

УДК 541.124.16

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-13-25

Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций

2. Структура и реакционная способность механоактивированных смесей Al–модификатор–SiO₂

© 2019 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 13.12.18 г., доработана 05.06.19 г., подписана в печать 13.06.19 г.

Представлены результаты исследования различными физико-химическими методами частиц композитов алюминий–модификатор–кварц после механохимической обработки (МХО) в планетарно-центрифужной мельнице. В качестве модификаторов использовались графит (С), поливиниловый спирт (ПВС) и стеариновая кислота (СК). Для повышения диспергируемости пластичных металлических порошков (металл–модификатор) процесс МХО проводился в присутствии кварца, массовая доля которого в композите варьировалась от 5 до 20 %. При увеличении содержания графита от 5 до 20 %, а SiO₂ от 5 до 10 % в составе композитов алюминий–модификатор–кварц наблюдалось наибольшее измельчение частиц алюминия. При МХО системы Al–СК–SiO₂ с повышением содержания кварца в композите размер частиц уменьшается, а кристаллитов – повышается. Максимальную дефектность алюминия после МХО показали образцы Al–СК–5%SiO₂. Для состава Al–ПВС–SiO₂ после МХО наблюдалось увеличение частиц и, соответственно, снижение удельной поверхности при достаточно малых размерах кристаллитов. Показано, что с ростом содержания кварца в системе в результате МХО повышается дефектность кристаллической структуры алюминиевых частиц. Синтезированный порошковый материал в таком случае представляет собой композиционное образование из частиц алюминия и кварца, связанных полимером, полученным на основе поливинилового спирта. В результате МХО смеси Al–модификатор–SiO₂ повышается активность порошка как вследствие накопления и перераспределения дефектов в частицах алюминия, так и за счет изменения структуры поверхности в результате внедрения модифицирующих добавок в разрушаемый оксидный слой. Представлена концептуальная модель трансформации поверхностного слоя и субзеренной структуры алюминиевых частиц в ходе МХО.

Ключевые слова: механохимическая обработка, алюминий, модификатор, кварц, структурные характеристики, реакционная способность.

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 имени аль-Фараби (050040, Республика Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71), ст. науч. сотрудник лаборатории синтеза углеродных наноматериалов в пламени ИПГ. E-mail: bakarra_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. 2. Структура и реакционная способность механоактивированных смесей Al–модификатор–SiO₂. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 3. С. 13–25. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-13-25.

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

Using mechanochemical treatment to obtain metal powders for energy-intensive combustible compositions. 2. Structure and reactivity of mechanically activated Al–modifier–SiO₂ mixtures

The paper presents the results obtained when studying particles of aluminum-modifier-quartz composites by different physicochemical methods after mechanochemical treatment (MCT) in a planetary centrifugal mill. Graphite (C), polyvinyl alcohol (PVA) and stearic acid (SA) were used as modifiers. To increase the dispersibility of plastic metal powders in the composition (modifier metal), MCT was carried out in the presence of quartz with its mass fraction in the composite ranging from 5 to 20 %. The most significant grinding of aluminum particles was observed with an increase in the graphite content from 5 to 20 %, and SiO₂ from 5 to 10 % in the composition of aluminum-modifier-quartz composites. The particle size decreases, while the crystallite

size increases with an increase in the quartz content in the composite during the Al–SA–SiO₂ system MCT. Al–SA–5%SiO₂ showed the maximum defectiveness of aluminum after MCT. For the Al–PVA–SiO₂ composition after MCT, an increase in the particle size and, accordingly, a decrease in the specific surface were observed at sufficiently low crystallite size values. It was shown that with an increase in the quartz content in the system, the defective crystal structure of aluminum particles increases as a result of MCT. In this case, the synthesized powder material is a composite formation of aluminum and quartz particles bound by a polymer obtained from polyvinyl alcohol. As a result of Al–modifier–SiO₂ mixture MCT, powder activity increases due to the accumulation and redistribution of defects in aluminum particles, as well as changes in the surface structure occurring after modifying additives penetration into the oxide layer to be destroyed. A conceptual model for the transformation of the surface layer and subgrain structure of aluminum particles as a result of MCT is presented.

Keywords: mechanochemical treatment, aluminum, modifier, quartz, structural characteristics, reactivity.

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.), Acting 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. Using mechanochemical treatment to obtain metal powders for energyintensive combustible compositions. 2. Structure and reactivity of mechanically activated Al–modifier–SiO₂ mixtures. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 3. P. 13–25 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-13-25.

Введение

Алюминий является одной из наиболее эффективных горючих добавок в различных энергетических системах [1–4]. Однако плотная оксидная пленка на поверхности частиц алюминия затрудняет воспламенение составов и обуславливает низкую скорость горения. В горючих конденсированных системах важными факторами являются быстрое воспламенение горючего и высокая теплотворность реакции окисления, что в значительной степени зависит от состояния и структуры поверхности Al-частиц [5–8].

Для удаления или уменьшения толщины оксидной пленки применяют различные методы, одним из которых является механохимическая обработка (МХО) в мельницах различного типа — так называемых механических реакторах (фрикционные, центробежные или планетарные) [9–13]. Такая обработка приводит к увеличению содержания активного металла в зависимости от параметров измельчения (времени, соотношения масс шаров и порошка, диаметра мелющих тел, типа и массовой доли модифицирующего агента, типологии и массовой доли активирующего вещества).

Одновременно с физическим воздействием при обработке в мельнице активирующее изменение поверхности частиц алюминия может быть осуществлено в результате присутствия в обрабатываемом порошке специальных добавок. Так, в

работах [14, 15] показано, что порошковый алюминий, обработанный в смеси с мелкодисперсным графитом в вибрационных мельницах, проявляет высокую реакционную способность при взаимодействии с водой. Как было показано нами ранее [16], кроме графита в качестве модифицирующего агента при МХО перспективно использовать и другие органические соединения, в частности поливиниловый спирт (ПВС) и стеариновую кислоту (СК). Активность алюминия зависит как от дисперсности порошков, так и от структурных характеристик частиц, которые изменяются в зависимости от условий обработки материала [17–19].

Введение неорганических добавок при МХО алюминия и других металлических порошков показало перспективность получения высокоэнергоемких композиций. Так, после МХО смесей Mg + MoO₃ и Al + MoO₃ зафиксировано разрушение металлических частиц до наноразмерного уровня и значительное изменение дефектной структуры без протекания реакции между компонентами, что в совокупности обеспечивает высокорективное состояние композиций [20].

Для повышения диспергируемости пластичных металлических порошков при МХО могут быть использованы добавки порошков твердых неорганических соединений (минералов) с хорошей истирающей способностью. Как было показано в

ранее опубликованных работах [21–23], кварц характеризуется высокой диспергируемостью после измельчения в механическом реакторе. Поскольку он имеет высокие показатели твердости, то измельчаемые частицы могут служить хорошим абразивным материалом при одновременной обработке кварца с мягким и пластичным алюминием.

Кроме того, кварц является пьезоэлектриком. Деформация решетки, вызываемая механическим напряжением, приводит к перераспределению электрических зарядов при наличии полярных направлений (на отрицательных ребрах зоны гексагональной призмы возникают отрицательные электрические заряды, на положительных ребрах — положительные) [24]. Имеет место также обратный пьезоэлектрический эффект, который заключается в том, что в электрическом поле в кристаллах появляются внутренние напряжения, пропорциональные напряжению электрического поля. Кроме того, при разрушении кварца возникает экзoeлектронная эмиссия, которая сопровождается люминесценцией вещества [25], что наглядно демонстрирует изменение его энергетического состояния.

В совокупности все эти физические процессы обеспечивают дополнительную активацию присутствующих при МХО частиц алюминия и способствуют формированию реакционных центров на свежесформированной поверхности частиц.

Рассмотренные факторы были приняты во внимание при проведении настоящей работы по механохимической обработке (активация и модифицирование) алюминия в присутствии кварца и органических модификаторов. Цель работы состояла в изучении закономерностей изменения состояния и структуры поверхностного слоя алюминиевых частиц при МХО в присутствии органических добавок и порошка диоксида кремния. Требовалось установить оптимальные соотношения алюминиевого порошка, органических и неорганических добавок в композите Al—модификатор—SiO₂, способствующие как формированию дефектной структуры, так и трансформации поверхностного слоя частиц, что обеспечит повышение реакционной способности алюминиевого порошка.

Ранее в работе [26] для оценки изменения состояния и структуры алюминиевых порошков использовалась ИК-спектроскопия, а в данном исследовании проведен термогравиметрический анализ, который позволяет показать изменение активности модифицированных порошков непо-

средственно в процессе нагрева, что важно для оценки перспективности их использования в составе горючих композиций.

Методика исследований

Механохимическую обработку алюминиевого порошка марки ПА-4 со средним размером частиц 50 мкм проводили в центробежно-планетарной мельнице ЦПМ «Пульверизетте 5» («FRITSCH», Германия): объем рабочей камеры 500 см³, скорость вращения стальных барабанов 400 об/мин, ускорение 40 g. Обработка осуществлялась стальными шарами в воздушной среде при соотношении масс порошка и шаров $M_{\text{п}} : M_{\text{ш}} = 1 : 4$ в течение 20 мин. В качестве модификаторов использовали графит (С), поливиниловый спирт (ПВС) и стеариновую кислоту (СК) в оптимальных количествах, показавших ранее [26] наилучшие результаты по изменению структурных характеристик (размер кристаллитов, удельную поверхность алюминиевого порошка и, как следствие, прирост активности в результате МХО). В эти составы вводили кварц от 5 до 20 мас.%.¹ Чтобы предотвратить окисление Al-частиц кислородом воздуха после МХО и оценить изменения, действительно связанные с механическим воздействием, образцы диспергированной смеси пассивировали гексаном (C₆H₁₄).

Исследования морфологии частиц алюминия после МХО с различными добавками и элементный анализ полученных композитов проводили на сканирующем электронном микроскопе марки Quanta 3D 200i Dual system («FEI Company», США). Для определения размера частиц после МХО использовали сухой способ измерения на приборе Scirocco-Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Великобритания). Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$, м²/г) композитов определяли хроматографическим методом тепловой десорбции адсорбата (БЭТ) на приборе Сорбтометр-М (Россия, г. Новосибирск). Расход газа-носителя (гелия) в смеси с адсорбатом (аргоном) составлял 48–50 мл/мин при концентрации Ag в смеси 3–6 %. Для анализа кристаллической структуры оценивали размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния — ОКР) вещества методом Шеррера и величину относительной деформации решетки

¹ Здесь и далее имеются в виду мас.%, если не указано иное.

по программе WinFit на дифрактометре ДРОН-4М при съемке рентгенограмм с малой скоростью 1–2 град/мин в интервале $\theta = 40\div 80^\circ$ с точностью $\pm(8\div 10\%)$.

Для оценки состояния порошков обработанного алюминия проводили термический анализ — термогравиметрию (ТГ), дифференциальный сканирующий анализ (ДСК) и дифференциальный термический анализ (ДТА) на приборе Netzsch 449F3A-0372-M («Netzsch», Германия). Все образцы исследовали в среде азота с чистотой 99,99 %. Термические измерения выполняли в интервале температур 30–1000 °С при скорости нагрева 10 К/мин. Активность измельченного и модифицированного органическими добавками в механическом реакторе порошка алюминия оценивали волюмометрическим методом по выделению водорода при взаимодействии алюминия с 20 %-ным водным раствором гидроксида натрия.

Результаты и их обсуждение

Анализ Al-порошка после МХО с органическими модифицирующими добавками и кварцем показал, что от количества графита и кварца в значительной степени зависят степень измельчения и распределение Al-частиц по размерам. При увеличении содержания графита до 20 %, а SiO₂ до 10 % наблюдалось наиболее значительное измельчение Al-частиц (см. таблицу). В составах Al–5%С–5%SiO₂ и Al–20%С–10%SiO₂ средний размер частиц соответственно составляет 23 и 7,6 мкм. При наименьшем его значении имеет место минимальный размер кристаллитов (L) и, следовательно, повышение микроискажений кристаллической решетки.

При МХО системы со стеариновой кислотой с увеличением содержания кварца в композите уменьшается размер частиц, но повышается размер кристаллитов. Снижение удельной поверхности связано с агломерацией модифицированных частиц композитов. Средний размер частиц в образцах Al–3%СК–5%SiO₂ и Al–3%СК–20%SiO₂ составляет 11,2 и 8,2 мкм соответственно. Максимальную дефектность алюминия показал Al-композит с 5 % SiO₂. В этом случае, по всей видимости, также образуются агрегаты из модифицированных Al-частиц с внедренными в металлическую поверхность частицами кварца.

При обработке алюминия с поливиниловым спиртом в присутствии кварца наблюдалось, на-

Изменения удельной поверхности, среднего размера частиц, размера кристаллитов и микродеформации кристаллической структуры алюминия после МХО композитов Al–модификатор–SiO₂

Состав композитов, мас. %	$S_{уд}$, м ² /г	$d_{ср}$, мкм	L , Å	H_{μ} , %
Al–5C–5SiO ₂	2,447	23	451	0,152
Al–5C–10SiO ₂	3,678	18	383	0,165
Al–5C–20SiO ₂	4,981	15	365	0,203
Al–20C–5SiO ₂	3,583	8,7	368	0,213
Al–20C–10SiO ₂	5,991	7,6	354	0,237
Al–20C–20SiO ₂	6,756	10	343	0,230
Al–3СК–5SiO ₂	6,493	11,2	374	0,232
Al–3СК–10SiO ₂	5,116	9,5	408	0,187
Al–3СК–20SiO ₂	3,988	8,2	415	0,165
Al–20ПВС–5SiO ₂	9,937	29	455	0,196
Al–20ПВС–10SiO ₂	2,191	36	360	0,205
Al–20ПВС–20SiO ₂	2,975	41	343	0,245

оборот, увеличение частиц и, соответственно, снижение удельной поверхности при достаточно низких значениях размера кристаллитов. С ростом содержания кварца в системе в результате МХО повышается дефектность кристаллической структуры Al-частиц. По всей вероятности, в этом случае анализируемые частицы представляют собой композиционное образование из частиц алюминия и кварца, связанных полимером на основе ПВС. Полученные данные свидетельствуют о сложных структурных изменениях в композициях после МХО алюминия с графитом, поливиниловым спиртом и стеариновой кислотой как в объеме частицы, так и на ее поверхности.

Изменение морфологии поверхности частиц в ходе МХО наглядно демонстрируют снимки, полученные на сканирующем электронном микроскопе (рис. 1). Из рис. 1, а видно, что в образце Al–20%С–10%SiO₂ частицы алюминия после МХО имеют пластинчатую форму и ярко выраженную неоднородность поверхности. Из результатов энергодисперсионного анализа (методика EDS позволяет обнаруживать элементы от углерода до урана в количествах до 1 %) следует, что содержание алюминия в композите составляет почти 65 %, углерода — 25,57 %, кислорода — 7,45 % и кремния — 2,16 % (рис. 1, б). Кислород входит в состав как диоксида кремния (кварца), так и окисленного по-

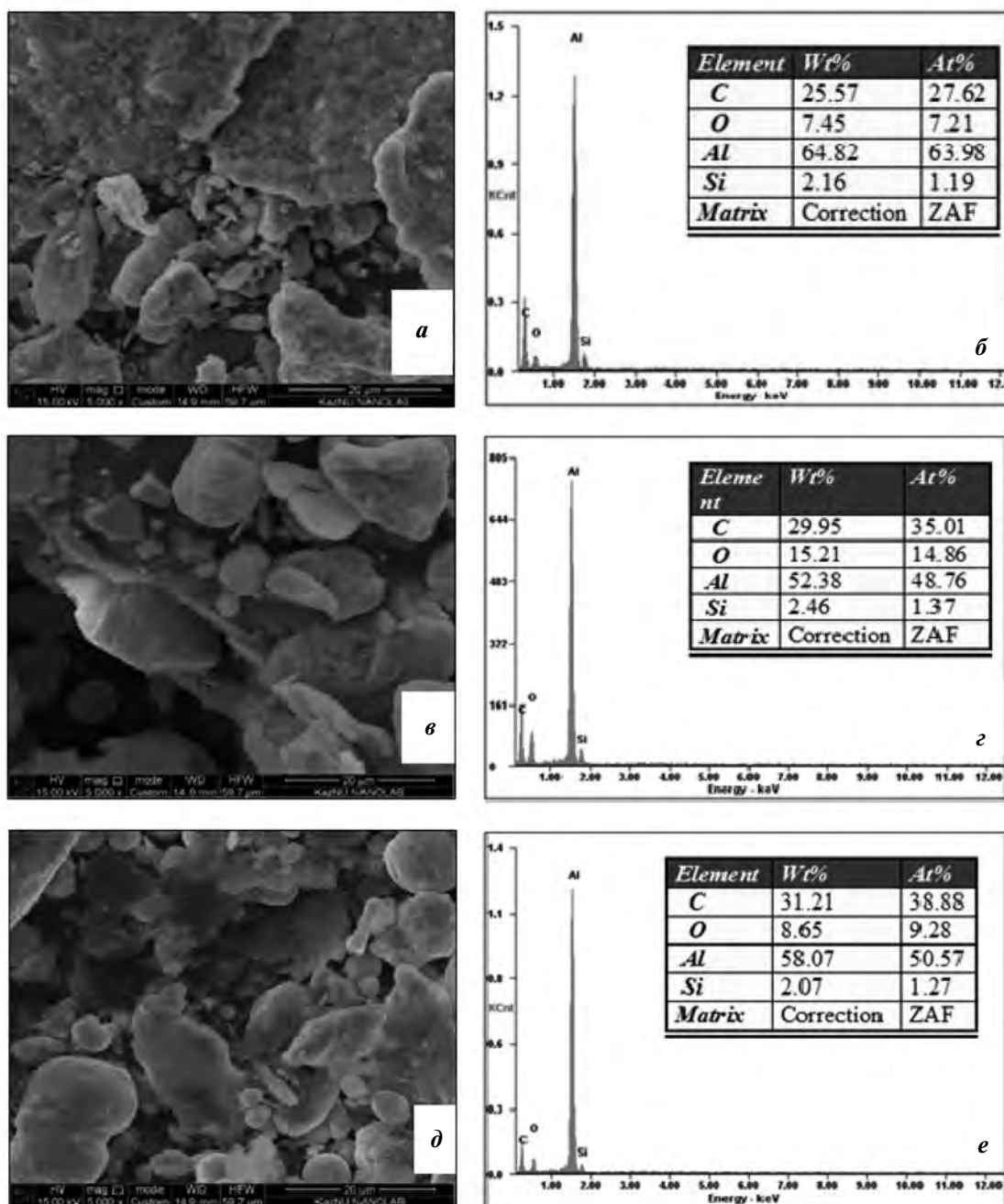


Рис. 1. Структурные характеристики композитов после МХО

а, в, д — электронно-микроскопические снимки; б, г, е — энергодисперсионные спектры и массовая доля элементов
а, б — обр. Al-20%C-10%SiO₂; в, г — обр. Al-20%ПВС-10%SiO₂; д, е — обр. Al-3%СК-10%SiO₂

верхностного слоя частиц алюминия. Измельчаемые частицы графита внедряются в поверхность деформируемых Al-частиц, способствуя их разрушению. Частицы кварца в процессе обработки также истирают Al-частицы, что в конечном итоге приводит к искажению поверхностного слоя и их разрушению.

На снимке композита Al-20%ПВС-10%SiO₂

(рис. 1, в) видно, что он состоит из частиц разной дисперсности. Они имеют чешуйчатую форму и достаточно гладкую поверхность. Последнее отражает факт формирования на поверхности композиционных образований полимерного слоя с растворенными углеродсодержащими включениями. Удельная поверхность частиц составляет 2,191 м²/г. По результатам энергодисперсионного анализа

(рис. 1, *з*) содержание алюминия в системе составляет 52,38 %. Наблюдается повышение концентрации кислорода до 15,21 % вследствие того, что он содержится не только в оксидах кремния и алюминия, но и в большом количестве присутствует в модификаторе (поливиниловом спирте).

На рис. 1, *д, е* приведены электронно-микроскопические снимки, энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов композита Al—3%СК—10%SiO₂. Из его данных следует, что большинство частиц имеют сферическую форму, а содержание алюминия составляет 58,07 %, т.е. меньше, чем в случае с графитом (65 %), но больше, чем при обработке с ПВС. При введении 3 % СК содержание углерода в композите превышает 31 %, что может быть связано, во-первых, с большой его концентрацией в составе стеариновой кислоты (C₁₇H₃₅COOH), во-вторых, с насыщением композита пассивирующим веществом (гексаном), который используется на заключительной стадии МХО для предотвращения воспламенения системы. Удельная поверхность частиц этого композита равна 5,116 м²/г. Разное количество углерода в этой системе определяется различной способностью полимерной пленки, формируемой на поверхности частиц при МХО с разными модификаторами, поглощать гексан.

Таким образом, в результате МХО алюминия с добавками кварца и органических модификаторов имеет место как изменение дисперсности порошка, так и трансформация морфологии, состава и структуры поверхностного слоя частиц. Как следует из представленных данных и результатов работы [26], при использовании в качестве

модификаторов поливинилового спирта и стеариновой кислоты происходит капсуляция конгломератов в полимерные пленки. Все наблюдаемые структурные изменения в комплексе определяют качественное изменение состояния Al-порошка в результате МХО.

Для анализа состояния модифицированных Al-частиц использовали метод термогравиметрического анализа. Исследования проводили в среде азота. На рис. 2 приведены термометрическая и гравиметрическая кривые исходного алюминия. Потеря массы в этом образце при нагреве до 600 °С составила 3,52 %, что может быть связано с отделением гидроксидов от поверхности частиц. Наличие OH-групп на поверхности Al-частиц в исходном состоянии установлено ИК-спектрами [26]. Плавление алюминия и полное превращение в жидкую форму происходит при температуре 665,6 °С. До начала плавления фиксируется экзотермический эффект при $t = 647,4$ °С, обусловленный окислением алюминия. С увеличением температуры до 909 °С масса образца увеличивается на 2,59 %, что может быть связано с насыщением жидкого алюминия азотом и образованием нитрида алюминия.

На рис. 3, *а* представлены результаты термогравиметрического анализа композита Al—20%С после МХО. В процессе нагрева этого образца не наблюдалось окисления алюминия, но после плавления при 660 °С возможно образование его карбида:

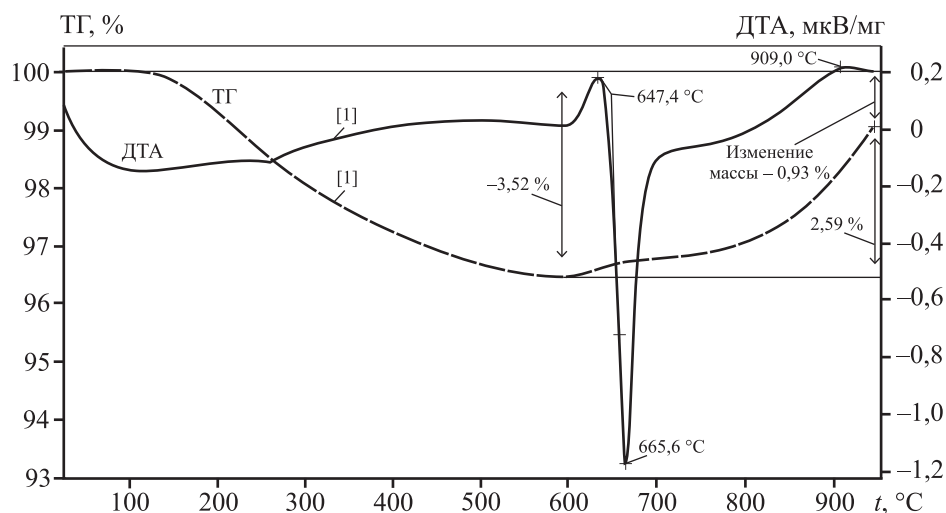
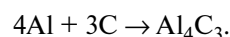


Рис. 2. Термометрическая и гравиметрическая кривые исходного алюминия

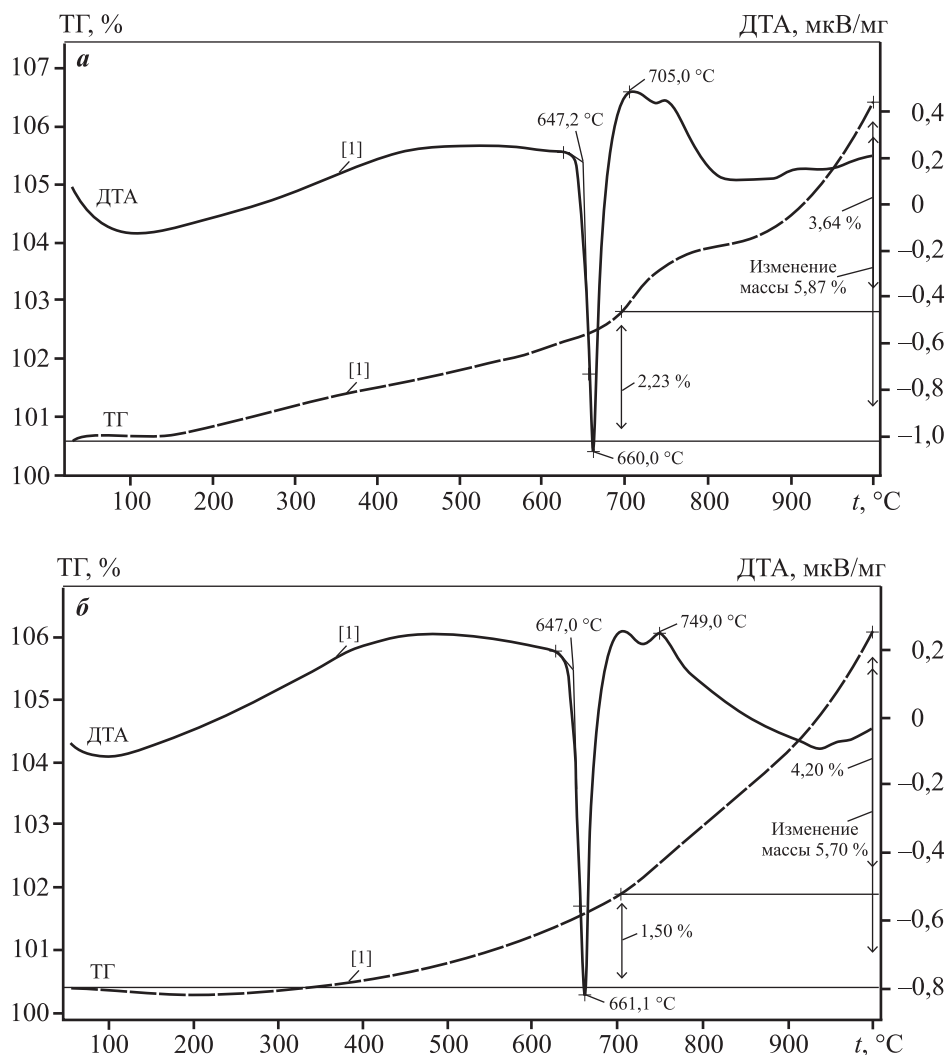
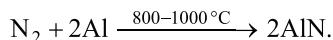
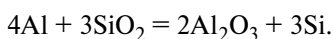


Рис. 3. Термо- и гравиметрические кривые композитов Al–20%С (а) и Al–20 %С–10%SiO₂ (б) после МХО

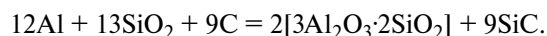
Этот процесс экзотермический, в результате которого происходит повышение температуры и массы образца в интервале $t = 705\div770$ °С. При дальнейшем нагреве от 800 до 1000 °С масса увеличивается на 5,87 %, что возможно связано с образованием нитрида алюминия:



На рис. 3, б представлены результаты влияния на состояние Al-композита присутствия в нем диоксида кремния во время МХО. Прирост температуры и массы образца с 20 % С и 10 % SiO₂ до плавления может быть связан с окислением (горением) углерода. После плавления имеет место экзотермический эффект от окислительно-восстановительной реакции между компонентами композита:

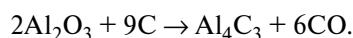


Для композита Al–20%С–10%SiO₂ при температуре 749 °С и выше происходит реакция образования карбида алюминия. Кроме того, возможно протекание эндотермической реакции с формированием муллита и карбида кремния [27]:



Общее изменение массы этого образца составило 5,7 %.

Термогравиметрический анализ алюминия с поливиниловым спиртом после МХО показал, что при $t > 329$ °С происходит деструкция спирта, а убыль массы до 500 °С составляет 16,93 %, т.е. происходит почти полное разложение органической добавки (рис. 4, а). Однако после плавления Al-порошка наблюдается повышение массы образца на 7,51 %, а выше 900 °С — ее снижение, возможно в результате реакции



В композиции Al—20%ПВС—10%SiO₂ до 400 °С также происходит деструкция поливинилового спирта, и потеря массы составляет 13,65 % (рис. 4, б). При $t \geq 900$ °С протекает экзотермическая реакция с выделением большого количества тепла. Повышение массы образца составляет 17,36 %. В этом случае продуктом реакции могут быть муллит и карбид алюминия [28].

На рис. 5 представлены результаты термического анализа образцов Al—3%СК и Al—3%СК+10%SiO₂. Как и в предыдущих случаях, наблюдается потеря массы в результате разложения органической добавки в образце. Экзоэффект до плавления и последующий прирост массы могут быть связаны с окислением порошков, а после плавления увели-

чение массы на 5,35 % — с растворением в жидком алюминии газовой фазы, в частности азота.

Для образца Al—3%СК—10%SiO₂ выше 900 °С наблюдается значительное выделение тепла и прирост массы образца на 8,63 % в результате интенсивно протекающей реакции взаимодействия диоксида кремния и алюминия.

Таким образом, результаты термогравиметрического анализа алюминиевых порошков показали, что механохимическая обработка приводит к изменению их активности при взаимодействии как с газами, так и с твердыми компонентами системы. Это может быть связано с наличием радикалов деструктируемого модификатора и присутствием диспергируемого кварца, что в совокупности должно отражаться на активности обрабатываемого порошка.

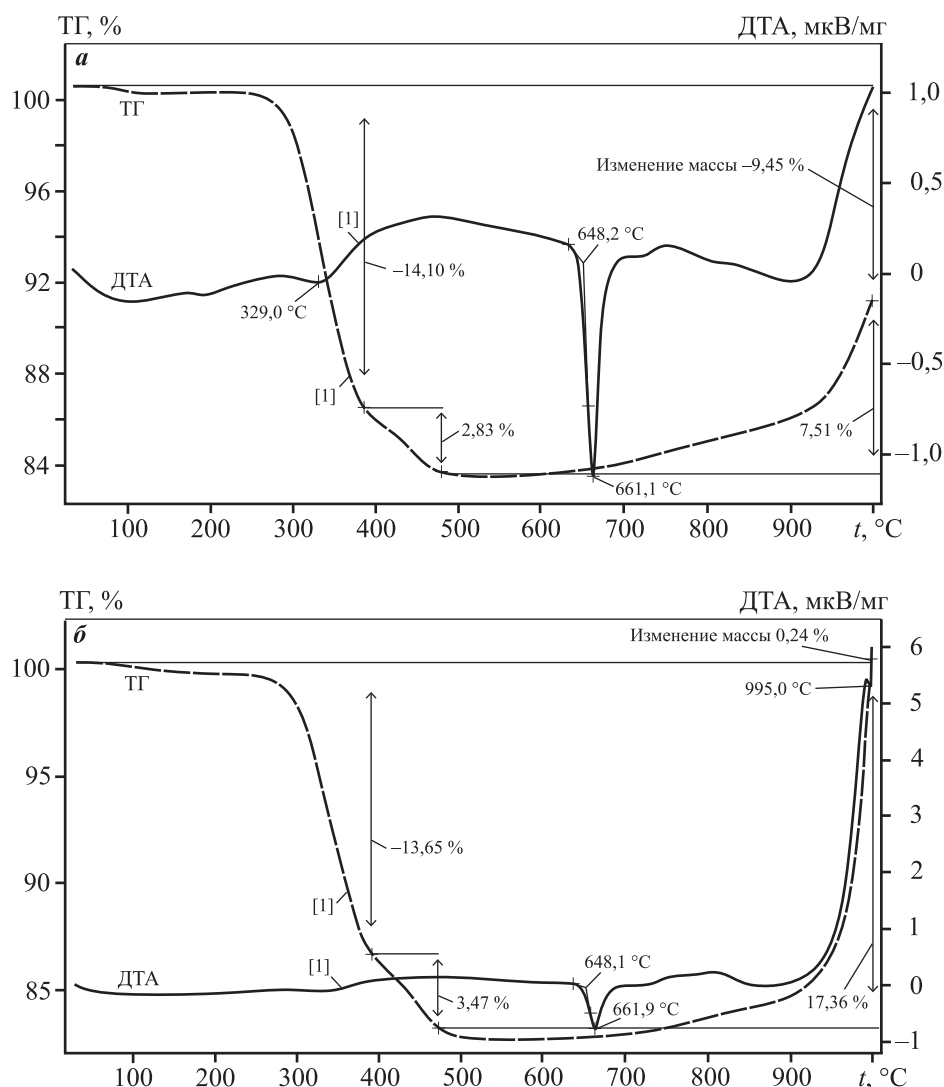


Рис. 4. Термо- и гравиметрические кривые композитов Al—20%ПВС (а) и Al—20%ПВС—10%SiO₂ (б) после МХО

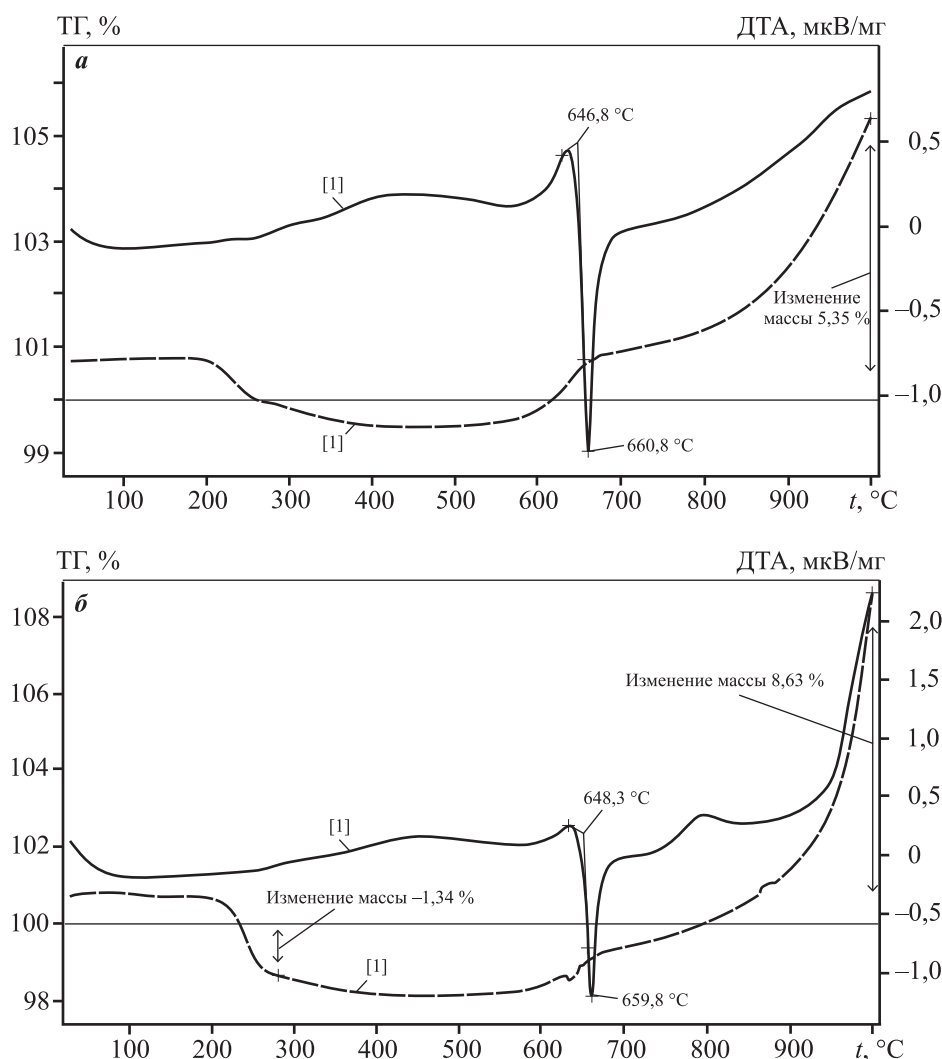


Рис. 5. Термо- и гравиметрические кривые композитов Al–3%СК (а) и Al–3%СК–10%SiO₂ (б) после МХО

Далее волюметрическим методом была проведена оценка изменения содержания активного алюминия после МХО в составе композиции с органическим модификатором и кварцем и выполнен расчет относительного прироста активности алюминия [26] в системах Al–модификатор–SiO₂ с различным содержанием кварца. Из рис. 6 следует, что у композита Al–3%СК–5%SiO₂ наблюдается самый высокий показатель прироста активности — до 24,5 %. Это связано с тем, что в реакцию со щелочью вступает не только алюминий, но и стеариновая кислота с образованием стеаратов [29].

С увеличением количества диоксида кремния в составе Al-композита с 20 % поливинилового спирта наблюдается устойчивая тенденция повышения прироста активности от 12,3 до 20,93 %. Механохимическая обработка алюминия с графитом

в качестве модифицирующей добавки в присутствии SiO₂ приводит к повышению относительной активности алюминия в пределах 7 %. Установлено, что использование органических модификаторов повышает активность алюминия в пределах 12 %, а присутствие кварца в ряде случаев обеспечило рост этого показателя до 20–25 %.

Таким образом, проведенные исследования с помощью термогравиметрического, рентгеноструктурного, электронно-микроскопического и энергодисперсионного методов анализа, а также с использованием ЭПР- и ИК-спектроскопии [26] показали, что МХО алюминия с различными модификаторами и добавкой кварца в механическом реакторе приводит к изменению поверхностной структуры, морфологии и активности Al-частиц. Подобраны оптимальные условия МХО для по-



Рис. 6. Относительный показатель прироста активности алюминия в Al-композитах с различными модификаторами после МХО в зависимости от содержания SiO₂
1 – 5 % С, 2 – 20 % С, 3 – 3 % СК, 4 – 20 % ПВС

лучения максимальной активности алюминия. В результате такой обработки можно получать материал в высокоактивном состоянии за счет высокой степени дисперсности и большой удельной поверхности, а также дефектности структуры в объеме частицы, что отражается в изменении субзеренных характеристик алюминия.

Модифицирование поверхности позволит исключить сброс дефектов из объема частицы на ее поверхность, т.е. зафиксировать активное состояние металлических частиц и энергоемкость горючей системы в целом. При механическом измельчении алюминия с различными модификато-

рами происходят следующие процессы. На первой стадии пленка оксида, покрывающая алюминий, дробится в зонах повышенных напряжений, и осколки раздробленных частиц скапливаются в зазорах между частицами (по границам субзерен). Здесь оксид препятствует движению границ и удерживает образующиеся субзерна в границах исходных частиц порошка. На второй стадии скопления осколков частиц диспергируют путем распределения пластинок оксида в направлении пластической деформации. Следствием этого является дальнейшее дробление субзерен. Присутствие кварца при МХО композита способствует истиранию поверхностного оксидного слоя Al-частицы и насыщению его органическими соединениями модификатора.

Все этапы трансформации поверхностного слоя и субзеренной структуры алюминиевых частиц в процессе МХО представлены в модели (рис. 7), отражающей концепцию процесса модифицирования металлических частиц. В ходе МХО происходят поэтапно:

- разрушение оксидного слоя на поверхности алюминиевых частиц;
- изменение субзеренной структуры в результате накопления и перераспределения дефектов в объеме частицы;
- формирование на поверхности частиц капсулирующего слоя из модифицирующих органических добавок.

Продукты деструкции при МХО органических соединений, проникая в приповерхностный слой по субзеренным границам, также способствуют повышению активности частиц алюминия. Таким

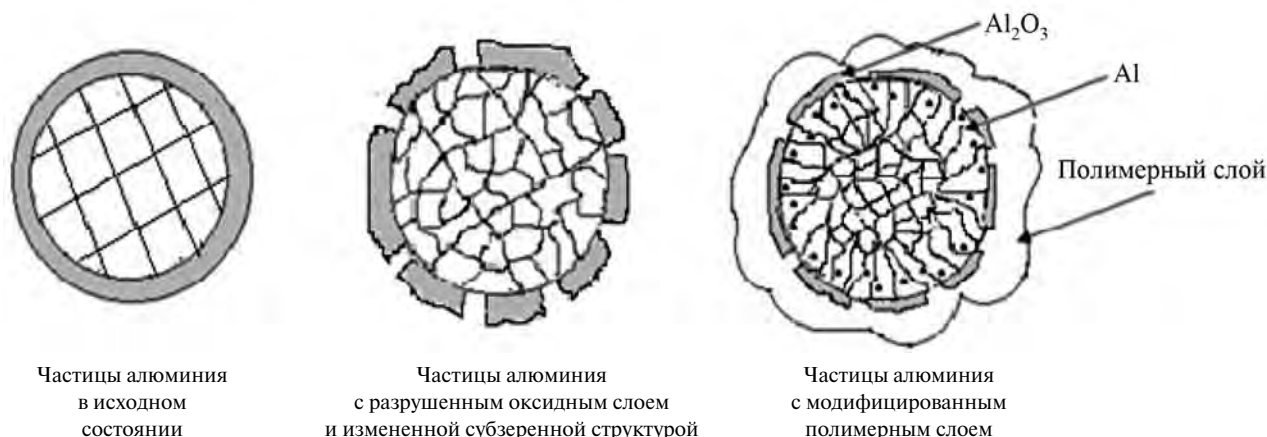


Рис. 7. Модель трансформации поверхностного слоя и субзеренной структуры Al-частиц при МХО

образом формируется развитая дефектная структура и, как следствие, «избыточная» энергия системы, обеспечивающая ее устойчивое активное состояние.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований алюминиевых порошков после механохимической обработки в планетарно-центробежной мельнице в присутствии модификаторов (графит, поливиниловый спирт, стеариновая кислота) и кварца показали, что после МХО существенно повышается активность алюминия. В Al-частицах происходят изменения как дефектной структуры, так и поверхностного слоя в результате внедрения модифицирующих добавок в разрушаемый оксидный слой. Присутствие кварца в обрабатываемой смеси способствует повышению диспергируемости металлических частиц и изменению структуры их поверхности.

В зависимости от вида модифицирующей добавки и количества водимого кварцевого порошка в обрабатываемую смесь наблюдаются качественные изменения в дефектной структуре алюминиевых частиц и степени их активности. Максимальную активность показал алюминий, модифицированный стеарином в присутствии 5 % кварца. При модифицировании алюминия поливиниловым спиртом увеличение содержания кварца в обрабатываемой смеси способствует повышению ее активности. В результате такой обработки, с одной стороны, обеспечивается защита алюминиевой частицы от окисления на воздухе, с другой — более активное ее взаимодействие с окислителем при нагреве. Трансформация структурных изменений поверхностного слоя и блочной структуры отражена в модели модифицирования алюминиевых частиц при МХО (см. рис. 7).

Использование модифицированных алюминиевых порошков перспективно для различных горючих смесей с управляемой энергоемкостью, в частности для СВС-систем [30], а также различных твердотопливных композиций для ракетных двигателей [5, 6].

Литература/References

1. Гогуля М.Ф., Бразжников М.А., Махов М.Н., Долгобородов А.Ю., Любимов А.В., Соколова И.Л. Влияние алюминия на металлотвердость смесевых

составов на основе штатных взрывчатых веществ. *Хим. физика*. 2012. Т. 31. No. 31. С. 33—66.

Gogulya M.F., Brazhnikov M.A., Makhov M.N., Dolgoborodov A.Yu., Lyubimov A.V., Sokolova I.L. The effect of aluminum on the throwing ability of composite compounds based on standard explosives. *Khimicheskaya fizika*. 2012. Vol. 31. No. 31. P. 33—66 (In Russ.).

2. Хуан Х.Т., Цзоу М.Ш., Го С.Я., Ян Ж. Цз., Ли Ю.К. Эффективность реагирования алюминия в составе топлива для прямоточных гидрореактивных двигателей. *Физика горения и взрыва*. 2013. Т. 49. No. 5. С. 39—46.

Khuan Kh.T., Tszou M.Sh., Go S.Ya., Yan Zh. Tsz., Li Yu.K. The effectiveness of the response of aluminum in the composition of the fuel for direct-flow hydro jet engines. *Fizika goreniya i vzryva*. 2013. Vol. 49. No. 5. P. 39—46 (In Russ.).

3. Де Лука Л.Т., Галфетти Л., Северини Ф., Меда Л., Марра Ж., Ворожцов А.Б., Седой В.С., Бабук В. А. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием. *Физика горения и взрыва*. 2005. Т. 41. No. 6. С. 80—94.

De Luka L.T., Galfetti L., Severini F., Meda L., Marra Zh., Vorozhtsov A.B., Sedoi V.S., Babuk V.A. Combustion of composite solid fuels with nanoscale aluminum. *Fizika goreniya i vzryva*. 2005. Vol. 41. No. 6. P. 80—94 (In Russ.).

4. Абовян Л.С., Нерсисян Г.Н., Харатян С.Л. Активированное горение системы $\text{SiO}_2\text{—Al—C}$ и синтез композиционных порошков $\text{SiC/Al}_2\text{O}_3$. *Физика горения и взрыва*. 2000. Т. 36. No. 2. С. 51—55.

Abovyan L.S., Nersisyan G.N., Kharatyan S.L. Activated combustion of the system $\text{SiO}_2\text{—Al—C}$ and synthesis of composite powders $\text{SiC/Al}_2\text{O}_3$. *Fizika goreniya i vzryva*. 2000. Vol. 36. No. 2. P. 51—55 (In Russ.).

5. Price E.W., Sigman R.K. Combustion of aluminized solid propellants. In: *Solid propellant chemistry, combustion, and motor interior ballistic* (Eds. V. Yang, T.B. Brill, W.Z. Ren). 2000. Vol. 185. P. 663—687.

6. Dreizin E.L. Experimental study of stages in aluminium combustion in air. *Combust. Flame*. 1996. Vol. 105. No. 4. P. 541—556.

7. De Luca L.T., Galfetti L., Colombo G., Maggi F., Bandera A., Babuk V.A., Sinditskii V.P. Microstructure effects in aluminized solid rocket propellants. *J. Propuls. Power*. 2010. Vol. 26. No. 4. P. 724—733.

8. Покалюхин Н.А. Смесевые энергоемкие материалы: Учеб.-метод. пос. Казань: КГТУ, 2008.

Pokalyukhin N.A. Mixed energy-intensive materials: a teaching aid. Kazan': Kazan. gos. tekhnol. univ., 2008 (In Russ.).

9. Heinicke G. Tribochemistry. Berlin: Akad. Verlag, 1984.
10. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008.
Lyakhov N.Z., Talako T.L., Grigor'eva T.F. The effect of mechanical activation on the phase and structure formation processes during self-propagating high-temperature synthesis. Novosibirsk: Parallel', 2008 (In Russ.).
11. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Савинцев Ю.П. Изучение абразивно-реакционного взаимодействия минералов с материалом млеющих тел при их механохимической обработке. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. No. 13. С. 455—459.
Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S., Savintsev Yu.P. Study of the abrasive-reaction interaction of minerals with the material of the glueing bodies during their mechanochemical processing. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2005. No. 13. P. 455—459 (In Russ.).
12. Авакумова Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Наука, 2009.
Avakumova E.G. Fundamental principles of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies. Novosibirsk: Nauka, 2009 (In Russ.).
13. Лернер М.И., Глазкова Е.А., Ворожцов А.Б., Родкевич Н.Г., Волков С.А., Иванов А.Н. Пассивация наноразмерного порошка алюминия для применения в высокоэнергетических материалах. *Хим. физика*. 2015. Т. 1. С. 46—51.
Lerner M.I., Glazkova E.A., Vorozhtsov A.B., Rodkevich N.G., Volkov S.A., Ivanov A.N. Passivation of nano-sized aluminum powder for use in high-energy materials. *Khimicheskaya fizika*. 2015. Vol. 1. P. 46—51 (In Russ.).
14. Стрелецкий А.Н., Колбанев К.В., Борунова А.Б., Леонов А.В., Бутягин П.Ю. Механическая активация алюминия. 1: Совместное измельчение алюминия и графита. *Коллоид. журн.* 2004. Т. 66. No. 6. С. 811—818.
Streletskii A.N., Kolbanev K.V., Borunova A.B., Leonov A.V., Butyagin P.Yu. Mechanical activation of aluminum. 1: Co-grinding of aluminum and graphite. *Kolloidnyi zhurnal*. 2004. Vol. 66. No. 6. P. 811—818 (In Russ.).
15. 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.
Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Butyagin P.Yu. Mechanical activation of aluminum. 3. The kinetics of the interaction of aluminum with water. *Kolloidnyi zhurnal*. 2005. Vol. 67. No. 5. P. 694—701 (In Russ.).
16. 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. «Космический вызов XXI века» (SPACE'2015)*. Севастополь, 2015. С. 61—63.
Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A. Features of combustion of energy condensed systems with mechanically activated metallized composites. In: *Proc. 7-th Inter. Conf. «Kosmicheskii vyzov XXI veka» (SPASE'2015)*. Sevastopol', 2015. P. 61—63 (In Russ.).
17. Trunov M., Shoenitz M., Dreizin E. Ignition of aluminum powders under different experimental conditions. *Propellants, Explosives, and Pyrotechnics*. 2005. Vol. 30. No. 1. P. 36—43.
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. Germany: Wiley—VHC, 2014.
19. Dossi S., Paravan C., Maggi F., Galfetti L. Enhancing micrometric aluminum reactivity by mechanical activation. *AIAA*. 2015. P. 4206—4221.
20. Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Трошин К.Я., Борисов А.А., Леонов А.В., Мудрецова С.Н., Артемов В.В., Долгобородов А.Ю. Структура и реакционная способность механоактивированных композиций Mg(Al)/MoO₃. *Хим. физика*. 2016. Т. 35. No. 7. С. 79—91.
Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Troshin K.Ya., Borisov A.A., Leonov A.V., Mudretsova S.N., Artemov V.V., Dolgoborodov A.Yu. Structure and reactivity of mechanically activated compositions of Mg(Al)/MoO₃. *Khimicheskaya fizika*. 2016. Vol. 35. No. 7. P. 79—91 (In Russ.).
21. Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Шабанова Т.А. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. Ч. 1: Механохимический синтез высокодисперсных наноструктурированных систем на основе кварца. *Инж.-физ. журн.* 2013. Т. 86. No. 4. С. 793—800.
Mansurov Z.A., Mofa N.N., Shabanova T.A. Mechanochemical treatment, structural features, properties and reactivity of SHS systems based on natural materials. Pt 1: Mechanochemical synthesis of highly dispersed quartz-based nanostructured systems. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 2013. Vol. 86. No. 4. P. 793—800 (In Russ.).
22. 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. Mineralogy & Adv. Mater. AMAM*. 2015. Vol. 4. P. 49.

23. Mansurov Z.A., Mofa N.N., Sadykov B.S., Sabaev Zh.Zh. SHS Production of heat-shield materials from minerals and residual products: influence of preliminary mechanochemical treatment and modifying agents. *Int. J. SHS*. 2016. Vol. 25. No. 3. P. 166—172.
24. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. М.: Энергия, 1970.
Smagin A.G., Yaroslavskii M.I. Quartz piezoelectricity and quartz resonators. Moscow: Energiya, 1970 (In Russ.).
25. Aman S., Tomas J. Mechanoluminescence of quartz particles in stirred media mill. In: *Proc. 4-th Inter. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloying*. Germany, Braunschweig, 2003. P. 56—57.
26. 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.
Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A. Fabrication of metallic powders for energy-intensive combustible compositions by mechanochemical treatment. 1. Peculiarities of the structure and state of aluminum powder particles formed by mechanochemical treatment. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 4. P. 450—457.
27. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. Минск: Белорус. наука, 2013.
Volochko A.T., Podbolotov K.B., Dyatlova E.M. Refractory and refractory ceramic materials. Minsk: Belorus. nauka, 2013 (In Russ.).
28. Watson E.S. A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis. *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36. P. 1233—1238.
29. Duranti E., Sossi A., Paravan C., Deluca L.T., Vorozhtsev A.B., Gromov A.A., Lerner M.I., Rodkevich N.G., Savin N. Nano-sized aluminum powders as energetic additives for hybrid propulsion: physical analyses and performance tests. In: *Proc. 21-st AIDAA Congr.* Italy, Venice, 2011.
30. Mansurov Z.A., Mofa N.N., Sadykov B.S., Shabanova T.A. Activation of the technological combustion process of oxide systems by different modifying additives. *Adv. Ceram. Sci. Eng.* 2013. Vol. 2. No. 3. P. 106—112.