

УДК 541.124.16

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-13-22

Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций

1. Особенности структуры и состояния частиц порошков алюминия, полученных в результате механохимической обработки

© 2018 г. **Н.Н. Мофа, Б.С. Садыков, А.Е. Баккара, З.А. Мансуров**

Институт проблем горения (ИПГ), г. Алматы, Казахстан

Казахский национальный университет (КазНУ) им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Статья поступила в редакцию 21.02.2018 г., доработана 27.04.18 г., подписана в печать 03.05.2018 г.

В работе представлены результаты механохимической обработки частиц порошков алюминия в мельнице динамического действия с использованием различных органических модификаторов (графит, стеариновая кислота, поливиниловый спирт) в качестве поверхностно-активной добавки с целью повышения дисперсности порошков и модифицирования поверхностного слоя исходных частиц. Методами электронно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и EDX исследованы морфология, дисперсность, структура и средний размер частиц порошков алюминия после механохимической обработки, показавшие значительные изменения поверхностного слоя частиц. Установлено, что при механохимической обработке алюминия с органическими добавками происходит частичное восстановление оксидного поверхностного слоя, образуются несколько типов активных центров, способных вступать в химические реакции при использовании полученных композиций в составе различных горючих смесей. Выявлено, что при увеличении содержания модификаторов, т. е. графита и поливинилового спирта, в композите с этими добавками активность алюминия вырастает. При повышении содержания стеариновой кислоты в Al-композите прирост показателя активности падает. Это может быть связано с тем, что в процессе измельчения смеси $Al-C_{17}H_{35}COOH$ с большим количеством стеариновой кислоты (более 5 %) на поверхности частиц алюминия образуется плотный капсулирующий слой, плохо растворимый щелочью. При механическом воздействии в порошках исследуемых композиций происходят как накопление, так и перераспределение дефектов по объему частицы, повышение количества активного алюминия, образование активных центров и формирование на поверхности алюминия капсулирующего слоя на основе органических модификаторов.

Ключевые слова: механохимическая обработка, алюминий, модификатор, графит, стеариновая кислота, поливиниловый спирт, композит, активные центры.

Мофа Н.Н. – докт. хим. наук, зав. лабораторией механохимических процессов ИПГ (050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172). E-mail: nina.mofa@kaznu.kz.

Садыков Б.С. – PhD, науч. сотрудник лаборатории механохимических процессов ИПГ. E-mail: sadykoff_baha@mail.ru.

Баккара А.Е. – PhD, ст. преподаватель кафедры химической физики и материаловедения КазНУ им. аль-Фараби (050040, Республика Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71), ст. науч. сотрудник лаборатории синтеза углеродных наноматериалов в пламени ИПГ. E-mail: bakkara_ayagoz@mail.ru.

Мансуров З.А. – докт. хим. наук, профессор кафедры химической физики и материаловедения КазНУ, ген. директор ИПГ. E-mail: zmansurov@kaznu.kz.

Для цитирования: Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А. Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций. 1. Особенности структуры и состояния частиц порошков алюминия, полученных в результате механохимической обработки // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 13–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-13-22.

Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A.

Using mechanochemical treatment to obtain metal powders for energy-intensive combustible compositions: 1. Features of the structure and state of aluminum powder particles obtained as a result of mechanochemical treatment

The paper presents the results of mechanochemical treatment of aluminum powder particles in a ball mill using various organic modifiers (graphite, stearic acid, polyvinyl alcohol) as a surfactant additive in order to increase powder dispersity and modify the surface layer of initial particles. Scanning force microscopy, X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy and EDX methods were used to study the morphology, dispersion, structure, and the average particle size of aluminum powders after mechanochemical

treatment, and this study showed significant changes in the surface layer of particles. It is found that mechanochemical treatment of aluminum with organic additives leads to partial recovery of the oxide surface layer with several types of active centers formed capable of chemical reactions using the resulting compositions in various combustible mixtures. The study showed that with an increase in the content of modifiers, i.e. graphite and polyvinyl alcohol, the activity of aluminum rises in the composite with these additives. When the content of stearic acid in the Al composite increases, the activity index decreases. This may be due to the fact that $\text{Al}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ mixture milling with a large amount of stearic acid (more than 5 %) forms a dense capsule layer on the surface of aluminum particles that is poorly soluble in alkali. During mechanical action the composition powders under study show both the accumulation and redistribution of defects throughout the particle, an increase in the active aluminum content, generation of active centers, and formation of an encapsulating layer based on organic modifiers on the aluminum surface.

Keywords: mechanochemical treatment, aluminum, modifier, graphite, stearic acid, polyvinyl alcohol, composite, active centers.

Mofa N.N. – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of mechanochemical processes, Institute of Combustion Problems (ICP) (050012, Republic of Kazakhstan, Almaty, Bogenbay batyr str., 172). E-mail: mofa46@mail.ru.

Sadykov B.S. – PhD, Research fellow, Laboratory of mechanochemical processes, ICP. E-mail: sadykoff_baha@mail.ru.

Bakkara A.E. – PhD, Senior research, Laboratory of synthesis of carbon nanomaterials in the flame, ICP, Senior lecturer, Department of chemical physics and materials science, Kazakh National University (KazNU) (050040, Republic of Kazakhstan, Almaty, al-Farabi av., 71). E-mail: bakkara_ayagoz@mail.ru.

Mansurov Z.A. – Dr. Sci. (Chem.), General director of the Institute of Combustion Problems, Professor of the Department of chemical physics and materials science, KazNU. E-mail: zmansurov@kaznu.kz.

Citation: Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A. Poluchenie mekhanokhimicheskoi obrabotkoi metallicheskih poroshkov dlya energoemkikh goryuchikh kompozitsii: 1. Osobennosti struktury i sostoyaniya chastits poroshkov alyuminiya, poluchennykh v rezul'tate mekhanokhimicheskoi obrabotki. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 13–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-13-22.

Введение

Механохимическая обработка (МХО) занимает исключительно важное место среди множества способов воздействия на твердое тело с целью изменения его состояния, структуры и, соответственно, свойств вещества, в частности реакционной способности, и составляет основу многих технологических процессов получения материала с заданными свойствами [1, 2]. При обработке материалов в мельницах измельчение частиц сопровождается изменением их энергетического состояния, т.е. активацией, и взаимодействием между компонентами смеси, результатом чего является синтез новых материалов [3]. При МХО в мельницах высокой энергонапряженности в измельчаемом материале происходят образование и миграция дислокаций, а также возникают области микропластичности с частично разрушенной структурой. После упругой и пластической деформаций частиц формируются и развиваются трещины, что влечет за собой разрушение твердого тела (т.е. измельчение). При этом рвутся межатомные связи и образуется свежая поверхность. Возникновение высокоактивного короткоживущего состояния на поверхности, разрыв химических связей и увеличение поверхности при измельчении порошков — каждый из этих процессов по отдельности и все они вместе могут вызвать химическое взаимодействие между компонентами измельчаемой смеси [3–5].

Все процессы структурной перестройки и химического взаимодействия начинаются на поверхности, а скорость гетерофазных реакций, как известно [1], пропорциональна величине поверхности твердого тела. Она обогащена дефектами и радикальными центрами, которые благодаря своей высокой реакционной способности вступают в различные взаимодействия с газообразными, жидкими и твердыми компонентами, что приводит к изменению структуры поверхности (т.е. к модификации).

Широкие возможности МХО, в которой преобладают нетепловые низкотемпературные реакции, иллюстрирует тот факт, что в твердой фазе без растворения или плавления реагентов были синтезированы тугоплавкие вещества и интерметаллиды, неорганические и органические соединения, созданы новые композиционные материалы [2, 5–7]. Доказано, что при деформировании и разрушении твердых тел в первую очередь возникают различные богатые энергией промежуточные состояния, при дальнейшем распаде которых и выделяется значительная часть теплоты. Между работой и теплотой существует так называемый черный ящик, и если к нему подводить энергию быстрее, чем она будет превращаться в теплоту, то можно реализовать различные и неожиданные химические превращения [8].

Модифицирование частиц порошка непосредственно в ходе измельчения — одно из направлений механохимической обработки неорганических материалов [2]. Этот процесс позволяет одновременно доводить материал до требуемой степени дисперсности, целенаправленно формировать активные центры на поверхности, модифицировать поверхность диспергируемых частиц и получать пластичные, хорошо формуемые массы. Механохимическая обработка расширяет спектр используемых модификаторов. Объем научных работ и публикаций в печати, а также представленных на международных конференциях по механохимии с каждым годом значительно возрастает, что отражает перспективность и эффективность исследований в этом направлении [9—11].

В последние десятилетия большое внимание уделяется использованию МХО металлических порошков, в том числе алюминиевых [12, 13]. Такой интерес обусловлен их применением в различных энергетических системах. Однако плотная оксидная пленка на поверхности частиц алюминия затрудняет воспламенение составов, что влечет за собой низкую скорость горения. Для удаления или уменьшения толщины оксидной пленки применяют различные методы, одним из которых и является механохимическая обработка [14, 15]. При МХО не только уменьшается размер частиц, но и увеличивается площадь контакта между реагентами, происходит очистка поверхности частиц от оксидной пленки, накапливаются дефекты в объеме материала, которые обеспечивают повышение химической активности порошков. При этом важно подобрать оптимальные условия обработки порошков в мельнице: время, соотношение масс шаров и порошка, тип и массовую долю модифицирующего агента.

Цель настоящей работы состояла в исследовании изменения структуры поверхностного слоя и химической активности частиц порошков алюминия при механохимической обработке с различными модифицирующими добавками, которые способствуют измельчению металлических частиц, изменению морфологии и состава поверхности, а также повышению и стабилизации активного состояния алюминия.

Методика эксперимента

Исследования проводились с использованием алюминиевого порошка марки ПА-4 со средним

размером частиц 50 мкм. В качестве органического модифицирующего реагента служили графит (С), поливиниловый спирт $(C_2H_3OH)_n$ (ПВС) и стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ (СК).

Механохимическая обработка осуществлялась в центробежно-планетарной мельнице ЦПМ «Пульверизетте 5» («FRITSCH», Германия): объем рабочей камеры из стали 500 см³, скорость вращения 400 об/мин, ускорение 40 g. Для размолва порошков использовались стальные шары. Обработка проводилась в воздушной среде при соотношении масс порошка и шаров $M_{\text{п}}/M_{\text{ш}} = 1/4$. При измельчении варьировалось количество вводимых модифицирующих добавок (3—20 %). Время процесса составляло 20 мин — это оптимальное значение для исключения самовоспламенения, выбранное по результатам ранее проводимых исследований [16, 17]. Чтобы предотвратить окисление частиц алюминия кислородом воздуха после МХО и оценить изменения, действительно связанные с механическим воздействием, образцы диспергированной смеси пассивировались гексаном (C_6H_{14}).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены электронно-микроскопический снимок, энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов исходного алюминиевого порошка. Частицы Al имеют сферическую форму, а согласно результатам энергодисперсионного анализа исходного порошка количество металлического алюминия составляет 89,33 мас.%, кислорода — 10,67 мас.%. Присутствие атомов кислорода свидетельствует о наличии достаточно плотного слоя оксидной пленки на поверхности частиц.

После МХО алюминия с графитом и ПВС частицы имеют пластинчатую (чешуйчатую) форму различной толщины. Частицы Al, обработанные в присутствии СК, частично сохранили сферическую форму (рис. 2).

Согласно результатам EDX-анализа количество кислорода после МХО в композите Al—3%С не превышает 2,96 %, в Al— $(C_2H_3OH)_n$ — 3,34 %, а в Al— $C_{17}H_{35}COOH$ — 3,93 %. В исходном же Al-порошке содержание кислорода составляло 10,67 %, следовательно, в процессе МХО алюминия с модифицирующими добавками происходит частичное восстановление его частиц в поверхностном оксидном слое.

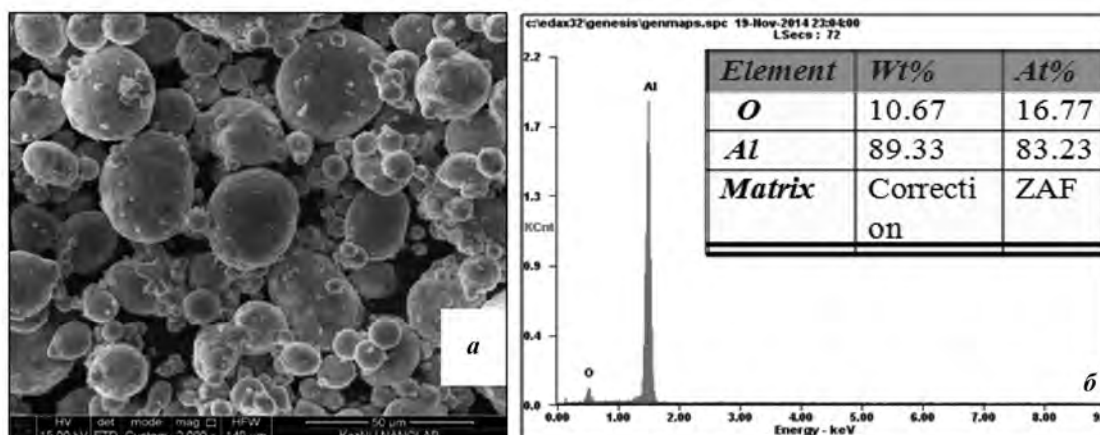


Рис. 1. Характеристики исходного порошка алюминия марки ПА-4

a – электронно-микроскопический снимок; *б* – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Превышение содержания углерода в композите после МХО по сравнению с вводимым его количеством связано с тем, что при механической обработке модифицированный слой поверхности частиц алюминия насыщается пассивирующим агентом (гексаном C_6H_{14}). При использовании стеариновой кислоты этот эффект проявляется более значительно.

В ходе МХО происходит измельчение алюминия. Распределение его частиц по размерам как до, так после обработки определялось на приборе Mastersizer 2000 («Malvern Instruments», Великобритания). Если средний размер частиц исходного порошка составляет $d = 50$ мкм, то для алюминия, обработанного с 3 % С в течение 20 мин, он снижается до 36,0 мкм, а в случае с 3 % ПВС $d = 16,1$ мкм, при МХО с 3 % СК $d = 38$ мкм. При увеличении содержания графита до 20 % в алюминии при МХО размер частиц Al уменьшается до 15 мкм и, соответственно, повышается удельная поверхность ($S_{уд}$) порошка, измеренная методом БЭТ (табл. 1).

При обработке образцов с поливиниловым спиртом и стеариновой кислотой размер частиц, наоборот, увеличивается соответственно до 30 и 45 мкм. Это обусловлено тем, что в таких условиях одновременно с измельчением происходит агрегация частиц, следствием чего и является уменьшение величины $S_{уд}$. Полученные образования имеют слоистую структуру. Однако удельная поверхность частиц алюминия, обработанного с 20 % ПВС, возрастает на порядок, что связано с разрушением агломератов.

Для оценки субструктурных особенностей ча-

стиц алюминия после МХО были исследованы размеры кристаллитов (L) методом Шеррера по результатам рентгенофазового анализа (РФА) и выявлено, что в процессе механохимической обработки они изменяются в зависимости от вида и количества используемого модификатора. При механическом измельчении алюминия прежде всего происходит разрушение оксидной пленки, покрывающей Al-частицы [18]. Оксид алюминия дробится в зонах повышенных напряжений, и его осколки могут скапливаться в зазорах между частицами алюминия и по границам субзерен или перемещаться в объеме зерна в направлении пла-

Таблица 1. Удельная поверхность и размер кристаллитов алюминия после МХО Al-композитов с модифицирующей добавкой

Состав композита	$S_{уд}, м^2/г$	$L, \text{\AA}$
Al _{исх}	3,692	560
Al–3%С	4,379	410
Al–5%С	4,843	490
Al–10%С	7,955	540
Al–20%С	9,554	690
Al–3%ПВС	4,979	374
Al–5% ПВС	1,485	408
Al–10% ПВС	1,303	415
Al–20% ПВС	14,48	343
Al–3%СК	5,310	500
Al–5%СК	4,371	500
Al–10%СК	3,167	700
Al–20%СК	2,568	700

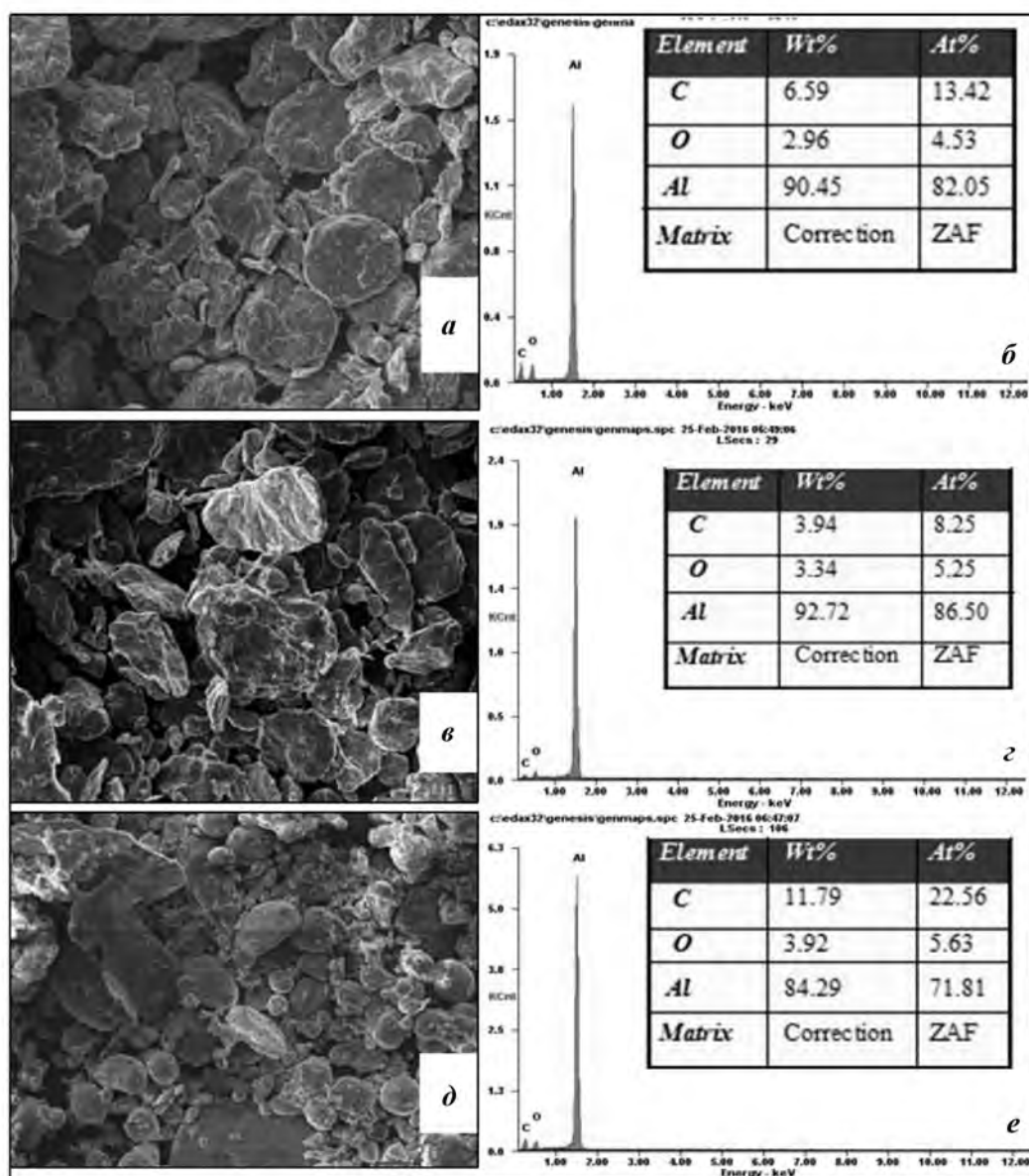


Рис. 2. Структурные характеристики композитов после МХО

a, б – образец Al–3%C, *в, г* – Al–3%(C₂H₃OH)_n, *д, е* – Al–3%C₁₇H₃₅COOH

a, в, д – электронно-микроскопические снимки; *б, г, е* – энергодисперсионные спектры и массовая доля элементов

стической деформации [19]. Следствием этого является дальнейшее дробление субзерен.

Кроме того, при механическом воздействии происходят как накопление, так и перераспределение дефектов по объему частицы. В результате МХО алюминия с графитом наблюдается рост кристаллитов с увеличением содержания углерода в композите Al–C. Это может быть связано с тем, что во время МХО атомы углерода проникают в зерно алюминиевой частицы и вместе с дефектами диффундируют по ее объему под действием механических напряжений. Вероятно, это процесс

способствует выносу дефектов на границу зерна частицы и, как следствие, росту размера кристаллитов [20]. При обработке образца Al–ПВС наблюдается общая тенденция к уменьшению размера кристаллитов Al-частиц, а при МХО композита Al–СК, наоборот, — рост с увеличением количества модифицирующей добавки.

Причиной роста кристаллитов также может быть сток дислокаций, генерируемых при механическом (силовом) воздействии на поверхность образца, в зоны, где происходят химическое взаимодействие частицы Al с органическими добавка-

ми-модификаторами и формирование на поверхности алюминия капсулирующего слоя, который защищает частицу от окисления.

Спектроскопические методы анализа дают возможность понять, в какой взаимосвязи находятся между собой элементы, представляющие различные функциональные группы, из которых

формируется структура поверхности частиц материала. На рис. 3 приведены ИК-спектры исследуемых порошков. Для алюминия в исходном состоянии на ИК-спектрах (рис. 3, а) присутствуют линии валентных и деформационных колебаний гидроксильной группы $-OH$ в области $\nu = 3400$ и 1631 см^{-1} . При частоте 1186 см^{-1} наблюдается сред-

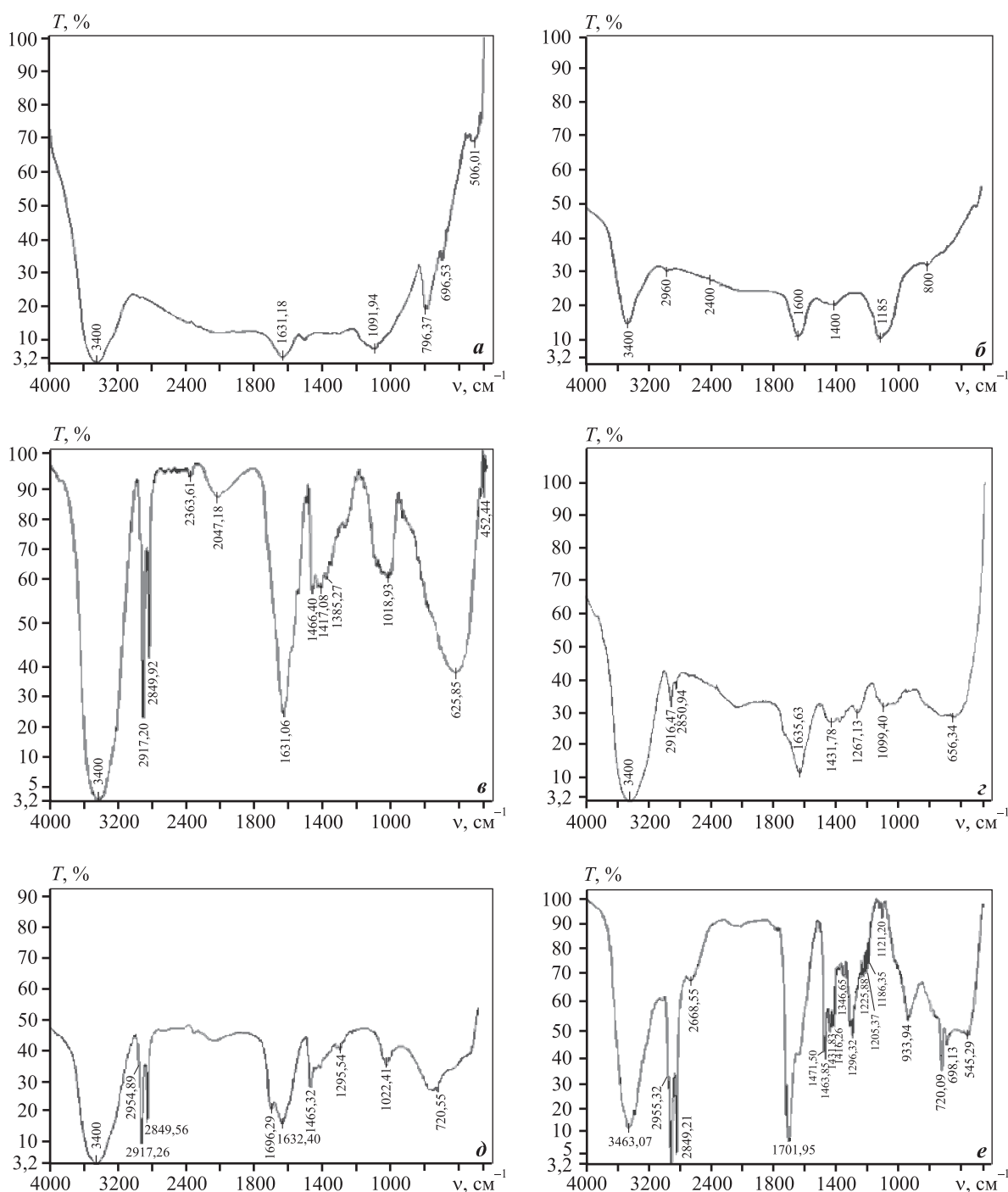


Рис. 3. ИК-спектры исследуемых порошков – исходного (а) и после МХО (б–е)

а – $\text{Al}_{\text{исх}}$, б – $\text{Al}-3\% \text{C}$, в – $\text{Al}-3\% \text{C}_2\text{H}_3\text{OH}_n$, г – $\text{Al}-20\% \text{C}_2\text{H}_3\text{OH}_n$, д – $\text{Al}-3\% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, е – $\text{Al}-20\% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

ний сигнал деформационных колебаний соединения $\delta_{as}Al-OH$. Следовательно, поверхностный слой Al-частиц содержит не только оксид, но и гидроксид алюминия. После совместной механической обработки порошков алюминия с 3 % графита интенсивность гидроксильных групп $-OH$ снижается в 3 раза (см. рис. 3, б), т.е. в процессе МХО происходит частичная очистка поверхности частиц от гидроксида.

После механоактивации образца Al-ПВС на ИК-спектрах наблюдаются значительные изменения (см. рис. 3, в). На поверхности порошков алюминия имеют место полосы поглощения, принадлежащие колебаниям связей $-CH_3$ - и $-CH_2$ -групп ($\nu \approx 2917$ и 2849 cm^{-1}), четкие полосы $\nu(OH)$ молекулы воды (1631 cm^{-1}) и карбоксилат-иона (1466 cm^{-1}), а также полосы поглощения первичных, вторичных и третичных спиртов при $\nu = 1385$ и 1417 cm^{-1} .

Интенсивность основных линий, которые наблюдались в спектре композиции Al-3%С, значительно усилились. Особенно это относится к гидроксильной группе $-OH$ (3400 cm^{-1}). В результате МХО алюминия с поливиниловым спиртом зафиксирована интенсивная полоса поглощения при частоте $1018,93$ cm^{-1} , которая относится к группе Al-O. Наблюдаемые спектры являются результатом деструкции поливинилового спирта при механическом воздействии и формирования радикальных групп на поверхности частицы.

С увеличением в Al-композите количества ПВС (от 3 до 20 %) снижается интенсивность практически всех полос поглощения, в том числе и гидроксильных групп (см. рис. 3, г). Эти изменения в структуре поверхностного слоя, возможно, обусловлены взаимодействием поливинилового спирта с гексаном, обеспечивающим дополнительное диспергирование частиц и увеличение удельной поверхности, следствием чего является снижение количества органических групп на единице вновь образованной активной поверхности.

Подобные структурные изменения поверхности наблюдаются и при совместной обработке алюминия с 3 % стеариновой кислоты (см. рис. 3, д). При МХО на вновь вскрываемых поверхностях Al-частиц формируются поверхностные центры основного характера, появляются четкие полосы $\nu(OH)$, $\delta(OH)$ молекул связанной группы OH при частотах 3400 и 1632 cm^{-1} . При $\nu = 2954$, 2917 и 2849 cm^{-1} наблюдаются сильные интенсивные сигналы карбоксилат-ионов с типом колебаний

$\nu^{as} C-O$ и $\nu^s C-O$. Как и в случае с композицией Al-3%ПВС, зафиксирован сигнал от группы Al-O, но смещенный от 1018 cm^{-1} к частоте 1022 cm^{-1} . Имеется еще ряд сигналов малой интенсивности на правом склоне основной полосы CH_2 (маятниковое колебание) в интервале $\nu = 770 \div 720$ cm^{-1} .

С увеличением в обрабатываемой системе содержания стеариновой кислоты до 20 % повышается интенсивность полос поглощения от гидроксильных групп, особенно при $\nu = 3464$ и 1701 cm^{-1} (см. рис. 3, е). Кроме того, наблюдаются в больших количествах сигналы от валентных асимметричных колебаний алифатических $-CH_3$ -групп (2955 cm^{-1}) и валентных симметричных колебаний алифатических $-CH_2$ -групп (2849 cm^{-1}). Частоты поглощения 1346 и 1431 cm^{-1} относятся к карбонильным группам, полоса 1701 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям групп $C=O$. В сравнении с образцом, содержащим 3 % СК, в композите Al-20%СК ярко выражены интенсивные полосы низкочастотных колебаний $-CH$ -групп в интервале $\nu = 720 \div 540$ cm^{-1} . Однако вместо Al-O появляются полосы поглощения деформационных колебаний Al-O-Al в диапазоне $\nu = 990 \div 715$ cm^{-1} . В результате МХО образца Al-20%СК увеличивается интенсивность сигнала почти всех групп, включая $-OH$, $-CH_2$, CH_3 , $-C-O$ и $-C=O$.

Таким образом, результаты инфракрасной спектроскопии механохимически обработанного и модифицированного порошка алюминия показали, что при МХО происходят значительные изменения в структуре поверхностного слоя Al-частиц. Во время механоактивации алюминия с органическими добавками образуются несколько типов активных центров, способных вступать в химические реакции при использовании полученных композиций в составе различных горючих смесей. На примере композита Al-СК показано, что с увеличением в его составе количества модификатора значительно усиливается интенсивность полос поглощения от различных групп, что свидетельствует об увеличении толщины органического слоя на поверхности частиц.

Содержание активного алюминия ($C_{Al_{акт}}$) в составе порошка, измельченного в механическом реакторе и модифицированного органическими добавками, оценивалось волюмометрическим методом по выделению водорода при взаимодействии алюминия с 20 %-ным водным раствором гидроксида натрия [21]. Твердым продуктом реакции является псевдобемит $AlO(OH)$.

В исследуемых композициях с различными модификаторами содержание активного алюминия меняется в пределах 79,95–96,9 % (табл. 2). При этом следует принимать во внимание, что массовая доля алюминия в изучаемых смесях уменьшается от 5 до 20 %, т.е. во всех случаях имеет место повышение содержания активного алюминия в композите по отношению к исходному алюминию. Это обусловлено прежде всего тем, что оксидная пленка на поверхности Al-частицы в процессе МХО частично восстанавливается углеродным модификатором, и за счет этого содержание активного алюминия в композите возрастает.

Отсутствие устойчивой закономерности в изменении содержания активного алюминия в композите от содержания модифицирующей добавки при обработке с поливиниловым спиртом и стеариновой кислотой может быть связано с образованием органической капсулирующей пленки на поверхности частиц.

Относительный показатель прироста активного алюминия в композите Al–модификатор можно оценить по формуле [22]

$$\Delta J = J_x - \frac{J_0 \omega_{Al}}{100},$$

где J_x и J_0 — экспериментальные данные содержания активного алюминия в Al-композите с модификатором и порошке исходного алюминия соот-

Таблица 2. Содержание активного алюминия в составе Al-композитов с модификаторами после МХО

Состав композита	$C_{Al_{акт}}$, %
Al _{исх}	97,70
Al–3%C	96,90
Al–5%C	95,90
Al–10%C	90,35
Al–20%C	88,06
Al–3%ПВС	91,00
Al–5%ПВС	95,50
Al–10%ПВС	86,05
Al–20%ПВС	89,05
Al–3%СК	98,90
Al–5%СК	96,75
Al–10%СК	85,80
Al–20%СК	79,95

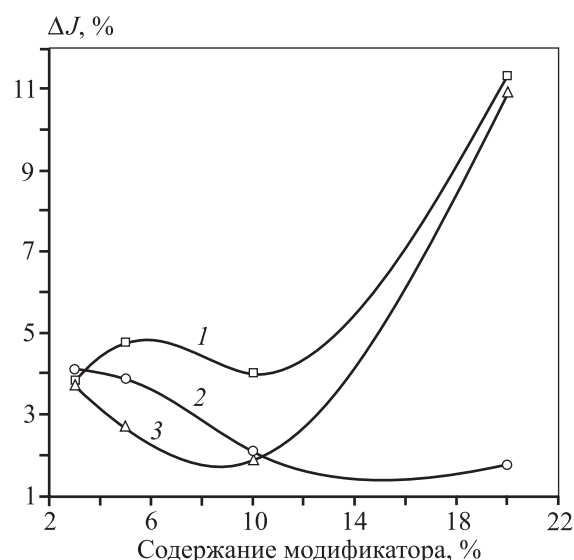


Рис. 4. Относительный показатель прироста активного алюминия в композитах Al–C (1), Al–СК (2) и Al–ПВС (3) после МХО

ветственно, %; ω_{Al} — массовая доля алюминия в Al-композите с модификатором, %.

На рис. 4 представлена зависимость относительного прироста активности алюминия после МХО смеси Al–модификатор от содержания в ней органической добавки. Наилучший результат (11,34 %) показал композит Al–20%С.

Для композита Al–20%ПВС также наблюдается относительно высокий показатель $\Delta J = 10,89$ %, тогда как для образца Al–20%СК он составил всего 1,79 %. Наибольший прирост активности алюминия при МХО алюминия со стеариновой кислотой зафиксирован только при ее содержании не более 3 %.

Из представленных данных следует, что с увеличением содержаний углерода и поливинилового спирта в Al-композите активность алюминия повышается. Однако в случае добавки стеариновой кислоты ее повышение снижает этот показатель, что может быть связано с тем, что в процессе измельчения смеси Al–СК с большим количеством стеариновой кислоты (более 5 %) на поверхности частиц алюминия образуется плотный капсулирующий слой, плохо растворимый щелочью.

Заключение

Таким образом, комплексный анализ активированных и модифицированных порошков алюминия показал, что в процессе механохимической обработки поверхность частиц насыщается твер-

дыми растворами углеродсодержащих соединений. Модифицирование поверхности позволяет исключить сброс дефектов из объема частицы на ее поверхность, т.е. зафиксировать активное состояние металлических частиц и энергоемкость системы в целом.

Использование таких порошковых материалов эффективно, в частности, при получении СВС-композитов с повышенной химической активностью [16, 17], а также для разных энергоемких систем различного назначения (взрывчатые вещества, твердые ракетные топлива).

Литература

1. Heinicke G. Tribochemistry. Berlin: Akad. Verlag, 1984.
2. Мансуров З.А., Мофа Н.Н. Механохимический синтез композиционных материалов. Алматы: Қазақ университеті, 2016.
3. Аввакумов Е.Г. Механохимические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986.
4. Zhang D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling // *Progr. Mater. Sci.* 2004. Vol. 49. P. 537–560.
5. Koch C.C., Whittenberger J.D. Mechanical milling alloying of intermetallics // *Intermetallics*. 1996. Vol. 4. No. 5. P. 339–355.
6. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progr. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. No. 1-2. P. 1–184.
7. Gaffet E., Bernard F., Nierce J.-C., Charlot F., Gras C., Le Caer G. Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 305–314.
8. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. No. 12. С. 1031–1043.
9. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: A basics for new chemical technologies. Boston; Dordrecht; London: Kluwer Acad. Publ., 2001.
10. Balaz P. Mechanochemistry in nano science and mineral engineering. Springer, 2008.
11. Fman S., Toas. J. Mechanoluminescence of quartz particles in stirred media mill // Fourth international conference on mechanochemistry and mechanical alloying. Braunschweig, Germany, 2003. P. 56–57.
12. Dossi S., Paravan C., Maggi F., Galfetti L. Enhancing micrometric aluminum reactivity by mechanical activation // *AIAA*. 2015. P. 4206-4221.
13. Стрелецкий А.Н., Колбанев К.В., Трошин К.Я., Борисов А.А., Леонов А.В., Мудрецов С.Н., Артемов В.В., Долгобор-

дов А.Ю. Структура и реакционная способность механоактивированных нанокомпозитов Mg(Al)MoO₃ // *Хим. физика*. 2016. Т. 35. No. 7. С. 79–91.

14. Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Бутягин П.Ю. Механическая активация алюминия. 3. Кинетика взаимодействия алюминия с водой // *Коллоид. журн.* 2005. Т. 67. No. 5. С. 694–701.
15. Долгобородов А.Ю., Стрелецкий А.Н., Махов М.Н., Колбанев К.В., Фортков В.Е. Взрывчатые составы на основе механоактивированных смесей металл-окисел // *Хим. физика*. 2007. Т. 26. No. 12. С. 40–45.
16. Sadykov B., Sabayev Zh., Bakkara A., Deluca L., Mofa N., Mansurov Z. SH-synthesis of aluminosilicate ceramics: mechanochemical activation and regularities of combustion // *Sci. Res. Abstr. Appl. Miner. Adv. Mater.* 2015. Vol. 4. P. 49.
17. Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А. Особенности горения энергетических конденсированных систем с механоактивированными металлизированными композитами // Тр. 7-й Междунар. конф. SPACE'2015 «Космический вызов XXI века». Севастополь, 2015. С. 61–63.
18. De Luca L.T., Galfetti L., Colombo G., Maggi F., Paravan C., Reina A., Dossi S., Fassina M., Sossi A. Metal nanopowders: production, characterization, and energetic applications. Weinheim: Wiley-VHC, 2014.
19. Кириченко О.А., Ушаков В.А., Андрюшкова О.А., Ивченко С.В., Полубояринов В.А. Фазовые превращения и массоперенос в механически активированных низкотемпературных оксидах алюминия // *Неорган. матер.* 1999. Т. 15. No. 35. С. 333–341.
20. Аввакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Наука, 2009.
21. ГОСТ 9454-95. Пудра алюминиевая. Технические условия (Введен 01.01.1997). Минск, 1997.
22. Баккара А.Е. Влияние добавок наночастиц металлов на горение конденсированных систем: Дисс. ... докт. филос. наук. Алматы: КазНУ им. аль-Фараби, 2017.

References

1. Heinicke G. Tribochemistry. Berlin: Akad. Verlag, 1984.
2. Mansurov Z.A., Mofa N.N. Mekhanokhimicheskii sintez kompozitsionnykh materialov [Mechanochemical synthesis of composite materials]. Almaty: Kazakh university, 2016.
3. Avvakumov Ye.G. Mexanokhimicheskie metody aktivatsii khimicheskix proceccov [The methane chemistry of the activation of chemical processes]. Novosibirsk: Nauka, 1986.

4. Zhang D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progr. Mater. Sci.* 2004. Vol. 49. P. 537–560.
5. Koch C.C., Whittenberger J.D. Mechanical milling. alloying of intermetallics. *Intermetallics*. 1996. Vol. 4. No. 5. P. 339–355.
6. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progr. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. No. 1-2. P. 1–184.
7. Gaffet E., Bernard F., Nierce J.-C., Charlot F., Gras C., Le Caer G. Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis. *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 305–314.
8. Butyagin P.Yu. Problemy i perspektivy razvitiya mekhanokhimii [Problems and perspectives of the development of mechanochemistry]. *Uspekhi khimii*. 1994. Vol. 63. No. 12. P. 1031–1043.
9. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: A basics for new chemical technologies. Boston; Dordrecht; London: Kluwer Acad. Publ., 2001.
10. Balaz P. Mechanochemistry in nano science and mineral engineering. Springer, 2008.
11. Fman S., Toas. J. Mechanoluminescence of quartz particles in stirred media mill. Fourth international conference on mechanochemistry and mechanical alloying. Braunschweig, Germany, 2003. P. 56–57.
12. Dossi S., Paravan C., Maggi F., Galfetti L. Enhancing micrometric aluminum reactivity by mechanical activation. *AIAA*. 2015. P. 4206–4221.
13. Streletskii A.H., Kolbanev K.V., Troshin K.Ya., Borisov A.A., Leonov A.V., Mudretsov S.N., Artemov V.V., Dolgoborodov A.Yu. Struktura i reakcionnaya sposobnost' mekhanooaktivirovannykh nanokompozitov Mg(Al) MoO₃ [Structure and reactivity of mechanoactive Mg(Al) MoO₃ nanocomposites]. *Khimicheskaya fizika*. 2016. T. 35. No. 7. P. 79–91.
14. Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Butyagin P.Yu. Mekhanicheskaya aktivatsiya alyuminiya. 3. Kinetika vzaimodeistviya alyuminiya s vodoi [Mechanical activation of aluminum. 3. Kinetics of the interaction of aluminum with water]. *Kolloidnyi zhurnal*. 2005. Vol. 67. No. 5. P. 694–701.
15. Dolgoborodov A.Yu., Streletskii A.H., Makhov M.N., Kolbanev K.V., Fortov V.E. Vzryvchatye sostavy na osnove mekhanooaktivirovannykh smesei metall-okisel [Explosive compositions based on mechanically activated metal-oxide mixtures]. *Khimicheskaya fizika*. 2007. Vol. 26. No. 12. P. 40–45.
16. Sadykov B., Sabayev Zh., Bakkara A., Deluca L., Mofa N., Mansurov Z. SH-synthesis of aluminosilicate ceramics: mechanochemical activation and regularities of combustion. *Sci. Res. Abstr. Appl. Miner. Adv. Mater.* 2015. Vol. 4. P. 49.
17. Mofa N.N., Sadykov B.C., Bakkara A.Ye., Mansurov Z.A. Ocobennocti gorenija energeticheskix kondencirovannyx sistem s mekhanooaktivirovannyimi metallizirovannyimi kompozitami [Combustion of the generation of energetic encoded systems with mechanically activated metallized composites]. In: *Proc. 7-th Mezhdunarodnoy konf. SPACE'2015 «Kosmicheskii vyzov XXI veka»*. Sevastopol', 2015. P. 61–63.
18. De Luca L.T., Galfetti L., Colombo G., Maggi F., Paravan C., Reina A., Dossi S., Fassina M., Sossi A. Metal nanopowders: production, characterization, and energetic applications. Weinheim: Wiley-VHC, 2014.
19. Kirichenko O.A., Ushakov V.A., Andryushkova O.A., Ivchenko S.V., Poluboyarinov V.A. Fazovye prevrashcheniya i massoperenos v mekhanicheskii aktivirovannykh nizkotemperaturnykh oksidakh alyuminiya [Phase transformations and mass transfer in mechanically activated low-temperature aluminum oxides]. *Neorgan. mater.* 1999. Vol. 15. No. 5. P. 333–341.
20. Avakumova E.G. Fundamental'nye osnovy mekhanicheskoi aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh tekhnologii [Fundamentals of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies]. Novosibirsk: Nauka, 2009.
21. GOST 9454-95. Pudra alyuminievaya. Tekhnicheskie usloviya [Aluminum powder. Technical specifications]. Minsk, 1997.
22. Bakkara A.E. Vliyanie dobavok nanochastits metallov na gorenje kondensirovannykh sistem [Effect of additives of metal nanoparticles on combustion of condensed systems]. Abstr. Diss. ... PhD. Almaty: al-Farabi KazNU, 2017.