

НАПРАВЛЕНИЯ МОДИФИКАЦИИ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В.Г. Шевченко

DIRECTIONS OF MODIFICATION OF DISPERSED ALUMINUM ENERGETIC CONDENSED SYSTEMS

V.G. Shevchenko

Приведены результаты анализа направлений модификации дисперсного алюминия для повышения эффективности энергетических конденсированных систем различного назначения.

Ключевые слова: алюминиевые порошки, металлическое горючее, легирование, увеличение дисперсности, поверхностная активность, органические и неорганические модификаторы.

The results of the analysis of trends modification of dispersed aluminum to increase the efficiency of energetic condensed systems for various applications.

Keywords: aluminum powders, metallic fuel, doping, an increase in particle size, surface activity, organic and inorganic modifiers.

Развитие порошковых технологий и возрастающие потребности в дисперсных системах на основе металлов и сплавов ставят вопрос о характере их взаимодействия с химически активными газовыми средами как в процессе их производства, так и в процессе эксплуатации. Поэтому задача управления реакционной активностью с целью создания материалов с высокими эксплуатационными характеристиками является одной из актуальных. Особое место в применении порошков металлов занимают ракетная техника, производство промышленных взрывчатых веществ (ВВ) и других энергетических конденсированных систем (ЭКС). Наиболее широкое применение в этих отраслях нашли алюминий, магний и их сплавы. Обладая высокими энергетическими характеристиками горения, они значительно повышают удельный импульс топлив, мощность энергетических конденсированных систем.

По таким показателям, как совместимость с компонентами ЭКС, экологическая чистота продуктов сгорания, сырьевая база, стоимость, алюминий является в настоящее время наиболее предпочтительным металлическим горючим [1]. В настоящее время годовой выпуск алюминиевых порошков достиг 200 тысяч тонн в год [2]. Основные области применения алюминиевых порошков – ракетное топливо, взрывчатые вещества, пиротехника, химия, металлургия [3]. Это обусловлено высокой химической активностью дисперсного алюминия в различных условиях применения.

Практика использования металлического алюминия в составах энергетических конденсированных систем различного назначения, к сожалению, не всегда успешна. Несмотря на высокий уровень энергоемкости, до сих пор не удается полностью реализовать его потенциальные возможности, что связано со сравнительно крупными размерами частиц и свойствами барьерного слоя продуктов, образующихся на поверхности в процессе горения, агломерацией. В этой связи становится исключительно актуальным решение проблемы управления физико-химическими свойствами первоначальной (исходной) поверхности частиц и продуктов ее взаимодействия с окислительными компонентами, при одновременном повышении дисперсности металлического горючего. Необходимо также отметить, что физико-химические свойства энергоемких материалов и продуктов их взаимодействия с газофазными продуктами термолитического превращения влияют не только на полноту и скорость процесса их сгорания, но и на внутрибаллистические параметры топлив, а также бризантное и фугасное действие ВВ. В работе [4]

проанализированы направления модификации металлического горючего на основе алюминия. Авторы выделяют два направления: сплавление Al с более активным металлом и покрытие алюминиевых частиц более тугоплавким металлом. Сплавление позволяет обеспечить более раннее воспламенение, увеличить вероятность протекания реакций в паровой фазе, вызвать фрагментацию горящих частиц металла.

Капсулирование тугоплавкими металлами имеет целью уменьшить агломерацию металлического горючего. Авторы [4] отмечают, что борьба с агломерацией посредством видоизменения металлического горючего представляется наиболее перспективной, ибо воздействует на истоки явления, а не на условия его развития. Поэтому естественный путь изменения свойств металлического горючего они видят в увеличении температуры плавления металла-горючего до температуры выше температуры поверхности горения смесового состава и снижении температуры воспламенения ниже температуры поверхности горения.

Наиболее эффективны порошки сплавов Al с магнием, но резкого снижения агломерации достигнуть не удастся, поскольку температура воспламенения не становится ниже температуры плавления сплава.

Другим альтернативным подходом к созданию нового поколения высокоэнергетических материалов, является использование в смесевых композициях ультрадисперсных порошков (УДП), размеры частиц которых на порядок ниже, чем у штатных. В последнее время вопросы воспламенения и горения смесевых композиций с ультрадисперсным порошком алюминия интенсивно исследуются как у нас в России, так и за рубежом.

Так, в работе [5] показано экспериментально, что скорость горения смесевых композиций, содержащих до 10 % порошка алюминия АСД-1 дисперсностью 10 мкм, увеличивается в 1–1,5 раза. В аналогичных условиях, составы, содержащие ультрадисперсный порошок с размером частиц 0,12 мкм, имеют скорость горения в 1,2–2,6 раза выше. При этом увеличение содержания крупнодисперсного Al приводит к снижению скорости горения по сравнению с композицией, не содержащей алюминий. Это связано с недогоранием металла и уходом тепла из зоны горения. При введении ультрадисперсного порошка отмечен рост скорости горения, который тем выше, чем больше содержание металла, введенного в топливо.

В этой же работе [5] установлено, что использование ультрадисперсных металлических катализаторов с размером частиц менее 1 мкм (УДП Fe, Cu, Ni), позволяет увеличить скорость горения алюминия дисперсностью 10 мкм в 1,1–1,47 раза. Такое поведение смесевых композиций, содержащих УДП металла, связано со снижением размера агломератов в каркасном слое поверхности горения [5].

Воспламенение и горение гелеобразных топлив, содержащих ультрадисперсный алюминий, изучены в [6]. Установлено, что при одинаковой температуре время задержки воспламенения гелеобразного топлива меньше, чем чистого керосина, при этом разница резко увеличивается с ростом температуры.

В обзоре [7] представлены экспериментальные данные о влиянии на процесс горения и состав конденсированных продуктов горения аэрогелей (диаметр ~ 100 нм) алюминия порошкообразных добавок LiF и Fe и проведено обобщение результатов исследований влияния сверхтонких порошков Cu, Ni, Sm, Si, C, B, W, Mo, Zr и Pd, а также промышленных порошков АСД-1 и АСД-4. Основной целью данного обзора является выяснение влияния изученных добавок на процесс нитридообразования при горении алюминия на воздухе. Показано, что добавки в зависимости от химической природы влияют на температурно-временные характеристики процесса горения и на фазово-морфологические свойства конденсированных продуктов. Основным фактором влияния добавок является максимальная температура при горении смесей аэрогелей алюминия с добавками. Среди изученных добавок наилучшими характеристиками обладает добавка бора, поскольку он обладает наибольшей теплотворной способностью.

В работе [8] нами рассмотрены перспективы применения редкоземельных элементов (обоснован их выбор) для ускорения окисления порошкообразного алюминия. Комплексный подход к исследованию свойств чистых РЗМ и их сплавов с алюминием в конденсированном состоянии позволил сделать вывод об особенностях взаимодействия компонентов, структуре в объеме и на поверхности частиц. Исследования термодинамики сплавообразования позволили установить сильное взаимодействие компонентов расплавов, которое приводит к образованию упорядочен-

ных микрогруппировок, соответствующих составу наиболее устойчивого интерметаллида. Эти результаты подтверждены данными по вязкости, электросопротивлению, магнитной восприимчивости расплавов и позволили провести оценку размеров упорядоченных микрообластей. Их диаметр составляет около 0,4-0,8 нм. Результаты изучения поверхностного натяжения сплавов показали, что при равной объемной концентрации, в зависимости от поверхностной активности РЗМ, содержание легирующей добавки в поверхностном слое может значительно отличаться (в десятки раз). Таким образом, поверхность жидкого сплава неоднородна и состоит из областей, обогащенных РЗМ (типа интерметаллида) и соответствующих объемной доле легирующего элемента. Поскольку упорядоченные области, относительно слабо связанные с разупорядоченной зоной, вытесняются в поверхностный слой, он и определяет свойства расплава.

Сегрегация легирующих элементов позволяет управлять свойствами реакционной поверхности как в жидком, так и в твердом состоянии.

Активность окисления зависит от состава интерметаллида и количества [8], но даже небольшие добавки РЗМ приводят к значительному ускорению взаимодействия. При этом наиболее значительно ускоряют окисление добавки элементов, обладающие высокой поверхностной активностью по отношению к алюминию и, одновременно, высокой химической активностью при взаимодействии с окислительной средой, что характерно для поливалентных металлов из ряда РЗМ [8]. Структурная и фазовая неоднородность в барьерном слое на поверхности частиц, а также разность термических коэффициентов расширения приводят к потере им защитных свойств, ускорению процесса энерговыделения и его полноты.

Экспериментальные результаты и теоретические оценки показали, что наибольшее влияние на увеличение скорости взаимодействия дисперсного алюминия оказывают фазовая и структурная неоднородности в слое продуктов окисления и объеме частиц, приводящие к их разрушению и диспергированию.

Разработанный подход к выбору активаторов окисления позволил предложить для этих целей Са и Ва, обладающие поверхностной активностью по отношению к Al и высокой реакционной активностью в окислительных средах.

Наиболее активно взаимодействие идет с порошками, содержащими выбранные РЗМ, Са и Ва (рис. 1). При этом значительно более низкие, чем у алюминия величины ΔG образования CaO и CaO , позволяют предположить восстановление этих оксидов на границе с расплавом и каталитическую роль щелочноземельных добавок в процессе активации окисления алюминия.

Увеличение дисперсности приводит к многократному росту скорости и полноты взаимодействия с газовой средой. Не только увеличение дисперсности приводит к значительному снижению температуры начала интенсивного взаимодействия, возрастанию скорости и полноты превращения при сопоставимых температурах. При одинаковой величине удельной поверхности алюминий, легированный Sm, например, окисляется значительно интенсивней (рис. 2). Аналогичная картина характерна и для других порошков.

Выбранные на основе критериев поиска активных элементов (поверхностная и химическая активность добавки) Ва и Са показали значительное повышение эффективности окисления как при небольших величинах удельной поверхности порошков ($0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ – кривые 4, 5), так при больших ($23\text{--}21 \text{ м}^2/\text{г}$ – кривые 1, 2) поверхностях (рис. 3).

Проведено исследование модифицированных порошков в составе модельных топлив на основе ПХА. Установлено (рис. 4), что определенную «каталитическую» активность проявляют такие легирующие добавки, как La и Sm.

Повышение скорости горения топлив при использовании таких сплавов, как УДА-La и УДА-Sm, по сравнению с УДА-18 (ультрадисперсный Al, с близкой удельной поверхностью) можно объяснить не только более высокой их удельной поверхностью, но также относительно большими значениями избыточной свободной энергии исходных порошков. Примечательно, что введение в структуру УДА практически всех исследованных металлов приводит к снижению коэффициента чувствительности скорости горения к давлению по сравнению с модельным топливом, содержащим алюминий обычной дисперсности (среднемассовый размер частиц $5,0 \text{ мкм}$).

Следовательно, модифицирование УДА сплавлением с другими металлами может быть эффективным средством регулирования баллистических характеристик топлив. Это положение подтверждено исследованиями модифицированных порошков и в нитратаммониевых составах.

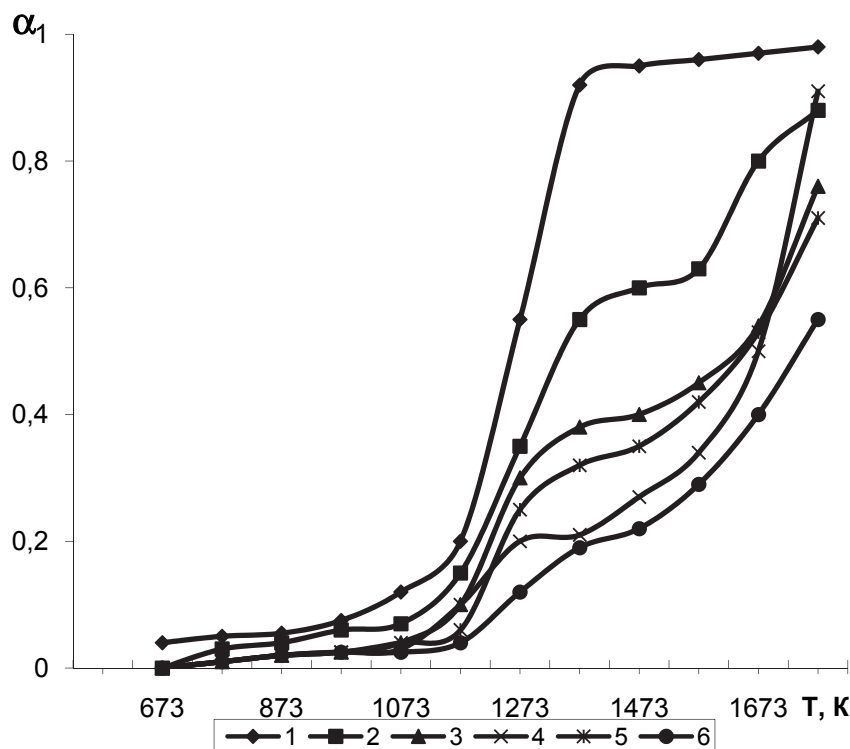


Рис. 1. Кинетические кривые окисления порошков алюминия и сплавов, полученных распылением азотом: 1 – Al-Ba; 2 – Al-Ca; 3 – Al-Sm; 4 – Al-Ce; 5 – Al-La; 6 – Al (содержание PЗМ 1,5 % мас.)

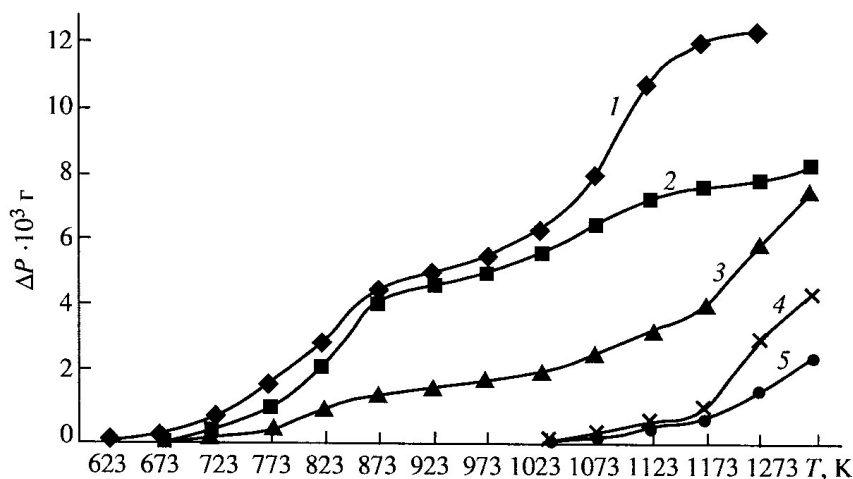


Рис. 2. Изменение массы образцов (ΔP) при скорости нагрева на воздухе 7,5 К/мин: 1 – Al+1,5%Sm ($S_{уд} = 20,9 \text{ м}^2/\text{г}$); 2 – Al чистый ($S_{уд} = 21,1 \text{ м}^2/\text{г}$); 3 – Al+1,5%Sm ($S_{уд} = 6,4 \text{ м}^2/\text{г}$); 4 – Al+1,5%Sm ($S_{уд} = 0,6 \text{ м}^2/\text{г}$); 5 – Al чистый ($S_{уд} = 0,6 \text{ м}^2/\text{г}$)

Кроме того, практически при равной удельной поверхности порошков УДА (около $20 \text{ м}^2/\text{г}$) введение модифицированного алюминия более сильно влияет на среднемассовый размер агломератов, образующихся на поверхности горения нитратаммониевых составов.

Таким образом, экспериментально подтверждено влияние поверхностных и объемных свойств ультрадисперсных алюминиевых порошков на глубину и скорость превращения частиц алюминия в волне горения топлив на основе нитрата и перхлората аммония. Повышение реакционной активности УДА легированием редкоземельными и другими металлами в условиях горения смесевых твердых топлив позволяет достигать более высоких уровней скорости горения по срав-

нению с УДА, при практически равной удельной поверхности порошков. Использование сплавов УДА-Ме позволяет создать быстрогорящие высокоэнергетические нитратаммониевые топлива при обеспечении комплекса технологических свойств топливных масс. Кроме того, снижение исходных размеров частиц легированного алюминия позволяет существенно уменьшить средне-массовый размер агломератов и повысить полноту энерговыделения при его окислении.

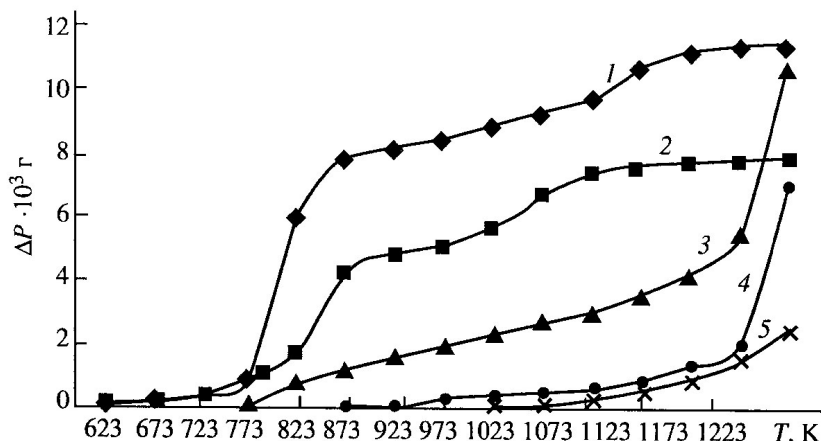


Рис. 3. Изменение массы образцов (ΔP) при скорости нагрева на воздухе 7,5 К/мин: 1 – $S_{уд} = 22,7 \text{ м}^2/\text{г}$; 2 – $S_{уд} = 8,3 \text{ м}^2/\text{г}$; 3 – $S_{уд} = 0,6 \text{ м}^2/\text{г}$; 4 – $S_{уд} = 0,6 \text{ м}^2/\text{г}$; 5 – чистый Al

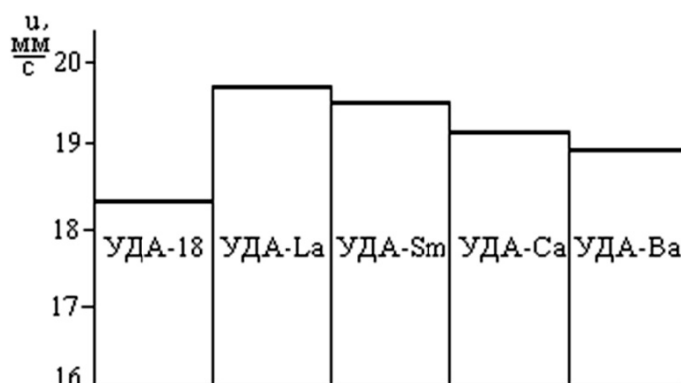


Рис. 4. Влияние природы модифицирующего металла на уровень скорости горения модельного перхлоратаммониевого топлива при $P = 4 \text{ МПа}$

Проанализированы условия оптимизации размеров нанометрового диапазона порошков для ЭКС. Показано, что при увеличении удельной поверхности, начиная с размера частиц вещества порядка 100 нм резко возрастает число атомов, обладающих повышенной активностью за счет поверхностной энергии. Это подтверждают полученные нами результаты по окислению порошков алюминия различной дисперсности. Экспериментально установлено, что частицы порошка, имеющие $d < 10 \text{ нм}$ практически на 99 % объема окисляются при пассивации в процессе получения и стабилизации наноразмерных порошков алюминия. При среднем диаметре 100 нм окисляется 22,5 %, а при диаметре 300 нм около 2 % объема частицы находится в виде оксида.

Таким образом, несмотря на увеличение активности наноразмерных порошков за счет избыточной поверхностной энергии, накопления дефектов структуры при быстром охлаждении в газоплазменном реакторе, в процессе пассивации кислородом воздуха теряется значительная часть активного металла. Поэтому оптимальный средний диаметр частиц лежит в пределах 100–200 нм. При увеличении дисперсности необходим поиск составов и условий нанесения защитных покрытий для обеспечения стабильности свойств активных порошков. Представляет интерес использование для этих целей основных компонентов энергетических конденсированных систем, а также органических и неорганических модификаторов поверхности.

Разработанные научные подходы к решению проблемы активации металлического горючего, на наш взгляд, могут быть успешно использованы для повышения энергетических параметров ЭКС различного назначения. В области легирования могут оказаться эффективными многокомпонентные сплавы на основе Al, Mg, В с поливалентными, поверхностно-активными добавками. Здесь имеются перспективы, связанные с дальнейшим увеличением дисперсности. Однако возникает проблема стабильности наноразмерных порошков их совместимости с компонентами ЭКС. В этой связи представляют интерес органические модификаторы, компоненты энергетических материалов с активными продуктами разложения. Как отмечалось выше, не ясен в полной мере механизм каталитического воздействия металлических добавок на процесс разложения энергетических материалов. До настоящего времени не в полной мере опробовано комплексное воздействие модификаторов различной природы, например, легирование и использование таких добавок, как гидраты поливанадатов щелочных металлов.

Задача повышения мощности энергетических систем различного назначения может быть решена только совместными усилиями специалистов в области фундаментальных исследований и прикладных, специальных. Важен системный подход в исследовании механизмов и кинетики реакций для установления наиболее перспективных направлений активации металлических горючих с возможностью испытаний по стандартным методикам, разработанным для различного типа ЭКС.

Литература

1. Цуцуран, В.И. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив: учеб. / В.И. Цуцуран, Н.В. Петрухин, С.А. Гусев. – М.: МО РФ, 1999. – 322 с.
2. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства) / С.Ф. Тихов, В.Е. Романсинов, В.А.Сазыков и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. Филиал «Гео», 2004. – 205 с.
3. Производство и применение алюминиевых порошков и пудр / В.Г. Гопаенко, Б.Р. Осипов, Б.П. Назаров и др. – М.: Металлургия, 1980. – 68 с.
4. О некоторых закономерностях горения дисперсных металлов в конденсированных системах / В.М. Мальцев, А.Л. Брейтер, Е.Н. Попов, В.Л. Великанов // Физика аэродисперсных систем: сб. – Киев; Одесса, 1989. – Вып. 32. – С. 77–87.
5. Влияние дисперсности добавок металлов на скорость горения смесевых композиций / В.А. Архипов, А.Г. Коротких, В.Т. Кузнецов, Л.А. Савельева // Химическая физика. – 2004. – Т. 23, № 9. – С. 18–21.
6. Воспламенения гелеобразных топлив, содержащих ультрадисперсный алюминий / В.А. Архипов, Г.В. Иванов, А.Г. Коротких и др. // Химическая физика. – 2003. – Т. 22, № 8. – С. 30–33.
7. О влиянии добавок на горение аэрогелей алюминия (Обзор) / А.А. Громов, Е.М. Попенко, А.П. Ильин, В.И. Верещагина // Химическая физика. – 2005. – Т. 24, № 4. – С. 69–83.
8. Перспективы применения редкоземельных элементов для ускорения окисления порошкообразного алюминия / В.Г. Шевченко, В.И. Кононенко, А.В. Чураев и др. // Химическая физика. – 2005. – Т. 24, № 8. – С. 92–95.

Поступила в редакцию 19 июня 2012 г.

Шевченко Владимир Григорьевич. Доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией «Физико-химия дисперсных систем», Институт химии твердого тела УрО РАН. Область научных интересов – физико-химические основы управления реакционной активностью дисперсных металлических систем и механизм взаимодействия ультра- и наноразмерных порошков с активными газовыми средами. Тел.: +7 (343) 374-39-71; e-mail: Shevchenko@ihim.uran.ru

Shevchenko Vladimir Grigoryevich. Ph.D., Head of the Laboratory of the physical chemistry of the dispersive systems, Institute of Solid State Chemistry UB RAS. Research interests, physical and chemical principles control the reaction activity of dispersed metal systems and the mechanism of interaction between ultra- and nano-sized powders with active gas media. Tel.: +7 (343) 374-39-71, e-mail: Shevchenko@ihim.uran.ru