

ФИЗИКОХИМИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 544.77:532.584.22

ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОЙ НАНОРАЗМЕРНЫЙ АЛЮМИНИЙ В СОСТАВАХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.Ф. Комаров, М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, М.И. Лернер, М.В. Тильзо

Рассмотрен и реализован химический способ блокирования кислотно-основных центров электровзрывного порошка алюминия обработкой раствором аминокислотной кислоты в изопропиловом спирте. Достигнут уровень химической совместимости обработанного порошка с нитроэфирсодержащими энергетическими материалами обеспечивающий их длительную служебную пригодность.

Ключевые слова: наноразмерный алюминий, кислотно-основные центры, аминокислотная кислота, стойкость высокоэнергетических материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерный порошок алюминия, полученный электровзрывом проводников (ЭВП), обладает чрезвычайно высокой, по сравнению с другими производимыми в нашей стране и за рубежом порошками, способностью к окислению [1-4]. В связи с этим он рассматривается в качестве перспективного компонента высокоэнергетических материалов (ВЭМ). Из-за склонности его к самовоспламенению при контакте с воздухом, синтезированный продукт пассивируется медленно (в течение 72 часов) для исключения сильного разогрева в камере синтеза атмосферного воздуха. В результате на внешней поверхности частиц образуется рентгеноаморфная $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1, 2]. Такой процесс под воздействием влаги воздуха сопровождается частичным гидролизом аморфного оксида с образованием $\text{AlO}(\text{OH})$ [5], содержащей кислотно-основные центры [6-8], способные принимать электрон или отдавать протон сорбирующимся на такой поверхности молекулам других веществ.

На рисунке 1, заимствованном из монографии [7], приведена схематичная картина их расположения, на которой кислотный центр представляет собой не полностью координированный атом алюминия, образующийся при дегидратации, а основной рассматривается как отрицательно заряженный атом кислорода.

Такая интерпретация подкрепляется наличием в спектре электронного парамагнитного резонанса сигнала с двумя различающимися магнитными моментами и поглощением в инфракрасной области спектра стабилизированного воздухом наноразмерного алюминия в окрестностях частот 3450 см^{-1} и 1440 см^{-1} [2].

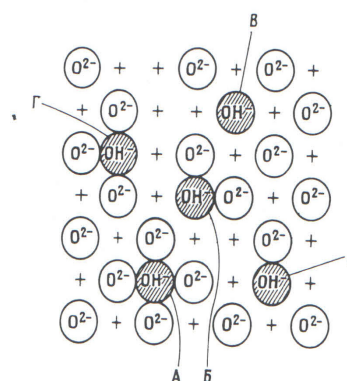
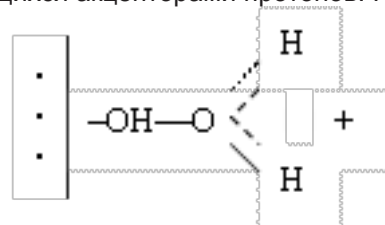


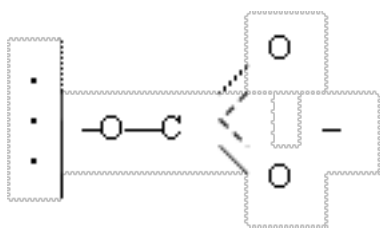
Рисунок 1 – Кислотно-основные центры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (буквами А, В и Д обозначены различные типы изолированных гидроксильных групп; + ион Al^{3+} в слое, лежащем ниже поверхностного)

Поглощение в окрестностях 1450 см^{-1} относят [6, 9] к колебаниям гидроксильных групп, являющихся акцепторами протонов. Но



при этом следовало бы ожидать поглощения в области 1630 см^{-1} , не обнаруженное в работе [2]. Однако оно было обнаружено на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученной разложением ацетилацетата алюминия после окисления воздухом индийскими исследователями [10].

Поглощение в области 1440 см^{-1} как и 1630 см^{-1} может быть отнесено и к адсорбции на оксиде двуокиси углерода [6, 11] со структурой:



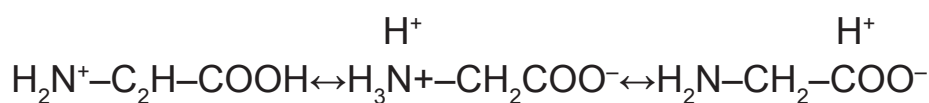
Поглощение при 950 см^{-1} , зарегистрированное [2] и не обнаруженное в [10] относят [9] к колебаниям связи $\text{Al}=\text{O}$, хотя проявляются в этой области колебания также гидроксо (ОН) комплексов [12].

Кислотно-основные свойства поверхности каталитически влияют на распад соединений, входящих в состав ВЭМ (нитроэфиров, нитроаминов и др.), приводя к неприемлемому с позиции обеспечения служебной пригодности изделий из таких материалов по объёму газовыделения [13,14]. Способом борьбы с этим негативным явлением должна быть ликвидация или блокирование таких центров.

ВЫБОР КОМПОНЕНТОВ

Если обработать порошок такого алюминия раствором электролита, способного в ре-

зультате взаимодействия находящихся в нём ионов перевести кислотные или основные центры в растворимые или нерастворимые соединения, то есть перевести их в раствор или закрепить на поверхности, влияние их на ВЭМ должно быть устранено. Вода, способная окислять алюминий, уже при комнатной температуре [1] для этих целей не пригодна. Выбираемый растворитель должен иметь высокую константу автоионизации K_i для обеспечения повышенной степени ионизации в нём растворимого вещества [15]. Из-за одновременного присутствия на поверхности как кислотных, так и основных центров, содержание которых следует считать переменным в разных операциях стабилизации порошка атмосферным воздухом, растворимое вещество должно давать в растворе биполярные ионы (цвиттерионы). Таким веществом может выступать аминокислота (АУК), которая в сильно кислой среде существует целиком в форме катиона, а в сильно щелочной – в форме аниона. В довольно широкой промежуточной области pH в растворе присутствуют одновременно обе формы [16].



1)

В таком растворе установившееся равновесие будет определяться произведением растворимости [17], а степень ионизации, являющаяся мерой силы кислоты или основания, выражением:

$$K_a = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} \quad (2)$$

или в более общем виде:

$$pK_a = pH + \lg[\text{KA}] - \lg[\text{A}^-], \quad (3)$$

где A^- – любой анион, P – отрицательный логарифм. Константа ионизации основания K_b при этом может быть выражена через K_a с учётом константы ионизации растворителя:

$$pK_a = pK_i - pK_b \quad (4)$$

Чем сильнее кислота, тем ниже её pK_a и чем сильнее основание, тем выше его pK_a [18].

Для изопропилового спирта, выбираемого в качестве растворителя для аминокислотной кислоты $pK_i = 19,24$ (для воды $pK_i = 14, 17$).

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

В сухом изопропиловом спирте АУК растворяется плохо, а численная величина растворимости неизвестна. Для установления самого факта её наличия и оценки уровня применили три независимых метода: визуализацию, изменение коэффициента преломления n_D^{20} и электропроводность.

Методом электронной микроскопии наблюдали изменение рельефа поверхности кристаллов после выдержки в растворителе. На рисунках 2 и 3 видно, что гладкая поверхность кристаллов после пребывания в растворителе подверглась травлению, а следовательно, и растворению.

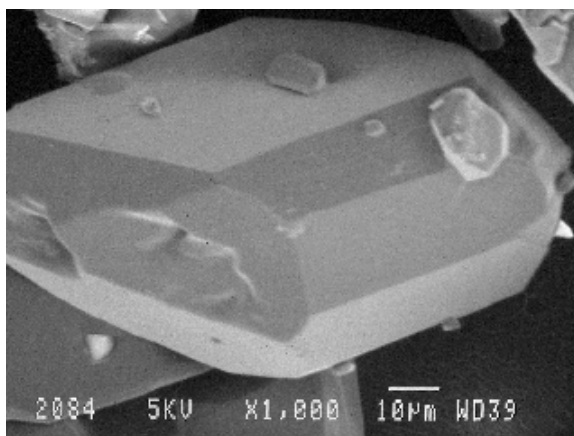


Рисунок 2 – Рельеф поверхности кристаллов до пребывания в растворителе

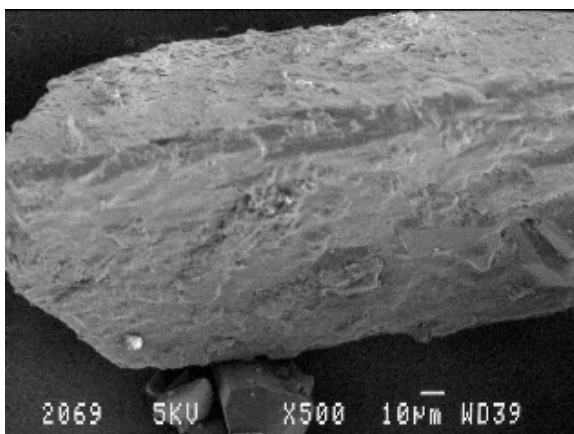


Рисунок 3 – Рельеф поверхности кристаллов после пребывания в растворителе

При определении n_D^{20} (рефрактометр RM40 Mettler Toledo) для изопропилового спирта была установлена величина $n_D^{20} = 1,3763$, а для насыщенного раствора при 20°C $n_D^{20} = 1,3764$. Ввиду малой величины изменения и для оценки её значимости в эксперименте аналогичное определение было сделано для раствора АУК в дистиллированной воде, в которой растворимость её с образованием биполярных ионов [16] большая. Для воды величина $n_D^{20} = 1,3320$, а для раствора содержащего 0,20 % масс. АУК он оказался равным $n_D^{20} = 1,3324$. Следовательно, каждая единица четвёртого знака эквивалентна концентрации раствора 0,05 % масс., а факт растворимости кислоты в изопропиловом спирте подтвердился. Неудачной оказалась попытка зарегистри-

ровать при этом изменение электропроводности, возможно из-за наличия биполярных ионов.

Обработку порошка алюминия проводили насыщенным раствором АУК в изопропиловом спирте при комнатной температуре. Взвесь порошка при кратковременных перемешиваниях выдерживали в течение суток, затем отфильтровывали, промывали чистым растворителем с последующей вакуумной сушкой при 50 °С до полного удаления растворителя. Контроль за ожидаемым взаимодействием растворённого вещества с кислотно-основными центрами поверхности порошка осуществляли методом инфракрасной спектроскопии. В высушенном порошке после обработки аминокислотой зарегистрировано поглощение на частотах 3372 см⁻¹, 2923 см⁻¹, 2853 см⁻¹, 1235 см⁻¹ и 1065 см⁻¹. При этом отсутствовало поглощение, характерное для поверхностных группировок наноразмерного порошка алюминия, установленных в работах [2, 10]. Зарегистрированное поглощение может быть интерпретировано как колебания HN_3^+ (3372 см⁻¹), а на частотах 1235 см⁻¹ и 1065 см⁻¹ отнесено к колебаниям связи С–N [19], тогда как поглощение на частотах 2923 см⁻¹ и 2853 см⁻¹ является характерным для группировок $-\text{CH}_2-$. Результаты свидетельствуют о закреплении АУК на поверхности оксидной плёнки порошка наноразмерного алюминия.

Для оценки эффективности проведённой обработки по уровню газовыделения высушенный порошок вымешивали в пластифицированной смеси нитроэфиров полимере МПВТ-А в соотношении 1:2. Навеска смеси массой 2 г помещалась в стеклянную ампулу объёмом 5 см³, вакуумировалась и запаивалась. После термостатирования ампулы при 80 °С в течение 24 часов хроматографическим методом [14] определялся объём и состав газообразных продуктов. Для сравнения аналогичные определения были проведены с пластифицированным полимером без металла и с добавлением промышленного АСД-4. Результаты представлены в таблице 1.

Время служебной пригодности ВЭМ оценивается через количество газообразных продуктов, образующихся при термораспаде пластифицированного полимера [13]. В нитроэфирсодержащих материалах газовыделение связано в основном с их разложением, о чём свидетельствует и состав газообразных продуктов. Приведённые в таблице результаты определений показывают, что если смесь с необработанным порошком нано-АI выходит

за пределы допустимых норм, то с обработанным аминокислотой обеспечивает стойкость выше, даже чем с АСД-4. Последний

обоснованно уже вошёл в состав ВЭМ [20] по этому критерию.

Таблица 1 – Объём (V) и содержание газообразных продуктов

Пластифицированный полимер с добавками	V, см ³ /г	Содержимое, %			
		N ₂	CO ₂	NO	N ₂ O
без добавки	0,02	6	75	19	–
с необработанным нано-Al	0,26	4	52	40	4
с обработанным нано-Al	0,01	12	66	22	–
с алюминием АСД-4	0,04	43	57	–	–

ВЫВОД

Электровзрывной наноразмерный порошок алюминия, прошедший стабилизацию атмосферным воздухом, после обработки насыщенным раствором аминокислоты в изопропиловом спирте пригоден для использования в составах нитроэфирсодержащих ЭКС по показателю химической совместимости с ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
- Громов А.А., Строкова Ю.И., Дитц А.А. Пассивирующие покрытия на частицах электровзрывных нанопорошков алюминия // Химическая физика. – 2010. – Т. 29, № 2. – С. 77 – 91.
- Комарова М.В., Комаров В.Ф., Вакутин А.Г., Яценко А.В. Влияние наноразмерных биметаллических частиц на характеристики горения смесового топлива // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4 – 1. С. 112 – 115.
- Фёдоров С.Г., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А. Нанодисперсные порошки металлов в энергетических конденсированных системах // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 9 – 10. – С. 27 – 39.
- Коршунов А.В. Размерные и структурные эффекты в процессах окисления металлов // Автореферат дисс. док. хим. наук, Кемерово. – 2013.
- Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М: Мир, 1969. – 514 с.
- Танабе К. Твёрдые кислоты и основания. – М: Мир, 1973. – 173 с.
- Хьюи Дж. Неорганическая химия. – М: Химия, 1987. – 696 с.
- Карякан А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. – М: Наука, 1973. – 176 с.
- Sekher R. G., Krishnamurthi M. Chemical synthesis of aluminum nanoparticles // Journal of Nanoparticle Research. – 2005. – V. 7, № 1. – P. 101 – 106.
- Киселёв А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные

спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М: Наука, 1972. – 459 с.

12. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М: Мир, 1966. – 411 с.

13. Корсунский Б.Л., Манелис Г.Б., Назин Г.М. и др. Методологические проблемы термической стабильности взрывчатых материалов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 41, № 4. – С. 37 – 50.

14. Попок В.Н., Вдовина Н.П. Исследование совместимости нанопорошков с компонентами высокоэнергетических материалов // Известия вузов. Физика. – 2009. – Т. 52, № 12/2. – С. 99 – 101.

15. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. – М: Химия, 1989. – 256 с.

16. Альберт А., Сержант Е. Константы ионизации кислот и оснований. – М: Химия, 1964. – 179 с.

17. Кумак В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с.

18. Худякова Т.А., Арбатский А.П. Кислотно-основные свойства электролитов и критерии их анализа. Справочник. – М: Химия, 1988. – 63 с.

19. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. – М: Из-во иностр. лит., 1961. – 111 с.

20. Патент РФ № 2382022 / Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Попок Н.И., Казутин М.В., Жарков А.С.; /опублик. 20.02.2010 г., Бюл. № 5.

Комаров Виталий Фёдорович, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией «Физико-химических основ создания энергетических конденсированных систем» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико – энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1. E-mail: ipcet@mail.ru. P.т. (3854)305805.

Комарова Марина Витальевна, младший научный сотрудник лаборатории «Физико-химических основ создания энергетических конденсированных систем» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-

энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1, E-mail: mv10mv@mail.ru. P.т. (3854)301866.

Ворожцов Александр Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1 E-mail: abv@mail.tomsknet.ru P.т. 8-(3822)-28-68-85.

Лернер Марат Израильевич, доктор технических наук, профессор, заведующий лаборатори-

ей «Физикохимии высокодисперсных материалов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН), 634021, г. Томск, проспект Академический, 8/2. E-mail: lerner@ispms.tsu.ru. P.т. 8-(3822)-49-26-19.

Тильзо Михаил Викторович, младший научный сотрудник лаборатории «Синтеза высокоэнергетических соединений» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1, E-mail: mihail.tilzo@mail.ru. P.т. (3854)301489.

УДК 544.77:532.584.22

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЁГКИХ, ПРОЧНЫХ И УСТОЙЧИВЫХ К ОКИСЛЕНИЮ КОМПОЗИТОВ ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

В.Ф. Комаров, М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, С.А. Ворожцов

На примере наноразмерного порошка алюминия, полученного электрическим взрывом проводников, показана принципиальная возможность получения устойчивых к окислению лёгких композиционных материалов, получаемых методами порошковой металлургии и содержащих в своём составе интерметаллиды.

Ключевые слова: композиционные материалы, интерметаллиды, окисляемость, порошковая металлургия.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка томских физиков [1-3] привела к созданию полупромышленного производства получения наноразмерных порошков металлов электровзрывом проводников (ЭВП), а исследование уникальных их физико-химических свойств привело к применению их в составах энергетических конденсированных систем. Исследования последних лет показывают, что экономически оправданная область их применения может быть расширена. Так, нами установлено [4], что в слабокислых неводных средах между ЭВП металлами возникает электрохимический процесс, приводящий к осаждению плёнки одного металла на поверхности частиц другого в соответствии с разностью их стандартных электрохимических потенциалов. При нагревании такой системы в ней образуются интерметаллиды, процесс выделения которых в самостоятельную фазу сопровождается выделением тепла. Сочетание двух таких установленных процессов, идущих самопроизвольно и без дополнительных энергозатрат, на наш взгляд, может быть применено для разработки процесса изготовления

лёгких, прочных, жаростойких и устойчивых к окислению композиционных материалов.

Результатам предварительной проверки такой возможности посвящено данное сообщение.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Проверенный многолетней практикой способ улучшения механических характеристик (предел прочности, модуль упругости, твёрдость и др.) сплавов, включая алюминиевые, путём введения в их состав добавок металлов с неполностью заполненными электронами d-уровнями их атомов [5-8]. В такой системе при охлаждении за счёт изменения растворимости избыточное количество металла-добавки образует самостоятельную фазу в объёме матрицы, так называемые интерметаллиды. Выделение их идёт с образованием металлических связей между атомами металла-добавки и матрицы, не подчиняющихся правилам формальной валентности. Образование их в мелкодисперсном состоянии оказывает влияние на зернистость всей системы