выше $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ составляла $\pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$, а относительная ошибка измерений не превышала $\pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Интенсивность свечения образцов регистрировали с помощью фото диода ФД-3. В остывших образцах определяли массовое содержание связанного азота ($C_N, \%$) по методу Кьельдаля. Содержание непрореагировавшего алюминия ($C_{Al}, \%$) в продуктах горения определяли волюмометрическим методом.

Добавка LiF не изменила общей картины горения СТПА: процесс протекал в две стадии. Первая стадия согласно результатам фотометрических исследований представляла собой распространение отдельных очагов горения

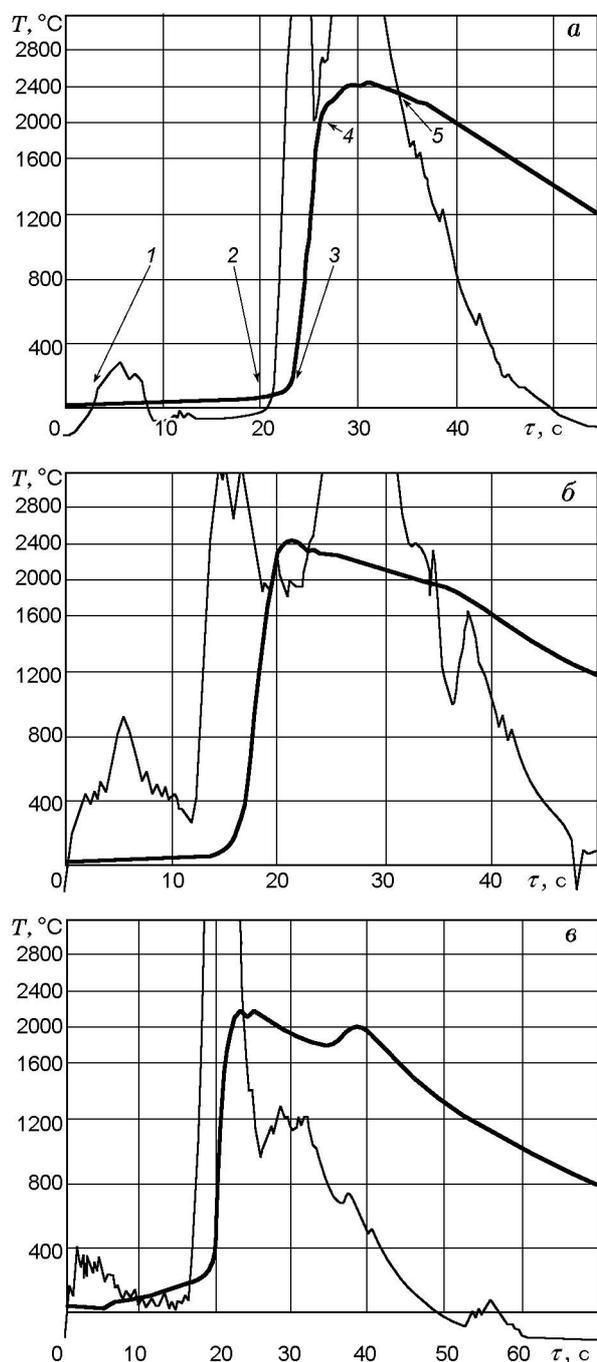


Рис. 5. Осциллограммы горения образцов на открытом воздухе:

a — СТПА без добавок, *б* — СТПА + 4 % LiF, *в* — СТПА + 2 % Fe; жирная кривая — показания термопары, тонкая — фото диода; 1 — начало первой стадии горения, 2 — второй стадии, 3 — начало периода самозгорания, 4 — его окончание, 5 — начало остывания образца

низкой интенсивности свечения (первый максимум излучения на осциллограмме рис. 5, а, б). Повышение температуры поверхности образца не отражено на кривой, так как термопара была помещена в центр образца, а на первой стадии фронт горения распространяется по поверхности образца с большей скоростью, чем по направлению к центру. После протекания первой стадии наблюдалось увеличение температуры (период самоускорения). В начале второй стадии резко возрастала интенсивность излучения, регистрируемая фотодиодом (см. рис. 5, а, б). Следует отметить, что при этом сигнал от фотодиода (точка 2) опережал показания термопары (точка 3), вероятно, вследствие инерционности сигнала термопары. Затем температура горения образца достигала максимума, после чего начиналось ее снижение и затухание горения образца. Яркость свечения образца является относительной величиной, и для нее на рис. 5, а, б не имеется количественного масштаба. За окончание процесса горения принято значение интенсивности свечения в конце горения, равное приблизительно яркости свечения образца в исходном состоянии.

Введение добавки фторида лития снижало длительность первой стадии горения СТПА, соответствующей времени от зажигания образца до появления яркой вспышки (увеличение интенсивности свечения). В случае добавки 4 % LiF она сокращается на 9 с (см. рис. 5, а, б). Кроме того, добавка LiF способствует увеличению интенсивности свечения образца по сравнению с СТПА без добавок. Наличие двух максимумов на кривой изменения интенсивности свечения образца на второй стадии горения связано, вероятно, с тем, что фотодиод расположен сбоку от образца: первый максимум соответствует началу второй стадии горения, второй — свечению всей поверхности образца (см. рис. 1, г, д и рис. 5, а, б).

Увеличение содержания LiF от 2 до 6 % приводило к росту максимальной температуры горения (T_{\max}) на $65 \div 140$ °С (табл. 6). При этом содержание азота в продуктах горения возрастало на $2,7 \div 4,1$ %, а количество непрореагировавшего алюминия уменьшалось на $1,3 \div 5,4$ % по сравнению с составом без добавок. Как показали предварительные эксперименты по гашению горящих образцов СТПА при достижении ими максимальной температуры [16], последующее догорание образцов при-

Таблица 6
Характеристики горения СТПА
с добавкой LiF на открытом воздухе

Содержание LiF в смеси, % (сверх 100 %)	T_{\max} , °С	C_{Al} , %	C_N , %	$\Delta T/\Delta \tau^*$, °С/с
0	2 480	19,8	14,1	78
2	2 445	18,5	16,8	67
4	2 410	12,4	18,2	47
6	2 520	12,4	17,3	71
10	2 220	18,3	12,5	53

Примечание. *Скорость увеличения температуры в период самоускорения.

Таблица 7
Характеристики горения СТПА со сверхтонким
порошком Fe на открытом воздухе

Содержание Fe в смеси, % (сверх 100 %)	T_{\max} , °С	C_{Al} , %	C_N , %	$\Delta T/\Delta \tau^*$, °С/с
0	2 480	19,8	14,1	78
2	2 150	20,4	16,9	112
4	2 475	24,7	13,6	120
6	2 300	20,1	14,2	82
8	2 500	20,4	14,3	92
10	2 390	21,4	10,5	91

Примечание. *Скорость увеличения температуры в период самоускорения.

водило к снижению выхода нитридов.

Уже при содержании 10 % LiF в смеси с СТПА резко снижаются скорость подъема температуры ($\Delta T/\Delta \tau$) и максимальная температура горения, уменьшается выход нитрида алюминия (см. табл. 6). Снижение температуры горения обусловлено, вероятно, увеличением затрат тепла на плавление и испарение LiF.

Железо

Порошок железа, так же как и СТПА, получен методом электрического взрыва проводников. Его удельная площадь поверхности, измеренная по низкотемпературной адсорбции азота, составляла $5,4 \text{ м}^2/\text{г}$. При горении СТПА на открытом воздухе в присутствии железа максимальная температура не изменялась либо снижалась (максимально на 330 °С) по сравнению со значением T_{\max} при горении СТПА без

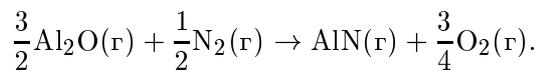
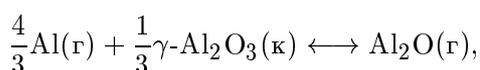
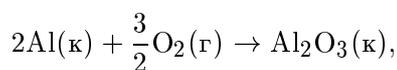
добавок (табл. 7), в то время как скорость роста температуры увеличивалась на $20 \div 30$ %. Согласно экспериментальным результатам [29] температура начала окисления нанопорошка железа при нагревании ниже, чем СТПА, и составляет $260 \div 280$ °С. Образовавшиеся оксиды железа при нагревании выше $660 \div 750$ °С могут взаимодействовать с алюминием, что можно рассматривать как дополнительную реакцию окисления металлического алюминия. Характер горения образцов СТПА с добавками Fe и без добавок одинаков: горение происходит в две стадии (рис. 5, в). Присутствие Fe слабо отражалось на образовании азотсодержащих фаз в продуктах горения (см. табл. 7). Лишь в случае добавки 2 % Fe содержание связанного азота увеличивалось на 2,8 %.

Таким образом, в исследованном диапазоне содержания железа не установлено его существенного влияния на связывание азота воздуха при горении СТПА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования влияния различных добавок на выход нитрида алюминия при его горении в виде аэрогеля нанопорошка алюминия в воздухе показали, что добавки традиционных катализаторов (Pd, Cu, Ni) [30] не проявляют активности. Большинство добавок (Cu, Ni, Si, C, LiF) не оказывают существенного влияния на процесс нитридообразования, а добавка олова заметно (почти в два раза) снижает выход AlN. При горении смесей СТПА с добавками циркония (циала) и бора наряду с нитридом алюминия образуются ZrN и BN, что отражает возможность участия этих добавок в нитридообразовании. В то же время максимальный выход AlN достигнут при участии сверхтонкого порошка молибдена в горении СТПА. В присутствии добавки молибдена выход AlN увеличивается на 13,3 %. Добавка сверхтонкого порошка вольфрама способствует увеличению выхода AlN на 7,7 %, а добавка железа — на 5,6 %.

Согласно предложенному механизму [21] синтез AlN происходит в результате следующих реакций:



Процесс образования нитрида алюминия протекает в газовой фазе и является эндотермическим, что требует интенсивного подвода тепла. О синтезе в газовой фазе свидетельствует морфология продуктов горения, содержащих AlN (см. рис. 4). Необходимо отметить, что максимальный выход AlN достигнут в присутствии добавки сверхтонкого порошка молибдена, образующего MoO₃, который, как и Al₂O, возгоняется при относительно низкой температуре (1185 °С). Вероятно, на выход AlN могут влиять добавки, которые в том или ином виде присутствуют в газовой фазе при взаимодействии Al₂O и N₂.

В процессе анализа полученных результатов вскрыта еще одна закономерность: чем выше температура горения порошков алюминия, тем выше выход нитрида алюминия. Если процесс горения протекал в одну стадию при низкой температуре (менее $1200 \div 1400$ °С), то в продуктах горения обнаруживаются только следы нитрида алюминия. При переходе процесса горения во вторую стадию гарантировано образование нескольких десятков процентов AlN. Причины стабилизации при высоких температурах и сохранения AlN в процессе охлаждения продуктов горения требуют дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Горение** порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов и др. М.: Наука, 1972.
2. **Ильин А. П., Громов А. А.** Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2002.
3. **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.
4. **Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Латош И. Н. и др.** Влияние размерного фактора и легирования на процесс окисления алюминиевых порошков // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 68–71.
5. **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.
6. **Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Булатов М. А. и др.** О механизме окисления порошкообразных металлов в процессе их нагре-

- вания на воздухе // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 45–49.
7. **Dreizin E. L., Shosin Yu. L., Mudryy R. S., Hoffmann V. K.** Constant pressure flames of aluminum and aluminum-magnesium mechanical alloy aerosols in microgravity // *Combust. Flame*. 2002. V. 130. P. 381–385.
 8. **Ягодников Д. А., Воронецкий А. В., Мальцев В. М., Селезнев В. А.** О возможности увеличения скорости распространения фронта пламени в аэрозвеси алюминия // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 2. С. 51–54.
 9. **Ягодников Д. А., Сухов А. В., Малинин В. И. и др.** Роль реакции азотирования в распространении пламени по переобогащенным металловоздушным смесям // *Вестн. МГТУ. Сер. Машиностроение*. 1990. № 1. С. 121.
 10. **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. 22–30.
 11. **Ильин А. П., Яблуновский Г. В., Громов А. А. и др.** Горение аэрогелей смесей сверхтонких порошков алюминия и бора // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 6. С. 61–64.
 12. **Ильин А. П., Проскуровская Л. Т.** Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 2. С. 71–72.
 13. **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. V. 25. P. 325–332.
 14. **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.
 15. **Puyn A. P., Gromov A. A., Popenko E. M.** Role of palladium at superfine aluminum powder combustion in air // *The Third Russian-Korean Intern. Symp. on Science and Technology: Proc. (KORUS'99)*. Novosibirsk: NSTU, 1999. P. 622–624.
 16. **Громов А. А.** Получение нитридсодержащих материалов при горении сверхтонких порошков алюминия и бора: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2000.
 17. **Ильин А. П., Ан В. В., Верещагин В. И., Яблуновский Г. В.** Конечные продукты горения в воздухе смесей ультрадисперсного алюминия с циалем // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 2. С. 56–59.
 18. **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.
 19. **Takeshi Tsushida, Takeshi Hasegawa, Michio Inagaki.** Self-combustion reaction induced by mechanical activation: formation of aluminum nitride from aluminum-graphite powder mixture // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994. V. 77, N 12. P. 3227–3231.
 20. **Ильин А. П., Громов А. А., Верещагин В. И. и др.** О горении сверхтонкого алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 6. С. 56–60.
 21. **Gromov A., Puyn A., An V., et al.** Kinetic and thermodynamic features of combustion of superfine aluminum powders in air // *Materials of 34th Intern. Annual Conf. of ICT «Energetic Materials. Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics»*, FRG, Karlsruhe, June 24–27 2003. P. (58-1)–(58-12).
 22. **Химическая энциклопедия.** М.: Сов. энцикл., 1988. Т. 1.
 23. **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: Материалы VI Всерос. (междунар.) конф. М.: МИФИ, 2002. С. 94–98.
 24. **Косолапова Т. Я., Яковлева Д. С., Олейник Г. С. и др.** Особенности образования AlN в процессе восстановления-азотирования ультрадисперсного оксида алюминия // *Порошковая металлургия*. 1984, № 11. С. 14–19.
 25. **Сарнер С.** Химия ракетных топлив. М.: Мир, 1969.
 26. **Ан В. В.** Применение нанопорошков алюминия при получении нитридсодержащих материалов: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1999.
 27. **Способ** получения шихты оксинитрида алюминия: Пат. 2171793 РФ / Громов А. А., Ильин А. П. Приор. 14.10.99.
 28. **Самсонов Г. В.** Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969.
 29. **Ильин А. П., Громов А. А., Яблуновский Г. В.** Окисление электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Тр. Второй межрегион. конф. с международным участием (5–7 октября 1999 г.) / Отв. ред. В. Е. Редькин. Красноярск: КрГТУ, 1999. С. 33–34.
 30. **Новое** в химической фиксации азота: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Чатта, Л. Камара Пины, Р. Ричардса. М.: Мир, 1983.

Поступила в редакцию 8/Х 2003 г.,
в окончательном варианте — 8/Х 2004 г.