УДК 662.7+546.1+536.46

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВ БОРА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ. І. МИКРОСТРУКТУРА И ПАРАМЕТРЫ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

А. Н. Пивкина<sup>1</sup>, Н. В. Муравьёв<sup>1</sup>, К. А. Моногаров<sup>1</sup>, Д. Б. Мееров<sup>1</sup>, И. В. Фоменков<sup>2</sup>, Е. А. Скрылева<sup>3</sup>, М. Ю. Пресняков<sup>4</sup>, А. Л. Васильев<sup>4</sup>, Н. И. Шишов<sup>5</sup>, Ю. М. Милёхин<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, alla\_pivkina@mail.ru

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Москва

<sup>4</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182 Москва

<sup>5</sup>Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Дзержинский

Проведено исследование порошков бора и его соединений, полученных различными методами металлотермическим, электролитическим и крекингом бороводородов. Детально исследованы кристаллическое состояние, размер и микроструктура частиц, наличие и состав примесей, а также химический состав оксидного слоя частиц бора. Проведен анализ влияния указанных характеристик на параметры окисления частиц при нагревании с постоянной скоростью. Установлено определяющее влияние химического состава поверхностного слоя частиц на температуру начала их интенсивного окисления. Показано, что максимальный прирост массы и величина тепловыделения при окислении порошков бора практически не зависят от особенностей микроструктуры, кристаллического состояния, химического состава частиц и толщины их оксидного слоя и не могут служить показателями полноты окисления бора при нагревании.

Ключевые слова: частицы бора, получение бора, микроструктура, окисление бора, термический анализ.

DOI 10.15372/FGV20180409

#### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, порошкообразный бор является одним из наиболее перспективных компонентов пиротехнических составов и твердых топлив различного назначения [1], поскольку теплота его сгорания на единицу объема (140 кДж/см<sup>3</sup>) наибольшая среди всех элементов, а в расчете на единицу массы (59 кДж/г) — третья по величине, уступая лишь водороду и бериллию. Указанные значения в расчете на единицу объема в 3 раза, а на единицу массы в 1.4 раза превышают аналогичные величины для углеводородных топлив [2].

Несмотря на столь высокий потенциал, практическое использование частиц бора в высокоэнергетических составах, как правило, сопровождается невысокой полнотой их сгорания и, как следствие, сниженной эффективностью двигательных установок. Основная причина заключается в особенностях процесса горения частиц бора, среди которых можно выделить: (і) трудность воспламенения твердых частиц бора, обусловленную тем, что при температуре свыше 450 °C твердое ядро бора покрывается регенерирующим расплавленным слоем оксида бора (температура кипения 1860 °C); (ii) предотвращение горения бора в газовой фазе вследствие высокой температуры его кипения (3865 °C при давлении 0.1 МПа) и протекание более медленных гетерогенных реакций его окисления на поверхности [3]; (iii) высокую склонность частиц бора к формированию агломератов при нагревании, связанную с наличием расплавленного слоя на поверхности частиц,

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-01055; РФЭС, РФА) и за счет субсидии на выполнение государственного задания по теме 0082-2018-0002, АААА-А18-118031490034-6 (РЭМ, СТА).

<sup>©</sup> Пивкина А. Н., Муравьёв Н. В., Моногаров К. А., Мееров Д. Б., Фоменков И. В., Скрылева Е. А., Пресняков М. Ю., Васильев А. Л., Шишов Н. И., Милёхин Ю. М., 2018.

что приводит к увеличению времени сгорания частиц бора (как правило, частицы диаметром 100 мкм сгорают за 20÷30 мс [2]) и к превышению этого времени по сравнению с временем пребывания частиц горючего в камере сгорания двигателя.

Так, в составах на базе перхлората аммония, инертного связующего и 15.7 % алюминия марки ALEX замена 2 % металла ультрадисперсным бором не приводит к изменению скорости горения, а степень агломерации алюминия существенно возрастает [4].

Для преодоления указанных трудностей и повышения полноты окисления и сгорания бора используются добавки редкоземельных металлов [5], магния [6], гидридов металлов [7]. Каталитическое влияние оксидов металлов (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ) на снижение температуры начала интенсивного окисления бора установлено в работе [8]. Другим направлением является уменьшение размера частиц бора. Наноразмерные частицы бора получают, например, термолизом диборана при температуре  $700 \div 2250$  °C 9, восстановлением бора из трихлорида бора водородом [10] или нафталида натрия [11]. Для наночастиц бора отмечается снижение времени задержки воспламенения и повышение полноты сгорания по сравнению с частицами микронного размера [12, 13].

Процессы окисления бора в условиях нагревания со скоростью десятки градусов в минуту (термоаналитические измерения) и миллионы градусов в минуту (горение) по-разному зависят от дисперсности порошка. Так, температура начала интенсивного окисления бора при медленном нагревании в окислительной среде практически не зависит от размера частиц, а максимальный прирост массы парадоксально возрастает при увеличении размера частиц [14, 15]. В работе [15] кристаллический порошок бора разделяли на фракции и определяли прирост массы при нагревании в окислительной среде, отнесенный к теоретически возможному значению. Оказалось, что при увеличении среднего размера фракции от 25 до 65 мкм указанная величина возрастает с 64 до 79 %.

Скорость горения борсодержащих композиций линейно возрастает при увеличении поверхности контакта частиц бора с окислителем в единице объема топлива, как установлено в работе [16].

Экспериментально показано [17], что фтор

способствует удалению оксидного слоя на частицах бора, в результате время задержки их воспламенения снижается, а скорость горения повышается. Однако установлено, что использование фторсодержащего горючего не приводит к указанным эффектам [18], в то время как модификация поверхности частиц путем удаления оксидного слоя [19] или привития функциональных фторсодержащих групп на поверхность частиц [20–22] существенно изменяет параметры окисления и горения частиц бора.

Начиная с первых работ по исследованию горения частиц бора [23–25] и заканчивая более современными работами [26, 27], объектами изучения являются, как правило, частицы кристаллического бора микронного размера. Однако частицы аморфного бора химически более активны в реакциях окисления и горения, чем кристаллический бор. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные: при переходе от кристаллического бора к аморфному эффективная энергия активации окисления падает с 297 до 191 кДж/моль, снижается и время задержки воспламенения, при этом интенсивность спектра излучения при горении частиц бора возрастает [27].

Распределение частиц бора по размерам, их кристаллическое состояние, микроструктура, наличие примесей, химический состав и толщина поверхностного слоя — все эти факторы, влияющие на параметры окисления и горения бора в составе высокоэнергетических композиций, определяются методом получения порошкообразного бора. В настоящее время среди наиболее распространенных методов можно выделить следующие: (i) магниетермический метод, заключающийся в восстановлении В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> металлическим магнием; (ii) крекинг бороводородов, основанный на термическом распаде боранов при пропускании их через нагреваемую кварцевую трубку; (iii) электролитический метод получения бора.

Анализ литературных данных показывает, что сведения о влиянии метода получения бора на процессы его окисления и горения приведены фрагментарно, а систематические исследования отсутствуют.

Цель работы — определение взаимосвязи кристаллического состояния, размера частиц, микроструктуры, химического состава, характеристик оксидного слоя частиц бора с параметрами их окисления при неизотермическом нагреве с постоянной скоростью. В последующих работах цикла планируется представить результаты изучения кинетических закономерностей физико-химических процессов при неизотермическом окислении, а также результаты исследования физико-химических процессов при горении борсодержащих высокоэнергетических композиций.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали четыре образца порошкообразного бора, синтезированные различными методами (табл. 1). Бор аморфный (образец 1) получен крекингом бороводородов при пропускании их через кварцевую трубку при температуре выше 700 °C. Синтезированный таким образом бор оседает на стенках трубки в виде тонкого слоя порошка, а получаемые частицы, как правило, характеризуются квазисферической формой и гладкой поверхностью [20]. Полиборид магния (образец 2) получен методом металлотермии (способ Муассана), содержит аморфный бор, *β*-ромбоэдрическую модификацию бора, а также бориды магния и состоит, по информации изготовителя, из 85 % бора и до 10 % магния (по массе) [28]. Полиборид алюминия (образец 3) также синтезирован методом металлотермии (способ Муассана) [28]. Бор электролитический (образец 4) получен электролизом из расплава, содержащего KCl (70 %), KF (12 %) и фтороборат калия КВF<sub>4</sub> (18 %). Электролиз проводят в графитовом тигле, служащем анодом, с применением стального катода при 800 °C, а снятый с катода бор после очистки измельчают в шаровой мельнице [29]. Полученный порошок бора, согласно литературным данным, представляет собой кристаллы  $\beta$ -ромбоэдрической модификации, окруженные аморфными частицами бора [30].

					Тa	блица	1
Образцы	и	методы	их	получе	ния		

Номер образца	Образец	Метод получения
1	Бор аморфный	Крекинг бороводородов
2	Полиборид магния	Металлотермия
3	Полиборид алюминия	Металлотермия
4	Бор электролитический	Электролиз

Распределение частиц по размерам определяли методом динамической лазерной дифракции на приборе Analysette 22 MicroTec Plus (Fritsch) в воде с добавлением поверхностноактивного вещества и с предварительной обработкой ультразвуком для разделения агрегировавших частиц порошка. Для каждого компонента отбирали как минимум пять проб, каждую из них анализировали не менее пяти раз.

Удельную площадь поверхности образцов определяли с помощью прибора FlowSorb III 2305 (Micromeritics) методом измерения адсорбции азота на поверхности порошка, для каждого образца проводили не менее трех измерений, при этом воспроизводимость результатов измерений составляла не менее 99.5 %.

Исследование состава образцов методом рентгеновской дифракции выполнено на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker), оборудованном никелевым  $\beta$ -фильтром, системой управляемых щелей для монохроматизации ( $\lambda$ [Cu $K_{\alpha}$ ] = 1.5418 Å) и позиционночувствительным детектором LynxEye, в диапазоне углов 4 ÷ 80° с шагом 0.02° по углу 2 $\theta$ . Обработка дифракционных данных и расчеты проведены с помощью программ EVA (Bruker) и TOPAS 4.2 (Bruker).

Морфологию и микроструктуру частиц исследовали на растровом электронно-ионном микроскопе Quanta 3D FEG (FEI) и в просвечивающем/растровом электронном микроскопе TITAN 80-300 TEM/STEM (FEI) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Прибор дополнительно оборудован высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fishione), энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDAX) и спектрометром энергетических потерь электронов (Gatan image filter — GIF. Gatan), который использовался для идентификации элементов с малыми атомными номерами (бор, углерод, кислород, азот). Все изображения обрабатывались с помощью программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan) и TIA (FEI).

Элементный и химический анализ поверхности частиц определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре 5500 VersaProbe II (РНІ). Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое  $AlK_{\alpha}$ -излучение ( $h\nu =$ 1486.6 эВ) мощностью 50 Вт. Образцы порошков бора вдавливали в фольгу из индия сплошным слоем площадью около 0.5 см<sup>2</sup>, диаметр области анализа составлял 200 мкм. Атомные концентрации определяли методом коэффициентов относительной элементной чувствительности с использованием значений из базы данных РНІ. Спектры высокого разрешения снимали при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг. Обработку спектров высокого разрешения проводили их аппроксимацией нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса — Лоренца. Для удаления адсорбированных примесей использовали травление ионами  $Ar^+$  с энергией 2 кэB, растром 2 × 2 мм и скоростью травления, определенной на слое  $SiO_2$ , 2 нм/мин.

Закономерности неизотермического окисления образцов в потоке воздуха исследованы методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449 F3 (Netzsch) при скорости нагрева 10 К/мин. Измерения проводили как в окислительной (поток воздуха 100 мл/мин), так и в инертной (поток аргона 70 мл/мин) среде.

### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам лазерной дифрактометрии исследованных образцов бора, размер частиц порошков не превышает 20 мкм, что согласуется с измеренными величинами удельной площади поверхности в пределах  $S_{\rm yd} =$  $5 \div 10 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 2, рис. 1). Распределение частиц по размерам для образцов 1 и 4 является мономодальным, причем среднемассовый диаметр частиц  $D_{43} = 2 \div 3$  мкм. В то же время для образцов бора 2 и 3 характерно появление дополнительной моды  $\approx 5$  мкм, что приводит к увеличению  $D_{43}$  до  $4 \div 8$  мкм.

Ретгенофазовый анализ (РФА) порошка 1 показал, что он является рентгеноаморфным. В спектрах образцов 2–4 выявлены кристалли-



Рис. 1. Распределение частиц бора по размерам

ческие фазы бора ромбоэдрической и тетрагональной модификаций (табл. 3).

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) образец 1 представляет собой конгломераты размером до 10 мкм, не имеюцие заметной аморфной оболочки (рис. 2). Это подтверждает предположение, сделанное в работе [25], об отсутствии оксидной оболочки на частицах аморфного бора. Наблюдаемые конгломераты образованы сферическими субмикронными частицами со сглаженной поверхностью. Частицы диаметром свыше 2 мкм часто содержат в объеме сферические полости, сформированные, по-видимому, в процессе синтеза. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ показал, что кроме бора в образцах присутствует кислород.

Кристаллиты образца 2 размером до 600 нм покрыты аморфным слоем толщиной  $1 \div 5$  нм и формируют крупные (размером до 80 мкм) конгломераты нерегулярной формы (рис. 3). Структура этих кристаллитов соответствует гексагональной кри-

Таблица 2

Номер образца	$S_{\rm yg},{\rm m}^2/{\rm f}$	<i>D</i> <sub>43</sub> , мкм	$D_{10},  \text{mkm}$	$D_{50},  \text{mkm}$	$D_{90},  \text{mkm}$
1	$7.2\pm0.2$	$3.2\pm0.2$	$0.5\pm0.1$	$2.2\pm0.1$	$7.4\pm0.6$
2	$4.7\pm0.1$	$8.1\pm0.5$	$1.0\pm0.1$	$6.5\pm0.3$	$17.0\pm0.4$
3	$5.2\pm0.1$	$4.5\pm0.2$	$0.5\pm0.1$	$2.3\pm0.1$	$12.9\pm0.6$
4	$10.0\pm0.2$	$2.3\pm0.2$	$0.35\pm0.03$	$1.29\pm0.07$	$4.9\pm0.5$

Размер частиц и удельная поверхность образцов

Номер	$\beta$ -B	, %	AlBer %	BN %	Knorumi 07	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , триклинная		
образца	β-В, 9 ромбоэдрический / 	тетрагональный	AID31, 70	DIN, 70	премний, 70	модификация, %		
1								
2	83.8	15.9			0.2	0.1		
3	19.1		80			0.2		
4	82.9	17.1	_					

Состав кристаллической фазы образцов



## Рис. 2. РЭМ-изображения частиц образца 1:

a— конгломерат из субмикронных частиц, <br/>б— поперечное сечение конгломерата частиц, видны сферические полости,<br/> b— аморфная структура частиц



Рис. 3. РЭМ-изображения структуры образца 2:

a — конгломерат из субмикронных частиц, <br/>б — изображение поверхности частиц, в — аморфная поверхностная оболочка

сталлической решетке, а межплоскостные расстояния, оцененные из высокоразрешающих РЭМ-изображений и спектров Фурье, оказались несколько больше таковых для β-В [31] и, учитывая высокое содержание Mg в частицах, позволяют предположить наличие борида магния В<sub>19.046165</sub> Mg<sub>0.971</sub> [32]. Основные элементы, присутствующие в образце, — бор, кислород и магний.

Различные по морфологическому строению и составу частицы бора образца 3 также формируют конгломераты. Так, в образце присутствуют: (i) фасетированные и сферические частицы диаметром около 1 мкм, имеющие негладкую террасную поверхность (рис. 4, a); (ii) ограненные субмикронные частицы  $\beta$ -В (рис. 4,  $\delta$ ), не имеющие поверхностного аморфного оксидного слоя; (iii) аморфные частицы неправильной формы (рис. 4,  $\delta$ ); (iv) частицы борида алюминия (рис. 4,  $\delta$ ). Последние соответствуют фазе Al<sub>6.3</sub>B<sub>88</sub> пространственной группы  $P2_12_12_1$  с параметрами элементар-

Таблица З



Рис. 4. РЭМ-изображения структуры образца 3:

a — конгломераты, состоящие преимущественно из кристаллитов с огранкой субмикронных и микронных размеров,  $\delta$  — светлопольное ПЭМ-изображение, a — темнопольное изображение частицы борида алюминия (в центре)



Рис. 5. РЭМ-изображения частиц образца 4 различной морфологии (a, b) и оксидный слой на поверхности частицы (b)

ной ячейки a = 1.65 нм, b = 1.75 нм, c = 1.01 нм [33]. Методом РФА (см. табл. 1) установлено наличие близкой по строению фазы AlB<sub>31</sub>, образованной  $\beta$ -ромбоэдрической модификацией бора с включениями атомов алюминия в элементарную ячейку.

Образец 4 состоит из частиц  $\beta$ -В ромбоэдрической модификации, которые морфологически могут быть разделены на три группы (рис. 5): А — частицы неправильной формы размером до 5 мкм, В — удлиненные частицы размером 1 ÷ 10 мкм, С — сферические диаметром около 0.3 мкм. Толщина аморфного слоя на поверхности указанных частиц варьировалась от 1 до 5 нм (рис. 5,6).

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии использован для определения элементного состава поверхности исследуемых образцов бора. Отметим, данные представляют собой осреднение по глубине образца  $2 \div 3$  нм (оценка по средней длине свободного пробега фотоэлектронов для уровня B1s).

На поверхности всех образцов доминирую-

щим элементом является бор, в заметных количествах присутствуют кислород, азот, магний, алюминий и калий, причем концентрация примесных элементов существенно снижается после ионного травления. Таким образом, частицы представляют собой ядро из металлического бора, покрытое содержащей примеси оксидной оболочкой. Известно, что при травлении порошкообразных образцов бора некоторый уровень примесей сохраняется, в то время как при травлении монокристалла бора примеси удаляются полностью с идеальной плоской поверхности [34].

Аппроксимация экспериментальных спектров высокого разрешения бора B1s показала, что спектр состоит из двух или более компонентов (рис. 6). Так, в образцах 1 и 4 спектр B1s состоит из пика 1 с энергией связи 187.2÷187.9 эВ, что соответствует элементарному бору [35–37], и пика 2, энергия связи которого (188.2 эВ) соответствует субоксидам  $B_{12}O_2$  или  $B_6O$  [35]. Отметим, что порошки бора могут содержать до 2% (масс.) кислорода в



Рис. 6. Спектры *B*1*s* образцов 1 (*a*) и 4 (*б*):

I — экспериментальный спектр, II — синтетический спектр, 1, 2 — смоделированные пики элементарного бора и В<sub>6</sub>О соответственно

Номер образца Параметры $1 \qquad \frac{E_{cb}, 3B}{\varepsilon, \%}$ 2 $\frac{E_{cb}, 3B}{\varepsilon, \%}$ 3 $\frac{E_{cb}, 3B}{\varepsilon, \%}$ $E_{cb}, 3B$		B1s		O1s	A12p	F1s	
Номер ооразца	Параметры	$B^0$	$B_6O$	$B_2O_3$		$\mathrm{Al}(\mathrm{OH})_3$	$\mathrm{MgF}_{2}$
1	$E_{\rm cb},$ эВ	187.3	188.3		532.5		
1	$\varepsilon, \%$	45	55		100		_
2	$E_{\rm cb},$ эВ	187.5	188.8	192.8	532.5	_	_
2	$\varepsilon, \%$	38	40	22	100		
	$E_{\rm cb},$ эВ	187.4		192	532.0	74.3	_
3	$\varepsilon, \%$	90		10		100	
	<i>Е</i> <sub>св</sub> , эВ	187.5	188.7		532.2	_	685.6
4	$\varepsilon, \%$	64	36		100		100

Результаты анализа спектров РФЭС

соединениях, не описываемых формулой B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38].

Как правило, на поверхности чистого бора образуется слой оксида  $B_2O_3$ , который проявляется в спектре B1s в виде пика в области 192.4 эВ [35]. Интересно, что для образцов 1, 4 в данной области сигнал отсутствует, а отмечаются пики энергии связи, соответствующие наличию субоксида  $B_6O$ , причем для образца 1, полученного крекингом бороводородов, возможно присутствие и гидрида бора  $B_{10}H_{14}$  с энергией связи 187.8 эВ [39]. Используемые в данной работе методы анализа не позволяют однозначно определить наличие гидрида на поверхности образцов 1. Результаты анализа спектров высокого разрешения B1s, O1s и A12p

исследованных образцов (энергия связи  $E_{\rm cb}$ , относительная интенсивность пиков в спектре  $\varepsilon$ и интерпретация отдельных пиков) представлены в табл. 4.

Таблица 4

На поверхности образца 1 присутствует субоксид  $B_6O$ , а образца 2 — оксид  $B_2O_3$ . Для поверхности образца 3 характерно высокое содержание алюминия в форме гидроксида  $AlO_x(OH)_y$  в дополнение к  $B_2O_3$ . В результате ионного травления отношение y/x уменьшается, что свидетельствует о переходе от гидроксида к оксиду. В составе оксидной оболочки образца 4 обнаружен субоксид  $B_6O$ ; в заметном количестве присутствует фтор, а также обнаружены примеси магния и калия. Спектр F1sрасположен в области 685.6 эВ, что соответ-

Т	$\mathbf{a}$	б	л	и	ц	$\mathbf{a}$	5
---	--------------	---	---	---	---	--------------	---

Результаты определения элементного и химического составов частиц, толщина аморфного слоя ( $\delta$ ) и параметры процесса окисления

	В об	ъеме	е час	тиц		На поверхности частиц									Окисление					
Номер образ- ца	ŭ.	теме сост % (м	нтнь гав, асс.)	ій	<i>δ</i> , нм	$\delta, \qquad $ Элементный состав, $\%$ (масс.)				,	Химический состав, % (масс.)				.)	<i>Т</i> <sub>нио</sub> , °С	<i>Q</i> , кДж	$\Delta m,$		
	В	0	Mg	Al		В	0	Mg	Al	Ν	F	$B^0$	$B_6O$	$B_2O_3$	$\mathrm{MgF}_{2}$	$\mathrm{Al}(\mathrm{OH})_3$	MgO		Г	
1	96.9	3.1	—		0	83.5	14.3	—	_	2.2	—	39.6	60.4	_	_			590	15.0	157
2	95.1	1.0	3.6		$1 \div 5$	48.6	44.9	3.9		2.6		22.2	28.8	40.7	_		8.3	743	15.9	126
3	92.1	1.5	0.3	6.1	$0\div 1$	49.9	28.2		21.2	0.7		44.5		16.0		39.5		765	17.8	153
4	98.6	1.4			$1\div 5$	75.8	14.3	0.2		0.5	6.4	52.0	36.4		11.2		0.4	598	11.3	118

Примечания. Образец 2 — примеси Fe, Pb, Si, образец 3 — примеси Fe, Si, Cu, Mn.



Рис. 7. Окисление образцов бора при линейном нагревании в потоке воздуха: зависимости от температуры: *a* — массы образца (ТГ), *б* — скорости тепловыделения (ДСК)

ствует фтору в соединении MgF<sub>2</sub> (684.4 эВ [40], 685.75 эВ [41]).

На основании полученных данных проведен расчет химического состава исходной поверхности образцов, основные химические соединения представлены в табл. 5. Обнаруженный на обзорных спектрах азот, по-видимому, соответствует адсорбированному азоту.

Окисление образцов бора изучалось методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) при линейном нагревании (рис. 7). В табл. 5 приведены основные параметры окисления:  $T_{\rm HNO}$  температура начала интенсивного окисления, Q — тепловыделение при окислении образца,  $\Delta m$  — прирост массы образца при окислении до температуры 1 100 °C. Заметное окис-

ление образцов 1, 4, сопровождаемое приростом массы, наблюдается при температуре выше 600 °С. При ≈700 °С скорость процесса окисления резко снижается ввиду замедления скорости диффузии из-за существенного возрастания толщины жидкого оксидного слоя и начала испарения оксидной оболочки [42]. Скорость уменьшения толщины оксидной пленки за счет испарения оксида зависит от температуры сильнее, чем скорость ее нарастания, и при определенных условиях весь образующийся оксид испаряется, а рост массы образца становится линейным [43, 44]. Регистрируемые зависимости скорости тепловыделения (ДСК) и изменения массы образца (ТГ), очевидно, являются интегральными зависимостями, отражающими кинетические закономерности процессов окисления и испарения оксида бора. Аналогичный тренд наблюдается при окислении образцов 2, 3: период окисления со значительной скоростью (начало — около 750 °C) сменяется периодом медленного, практически линейного прироста массы. Сравнение температуры начала интенсивного окисления порошков показывает, что при ≈600 °C начинают окисляться образцы аморфного 1 и кристаллического 4 бора, а образцы 2, 3, где в значительном количестве присутствуют алюминий или магний, окисляются на ≈150 °С позже. Из сопоставления с результатами анализа микроструктуры установлено, что ни степень кристалличности бора, ни размер его частиц, ни толщина оксидного слоя не являются факторами, определяющими значение Т<sub>НИО</sub>. Общим признаком образцов 1, 4 является наличие на их поверхности субоксида В<sub>6</sub>О и практическое отсутствие примесей, а для образцов 2, 3 — наличие на поверхности оксида В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и существенная доля примесей.

Высокое содержание оксида бора на поверхности образца 2 (свыше 40 %), повидимому, предотвращает окисление этих частиц при T < T<sub>НИО</sub>. Поверхность частиц образца 3, помимо оксида бора (16 %), содержит почти 40 % гидроксида алюминия Al(OH)<sub>3</sub>, который при T > 575 °C разлагается с образованием оксида. Аморфный оксид алюминия в оболочке при нагревании претерпевает фазовые превращения [45]. Плотность аморфного оксида составляет  $\rho = 3050 \text{ кг/м}^3$ , а при кристаллизации при 550÷600 °C образуется  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с большей плотностью  $\rho = 3\,660$  кг/м<sup>3</sup> и далее при ≈750 °C реализуется полиморфный переход:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow \delta, \theta \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\rho =$ 3990 кг/м<sup>3</sup>). В результате фазовых переходов оксида алюминия в оболочке происходят структурные изменения с частичной потерей защитных свойств, способствующие началу активного окисления бора («ядра» частиц).

Тепловыделение в реакции окисления бора способствует испарению оксидного слоя, и экспериментально регистрируемый интегральный результат определяется балансом между процессами окисления бора (прирост массы образца) и испарения оксида бора (убыль массы образца). В результате для образцов 1 и 3 прирост массы при нагревании от комнатной температуры до 1100 °С практически одинаков, несмотря на различие кристаллических модификаций бора и химического состава поверхности. Значительно меньший прирост массы наблюдается для образца 4, в то время как по содержанию активного металла этот образец превосходит остальные. Таким образом, зависимости сигналов ДСК и ТГ от температуры для бора (в отличие, например, от алюминия) не могут служить критерием полноты окисления. Одним из примеров некорректной оценки полноты окисления бора по приросту массы при его нагревании в кислороде является наблюдаемое в эксперименте парадоксальное увеличение «полноты реакции» при увеличении размера частиц бора [15].

Анализ полученных результатов показал тесную связь между методом синтеза, физикохимической структурой и характером окисления, что позволяет прогнозировать особенности поведения образцов бора в смесевых композициях.

Так, порошок бора 1, синтезированный методом крекинга бороводородов, характеризуется однородным распределением частиц с формой, близкой к сферической. Ввиду наибольшего содержания бора, малого количества примесей и отсутствия заметного оксидного слоя, образец может быть назван «чистым» бором, а его окисление можно было бы принять в качестве эталонного. Однако результаты физикохимического анализа и опыты по термодесорбции (не показаны) позволяют предположить наличие связанного водорода на поверхности частиц, что может негативно сказаться на стабильности составов.

Образцы бора, полученные металлотермическим способом с добавлением магния и алюминия, содержат эти металлы в виде оксида и гидроксида. О подобном состоянии поверхности свидетельствуют данные РФЭС, в то же время анализ кристаллической фазы «объема» частиц обнаруживает лишь небольшое количество Al и Mg, связанных с бором в соотношении, значительно меньшем, чем 1 : 2 или 1 : 12. Очевидно, что введение металлов в данные образцы не будет способствовать активации воспламенения бора в волне горения.

Однако обнаружено неожиданное влияние входящих в поверхностный слой оксидов Al и Mg на окисление образцов: оно начинается значительно позже по сравнению с «чистым» аморфным бором. Возможно, подобный эффект приведет к изменению режима сгорания частиц в двухкамерном прямоточном двигателе и обеспечит «доставку» непрореагировавших и неагломерировавших частиц бора из газогенератора в камеру сгорания [46]. Отметим, что в образце 4 присутствует примесь MgF<sub>2</sub>, которая незначительно изменяет характер окисления порошка по сравнению с «чистым» бором. Однако известно, что фториды металлов являются катализаторами горения энергетических конденсированных систем, поэтому возможное влияние MgF<sub>2</sub> на горение композиций требует отдельного изучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен анализ образцов бора, синтезированных различными используемыми в промышленности методами. Применен необходимый в данном случае междисциплинарный подход, основанный на синтезе результатов, полученных различными физико-химическими методами исследования: рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, фотоэлектронная спектроскопия и термоаналитические измерения.

Поиск факторов, влияющих на параметры окисления порошков бора, полученных различными методами, показал, что определяющее влияние на температуру начала интенсивного окисления оказывает химический состав поверхностного слоя частиц. В частности, наличие субоксида  $B_6O$  на частицах аморфного и электролитического бора приводит к высокой химической активности этих образцов в реакции окисления и к снижению температуры начала интенсивного окисления на 150 °C по сравнению с образцами, полученными металлотермическим методом, содержащими на поверхности значительное количество оксида  $B_2O_3$  или оксида  $Al_2O_3$ .

Максимальный прирост массы и величина тепловыделения при окислении порошков бора практически не зависят от особенностей микроструктуры, кристаллического состояния, химического состава частиц и толщины их оксидного слоя и не могут служить показателями полноты окисления бора при нагревании. Тепловыделение и полнота реакции определяются суперпозицией кинетических закономерностей процессов окисления бора и испарения его оксида.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки / под ред. Ю. М. Милехина, В. А. Сорокина. — М.: Физматлит, 2010.

- Gany A., Netzer D. W. Combustion studies of metallized fuels for solid-fuel ramjets // J. Propul. Power. — 1986. — V. 2, N 5. — P. 423–427.
- Foelsche R., Burton R., Krier H. Boron particle ignition and combustion at 30–150 atm // Combust. Flame. — 1999. — V. 117, N 1–2. — P. 32–58.
- Korotkikh A. G. et al. Effect of iron and boron ultrafine powders on combustion of aluminized solid propellants // Combust. Flame. — 2017. — V. 178. — P. 195–204.
- Karmakar S. et al. Effects of rare-earth oxide catalysts on the ignition and combustion characteristics of boron nanoparticles // Combust. Flame. — 2013. — V. 160, N 12. — P. 3004–3014.
- Liu L., Liu P., He G. Ignition and combustion characteristics of compound of magnesium and boron // J. Therm. Anal. Calorim. — 2015. — V. 121, N 3. — P. 1205–1212.
- Xi J. et al. Effect of metal hydrides on the burning characteristics of boron // Thermochim. Acta. — 2014. — V. 597. — P. 58–64.
- Xi J. et al. Metal oxides as catalysts for boron oxidation // J. Propul. Power. — 2014. — V. 30, N 1. — P. 47–53.
- Si P. Z. et al. Amorphous boron nanoparticles and BN encapsulating boron nano-peanuts prepared by arc-decomposing diborane and nitriding // J. Mater. Sci. 2003. V. 38, N 4. P. 689–692.
- Casey J. D., Haggerty J. S. Laser-induced vapour-phase syntheses of boron and titanium diboride powders // J. Mater. Sci. — 1987. — V. 22, N 2. — P. 737–744.
- 11. Pickering A. L. et al. Room temperature synthesis of surface-functionalised boron nanoparticles // Chem. Commun. — 2007. — N 6. — P. 580.
- Yetter R. A., Risha G. A., Son S. F. Metal particle combustion and nanotechnology // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32, N 2. — P. 1819– 1838.
- Dreizin E. L. Metal-based reactive nanomaterials // Prog. Energy Combust. Sci. — 2009. — V. 35, N 2. — P. 141–167.
- Young G., Roberts C. W., Stoltz C. A. Ignition and combustion enhancement of boron with polytetrafluoroethylene // J. Propul. Power. 2015. V. 31, N 1. P. 386–392.
- Yang W. et al. Impacts of particle size and pressure on reactivity of boron oxidation // J. Propul. Power. — 2013. — V. 29, N 5. — P. 1207–1213.
- Никольский Б. Е., Патратий Н. Л., Фролов Ю. В. О горении борсодержащих конденсированных систем // Физика горения и взрыва. — 1992. — Т. 28, № 1. — С. 51–53.
- Ulas A., Kuo K. K., Gotzmer C. Ignition and combustion of boron particles in fluorinecontaining environments // Combust. Flame. — 2001. — V. 127, N 1–2. — P. 1935–1957.

- Connell T. L. et al. Boron and polytetrafluoroethylene as a fuel composition for hybrid rocket applications // J. Propul. Power. — 2015. — V. 31, N 1. — P. 373–385.
- Chintersingh K.-L., Schoenitz M., Dreizin E. L. Oxidation kinetics and combustion of boron particles with modified surface // Combust. Flame. — 2016. — V. 173. — P. 288–295.
- Bellott B. J. et al. Nanoenergetic materials: boron nanoparticles from the pyrolysis of decaborane and their functionalisation // Chem. Commun. — 2009. — N 22. — P. 3214.
- Glassman I., Williams F. A., Antaki P. A physical and chemical interpretation of boron particle combustion // Symp. Intern. Combust. — 1985. — V. 20, N 1. — P. 2057–2064.
- Nuzzo R., Girolami G. High energy nanomaterials: aluminum and boron: army research office review of nano engineered energetic materials (NEEM) MURI. — Aberdeen: HEAT Center, 2010.
- Talley C. P. Combustion of elemental boron // Aero/Space Engineering. — 1959. — V. 18. — P. 37–47.
- Maceic A., Semple J. M. Combustion of boron particles at atmospheric pressure // Combust. Sci. Technol. — 1969. — V. 1, N 3. — P. 181–191.
- Горение порошкообразных металлов в активных средах / под ред. П. Ф. Похила и др. М.: Наука, 1972.
- Воспламенение и горение порошкообразных металлов / под ред. Д. А. Ягодникова — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009.
- Ао В., Чжоу Цз.-Х., Ян В.-Цз., Лю Цз.-Ч., Ван Ю., Цень К.-Ф. Воспламенение, горение и окисление смесей порошков аморфного и кристаллического бора // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 47–53.
- 28. Нечепуренко А. С., Шамриков В. М., Ласыченков Ю. Я., Самунь С. В., Кислицын В. И. Бор, его бескислородные соединения и их применение в современной технике // Тр. УНИХИМ'а. — 2005. — Вып. 72. — С. 1–6.
- Jain A. et al. Characterization of electrodeposited elemental boron // Mater. Charact. 2008. V. 59, N 7. P. 890–900.
- Jain A. et al. Structural characterization of electrodeposited boron // Bull. Mater. Sci. 2013. V. 36, N 7. P. 1323–1329.
- Callmer B. An accurate refinement of the β-rhombohedral boron structure // Acta Crystallogr. B. — 1977. — V. 33, N 6. — P. 1951–1954.
- Brutti S. et al. Synchrotron powder diffraction Rietveld refinement of MgB<sub>20</sub> crystal structure // Intermetallics. — 2002. — V. 10, N 8. — P. 811– 817.

- Higashi I. Aluminum distribution in the boron framework of γ-AlB<sub>12</sub> // J. Solid State Chem. — 1983. — V. 47, N 3. — P. 333–349.
- 34. Van Devener B. et al. Oxide-free, catalystcoated, fuel-soluble, air-stable boron nanopowder as combined combustion catalyst and high energy density fuel // Energy Fuels. — 2009. — V. 23, N 12. — P. 6111–6120.
- Moddeman W. E. et al. Surface oxides of boron and B<sub>12</sub>O<sub>2</sub> as determined by XPS // Surf. Interface Anal. — 1989. — V. 14, N 5. — P. 224–232.
- 36. Ennaceur M., Terreault B. XPS study of the process of oxygen gettering by thin films of PACVD boron // J. Nucl. Mater. — 2000. — V. 280, N 1. — P. 33–38.
- 37. Ronning C. et al. Ion beam synthesis of boron carbide thin films // Surf. Coat. Technol. — 2002. — V. 158-159. — P. 382–387.
- Kervalishvili P. J. et al. Hydrogen, nitrogen, and oxygen behavior in boron // J. Mater. Res. — 1992. — V. 7, N 7. — P. 1822–1828.
- Hendrickson D. N., Hollander J. M., Jolly W. L. Core-electron binding energies for compounds of boron, carbon, and chromium // Inorg. Chem. — 1970. — V. 9, N 3. — P. 612–615.
- Pireaux J. J. et al. High resolution esca study of uranium fluorides: UF4 and K2UF6 // Chem. Phys. Lett. — 1977. — V. 46, N 2. — P. 215–219.
- Wagner C. D. Studies of the charging of insulators in ESCA // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 1980. — V. 18, N 3. — P. 345–349.
- 42. Григорьев А. И., Сигимов В. И., Григорьева И. Д. Воспламенение сплошной частицы бора // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 4. С. 539–542.
- Григорьев А. И., Григорьева И. Д., Сигимов В. И. О кинетике окисления бора // Физика горения и взрыва. — 1976. — Т. 12, № 1. — С. 52–56.
- Сафанеев Д. З., Кашпоров Л. Я., Григорьев Ю. М. Кинетика тепловыделения при взаимодействии бора с кислородом // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 2. С. 109–114.
- 45. **Trunov M. A. et al.** Effect of polymorphic phase transformations in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on oxidation kinetics of aluminum powders // Combust. Flame. 2005. V. 140, N 4. P. 310–318.
- Meerov D. et al. Boron particles agglomeration and slag formation during combustion of energetic condensed systems // Phys. Procedia. — 2015. — V. 72. — P. 85–88.

Поступила в редакцию 10/VII 2017 г., в окончательном варианте — 18/VIII 2017 г.