

УДК 666.762.11.091

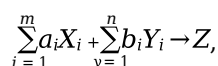
## ПРИМЕНЕНИЕ СВС В СУХИХ СМЕСЯХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛА И ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Показаны результаты развития кристаллической  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

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]:



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], сиаллотермия [7] и виды металлотермии: алюминотермия [8, 9] и магниотермия [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 (СВС) 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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 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 PANalytical X'Pert PRO с  $\text{Cu K}\alpha$ -радиацией со сканирующим интервалом  $2\theta = 10\div 70^\circ$  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,  $k = 0,87\div 1,0$ ;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского луча, нм,  $\lambda = 0,15418$  нм;  $B$  — величина, рассчитанная по разнице углов отражения рентгеновского луча, рад, величину  $B$  рассчитывали по формуле  $B = \theta_2 - \theta_1$ , которые соответствуют полуинтенсивности пика;  $\theta$  — соответствует максимальной интенсивности пика.

Степень кристаллизации корундовой фазы определяли по формуле

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

где  $W$  — степень кристаллизации, %;  $I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$  — интенсивность пика  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $I_{\text{max}}$  — максимальная интенсивность пика  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

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

Состав	Окислитель*	Мольное соотношение исходных компонентов
а	$\text{KNO}_3$	1 : 1
б	$\text{KClO}_3$	1 : 2
в	$\text{KClO}_4$	1 : 2

\* Топливом служит Al.

Таблица 2. Характеристика исходных компонентов

Исходный компонент	Производитель	Степень чистоты, %
$\text{KNO}_3$	ACROS Organics, Belgium	97,5
$\text{KClO}_3$	Sigma Aldrich	98,0
$\text{KClO}_4$	ACROS Organics, Belgium	98,5
Al	Merck, Germany	97,0



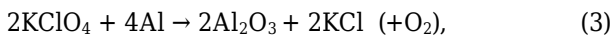
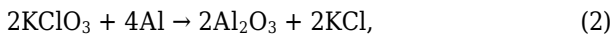
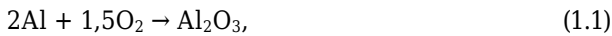
Рис. 1. Схема приготовления сухой смеси исходных компонентов, проведение синтеза горения и стадий «обработки» порошка

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

Порошки прокаливали в высокотемпературной муфельной печи модели N 17/HR, C 250.

Температуру горения в сухих смесях компонентов определяли с использованием оптического пирометра Суслопс модели 300 AF с регулируемой в нем термпарой, регистрирующей выделяющуюся теплоту в ходе горения.

Обобщенные реакции горения с участием окислителей и топлива (порошка алюминия) в соответствующих мольных соотношениях приведены ниже: распад  $KNO_3$ ,  $KClO_3$  и  $KClO_4$ :



Температуры горения в сухих смесях компонентов следующие:  $2KNO_3 + 2Al$  ( $1085 \pm 10$ ) °C,  $2KClO_3 + 4Al$  ( $1210 \pm 10$ ) °C,  $2KClO_4 + 4Al$  ( $1250 \pm 10$ ) °C. Температура повышается при увеличении мощности окислителя.

На рентгенограмме (рис. 2) интенсивность развития дифракционных максимумов фазы  $\alpha-Al_2O_3$  определяется окислителем, используемым в ходе горения в сухих смесях компонентов.

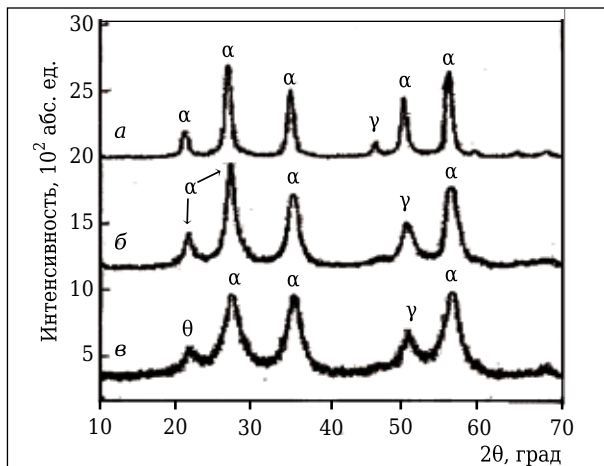


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных в ходе горения в сухих смесях компонентов:  $\theta$  —  $\theta-Al_2O_3$ ;  $\gamma$  —  $\gamma-Al_2O_3$ ;  $\alpha$  —  $\alpha-Al_2O_3$

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 образу-

ющиеся в ходе распада окислителей расплавы хлорида калия (составы б, в) в силу их меньшей вязкости в отличие от образующегося расплава нитрата калия (состав а) также способствует увеличению интенсивности кристаллизации фазы  $\alpha-Al_2O_3$ . 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  $\gamma$ - и  $\theta-Al_2O_3$ .

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

Размеры кристаллов фазы  $\alpha-Al_2O_3$  (см. табл. 3) в полученных порошках увеличиваются в направлении от перхлората калия к нитрату калия. На размер кристаллов  $\alpha-Al_2O_3$  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  $\alpha-Al_2O_3$  (см. рис. 2).

Наиболее интенсивное увеличение степени кристаллизации фазы  $\alpha-Al_2O_3$  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  $\alpha-Al_2O_3$  (см. рис. 2, состав а). Однако меньшая степень кристаллизации фазы  $\alpha-Al_2O_3$  происходит в порошках, полученных при горении порошка алюминия в присутствии более мощных окислителей — хлората и перхлората калия.

Таблица 3. Размер кристаллов, степень кристаллизации фазы  $\alpha-Al_2O_3$  и удельная поверхность порошков

Состав	Размер кристаллов, мкм	Степень кристаллизации, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
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 а) 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.

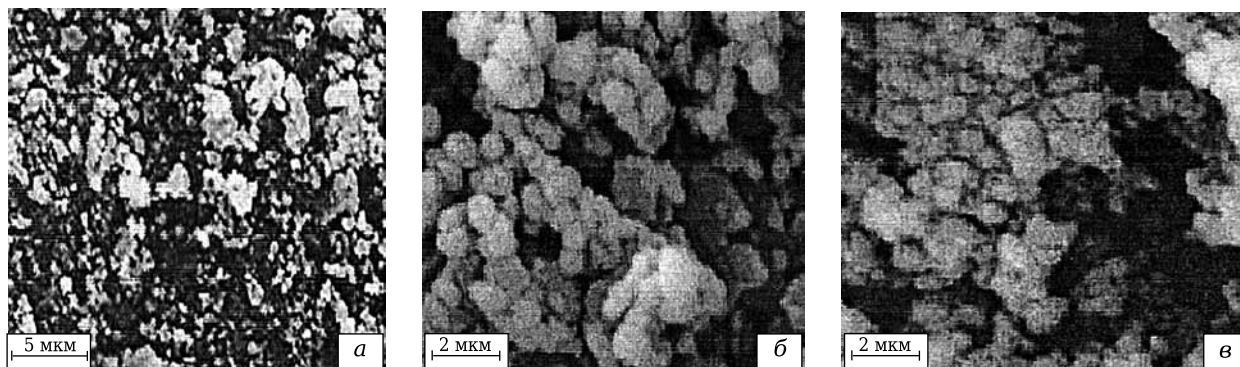


Рис. 3. Микроструктура порошков после горения в сухих смесях компонентов составов а–в (СЭМ)

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 ( $T_{пл}$  около 660 °С) 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, состоящим из мелких частиц  $Al_2O_3$ .

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-

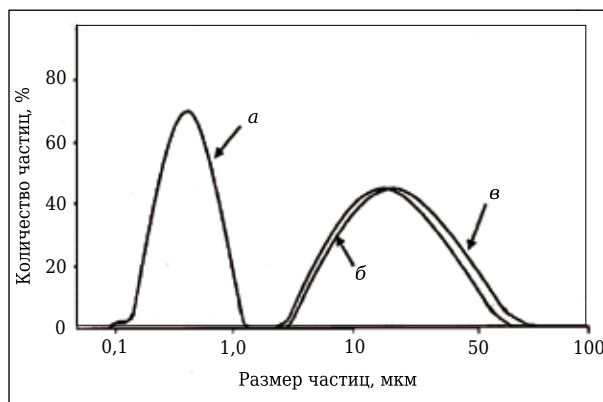


Рис. 4. Кривые распределения размеров частиц в зависимости от применяемых окислителей. Составы а–в указаны на кривых

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 обуславливает меньшие размеры кристаллов и менее развитую удельную поверхность полученных порошков (см. табл. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано развитие кристаллической фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается в порошке, полученном с использованием нитрата калия. Более широкие дифракционные максимумы фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  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. Савельев. — 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, № 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, № 7. — P. 3257–3261.
7. **Yeh, C. L.** Effects of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  as precursors on combustion synthesis of  $(\alpha + \beta)$ - $\text{SiAlON}$  composites / C. L. Yeh, F. S. Wi, Y. L. Chen // *J. All. Comp.* — 2011. — Vol. 509, № 9. — P. 3985–3990.
8. **Durach, L.**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /aluminium thermite reaction intermediate and final products characterization / L. Durach, R. Santos, A. Correia // *J. Comp. Mat. Sci. Eng. A.* — 2007. — Vol. 465, № 1/2. — P. 199–210.
9. **Hassan, H.** Synthesis of titanium carbide by the combustion of  $\text{TiO}_2\text{-2Mg-C}$  and  $3\text{TiO}_2\text{-4Al-3C}$  systems in a

увеличение интенсивности и мощности горения порошка алюминия в присутствии окислителей от нитрата калия к перхлорату калия вызывает уменьшение роста кристаллов и степени кристаллизации фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в порошках.

Микроструктура порошков, полученных в ходе горения порошка алюминия в присутствии мощных окислителей, характеризуется наличием плотносспекшихся 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  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. Хмельев, 2013 г.