Д. т. н. А. В. Хмелёв

Институт силикатных материалов Рижского технического университета, г. Рига, Латвия

УДК 666.762.11.091

ПРИМЕНЕНИЕ СВС В СУХИХ СМЕСЯХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛА И ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Показаны результаты развития кристаллической α-Al₂O₃ фазы, размеров кристаллов, степени кристаллизации корундовой фазы, микроструктуры, удельной поверхности порошков и распределению размеров частиц, полученных в ходе горения в сухих смесях компонентов с использованием порошка алюминия и различных окислителей. Горение порошка алюминия в присутствии окислителей в направлении от нитрата калия к перхлорату калия способствует формированию более широких, кристаллических и одновременно интенсивных дифракционных максимумов α-Al₂O₃-фазы. Это отражается на меньших размерах кристаллов и степени кристаллизации корундовой фазы. Развитие микроструктуры порошков определяется плотно спекшимися частицами, состоящими из мягких и твердых агломератов. Она является относительно пористой в ходе горения с участием мощных окислителей. Это сказывается на менее развитой удельной поверхности порошков и более широком распределении размеров частиц, расположенном в области их крупных фракций в диапазоне 5–54 мкм, в отличие от порошка, полученного с использованием нитрата калия, размеры частиц которого располагаются в диапазоне 0,5–1,2 мкм.

Ключевые слова: горение в сухих смесях, порошок алюминия, окислители, фаза α-Al₂O₃.

С тех пор как в 1967 г. А. Г. Мержановым с сотрудниками (И. П. Боровинской и В. М. Шкиро) было открыто явление распространения фронта горения в сухих смесях порошков тугоплавких химических элементов с получением тугоплавких соединений [1], происходит его дальнейшее распространение в развитии других видов горения на основе сухих смесей компонентов [2]. Открытое явление получило название «феномен твердого пламени», которое указывает на особый вид горения, при котором все компоненты — исходные, конечные и, возможно, промежуточные — присутствуют в твердом состоянии даже при максимальной температуре горения.

Обобщенная химическая схема процесса горения в сухих смесях компонентов имеет вид [1]:

$$\sum_{i=1}^{m} a_i X_i + \sum_{\nu=1}^{n} b_i Y_i \to Z,$$

где X — порошки металлов; Y — неметаллы, или окислители; Z — продукт горения: карбиды, силициды, бориды, оксиды.

Различают горение, в основе которого лежат реакции восстановительного вида [3–9], и горение на основе окислительных реакций [10–14]. К первой группе относятся карботермия [3, 4], силикотермия [5], боротермия [6], сиалонотермия [7] и виды металлотермии: алюминотермия [8, 9] и магнезиотермия [9]. Ко второй группе относятся более современные виды горения, базирующиеся на взаимодействии порошка металла, например порошка алюминия, с окислителями различных видов и мощности [10–14]. В отличие от самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) на водной основе горение в сухих смесях компонентов — самоподдерживающееся, т. е. инициировав горение сухой смеси компонентов, фронт горения самостоятельно распространяется через эту смесь, теплота генерируется внутри самой смеси. Отсюда, такое горение в большей степени отвечает термину самораспространяющийся синтез горения [5, 7–11].

СВС в сухих смесях компонентов — один из примитивных видов горения, но в то же время наиболее практичный метод при получении порошков [11, 12]. Практичность метода связана с его преимуществами [11, 13]:

 относительно низкой себестоимостью исходных компонентов;

удобством и простотой смешивания исходных компонентов;

 возможностью приготовления и получения больших порций (до 100 г или до 1 кг) смесей исходных компонентов и продуктов горения (порошков), соответственно, в ходе одного этапа синтеза горения;

отсутствием необходимости применения внешнего источника подвода теплоты, например плиток,
т. е. энергозатратность сведена к минимуму;

удобством и простотой в инициации синтеза горения;

 – достаточно высокой реакционной способностью получаемых сухих смесей исходных компонентов;

 возможностью проведения горения на открытом пространстве; применением синтеза горения в сухих смесях компонентов в производственных масштабах.

В то же время этому методу присущи отдельные недостатки [10, 12]: проведение реакций горения на месте приготовления смесей исходных компонентов; высокая скорость и экзотермичность реакций горения, что приводит к частичному испарению исходных компонентов и продуктов горения; неуправляемость реакциями горения в сухих смесях исходных порошков, что определяется непосредственно свойствами используемых исходных компонентов; возможность развития реакций взрывного типа в ходе инициации горения, что связано с резким, мощным разогревом исходных компонентов и выделением соответствующего количества теплоты.

При выполнении данной работы проводили синтез горения в сухих смесях исходных компонентов с использованием порошка алюминия и различных окислителей в насыпном состоянии, изучали развитие кристаллической фазы α-Al₂O₃, определяли размеры кристаллов, степень кристаллизации корундовой фазы, удельную поверхность порошков и распределение размеров частиц в полученных порошках; исследовали микроструктуру.

Для проведения синтеза горения в сухих смесях применяли исходные компоненты в мольных соотношениях, указанных табл. 1. Характеристика компонентов приведена в табл. 2.

Способ приготовления сухой смеси исходных компонентов, проведение синтеза горения и стадий «обработки» полученного порошка показаны на рис. 1.

Состав фаз в порошках, полученных после горения, определяли рентгенодифракционным методом (модель PANalytial X'Pert PRO с Си K_{α} -радиацией со сканирующим интервалом $2\theta = 10\div70^{\circ}$ и скоростью 4 град/мин).

Размеры кристаллов в порошках определяли по рентгенодифракционным максимумам и рассчитывали по формуле Шеррера

$D = k\lambda/B\cos\theta,$

где D — размер кристаллов, нм (мкм); k — постоянная Шеррера, $k = 0,87\div1,0$; λ — длина волны рентгеновского луча, нм, $\lambda = 0,15418$ нм; B— величина, рассчитанная по разнице углов отражения рентгеновского луча, рад, величину Bрассчитывали по формуле $B = \theta_2 - \theta_1$, которые соответствуют полуинтенсивности пика; θ — соответствует максимальной интенсивности пика.

Степень кристаллизации корундовой фазы определяли по формуле

$$W = I_{\alpha-\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3}/(I_{\mathrm{max}} \cdot 100),$$

26

где W — степень кристаллизации, %; $I_{\alpha \cdot Al_2O_3}$ — интенисвность пика $\alpha \cdot Al_2O_3$; I_{max} — максимальная интенсивность пика $\alpha \cdot Al_2O_3$.

Морфологию частиц и микроструктуру синтезированных порошков определяли, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ, модель Tescan Mira/ LMU с системой EDS); удель-

Таблица 1. Мольные соотношения исходных компонентов

		Мольное			
Состав	Окислитель*	соотношение исходных			
		компонентов			
а	KNO ₃	1:1			
б	KClO ₃	1:2			
в	KClO ₄	1:2			
* Топливом служит Al.					

Таблица 2. Характеристика исходных компонентов

Исходный компонент	Производитель	Степень чистоты, %
KNO ₃	ACROS Organics, Belgium	97,5
KClO ₃	Sigma Aldrich	98,0
KClO ₄	ACROS Organics, Belgium	98,5
Al	Merck, Germany	97,0



Рис. 1. Схема приготовления сухой смеси исходных компонентов, проведение синтеза горения и стадий «обработки» порошка

ную поверхность порошков — с помощью Autosorb Quantach-rome Instrument модели Nova 1200 Eseries в атмосфере азота; распределение размеров частиц в порошках — с применением лазерного гранулометра модели Analysette 22 Nano Tec.

Порошки прокаливали в высокотемпературной муфельной печи модели N 17/HR, C 250. Обобщенные реакции горения с участием окислителей и топлива (порошка алюминия) в соответствующих мольных соотношениях приведены ниже:

распад KNO₃, KClO₃ и KClO₄: $2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2$, $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$, $2KClO_4 \rightarrow 2KCl + 4O_2$ и $2KNO_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2KNO_2 (-0,5O_2)$, (1) $2Al + 1,5O_2 \rightarrow Al_2O_3$, (1.1) $2KClO_3 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 2KCl$, (2) $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$, (2.1)

 $2KClO_4 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 2KCl (+O_2),$ (3)

$$4\mathrm{Al} + 3\mathrm{O}_2 \to 2\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3. \tag{3.1}$$

Температуры горения в сухих смесях компонентов следующие: 2KNO₃ + 2Al (1085±10) °C, 2KClO₃ + 4Al (1210±10) °C, 2KClO₄ + 4Al (1250±10) °C. Температура повышается при увеличении мощности окислителя.

На рентгенограмме (рис. 2) интенсивность развития дифракционных максимумов фазы α -Al₂O₃ определяется окислителем, используемым в ходе горения в сухих смесях компонентов.



Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных в ходе горения в сухих смесях компонентов: $\theta - \theta$ -Al₂O₃; $\gamma - \gamma$ -Al₂O₃; $\alpha - \alpha$ -Al₂O₃

Горение порошка алюминия в присутствии окислителей в направлении от нитрата калия к перхлорату калия способствует переходу от более узких, кристаллических и интенсивных к таким же интенсивным, но более широким у основания дифракционным максимумам корундовой фазы. Это связано с большими скоростью и мощностью горения порошка алюминия вследствие большего количества выделяющегося кислорода при распаде более мощных окислителей (составы *б*, *в*). С другой стороны, более активная диффузия кислорода через образующиеся в ходе распада окислителей расплавы хлорида калия (составы *б*, *в*) в силу их меньшей вязкости в отличие от образующегося расплава нитрита калия (состав *а*) также способствует увеличению интенсивности кристаллизации фазы α-Al₂O₃. Таким образом, независимо от мольных соотношений компонентов (см. табл. 1) горение в сухих смесях определяется в основном действием самих окислителей (см. реакции (1)–(3)) в отличие от горения на водной основе, регулируемого теплотой от сгорания топлива [15]. Наблюдаются также некоторые слабокристаллические фазы γ- и θ-Al₂O₃.

Различное развитие корундовой фазы в порошках при использовании разных окислителей отражается на размерах кристаллов и степени кристаллизации (табл. 3).

Размеры кристаллов фазы α -Al₂O₃ (см. табл. 3) в полученных порошках увеличиваются в направлении от перхлората калия к нитрату калия. На размер кристаллов α -Al₂O₃ влияют различная интенсивность и мощность горения порошка алюминия в присутствии разных окислителей, это сказывается также на равномерности роста кристаллов в порошках (см. табл. 3). Это отражается на ширине развивающихся в ходе горения дифракционных максимумов фазы α -Al₂O₃ (см. рис. 2).

Наиболее интенсивное увеличение степени кристаллизации фазы α-Al₂O₃ вплоть до 31,2 % (см. табл. 3) наблюдается в порошке, полученном в ходе горения порошка алюминия в присутствии нитрата калия. Наблюдается образование более кристаллических и интенсивных дифракционных максимумов фазы α-Al₂O₃ (см. рис. 2, состав *a*). Однако меньшая степень кристаллизации фазы α-Al₂O₃ происходит в порошках, полученных при горении порошка алюминия в присутствии более мощных окислителей хлората и перхлората калия.

Таблица 3. Размер кристаллов, степень кристаллизации фазы α-Al₂O₃ и удельная поверхность порошков

Состав	Размер кристаллов,	Степень кристалли-	Удельная поверхность, м ² /г
	MIXM	Зации, 70	M /1
а	35-40,5	29,5-31,2	26,7-25,6
б	22–23,4	21,8-22,7	21,0-19,3
в	17,5–19,5	17,5–19,3	19,3–17,5

Отличительные особенности порошков влияют также на развитие микроструктуры (рис. 3). Менее активное горение в присутствии нитрата калия (см. рис. 3, состав *a*) формирует порошок с относительно равномерной, плотной микроструктурой с присутствующими мелкими частицами размерами от 0,2–0,5 до ~ 2,5 мкм. Это объясняется наименьшими интенсивностью и количеством выделяющегося кислорода при распаде нитрата калия по сравнению с более мощными окислителями.



Рис. 3. Микроструктура порошков после горения в сухих смесях компонентов составов *а*-в (СЭМ)

Совершенно другая микроструктура порошков развивается при использовании хлората и перхлората калия (см. рис. 3. составы б. в). Микроструктура достаточно плотная, состоящая в основном из плотно спекшихся частиц, формирующих мягкие и твердые агломераты вследствие более быстрой инициации горения, а значит, более резкого разогрева исходных компонентов и более интенсивного горения. На практике это вызывает оплавление и сплавление частиц. В ходе горения формированию и развитию агломератов способствуют несколько факторов: образующийся при распаде хлората и перхлората калия расплав хлорида калия, более активный перенос теплоты от сгорания порошка алюминия через каналы, формирующиеся в ходе горения выделяющимся кислородом пор, и образование расплава из порошка алюминия (Т_{пл} около 660 °C) при его горении. В последнем случае это связано с большей вязкостью расплава алюминия по сравнению с вязкостью образующегося расплава хлорида калия, что помогает «стягивать» частицы, способствуя межзеренной диффузии в формировании агломератов. Во втором случае это способствует образованию относительно пористой микроструктуры (см. рис. 3, составы б, в), особенно в порошке, полученном с участием перхлората калия. Это объясняется наибольшими интенсивностью и количеством выделяющегося кислорода в ходе распада данного окислителя (состав в). В целом микроструктуры порошков (см. рис. 3, составы б, в) практически идентичны, что обусловлено почти одинаковой их окислительной способностью.

Различное развитие микроструктуры порошков в ходе горения отражается на удельной поверхности порошков (см. табл. 3).

Удельная поверхность порошка, полученного с применением нитрата калия, наиболее развита в сравнении с удельной поверхностью порошков, полученных с использованием мощных окислителей (см. табл. 3, составы б, в). Происходит процесс агломерации в ходе горения образующихся частиц (см. рис. 3, составы б, в). Одновременно развитие удельной поверхности порошков определяется крошением частиц под действием избыточного давления выделяющегося кислорода. Горение порошка алюминия в присутствии нитрата калия в проведенных экспериментах характеризовалось менее ярким и мощным пламенем в отличие от горения порошка алюминия в присутствии хлората и перхлората калия. Объясняется это различиями в их окислительной способности, что влияет на внешний вид получаемых порошков после горения. Так, продукты горения порошков составов *б*, *в* были представлены порошками, содержащими различное количество оплавленных и сплавленных друг с другом частиц. Напротив, порошок состава *а* выглядел более раскрошенным и рассыпчатым, состоящим из мелких частиц Al₂O₃.

Различия в развитии микроструктуры порошков влияют на распределение размеров частиц, что показано на рис. 4.

Кривые полидисперсности размеров частиц характеризуются расположением в разных диапазонах размеров частиц. Кривая распределения размеров частиц для порошка состава *а* в большей степени располагается в области частиц мелких фракций, которые содержат примерно до 60 % частиц размерами 0,56-0,97 мкм. В порошке менее 10 % частиц размерами 1,0-1,2 мкм. Порошки, полученные с применением более мощных окислителей (составы *б*, *в*), характеризуются более широкими и менее интенсивными кривыми распределения размеров частиц. Кривые распределе-



Рис. 4. Кривые распределения размеров частиц в зависимости от применяемых окислителей. Составы *а-е* указаны на кривых

ния располагаются в области крупных фракций от 5 до 35–40 мкм в количестве ~ 40 %, а также в диапазоне 50–54 мкм в количестве ~ 6,5 %. Такое смещение кривой распределения размеров частиц связано с образованием в ходе горения частиц большего размера, соответствующих агломератам. Это обусловливает меньшие размеры кристаллов и менее развитую удельную поверхность полученных порошков (см. табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано развитие кристаллической фазы α-Al₂O₃, изменение размеров кристаллов, степени кристаллизации корундовой фазы, микроструктуры, удельной поверхности порошков и распределения размеров частиц в порошках, полученных с использованием порошка алюминия и различных окислителей.

Развитие более узких и кристаллических дифракционных максимумов фазы α -Al₂O₃ на-блюдается в порошке, полученном с использованием нитрата калия. Более широкие дифракционные максимумы фазы α -Al₂O₃ присутствуют в порошках, полученных при горении порошка алюминия в присутствии хлората и перхлората калия.

Библиографический список

1. *Горшков, В. С.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / *В. С. Горшков, В. Г. Совельев.* — М. : Высшая школа, 1988. — С. 328–331.

2. Merzhanov, A. G. History and recent developments in SHS / A. G. Merzhanov // Ceram. Intern. — 1995. — Vol. 21, N $_{\rm 2}$ 5. — P. 371–379.

3. *Halmann, M.* Carbothermal reduction of alumina: Thermochemical equilibrium calculations and experimental investigation / *M. Halmann, A. Frei, A. Steinfeld* // Energy. – 2007. – Vol. 32, № 12. – P. 2420–2427.

4. *Aruna, S. T.* Combustion synthesis and nanomaterials / *S. T. Aruna, A. S. Mukasyan* // Current opinion in solid state and materials science. — 2008. — Vol. 12, № 3/4. — P. 44–50.

5. **Пащенко, А. А.** Физическая химия силикатов / А. А. Пащенко. — М. : Высшая школа, 1986. — 368 с.

6. Yeh, C. L. Combustion synthesis of vanadium borides / C. L. Yeh, H. J. Wang // J. All. Comp. — 2011. — Vol. 509, Ne $\,$ 7. — P. 3257–3261.

7. *Yeh, C. L.* Effects of α - and β -Si₃N₄ as precursors on combustion synthesis of ($\alpha + \beta$)-SiAlON composites / *C. L. Yeh, F. S. Wi, Y. L. Chen* // J. All. Comp. — 2011. — Vol. 509, Nº 9. — P. 3985–3990.

8. **Durach, L.** Fe_2O_3 /aluminium thermite reaction intermediate and final products characterization / L. *Durach, R. Santos, A. Correia* // J. Comp. Mat. Sci. Eng. A. -2007. - Vol. 465, Ne 1/2. - P. 199-210.

9. Hassan, H. Synthesis of titanium carbide by the combustion of TiO_2–2Mg–C and 3TiO_2–4Al–3C systems in a

Увеличение интенсивности и мощности горения порошка алюминия в присуствии окислителей от нитрата калия к перхлорату калия вызывает уменьшение роста кристаллов и степени кристаллизации фазы α-Al₂O₃ в порошках.

Микроструктура порошков, полученных в ходе горения порошка алюминия в присутствии мощных окислителей, характеризуется наличием плотноспекшихся частиц, формирующих мягкие и твердые агломераты, по сравнению с микроструктурой порошка, полученного в ходе горения порошка алюминия в присутствии нитрата калия. Порошки, полученные с использованием мощных окислителей, имеют менее развитую удельную поверхность. На практике формирование таких порошков сопровождается образованием яркого и мощного пламени в ходе горения с получением оплавленных и сплавленных частиц Al₂O₃. Менее интенсивное горение порошка алюминия в присутствии нитрата калия формирует крошащийся порошок.

Порошки, полученные при более интенсивном горении (в присутствии хлората и перхлората калия), характеризуются широким диапазоном распределения размеров частиц, смещенным в область их больших фракций по сравнению с порошком, полученным при горении с добавкой нитрата калия, что влияет на процесс агломерации в ходе горения.

tubular furnace / *H. Hassan, S. A. Mehdi, E. Mehri* // Iran J. Chem. Eng. — 2009. — Vol. 28, № 1. — P. 71–76.

10. *Patil, K. C.* Combustion synthesis: an update / *K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani* // Current opinion in solid state and materials science. — 2002. — Vol. 6, № 6. — P. 507–512.

11. **Pourmartazavi, S. M.** Characterization of the aluminium/potassium chlorate mixtures by simultaneous TG-DTA / S. M. Pourmartazavi, S. S. Hajimirsadeghi, S. G. Hosseini // J. thermal analysis and calorimetry. — 2006. — Vol. 84, № 3. — P. 557–561.

12. **Pivkina**, **A. N.** Nanosized components of energetic systems: structure, thermal behaviour, and combustion / A. N. Pivkina, Yu. V. Frolov, D. A. Ivanov // Combustion, Explosion, and Shock waves. — 2007. — Vol. 43, № 1. — P. 51–55.

13. **Arkhipov**, **V**. Effect of ultrafine aluminium on the combustion of composite solid propellants at subatmospheric pressures / *V*. Arkhipov, *M*. Gorbenko, *T*. Gorbenko [et al.] // Combustion, Explosion, and Shock waves. — 2009. — Vol. 45, № 1. — P. 40–47.

14. **Preizan, E. L.** Metal-based reactive nanomaterials / *E. L. Preizan* // Progress in energy and combustion science. – 2009. – Vol. 35, № 2. – P. 141–167.

15. *Zhuravlev, V. D.* Solution combustion synthesis of α-Al₂O₃ using urea / *V. D. Zhuravlev, V. G. Bamburov, A. R. Beketov* [et al.] // Ceram. Intern. — 2013. — Vol. 39, № 2. — P. 1379–1384. ■

Получено 26.09.13 © А. В. Хмелёв, 2013 г.