

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanov V.G., Ivanov G.V., Gavriluk O.V., Glazkov O.V. Combustion of ultrafine aluminium in fluid media // Chemical Gasdynamics and Combustion of Energetic Materials: Intern. Workshop-95. Tomsk, 1995. – P. 40 – 41.
2. Лернер М.И. Дисс. д-ра тех. наук. – Томск: Томский политехнический ун-т, 2007.
3. V. Arkhipov, S. Bondarchuk, A. Vorozhtsov, A.Korotkikh, V. Kuznetsov Yu.F. Ivanov, M.N. Osmonoliev, and V.S. Sedoi. Productions of Ultra-Fine Powders and Their Use in High Energetic Compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2003. – V. 28, № 5. – P. 319 – 333.
4. Комаров В.Ф., Комарова М.В., Ворожцов А.Б., Лернер М.И., Домашенко В.В. Процессы, протекающие в высокоэнергетических системах, содержащих наноразмерный алюминий и другие металлы // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 4. – С. 3 – 7.
5. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. – М: Металлургия, 1975. – 248 с.
6. Беляев А.И., Романова О.А., Бочвар О.С. и др. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов. Справочное руководство. – М: Металлургия, 1971. – 352 с.
7. Мондельфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с англ. – М: Металлургия, 1979. – 640 с.
8. Жоров А.Н. Автореферат дисс...канд. техн. наук. – Волгоград: Волгоградский технический университет. – 2006.
9. Прюммер Р. Обработка порошкообразных материалов взрывом / Пер. с нем. – М: Мир, 1990. – 128 с.
10. Бузюркин А.Е., Краус Е.И., Лукьянов Я.Л. Теоретическое и экспериментальное исследование ударно-волнового нагружения металлических порошков под действием взрыва // Вестник НГУ. Физика. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 71 – 78.
11. Кульков С.Н., Ворожцов С.А., Комаров В.Ф., Промахов В.В. Структура, фазовый состав и механические свойства алюминиевых сплавов, полученных методом ударно-волнового компактирования // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 1. – С. 75 – 78.
12. Кульков С.Н., Ворожцов С.А., Ворожцов А.Б., Сакович Г.В. Легкие сплавы, армированные

высокомодульными углеродсодержащими наночастицами / Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: сборник научных трудов. – Новосибирск: Наука, 2011. – 376 с.

13. Ворожцов С.А., Буякова С.П., Кульков С.Н.. Синтез, структура и фазовый состав наноструктурных материалов Al-Al₄C₃ // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 1. – С. 52 – 57.

14. Гоулдстейн Д., Ньюберн Д., Эчлин П., и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: книга 2 / Пер. с англ. – М: Мир, 1984. – 348 с.

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. Р.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. Р.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 Р.т. 8-(3822)-52-91-39.

Ворожцов Сергей Александрович, кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН), 634021, г. Томск, пр. Академический 2/4, E-mail: vorn1985@gmail.com. Р.т. 8-906-947-87-62.

УДК 544.77:532.584.22

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ С АКТИВНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, Н.В. Бычин

Приведены результаты экспериментальных исследований морфологических изменений в процессе программируемого линейного нагрева в структуре композиции на основе активного ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3, 2013

связующего и наноразмерного алюминия с добавками других наноразмерных металлов (Ti, Ni, Fe и Cu). Показано, что увеличение количества тепла в процессе окисления металлов происходит за счёт образования интерметаллических соединений.

Ключевые слова: наноразмерный алюминий, интерметаллиды, энергетические конденсированные системы (ЭКС)

ВВЕДЕНИЕ

При использовании в энергетических конденсированных системах (ЭКС) металлического горючего (в основном алюминия) интенсификация процесса его окисления достигается применением этого металла в наноразмерном состоянии. Для регулирования баллистических характеристик и подавления процесса агломерации частиц используется модифицированный различными металлами ультрадисперсный алюминий или небольшие добавки нанопорошков Fe, Ni, Cu к алюминию [1]. Считается, что нагрев таких смесей может приводить к возникновению самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и образованию интерметаллических соединений [2]. Однако в экспериментальных работах, непосредственно связанных с реализацией конкретных ЭКС, этот аспект структурных преобразований в топливных системах не рассматривается и не учитывается. Несмотря на то, что образование интерметаллидов сопровождается выделением тепла [3], часто увеличение тех или иных термодинамических характеристик приписывается исключительно развитой площади поверхности нанометаллов, что в свою очередь соответствует общепринятым представлениям о физико-химических процессах в ЭКС с инертным связующим. Отсутствие более подробных исследований качественных изменений является одним из факторов, которые приводят к неоднозначной интерпретации результатов.

Следует отметить, что исследования физико-химических изменений, имеющих место при реализации ЭКС, связаны со сложностью изучения быстропротекающих высокотемпературных реакций в неравновесных условиях. Это требует дорогостоящего оборудования и соответствующих методов исследования. В то же время, согласно концепции развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, одним из его вариантов считается синтез в режиме теплового взрыва [4], поэтому этот метод вполне можно использовать для исследования быстропротекающих высокотемпературных реакций, необходимо лишь правильно рассчитать пространственно-временные параметры процесса. Наиболее удобным методом является линейный нагрев ис-

ходной смеси компонентов с необходимой для достижения взрыва скоростью. Поэтому для лабораторных исследований подходит термоаналитическое оборудование, позволяющее регулировать скорость нагрева образца.

В настоящей работе для имитации физико-химических процессов использовался термоанализатор TGA/SDTA 851^е фирмы «Mettler Toledo», технические характеристики которого позволили обеспечить требуемую скорость нагрева (50 – 150 °C/мин). В результате на качественном уровне удалось выявить варианты структурных изменений, связанных с синтезом интерметаллических соединений в топливных системах, содержащих два наноразмерных металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовались металлические наноразмерные порошки Al, Ti, Fe, Ni и Cu, полученные методом электрического взрыва проводников (ЭВП) в инертной среде аргона и пассивированные воздухом. Порошки были изготовлены российской компанией «Передовые порошковые технологии» (г. Томск) и хранились в обычных условиях. Все порошки состояли из агломерированных наночастиц металлов размерностью 100-200 нм. Порошок Al имел серый цвет, остальные чёрный.

В качестве активного связующего применялся 15 % - ный раствор тетраэзоляного полимера (МПВТ) в смеси нитроэфиров, из инертных связующих – 10 % - ный раствор дивинильного каучука (СКДМ) в трансформаторном масле.

Образцы готовили простым смешиванием связующего и металла в соотношении 2:1. Смеси металлических порошков также получали в результате обычного перемешивания алюминия и одного из металлов Ti, Fe, Ni или Cu в соотношении (7:1).

Для изучения тепловых эффектов взаимодействия со связующим и окисления нанометаллов и их смесей использовался термоанализатор TGA/SDTA 851^е фирмы «Mettler Toledo». Измерения проводились со скоростью нагрева 50 °C/мин в атмосфере воздуха в шести температурных диапазонах: от 25 до 240 °C, от 25 до 420 °C, от 25 до 620 °C, от 25 до 820 °C, от 25 до 1020 °C, от 25 до 1220 °C.

Результаты измерений обрабатывались средствами программного обеспечения для термоаналитических исследований «STAR[®] SW 8.10». Численные значения измерений приводились к удобному виду с помощью переводных коэффициентов соответственно диапазонам температур.

Продукты окисления, соответствующие вышеуказанным температурным диапазонам, фиксировались средствами электронной сканирующей и оптической микроскопии. Это позволило получить представление о морфологических изменениях в структуре ЭКС, сопутствующих процессу окисления нанометаллов продуктами разложения связующего.

Для определения элементного состава продуктов окисления использовался рентгено-спектральный анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Любой индивидуальный металлический нанопорошок окисляется в различных средах определённым образом. Поэтому такие величины, как суммарное тепловыделение ΣQ (термодинамический параметр), максимальная скорость тепловыделения $V_{\max}$ (кинетический параметр) и температура начала окисления $T_{\text{но}}$ (точка перегиба кривой ДТА) в различных средах, могут иметь различные численные значения. Так, например, при окислении наноразмерного алюминия продуктами декомпозиции активного связующего $\Sigma Q = 1510$ кал/г, $V_{\max} = 5,67$ кал/г·с и $T_{\text{но}} = 580$ °С, а при окислении этого же металла продуктами распада инертного связующего $\Sigma Q = 1470$ кал/г, $V_{\max} = 9,45$ кал/г·с и $T_{\text{но}} = 570$ °С. При этом термодинамические параметры активного и инертного связующих соответственно равны 940 кал/г и 1168 кал/г, а их кинетические параметры 2,06 кал/г·с и 3,48 кал/г·с.

Несмотря на различие тепловых характеристик смесей Al со связующими, визуальные отличия продуктов окисления практически отсутствуют. Анализ электронных изображений продуктов окисления смеси алюминия с активным связующим в различных температурных диапазонах (рисунок 1, таблица 1) показал, что процесс окисления алюминия продуктами распада связующего сводится к диспергированию агломератов металла расширяющимися газами до частиц, имеющих дисперсность исходного порошка при температуре 420 °С (начало окончательного этапа разложения связующего), и дальнейшему окислению с увеличением

дисперсности [5]. Для смеси с инертным связующим также имеет место диспергирование агломератов (при температуре 485 °С) и увеличение дисперсности отдельных частиц.

Следует также отметить, что термораспад связующего, согласно данным термогравиметрических измерений, заканчивается при температуре близкой к 900 °С, поэтому в диапазонах температур от 25 до 1020 °С и от 25 до 1220 °С частицы металла сначала окисляются продуктами разложения связующего, а затем воздухом.

Таким образом, продукты окисления, соответствующие различным температурным диапазонам, визуально воспринимаются как имеющие идентичную морфологию частиц и структуру агломератов.

При добавлении к алюминию другого металла (Ti, Fe, Ni или Cu) продукты окисления этой смеси со связующим будут отличаться от тех, что показаны на рисунке 1.

Так, например, продукты окисления смеси алюминия и титана с инертным связующим при температуре свыше 620 °С будут содержать кроме наночастиц шарообразные частицы микронных размеров, целиком состоящие из расплавившегося алюминия. На рисунке 2 показан результат окисления таких частиц при дальнейшем нагреве до 1220 °С.

Продукты окисления той же смеси металлов (Al и Ti) с активным связующим имеют существенные отличия от показанных на рисунках 1 и 2. Уже при температуре 420 °С продукты окисления кроме наночастиц содержат большое количество «шаров» микронного размера и конгломераты неправильной формы, состоящие из «блоков» (рисунок 3). После прогрева этого образца до температуры 1220 °С в продуктах окисления кроме наноразмерных частиц присутствуют микронные «шары», имеющие кристаллическую структуру, идентичную показанной на рисунке 4. В таких «шарах» присутствуют и титан, и алюминий, то есть оба металла.

Анализ изображений продуктов окисления алюминия с другими металлами дал результаты, аналогичные указанным выше. Независимо от добавленного к алюминию металла продукты окисления образцов с инертным связующим содержали шарообразные частицы микронного размера, состоящие из Al, а продукты окисления тех же смесей с активным связующим содержали «шары», в состав которых входили оба металла.

Таблица 1 – Результаты анализа электронных изображений продуктов окисления активного связующего с Al

Размер частиц, мкм	Относительное содержание частиц, %						
	В исходных агломератах	240°C	420°C	620°C	820°C	1020°C	1220°C
0,1	31,4	–	29,2	3,3	–	–	–
0,2	53,2	1,2	44,5	4,2	3,4	1,2	–
0,3	11,3	19,2	15,8	51,6	48,2	20,2	6,2
0,4	2,1	65,7	5,3	30,5	33,9	53,7	62,4
0,5	1,4	10,4	3,1	7,2	10,6	20,1	26,2
0,6	0,6	3,5	2,1	3,2	3,9	4,8	5,2

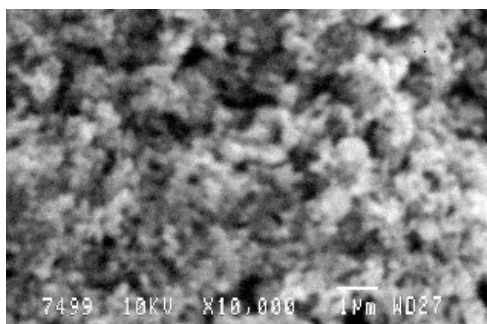


Рисунок 1 – Al+активное связующее (420°C)

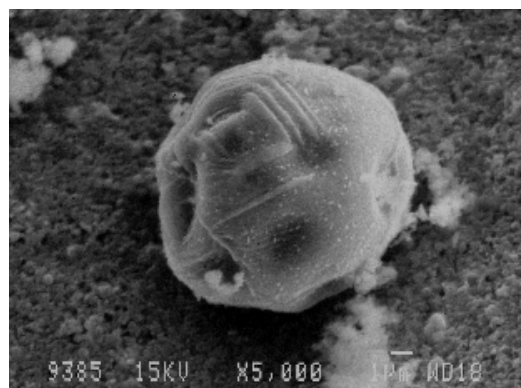


Рисунок 4 – Al+Ti+активное связующее(1220°C)

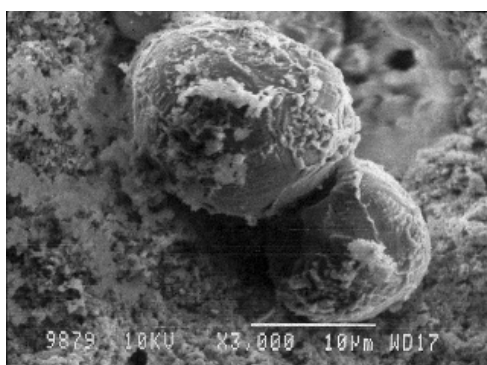


Рисунок 2 – Al+Ti+инертное связующее (1220°C)

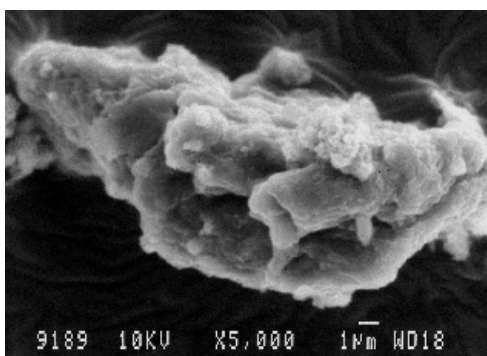


Рисунок 3 – «Блоки» образца Al+Ti (420°C)

Следует отметить, что характерная форма кристаллов, входящих в состав шаров, изменялась в зависимости от химической природы добавленного к алюминию металла. В таблице 2 даны результаты рентгеноспектрального анализа сферических частиц микронного размера, содержавшихся в продуктах окисления смесей Al с никелем и титаном.

В таблице 3 приведены результаты термogravиметрических измерений смесей нанопорошков с активным связующим. Приведены численные значения термодинамических параметров композиций с индивидуальными порошками (образцы 1 – 5) и их смесями. Полученные экспериментальные величины для смесей порошков (образцы 6 – 9) выше расчётных на 10 – 20%.

Таблица 2 – Результаты рентгеноспектрального анализа

Нанопорошок	Связующее	Температурный диапазон, °C	Состав частиц, %
Al+Ni	Активное	25 – 820 25 – 1020 25 – 1220	Al(96,0%)–Ni(4,0%); Al(100%) Al(95,5%)–Ni(4,5%); Al(100%) Al(87,9%)–Ni(12,1%); Al(100%)
	Инертное	25 – 820 25 – 1020 25 – 1220	Al(100%) Al(100%) Al (100%)
Al+Ti	Активное	25 – 820 25 – 1020 25 – 1220	Al(88,9%)–Ti(11,1%); Al(61,4%)–Ti(38,6%) Al(95,9%)–Ti(4,1%); Al(93,8%)–Ti(6,2%) Al(83,2%)–Ti(16,8%); Al(83,3%)–Ti(16,7%)
	Инертное	25 – 820 25 – 1020 25 – 1220	Al(100%) Al(100%) Al(100%)

Таблица 3 – Параметры ΣQ , V_{max} и $T_{но}$ смесей связующих с нанопорошками металлов

№	Нанопорошок	ΣQ , кал/г	V_{max} , кал/г·с	$T_{но}$, °C
1	Al	1510	5,67	580
2	Ti	1534	2,69	470
3	Fe	1460	2,50	480
4	Ni	1353	2,76	480
5	Cu	1268	3,62	460
6	Al+Ti	1690	6,25	560
7	Al+Fe	1619	5,85	580
8	Al+Ni	1690	6,39	580
9	Al+Cu	1759	5,87	540

Как было показано нами ранее, при приготовлении топливной смеси с активным связующим и двумя разными по химической природе порошками нанометаллов в ЭКС возникают электрохимические процессы [6]. Это приводит к образованию так называемых «биметаллических» частиц [7], то есть частиц алюминия, покрытых плёнками электролитической Cu, Ni или Fe. При добавлении Ti к алюминию электролитическая плёнка алюминия образуется на титане. Таким образом, два металла в энергетических материалах на основе активного связующего находятся в непосредственном контакте друг с другом. При последующем нагреве таких «биметаллических» частиц велика вероятность взаимного растворения металлов [3]. Полученные в ходе экспериментов результаты подтверждают это предположение. Так, при нагреве смеси алюминия с любым другим металлом до температуры 420 °C в образце всегда присутствовали различные блочные структуры (форма блоков зависела от добавленного металла), что означало наличие химической реакции, отличной от окисления металлических частиц (рисунок 3). Дальнейшее появление микронных частиц, имеющих кристаллическую структуру и содержащих

оба металла (рисунок 4), и увеличение общего количества выделившегося тепла (ΣQ) соответствует литературным данным о механизме образования интерметаллических соединений алюминия [8]. И то, что в продуктах окисления образца Al+Ni с активным связующим присутствуют микронные частицы, содержащие либо оба металла, либо только алюминий, а в аналогичном образце Al+Ti только титано-алюминиевые, связано с более высокой растворимостью Ti в алюминии, в отличие от Ni [9].

Рентгеноспектральный анализ тех же смесей с инертным связующим показал отсутствие микронных частиц, содержащих оба металла (таблица 2). Это, в первую очередь, связано с отсутствием непосредственного контакта между двумя разнородными металлами за счёт присутствия оксидных плёнок на поверхности металлических частиц и разделяющей их среды связующего. По мере декомпозиции компонентов пластификатора и полимера у отдельных частиц появляется возможность частичного контакта, то есть соприкосновения некоторых точек их поверхностей, но к этому моменту, согласно исследованиям [10, 11], наноразмерные металлические частицы Cu, Ti,

Ni или Fe практически полностью окисляются. Поэтому появление интерметаллических соединений в смесях нанометаллов с инертным связующим маловероятно. Результаты экспериментов подтвердили это предположение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования морфологических изменений продуктов окисления смесей двух нанометаллов с активным связующим в диапазоне температур от 25 до 1220 °С. Это позволило получить более полное представление о протекающих в топливных системах физико-химических процессах.

Применение в энергетических материалах на основе активного связующего электро-взрывного алюминия и каталитических добавок нанопорошков Fe, Ti, Ni или Cu приводит к увеличению общего количества тепла в процессе реализации ЭКС за счёт образования интерметаллических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодников Д.А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2009. – 432 с.
2. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельта-план, 2008. – 382с.
3. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
4. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса /под ред. Мержанова А.Г. – Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.
5. Комарова М.В., Комаров В.Ф., Ворожцов А.Б. Процессы, протекающие в высокоэнергетических системах, содержащих наноразмерные порошки металлов // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 12. – С. 107 – 111.
6. Комарова М.В., Комаров В.Ф. Поведение наноразмерных металлических порошков в вязком электролите // Труды Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». Москва. – 2010. – С. 260 – 264.

7. 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.

8. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов. Справочное руководство. – М.: Металлургия, 1971. – 352 с.

9. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. – М.: Металлургия, 1975. – 248 с.

10. Комарова М.В., Вакутин А.Г., Бычин Н.В. Лабораторные методы исследования процесса окисления УДП металлов // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4 – 1. С. 131 – 136.

11. Иванов В.Г., Гаврилюк О.В. Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – № 6. – С.53 – 60.

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. Р.т. (3854)301866.

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. Р.т. (3854)305805.

Бычин Николай Валерьевич, старший 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: ipcet@mail.ru. Р.т. (3854)301528.

УДК 662.1/.4

МЕТАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ

Ю.В. Передерин, Н.И. Попок

Представлены результаты моделирования и прогнозирования метательной способности индивидуальных компонентов высокоэнергетических композитов. Показано, что при моделировании с использованием нейросетевого алгоритма прогнозирование осуществляется с