

УДК 536.46

Буланин Ф.К., Сидоров А.Е., Полетаев Н.И., Шевчук В.Г., Буйновский С.Н.

ОНУ имени И.И. Мечникова, Институт горения и нетрадиционных технологий

Экспериментальные исследования окисления боридов металлов

Методом изотермической термогравиметрии экспериментально исследовано низкотемпературное окисление конгломератов частиц энергоемких соединений боридов металлов. По активности к окислению бориды можно расположить в следующий ряд TiB_2 , ZrB_2 , AlB_2 , W . Для TiB_2 экспериментально установлена смена закона окисления с изменением температуры от логарифмического к параболическому.

Введение. Бескислородные тугоплавкие соединения – бориды (TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , LaB_6 , W_2B_5), карбиды и нитриды, наряду с порошками оксидов, широко используются для газотермического нанесения покрытий [1,2]. Параметр трудности плавления [2] для боридов Zr, Ti и W составляет $D = 10^{11}$ Дж²с^{0,5}/(м²К⁻¹) и почти на порядок превосходит таковой для соответствующих металлов (уступает только оксидам BeO – $D = 2.96 \cdot 10^{11}$ и MgO – $D = 1.475 \cdot 10^{11}$).

Покрытия из TiB_2 , ZrB_2 , W_2B_5 используются для защиты литейных желобов, футеровки тиглей, камер для испарения алюминия, сопел для распыла расплавленных металлов, систем сжигания жидкого и пылевидного топлива. Т.е. исходя из практики физики горения, указанные бориды могут быть а priori отнесены к трудновоспламеняемым горючим веществам.

Важным свойством некоторых боридов металлов (в частности Al, Mg, Ti) является повышенная, в сравнении с механической смесью компонентов, объемная теплотворная способность этих веществ, что позволяет рассматривать их как энергоемкие соединения, перспективные для использования в качестве добавок к твердым ракетным топливам [3,4].

Естественно, что реализация высокой объемной теплотворной способности этих веществ, как компонентов пиротехнических составов, возможна в условиях, обеспечивающих их воспламенение. В свою очередь, условия воспламенения определяются кинетикой предвоспламенительного окисления. Однако в литературе отсутствуют данные о закономерностях их окисления.

Поэтому целью данной работы стало проведение экспериментальных исследований низкотемпературного окисления конгломератов частиц энергоемких соединений TiB_2 , ZrB_2 , AlB_2 изотермическим термогравиметрическим методом.

Обсуждение полученных результатов. Для изучения кинетики предпламенного окисления порошкообразных материалов в настоящей работе используется экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1. Основным элементом установки являются электронные весы (1), позволяющие проводить измерения изменений массы образца (3) с абсолютной погреш-

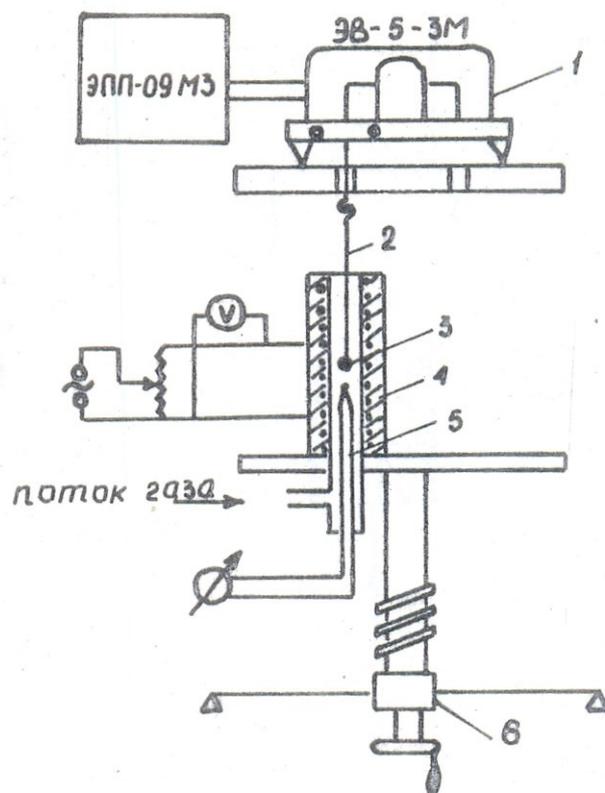


Рис. 1 Схема экспериментальной установки

ностью $\pm 2.5 \cdot 10^{-5}$ г. Необходимая температура окисляющей среды обеспечивается электронагревательной печью (4) и контролируется термопарой (5). Электронагревательная печь и термопара установлены на подъемном механизме (6), который позволяет осуществить введение образца в разогретый объем печи после устранения колебаний коромысла весов, связанных с закреплением подвеса (2) с образцом на плече весов.

Принципиальное отличие предложенного метода от стандартной гравиметрии заключается в использовании в качестве образца не монолитной частицы, а искусственно приготовленных конгломератов частиц порошкообразных материалов. В случае, когда в ходе реагирования на поверхности частиц образующих конгломерат, образуется защитная пленка, диффузионное сопротивление которой выше сопротивления окислителя в порах конгломерата, выполняется условие равнодоступности полной (включая и внутреннюю) поверхности конгломерата. Реакционная поверхность такого образца на 2-3 порядка выше, чем у равноразмерной с конгломератом частицы – это обстоятельство позволяет получить надежно регистрируемый прирост массы при малых ($h \leq 0.5$ мкм) в толщинах окисного покрытия, которые характерны для процессов воспламенения металлов.

Исследуемые образцы получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и последующим размолотом, различаются по способу получения, структуре и дисперсности. Фракционный состав изучаемых

Таблица. Дисперсный состав образцов.

Образец	Фракция	d_{10} , мкм	d_{20} , мкм	d_{30} , мкм	d_{32} , мкм
TiB ₂ -1*	1-25	7,9	10,4	14,2	26,4
TiB ₂ -1	30-90	65	66	67	69
TiB ₂ -1	50-120	80	82	84	88,2
TiB ₂ -1	120-200	149	158	162	172,5
TiB ₂ -2*	1-2	4,5	8	12,4	29,6
TiB ₂ -2	50-150	97	101	104	110
TiB ₂ -2	30-100	72	74	75	77,4
AlB ₂	1-15	36	4,3	5,3	8,1
ZrB ₂	1-35	9,6	12	15	23,4
B(кр)	1-30	10,6	12,6	14,9	20,8
Ti(ТПС)	1-15	4,3	5,3	7,4	14,4

* – Порошки TiB₂-1 получены методом СВС из исходных MgB₁₂ и Ti, а TiB₂-2 из исходных В и Ti.

образцов приведен в таблице.

Конгломераты частиц изготавливались из водно-глицериновой суспензии и высушивались в инертной среде при температуре 80 °С до полного удаления связки. В качестве держателя образца использовались проволочные алюмелевые подвесы длиной 13 см, диаметром 0,5 мм и массой порядка 200-220 мг. Контрольные опыты показали, что при прокаливании подвесов в печи ТГ-установки в течении 4-х часов их масса оставалась неизменной. С помощью подъемного устройства печь с термопарой поднимались до определенного уровня так, чтобы термопара и образец, находясь в непосредственной близости, не соприкасались друг с другом. Образец выдерживался в течение в течении 120 с.

На рис. 2 приведены результаты гравиметрического эксперимента в координатах удельный прирост массы ($\Delta m/S$) – полная поверхность образцов (S). Полная поверхность варьировалась как за счет изменения размера частиц, составляющих образец, так и за счет изменения размера самого образца (0,5-3 мм). Как видно из рисунка, наибольшей стойкостью к окислению ($T_{\infty}=1000$ К) обладают образцы бора и диборида алюминия. Вызывает удивление тот факт, что удельный прирост массы в процессе окисления для диборида алюминия несколько выше, чем для образцов бора в аналогичных условиях, хотя известно, что окисление бора протекает интенсивней, чем алюминия [5]. На основании представленных на рисунке опытных данных можно расположить все изученные образцы в ряд по активности к окислению. Так при $T_{\infty}=1000$ К ($S \sim 5-20$ см²) наибольшей активностью обладает образец TiB₂-1, затем следует TiB₂-2, ZrB₂, AlB₂, В.

Отметим, что интенсивность окисления образцов титана и диборида титана существенно (более чем на порядок) отличаются. Так, при температуре 1000 К образцы титана воспламенялись и сгорали, тогда как для TiB₂-1 наблюдались

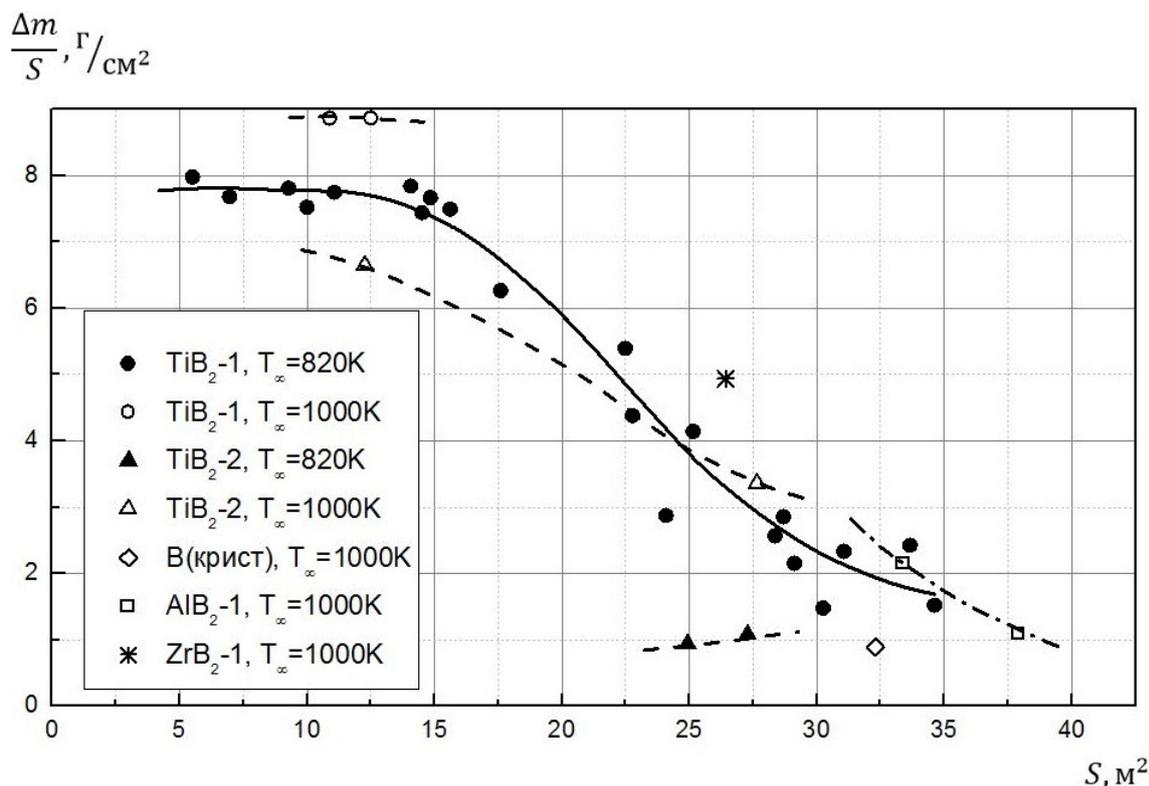


Рис. 2. Зависимость удельного прироста массы от поверхности образцов ЭС. (линии – аппроксимация по точкам).

незначительные перегревы над температурой среды. Образец TiB₂-2 при таких условиях реагирует без перегревов. Следовательно, присутствие бора в сплаве с титаном затрудняет его окисление. Аналогичная картина наблюдается при окислении в воздухе механической смеси Ti+2B, моделирующей сплав по химическому составу. Бор начинает интенсивно окисляться при более высоких температурах, чем титан, и, как следствие, окисление смеси происходит менее интенсивно, чем окисление титана.

Представляет интерес сравнение интенсивности окисления образцов диборида титана, полученных по разной технологии. Образцы TiB₂-2 начинают окисляться при более высоких температурах среды. Так, при $T_{\infty} \leq 820$ K и $S < 5$ см² регистрируемого прироста массы в процессе окисления для таких образцов получено не было. Примерно при одних и тех же температурах и поверхностях конгломератов прирост массы при окислении TiB₂-1 в 3-5 раз выше, чем для TiB₂-2. По-видимому, это главным образом связано с технологией получения сплавов: частицы сплава TiB₂-1 имеют достаточно развитую поверхность и могут содержать в своем составе остатки магния.

Следует отметить, что для любой простой гетерогенной реакции обычно легко предсказать характер влияния температуры, давления: скорость увеличивается с ростом температуры и давления. Для гетерогенных реакций в пористых образцах значительную роль могут сыграть некоторые другие явления и изменение температуры, давления, поверхности образца может оказывать непредвиденное влияние на ход процесса.

Так, например, на рис. 2 кривые 1,4,6 иллюстрируют, что с увеличением поверхности пористого образца удельный прирост массы в процессе окисления (скорость окисления) падает. Это вызвано значительным влиянием физических факторов (диффузии окислителя в порах образца) на процесс окисления. Действительно, глубина проникновения окислителя вглубь пористого образца (L) зависит как от температуры, давления, так и от его поверхности:

$$L = \sqrt{\frac{D_{эф} C_{O_{2\infty}}}{S_{y\phi} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta m}{S} \right)}}.$$

Здесь: $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии O_2 в порах образца; $C_{O_{2\infty}}$ – концентрация кислорода в среде, $S_{y\phi}$ – удельная поверхность образца; $\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta m}{S} \right)$ – удельная скорость потребления кислорода.

Если $L \gg R_0$ (R_0 – радиус образца), то вся поверхность пористого образца доступна окислителю. В противном случае ($L \leq R_0$) реагирование горючего с окислителем может протекать лишь в некотором приповерхностном слое и, следовательно, полная поверхность конгломерата будет не совпадать с его реакционной поверхностью. Таким образом, конкретное значение реакционной поверхности, как следует из (1) зависит от температуры, давления и геометрических характеристик образца.

Суммируя сказанное выше, отметим, что именно по этой причине нельзя экстраполировать данные, полученные в одних режимных условиях на другие. Следовательно, нельзя утверждать, что проведенное выше сопоставление ЭС по активности сохранится и при других режимных условиях.

Поэтому, для проведения корректного кинетического эксперимента необходимо выбирать такие режимные условия, при которых глубина проникновения окислителя вглубь пористого образца была бы намного больше его размера. Применительно к TiB_2 эти условия выполняются при температурах среды $T_\infty < 1000$ К и полной поверхности конгломерата $S \leq 1$ см² – кривая 1, рис. 2.

Низкотемпературное окисление является высокоэкзотермичным процессом, скорость окисления быстро растет с температурой, что при соответствующих условиях может привести к воспламенению. Поэтому, для проведения изотермического эксперимента необходимо обеспечить отсутствие перегревов образцов над температурой среды. Термографирование образцов TiB_2-1 с $S < 1$ см² показало, что перегревы отсутствуют при температурах среды $T_\infty < 1000$ К – Рис. 3. Отметим, что время прогрева образца до температуры среды не превышало 30-40 с.

Таким образом для образца TiB_2-1 установлены режимные условия проведения изотермического гравиметрического эксперимента: по поверхности образца - $S \leq 1$ см², по температуре – 750-1000 К (нижний предел связан с чувствительностью весов - $5 \cdot 10^{-6}$ г).

Характерные весовые кривые, полученные при окислении сплава TiB_2 п. 1 на воздухе в изотермических условиях представлены на Рис. 4. Видно, что ин-

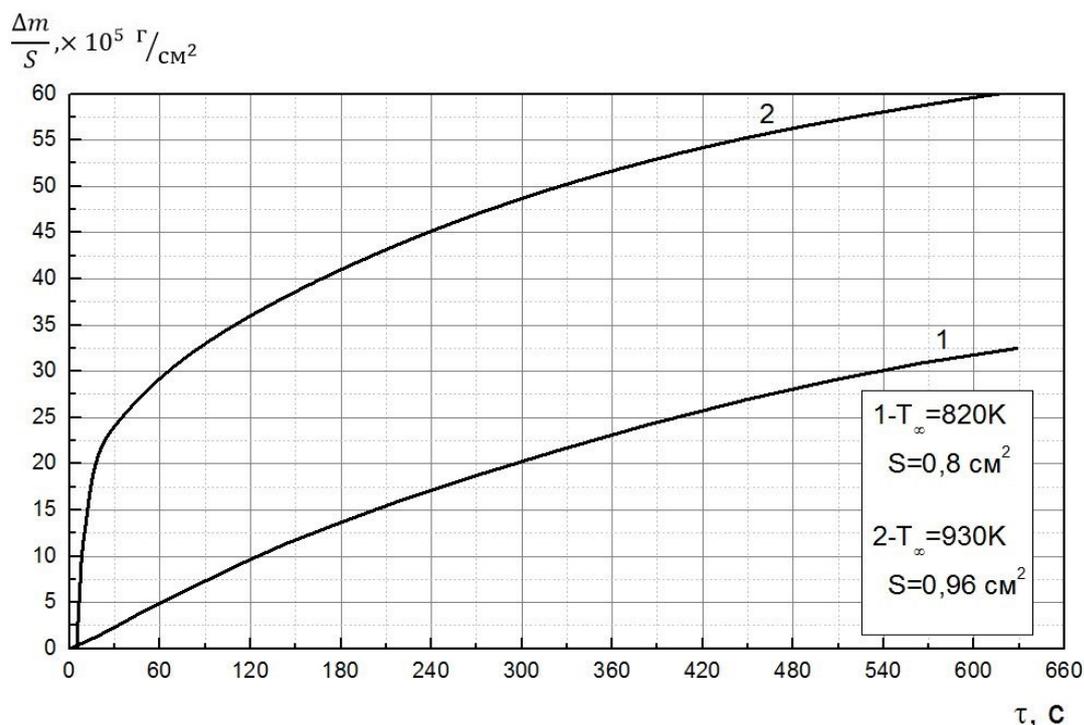
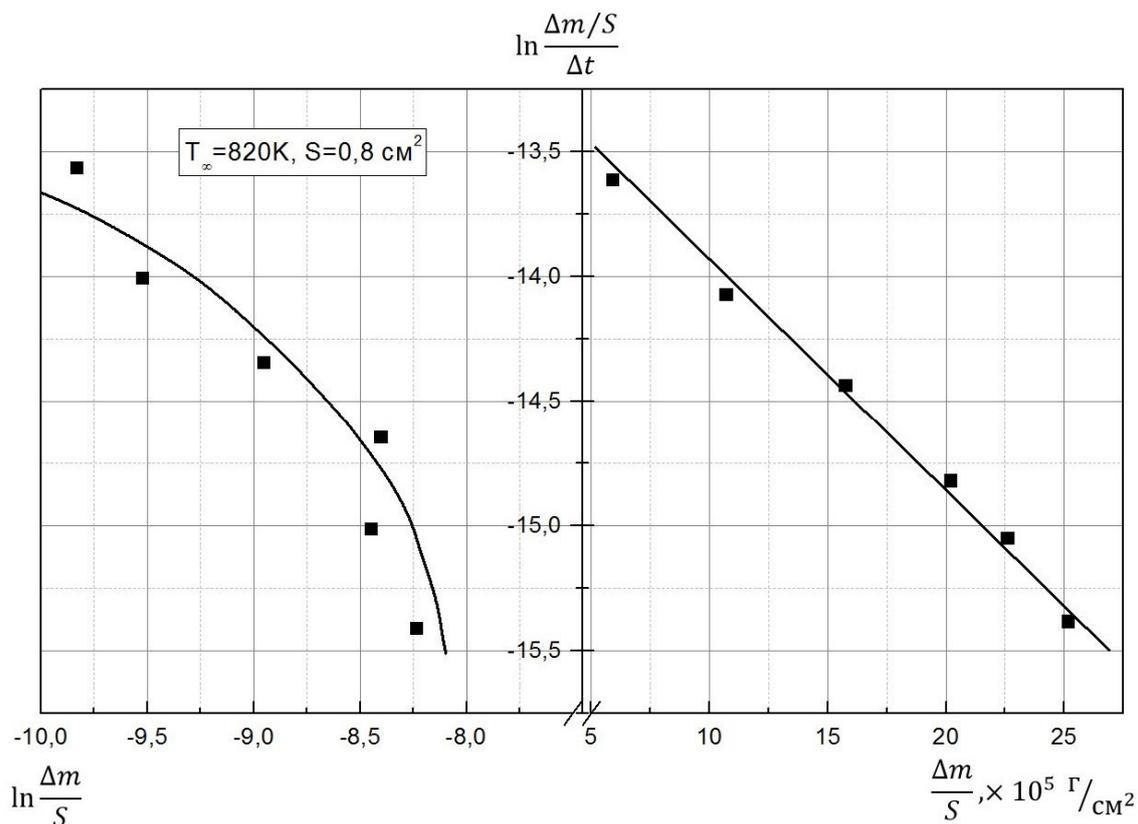


Рис. 4. Зависимость удельного прироста массы от времени для TiB_{2-1}

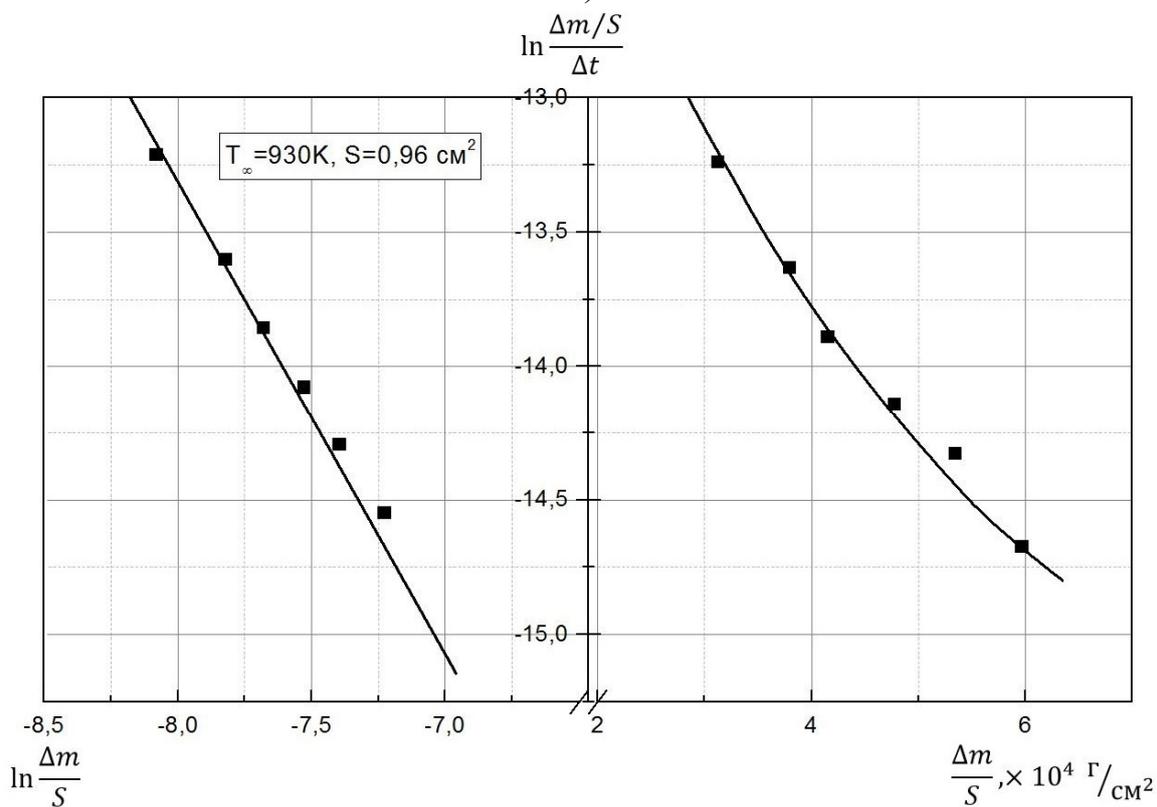
тенсивность окисления усиливается с ростом температуры, а изменение тангенса угла наклона кривой $\Delta m(t)$ в ходе окисления, свидетельствует об увеличении степени торможения окисления по мере роста пленки окислы. Из данных визуального наблюдения отметим, что при температурах среды 800-900 К в процессе окисления образцы покрываются светло-коричневой, желтой окислой (по-видимому фазы рутила и TiO). В температурном интервале 950-1050 К образцы покрываются стекловидной пленкой, в которой присутствуют голубоватые и фиолетовые фазы окислов титана. Но вероятнее всего взаимная растворимость окислов TiO в V_2O_3 незначительна – соединения типа стекол не образуются.

Установим вид кинетического закона окисления образцов диборида титана. Как следует из кинетической теории окисления металлов и сплавов при логарифмическом законе окисления должно иметь место спрямление экспериментальных данных $\frac{\Delta m}{S}(t)$ в координатах $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \frac{\Delta m}{S}$.

При степенном законе окисления спрямление экспериментальных данных должно наблюдаться в координатах $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \ln\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$ причем тангенс угла наклона кривой $\frac{\Delta m}{S}(t)$ в этих координатах характеризует показатель степени. На рис. 5 представлены зависимости $\frac{\Delta m}{S}(t)$ в координатах $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \ln\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$ и $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \frac{\Delta m}{S}$.



a)



б)

Рис. 5. Весовые кривые, полученные при окислении образца $\text{TiB}_2\text{-1}$ в воздухе в изотермических условиях

Видно, что при температуре $T_{\infty} = 820$ К в координатах $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \frac{\Delta m}{S}$ имеет место спрямление экспериментальных данных, свидетельствующее о том, что закон окисления логарифмический. В координатах же $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \ln\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$ спрямление, которое было при степенном законе окисления, не получено, тангенс угла наклона кривой изменяется от 0,53 на участке АВ, до 4,4 на участке ВС. Обратная картина наблюдается при температуре $T_{\infty} = 930$ К – экспериментальные данные спрямляются в координатах $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \ln\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$. Следовательно, при температурах ~ 930 К имеет место степенной закон окисления TiB_2 . Тангенс угла наклона прямой ~ 1.82 , что свидетельствует о параболической зависимости удельного прироста массы от времени.

Заключение. Таким образом, экспериментально установлена смена законов окисления диборида титана с изменением температуры – от логарифмического к параболическому. По-видимому, с повышением температуры интенсифицируется реакция окисления бора в сплаве и вследствие большого различия удельных весов B_2O_3 и окислов титана происходит вытеснение борного ангидрида во внешние слои окалины, что играет определенную роль в залечивании пор и трещин окалины из окислов титана с большим объемным соотношением (значение коэффициента Пиллинга-Бэдворса $\phi \sim 1,4-1,8$). Это с одной стороны определяет образование низших и нестехиометрических окислов титана (по данным визуального наблюдения за цветом окалины), с другой – наличие слоев (островков), состоящих из B_2O_3 способствует сокращению фронта диффузии ионов кислорода и этим уменьшает скорость окисления сплава в сравнении с титаном.

Литература:

1. Алексеев А.Г., Бовчук Г.А., Болгар А.С. и др. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник // *Металлургия*. – 1986, – 928 с.
2. Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л. и др. Газотермические покрытия из порошковых материалов // *Наукова думка*. – 1987, – 544 с.
3. Gany A. Combustion of Boron-containing fuels in solid fuel ramjets. // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion* – 1993. Vol. 2, №1-6. – P. 91-112.
4. Ягодников Д.А., Воронецкий А.В., Сарабьев В.И. Воспламенение и горение пиротехнических составов на основе микро- и наночастиц диборида алюминия в воздушном потоке в двухзонной камере сгорания // *Физика горения и взрыва*. – 2016, - т.52, №3. – С. 51-58.
5. Ягодников Д.А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. – М. Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.

**Буланін Ф. К., Сидоров О. Є., Політаєв М. І., Шевчук В. Г.,
Буйновський С. М.**

Експериментальні дослідження окислення боридів металів

АНОТАЦІЯ

Методом ізотермічної термогравиметрії експериментально досліджено низько-температурне окиснення конгломератів частинок енергоємних сполук боридів металів. За активністю до окиснення бориди можна розташувати в наступний ряд TiB_2 , ZnB_2 , AlB_2 , B . Для TiB_2 експериментально встановлена зміна закону окиснення зі зміною температури від логарифмічного до параболічного.

**Bulanin Ph. K., Sydorov A. E., Poletaev N. I., Shevchuk V. G.,
Buynovsky S. N.**

Experimental studies of the oxidation of metal borides

SUMMARY

Low-temperature oxidation of metal borides particles energetic compounds conglomerates have been studied via thermogravimetry method. By oxidation activity borides can be arranged in the following series of TiB_2 , ZnB_2 , AlB_2 , B . Experiment showed the change of oxidation law temperature dependence from logarithmic to parabolic.