

Реакционная активность и физико-химические характеристики активированных порошков алюминия

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук

shevchenko@ihim.uran.ru



➤ **Высокие защитные свойства оксидной пленки на поверхности частиц порошка Al и низкая температура плавления металла не позволяют полностью реализовать его энергетический потенциал**

Легирование металлами (РЗМ, ЩЗМ) с повышенной поверхностной и реакционной активностью снижает защитные свойства барьерного слоя продуктов взаимодействия на поверхности частиц дисперсного Al.

Кононенко В.И., Шевченко В.Г. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. - Екатеринбург: УрО РАН, 2006. -238 с.

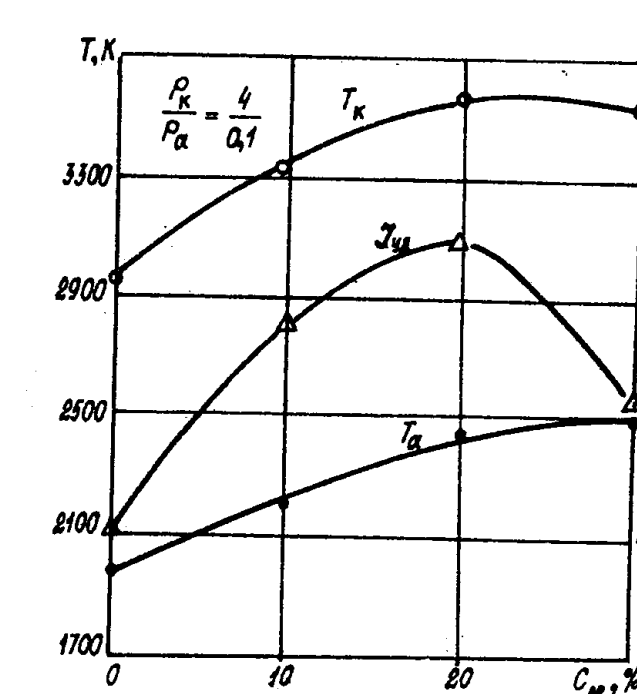
Шевченко В.Г., Волков В.Л. И др. Влияние поливалентных натрия и калия на процесс окисления порошка алюминия // Физика горения и взрыва. 1996, т. 32, с. 91-94

Металлические горючие

Потребное количество кислорода и удельная энтальпия образования оксидов

Горючее	O ₂ , кг/кг	Q ₂ , кДж/кг с окислителем	
		O ₂	NH ₄ ClO ₄
Бериллий	1,78	24376	10868
Литий	1,14	20008	9865
Бор	2,22	18297	7775
Алюминий	0,89	16427	8611
Магний	0,658	14918	8527
Водород	8,0	13433	-
Углерод	2,67	8977	-
Скандий	0,53	13843	-

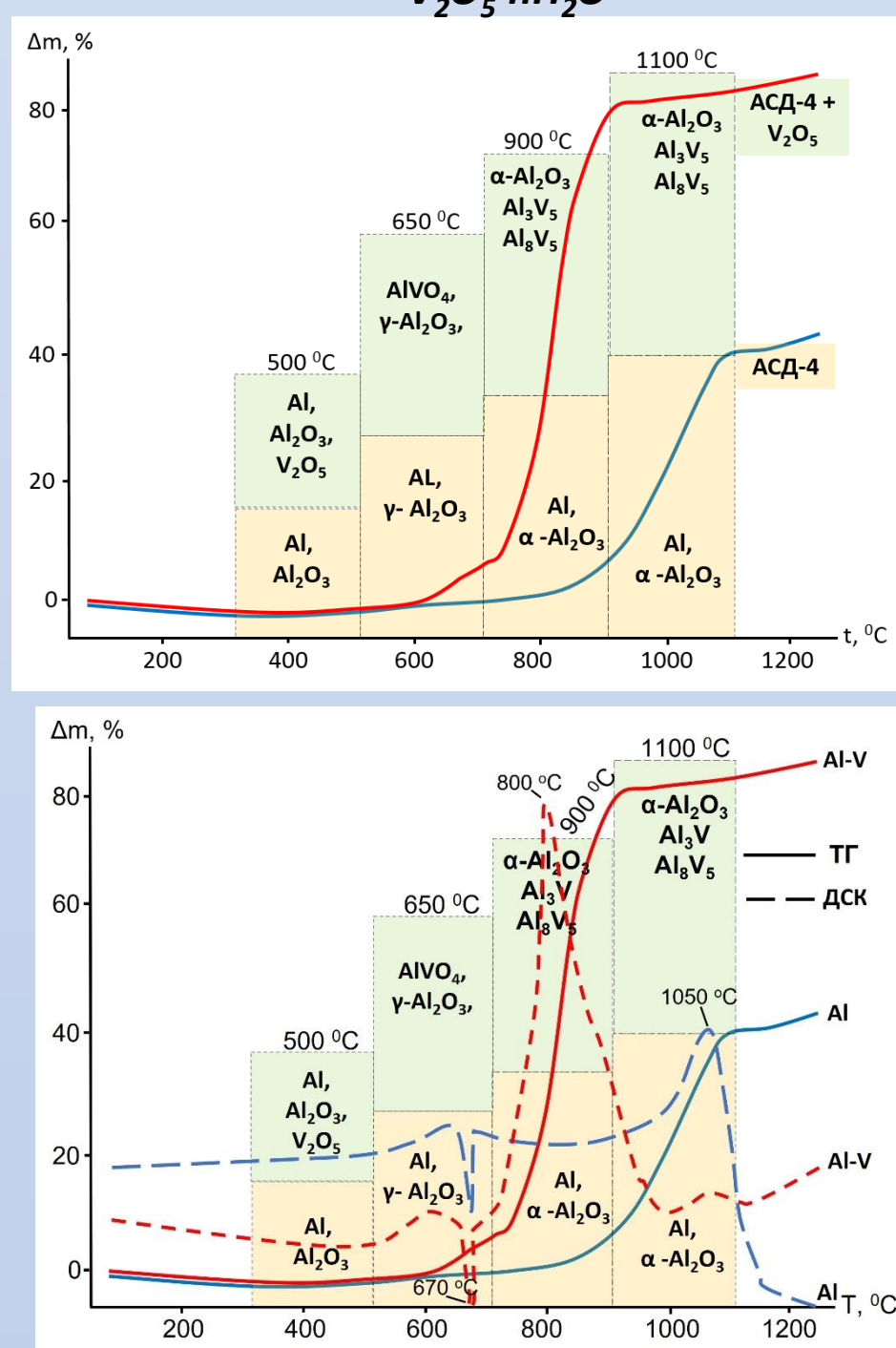
Зависимость удельного импульса ($I_{уд}$), температур конденсированных продуктов сгорания (T_p) и газообразных (T_g) от содержания Al в топливе



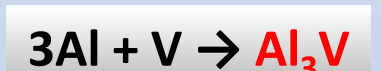
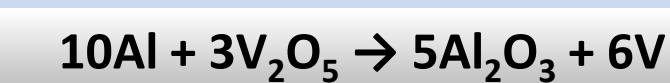
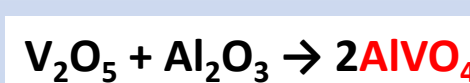
Разработаны физико-химические основы управления реакционной активностью высокодисперсных порошков на основе алюминия за счет формирования на поверхности частиц слоев с заданными составом и свойствами

Влияние дисперсности и легирования на баллистические характеристики топлив

Покрывание частиц алюминия гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$

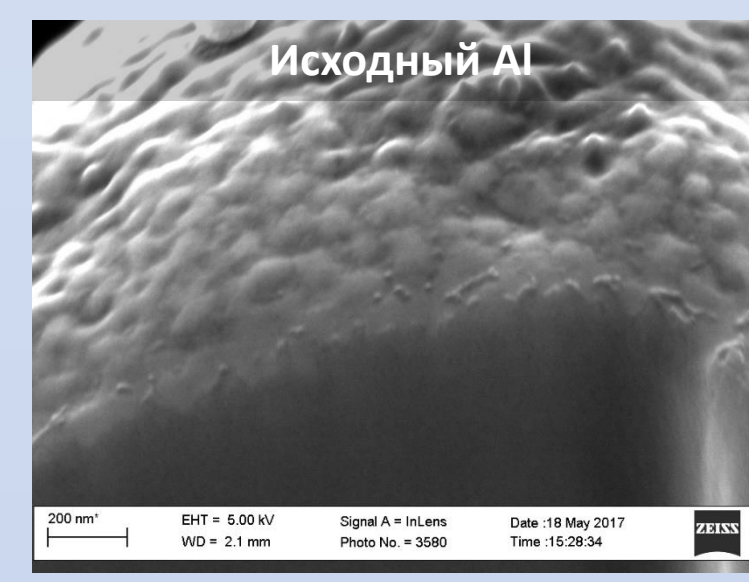


В основе ускорения окисления алюминия лежит термитное взаимодействие и доставка окислителя к поверхности горения за счет поливалентности ванадия

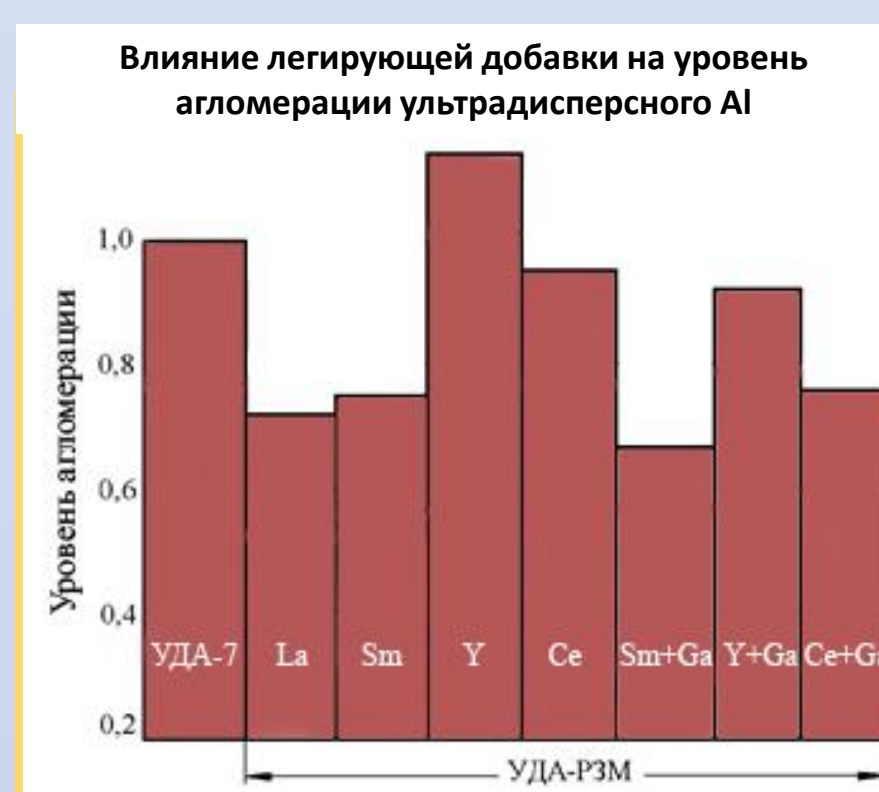


• Термитная реакция и реакция образования низкоплавкого оксида $AlVO_4$ инициируют окисление алюминия.

• Постоянная смена фазового состава продуктов окисления, связанная с поверхностной активностью оксида V и его поливалентностью, приводит к потере защитных свойств оксидной пленкой на поверхности частиц Al и облегчению тепло- и массопереноса в зону химической реакции.



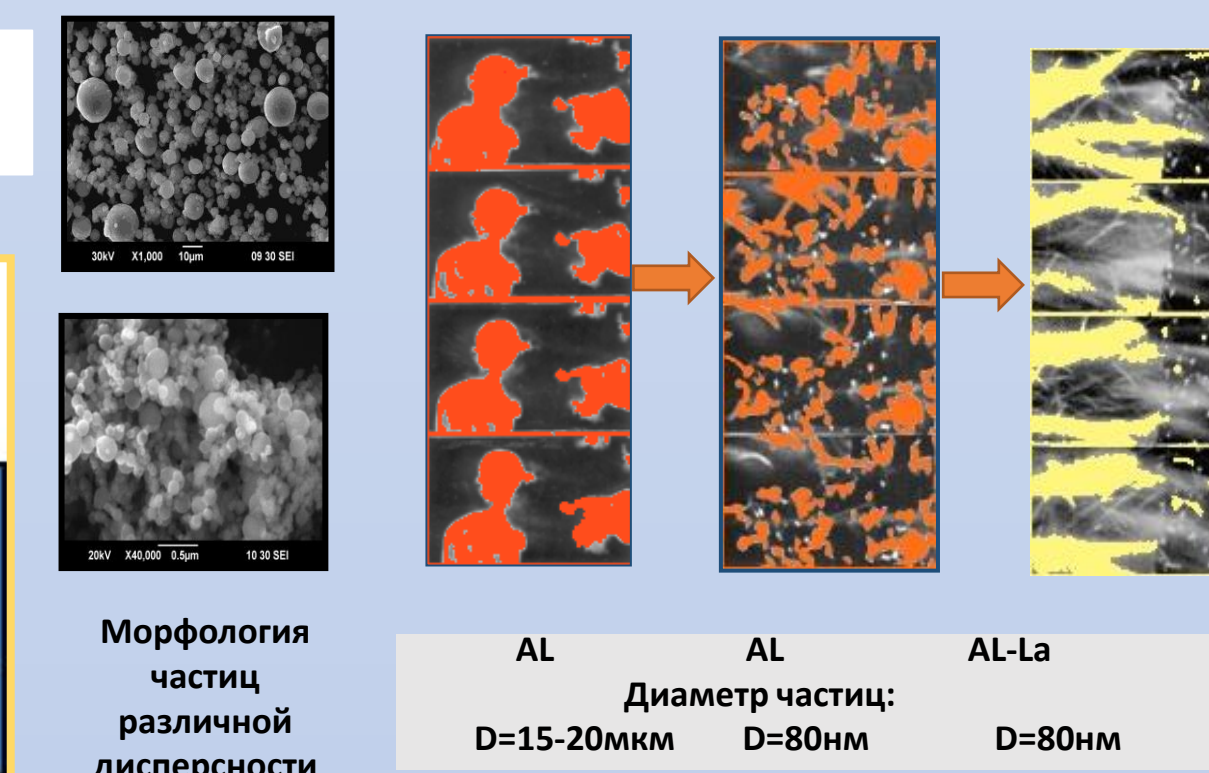
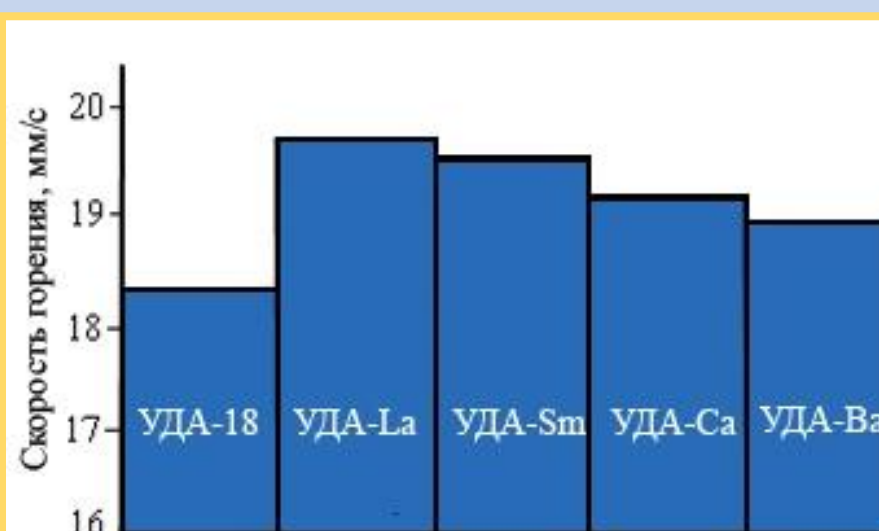
➤ Нанесенный гель образует на поверхности частиц Al наноструктурированный слой оксида, пропитанного $V_2O_5 \cdot nH_2O$.



В ИХТ УрО РАН разработаны научные основы синтеза высокоэффективных металлических горючих на основе алюминия для энергетических конденсированных систем различного назначения. Легирование активными элементами (РЗМ, ЩЗМ и др.) позволяет создать наноструктурированные металлические горючие, обладающие высокой скоростью и полнотой сгорания в диапазоне размеров частиц от микрометров до нанометров.

Увеличение интенсивности горения при возрастании дисперсности и легирования металлического горючего

Влияние легирующей добавки на скорость горения модельного топлива на основе ПХА



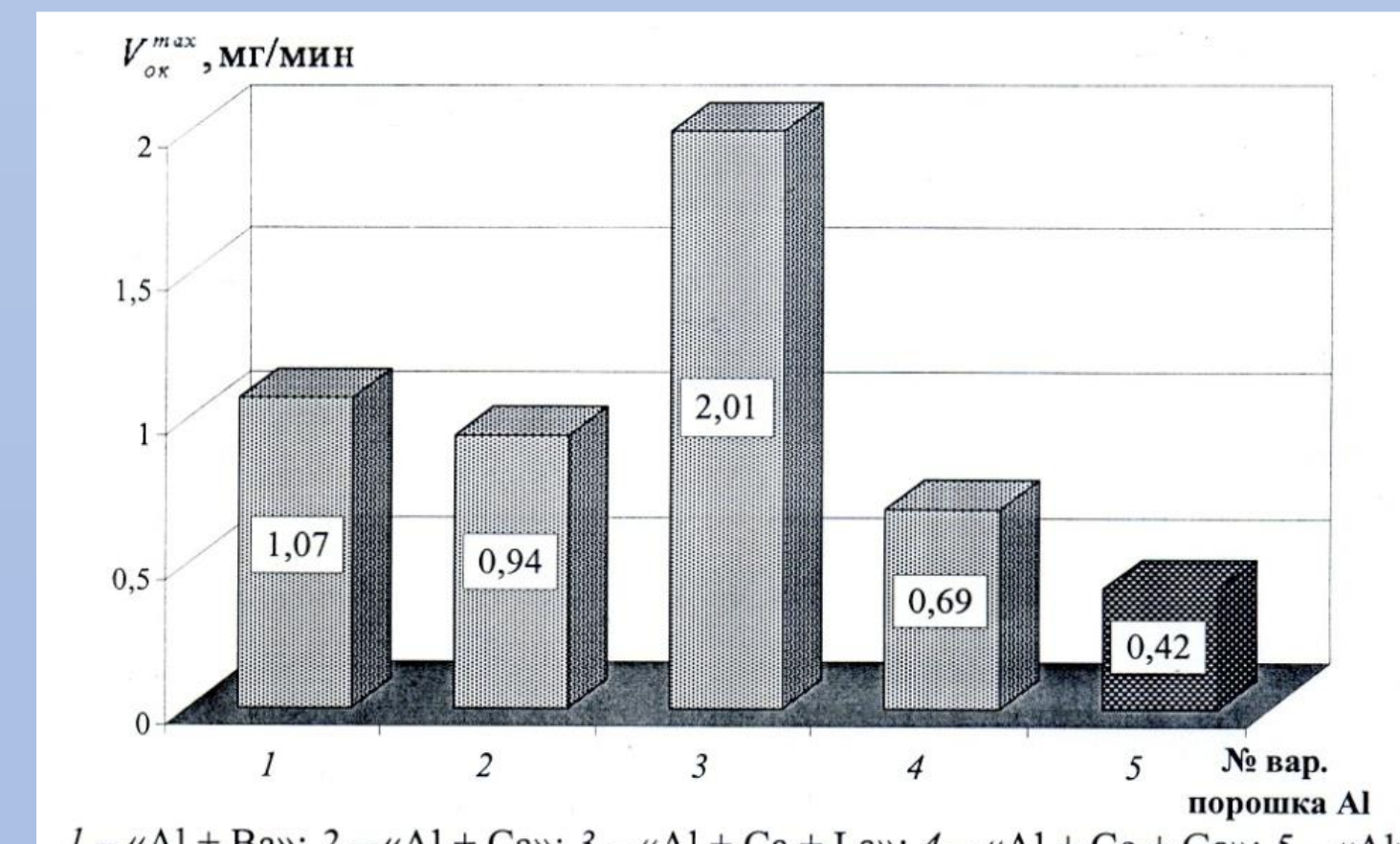
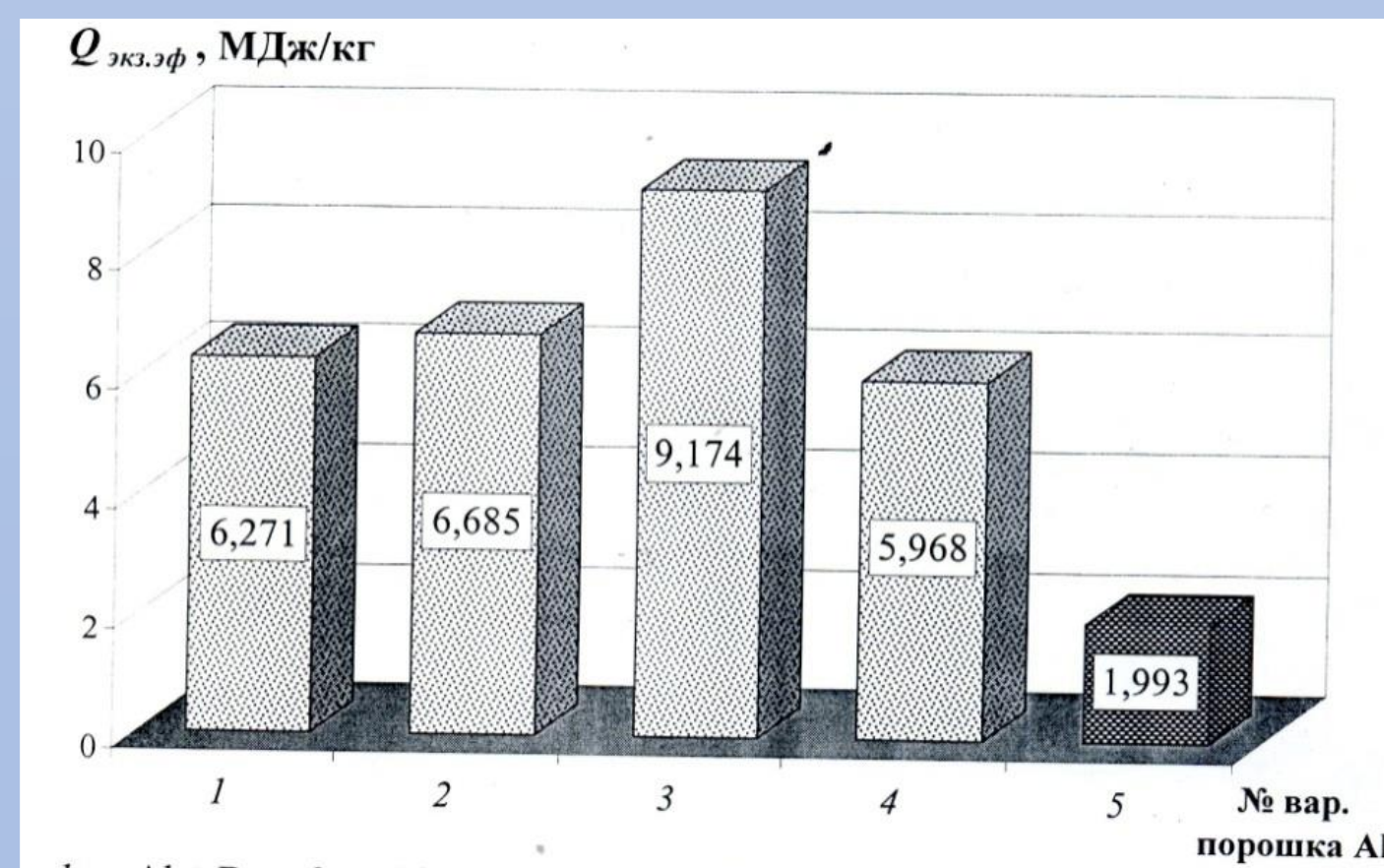
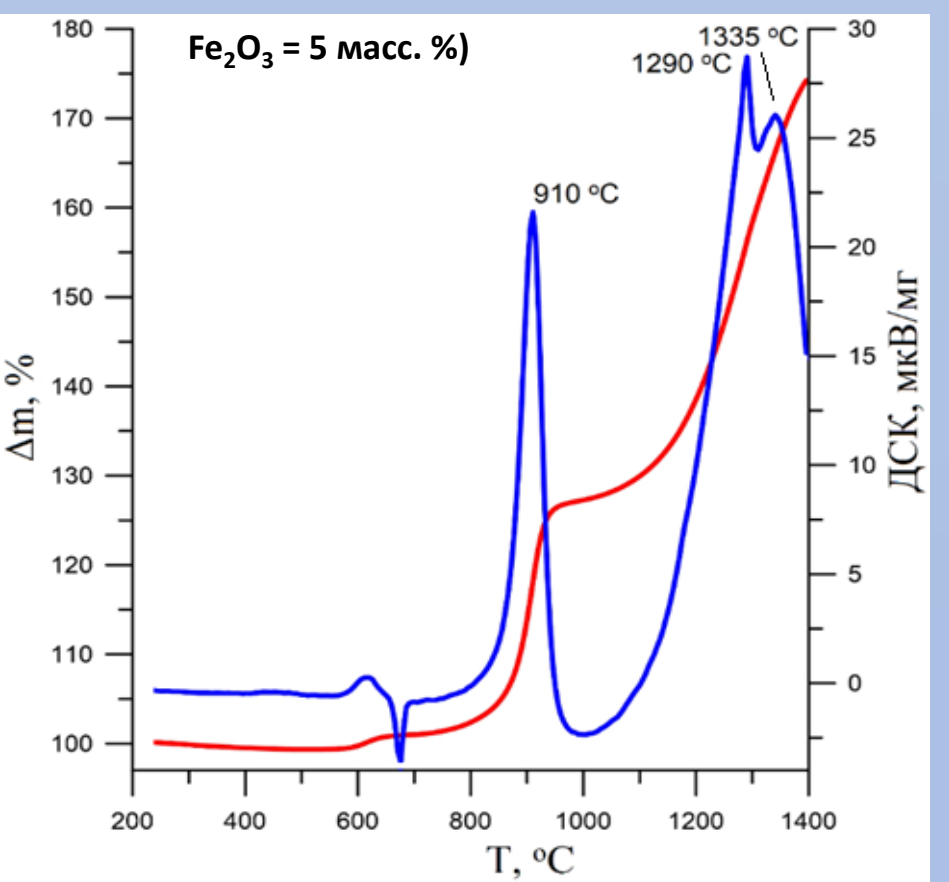
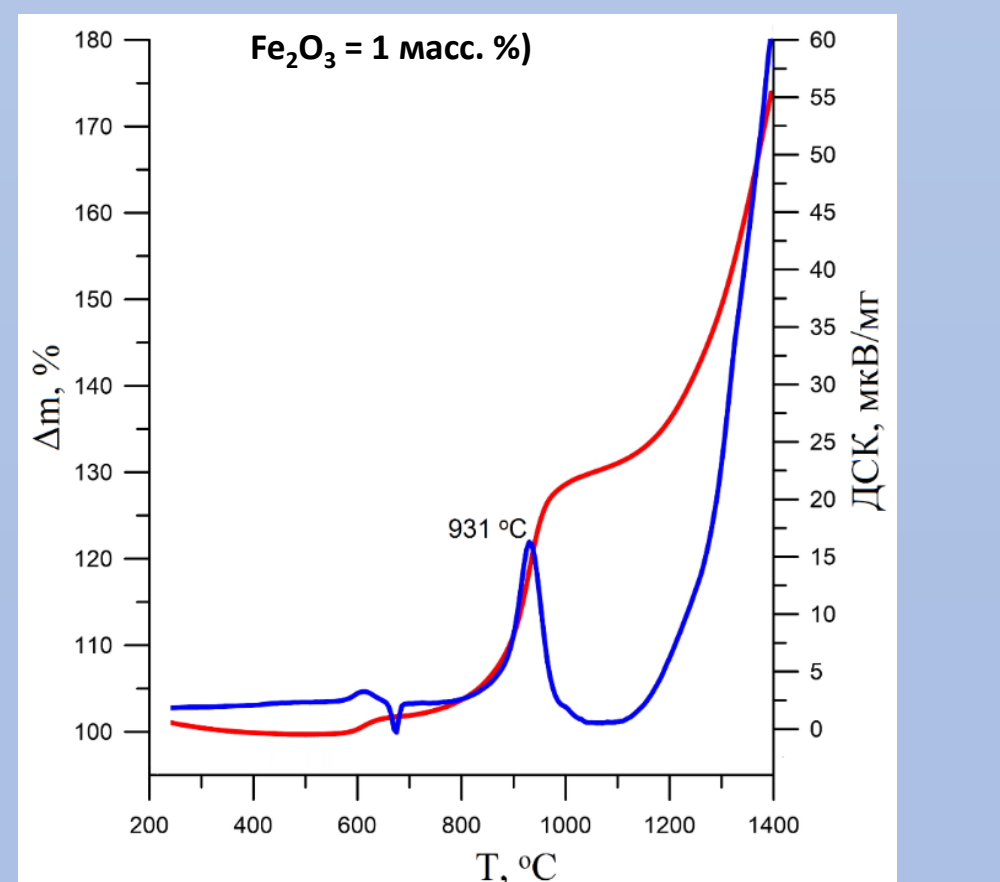
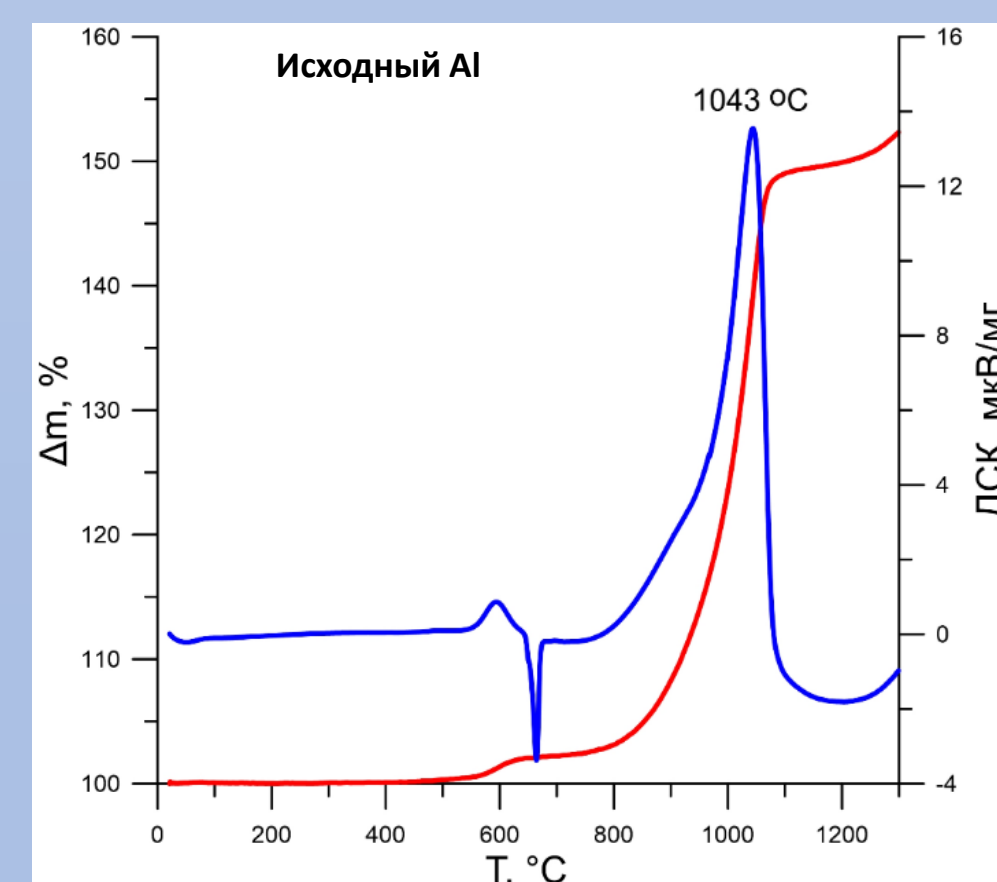
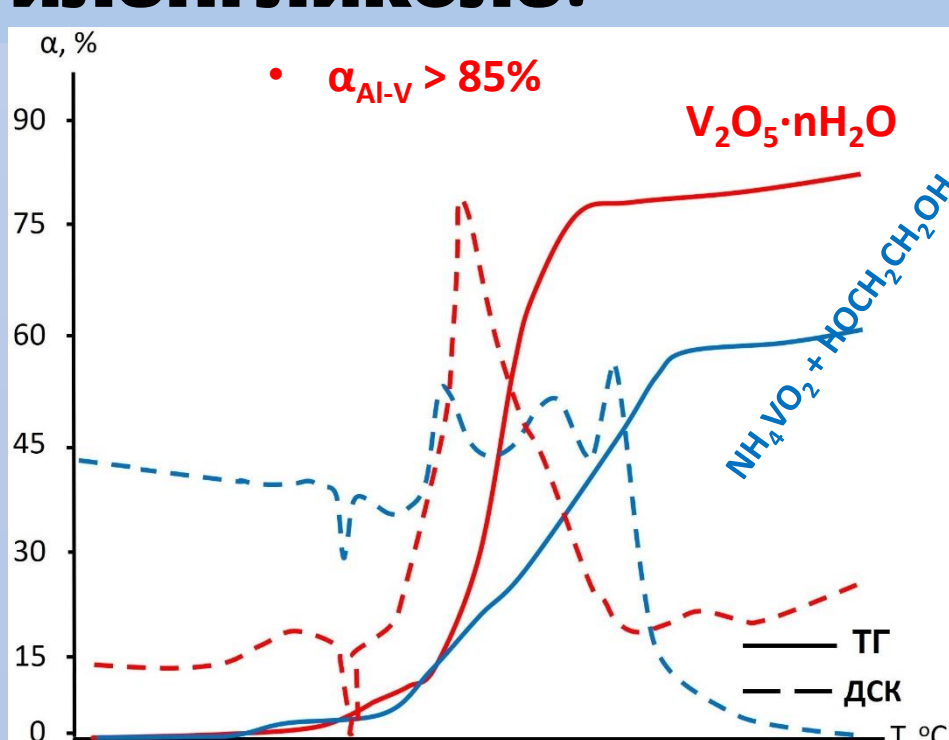
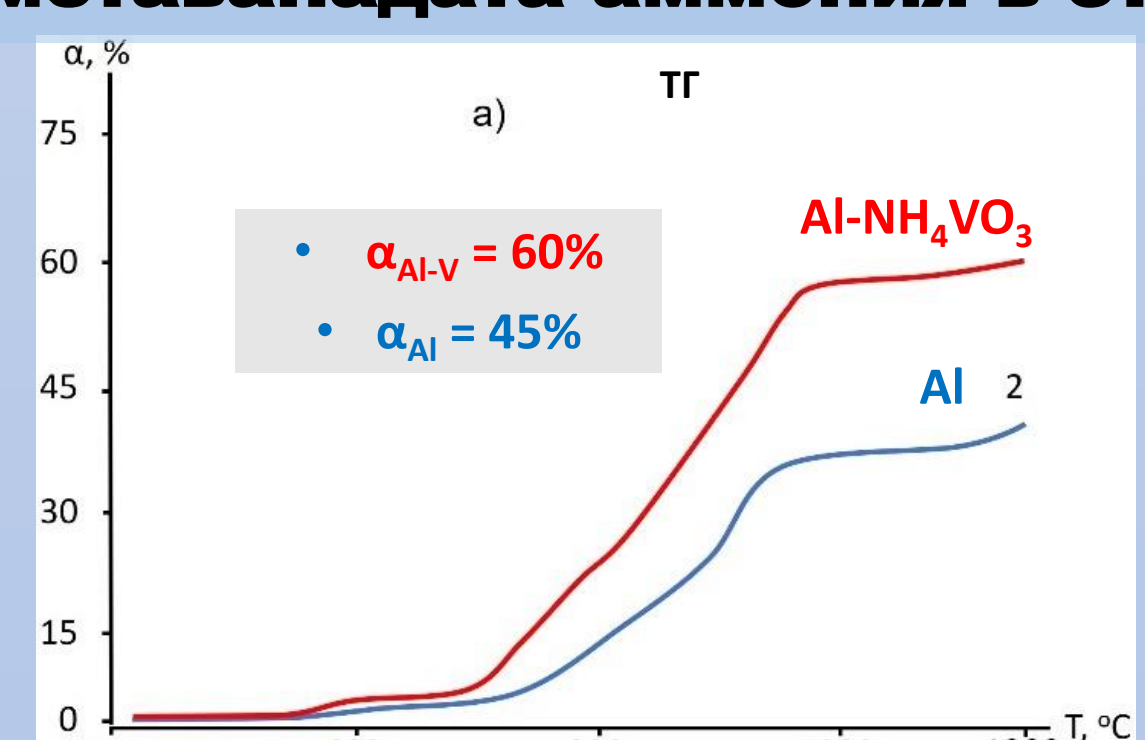
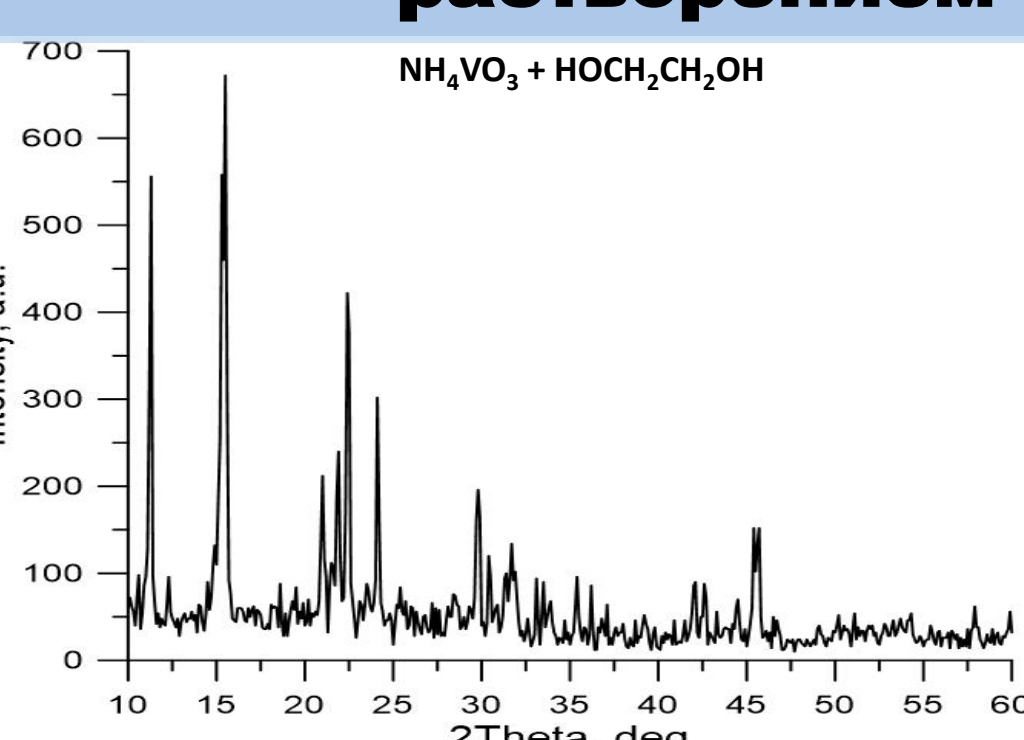
Установлено микронеоднородное строение сплавов Al-РЗМ в конденсированном состоянии. Высокая реакционная активность упорядоченных микрогруппировок (диаметр около 1nm), обогащенных РЗМ, облегчает доступ окислителя на большую глубину. Образование и рост разнообразных по составу и свойствам фаз продуктов взаимодействия приводит возникновению напряжений и трещин в барьерном слое, облегчению доступа окислителя, повышению скорости и полноты процесса. Предложенная модель дает возможность выделить основные факторы влияющие на полноту и скорость окисления дисперсных систем на основе алюминия:

- поверхностная активность легирующей добавки;
- реакционная активность по отношению к окислительной среде;
- поливалентность добавки при взаимодействии.

Результаты анализа удельного тепловыделения и скорости горения порошков алюминия модифицированного Ba, Ca

• Процесс разложения более долгий, по сравнению с модификатором $V_2O_5 \cdot nH_2O$, требуются энергетические затраты.

Активный пентоксид появляется на дифрактограммах лишь выше 400 °C

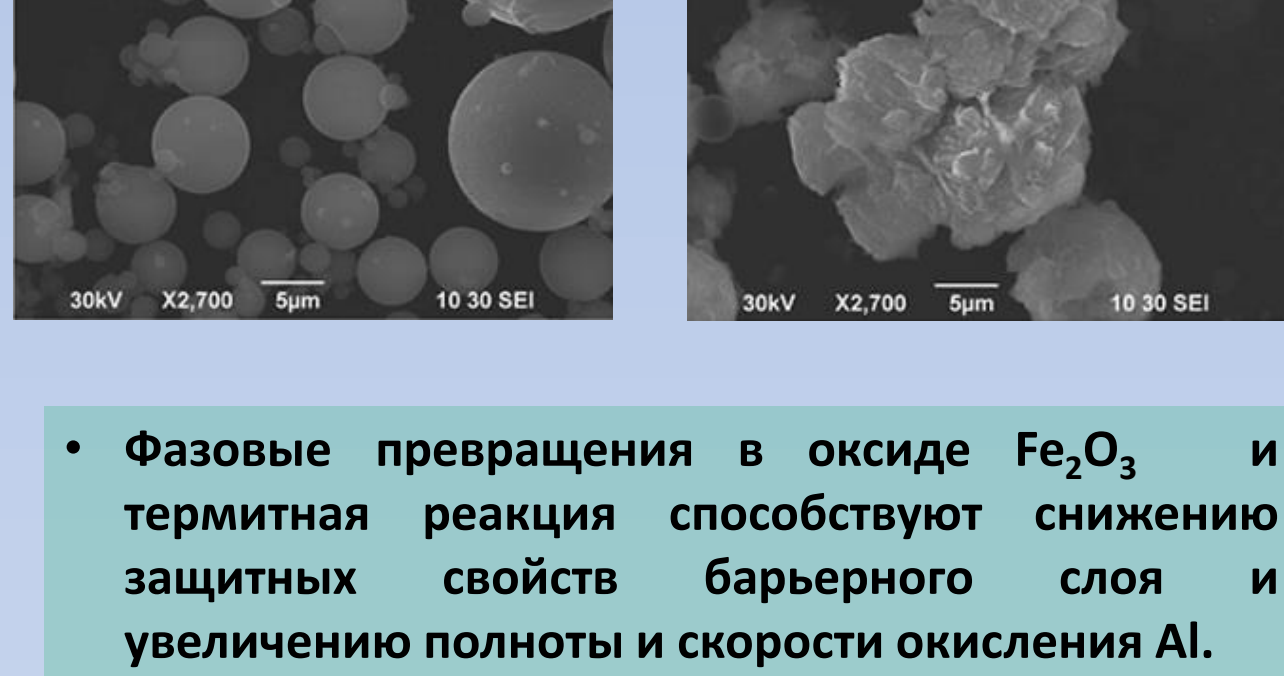
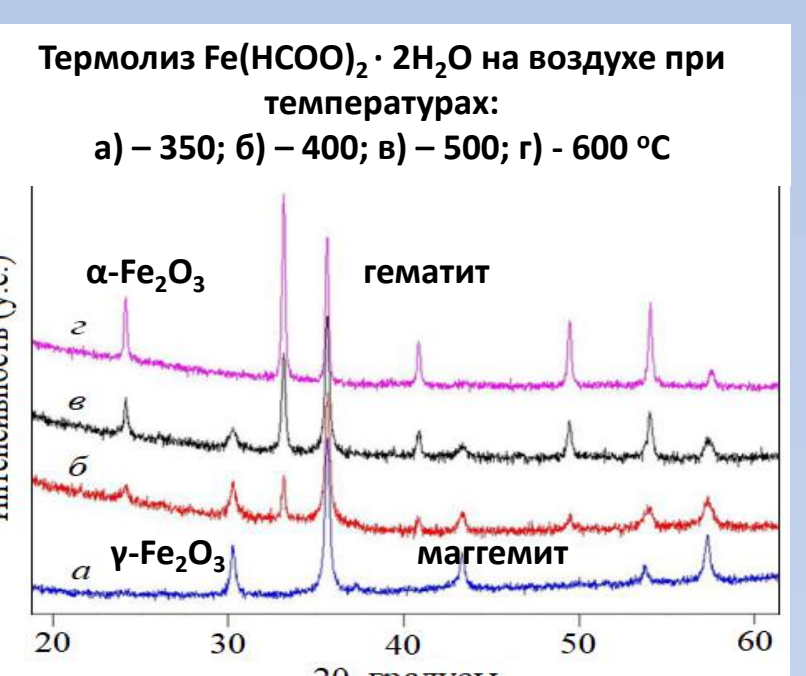
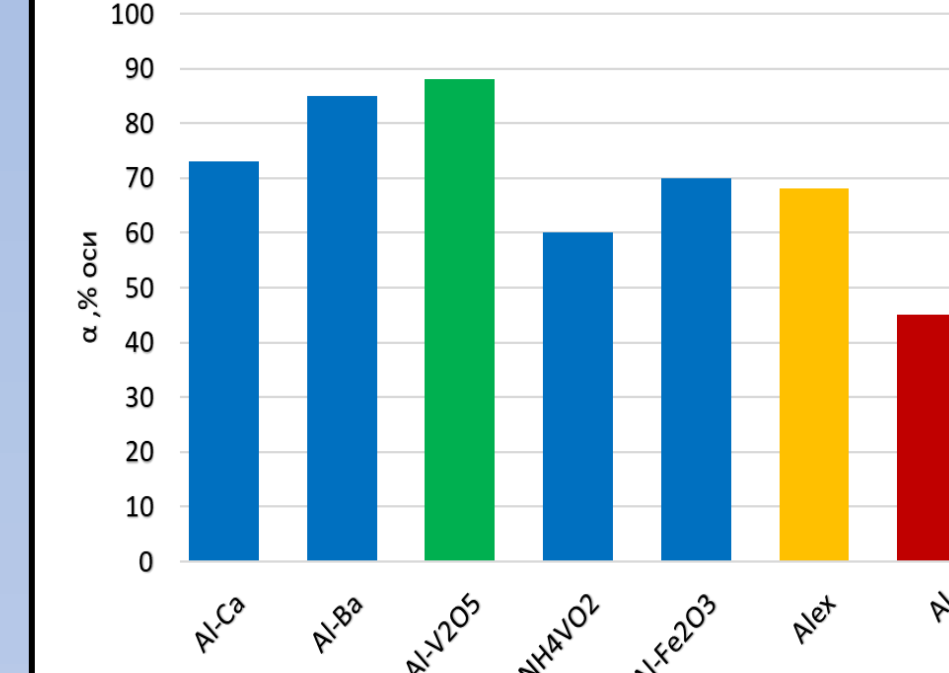
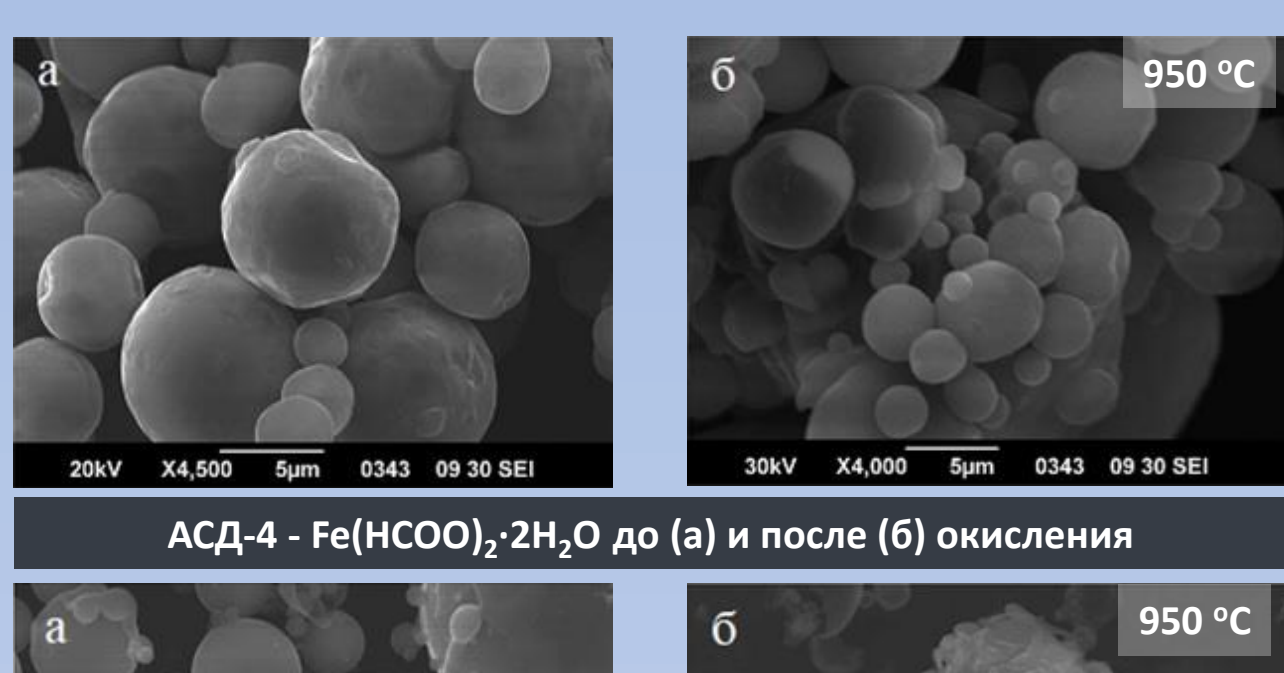
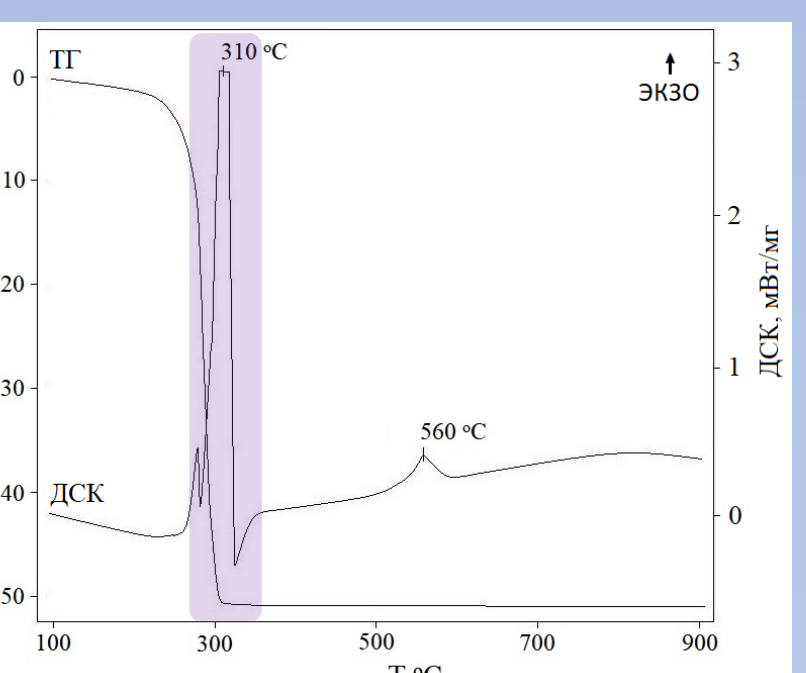


Добавки Fe_2O_3 в количествах, не приводящих к значительному снижению содержания Al в порошках, активируют окисление порошкообразного металлического горючего

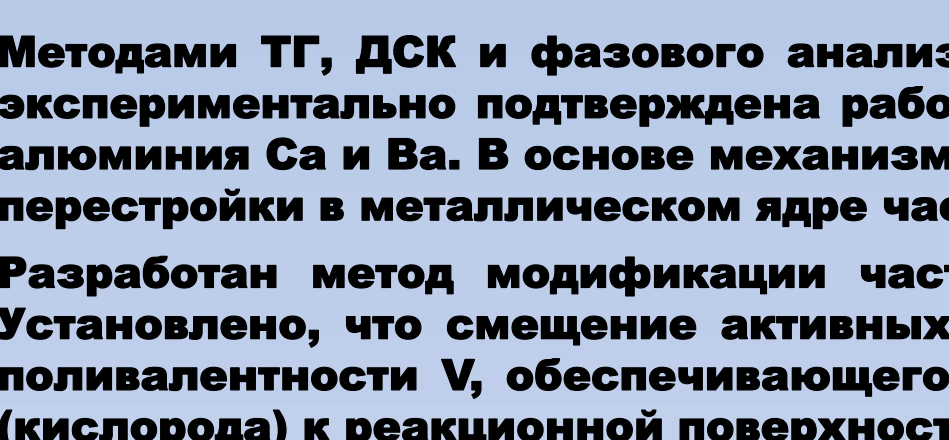
Термитное взаимодействие на поверхности частиц (пики на кривых ДСК при 931, 910 и 893 °C) способствует повышению удельного тепловыделения и полноты окисления Al.

АСД-4 до (а) и после (б) окисления

Сравнение эффективности модификаторов



• Фазовые превращения в оксиде Fe_2O_3 и термитная реакция способствуют снижению защитных свойств барьерного слоя и увеличению полноты и скорости окисления Al.



Методами ТГ, ДСК и фазового анализа продуктов взаимодействия, с использованием источника синхротронного излучения в аналогичных условиях на воздухе, экспериментально подтверждена работоспособность критерия выбора легирующих элементов для активизации окисления дисперсного Al на примере легирования алюминия Ca и Ba. В основе механизма ускоренного окисления, кроме поверхностной и реакционной активности легирующей добавки лежат структурные и фазовые перестройки в металлическом ядре частиц и продуктах окисления на их поверхности.

Разработан метод модификации частиц порошков алюминия путем формирования на их поверхности наноструктурированного покрытия, содержащего V_2O_5 . Установлено, что смещение активных этапов взаимодействия в низкотемпературную область и ускорение окисления модифицированного Al происходит за счет поливалентности V, обеспечивающего структурные и фазовые перестройки на поверхности и в глубине окисляющегося алюминия, а также доставку окислителя (кислорода) к реакционной поверхности металла.

Разработан метод модификации микронных порошков Al путем пропитки поверхности металла насыщенными растворами форматов состава $M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Fe$). Образование жидкой фазы при взаимодействии оксидов Al с железом приводит к потере защитных свойств продуктов окисления и ускорению процесса. Интенсивность окисления модифицированных порошков повышается с увеличением содержания в них Fe.

* Наибольшее существенное снижение температуры начала окисления Al ($\Delta T_{на.} \sim 13\%$) достигается путем его модифицирования Ca+La и Ce+Ga в количестве 1,5 масс. % и 0,1 масс %, соответственно.

* С целью значительного увеличения максимальной скорости окисления Al (в ~ 5 раз) целесообразно использовать модификатор Ca+La в количестве 1,5 масс. %.

* Модифицирование Ba и Ca+La в количестве 1,5 масс. % приводит к повышению в температурном диапазоне $T=20...1000$ °C полноты окисления порошков Al в ~ 6 раз.

* Максимальное повышение величины экзотермического эффекта окисления Al (в 4,6 раза) в интервале температур $T=20...1000$ °C достигается путем включения в его состав модификатора Ca+La в количестве 1,5 масс. %.

* Наиболее эффективным модификатором Al из использованной группы элементов является система Ca+La, обеспечивающая повышение всего комплекса рассмотренных характеристик.

Применение алюминиевого порошка, легированного Ca и Ba, увеличивает полноту сгорания высоконаполненной полимерной композиции до 30%, по сравнению с контрольной композицией на основе