

Расчетная эффективность улавливания составляет 87%.

В приведенных расчетах не учитывалась самопроизвольная коагуляция частиц, которая должна обеспечить большую степень укрупнения частиц и, следовательно, более высокую эффективность разработанной конструкции, что может быть подтверждено только в производственных условиях.

Заключение

В результате проведенных работ получены следующие результаты:

–проведенные экспериментальные исследования процесса ультразвуковой коагуляции частиц под действием ультразвуковых колебаний подтвердили эффективность и целесообразность УЗ коагуляции частиц;

–теоретически установлено что степень укрупнения частиц при воздействии ультразвуковых колебаний с уровнем звукового давления 145 дБ возрастает в 3 раза по условному диаметру частиц в течении первых 2 секунд УЗ воздействия при концентрации 50 г/м³ и до 6-ти раз при концентрации 200 г/м³;

–проведены экспериментальные исследования процесса коагуляции, подтвердившие результаты теоретических исследований;

–проведено моделирование режимов работы коагуляционной камеры на основе аппарата ВЗП, показавшее эффективность улавливания дисперсных частиц размером

0,5 мкм и менее с эффективностью 87% (без УЗ колебаний) и не менее 90% с учетом коагуляции частиц при наличии УЗ воздействия;

– разработана конструкция коагуляционной камеры на основе пылеуловителя со встречными закрученными потоками, рекомендуемого для промышленного применения;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Шалунов А.В. Акустическая коагуляция аэрозолей [Текст] / А.В. Шалунов, В.Н. Хмелёв, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, Д.С. Абраменко // Ползуновский вестник. – 2008. – №1-2. – С.66-75.

2.Савченко, Н.С. Синтез и исследование свойств конструктивных и функциональных материалов на основе оксида кремния IV [Текст]. Автореферат диссертации канд. хим. наук. / Томск, 2008 г.

3.Седунов, С.Г. Разработка способа получения наноразмерных коллоидных систем на основе диоксида кремния [Текст] / С.Г. Седунов, М.П. Ступникова, О.М. Демидов, К.А. Тараскин, А.В. Козырева, Е.В. Филатов // Молекулярные технологии. Т. 5. – Дубна: Научно-исследовательский институт прикладной акустики. – 2008. – С. 263-275.

4.Хмелев, В.Н. Разработка пьезоэлектрических ультразвуковых колебательных систем для интенсификации процессов в газовых средах [Текст] / В.Н. Хмелев, С.С. Хмелев, С.Н. Цыганок, А.Н. Лебедев, А.Н. Галахов // Известия Тульского Государственного университета, серия: технические науки, - 2010, - Вып.1 с.148-153

5.Латкин, А.С. Гидродинамика и тепломассообмен в вихревых аппаратах [Текст] /А.С. Латкин. – Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ 2005. – 159 с.

УДК 544.77:532.584.22

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НАНОРАЗМЕРНОГО АЛЮМИНИЯ В ЭКС С АКТИВНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

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

Приведены результаты термогравиметрических исследований смесей активного связующего и наноразмерных порошков алюминия, имеющих различные защитные покрытия. Описаны особенности морфологических изменений агломератов наноразмерных частиц алюминия, пассивированных жидкими реагентами. Изложен метод, позволяющий выбрать оптимальный вариант защитного покрытия для применения наноалюминия в топливных системах на основе активного связующего.

Ключевые слова: наноразмерный алюминий, защитные покрытия, энергетические конденсированные системы (ЭКС).

Введение

Применение наноразмерного алюминия в качестве одного из компонентов современного ракетного топлива на сегодняшний день

достаточно проблематично, что связано в основном с высокой химической активностью наноалюминия и склонностью к агломерации. Высокая химическая активность наноразмер-

ных алюминиевых порошков способствует более интенсивному окислению по сравнению с микронными порошками ещё до применения в энергетических конденсированных системах, то есть в период хранения. Известно, что этот процесс значительно влияет на свойства наноалюминия, такие как содержание активного металла, дисперсность и агломерацию частиц [1]. Возможности устранения этих недостатков посвящено большое количество экспериментальных работ, позволяющих оградить наноразмерный алюминий от влияния воздушной атмосферы и её влажности с помощью защитных плёнок. Химический состав таких плёнок достаточно разнообразен и может включать как органические (полимеры, органические кислоты и т.п.), так и неорганические компоненты (металлы, оксиды металлов и т.д.), наиболее простым и часто используемым методом нанесения таких плёнок является пассивация в растворах химических реагентов [2].

Разнообразие предлагаемых сегодня защитных покрытий даёт возможность выбора алюминиевого порошка, который возможно будет достаточно инертен в отношении других компонентов топлива. Таким образом, проблему применения наноразмерного алюминия в конкретной топливной системе можно свести к выбору определённого покрытия.

В литературе практически отсутствуют данные такого характера, поэтому, на наш взгляд, подобные исследования необходимы.

В данной работе представлены результаты, позволившие выбрать оптимальное защитное покрытие наноалюминия в случае его использования как компонента смесового топлива на основе полимера метилполивинилтетразола (МПВТ–А) [3], пластифицированного нитроэфиром.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала в экспериментах использовался наноразмерный порошок Al со среднесчётным диаметром частиц 200 нм, изготовленный методом электрического взрыва проводников (ЭВП) в инертной среде аргона. Для получения защитных покрытий этот порошок обрабатывался воздухом или раствором, который содержал наносимый химический реагент. Также были изучены порошки алюминия, пассивированные воздухом и дополнительно обработанные растворами. Связующее представляло собой 15 % - ный раствор метилполиви-

ниттетразола в эвтектической смеси нитроэфиров с нитроаминами.

Исследовались порошки, пассивированные растворами полимеров Сурэл и Viton, органических соединений: оксихинолина, стеариновой кислоты, глиоксаля, глицина, триметилсилилхлорида и нитраминопропионитрила. Код образца, химический реагент, растворитель и концентрация растворов представлены в таблице 1. Покрытия на частицах формировались при выдержке в этих растворах, затем растворитель либо полностью отгонялся, либо сливался, а порошок сушился под вакуумом. Образцы 5–8 после выдержки (перед сушкой) дополнительно промывали соответствующим растворителем.

Влияние покрытий на физико-химические свойства соответствующих топливных систем (смесей связующего с наноразмерными алюминиевыми порошками) проверялись с помощью термогравиметрических методов. Измерения проводились на термоанализаторе TGA/SDTA 851^e «Mettler Toledo» в диапазоне температур 25–1200 °С в атмосфере воздуха, при скорости нагрева 50 °С/мин.

Для изучения процессов окисления порошков в водной среде образцы выдерживались в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 48 часов. Для выяснения совместимости компонентов топлива с покрытыми порошками их смесь подвергалась тестированию химической стабильности (температура 80 °С в течение суток).

Присутствие или отсутствие химической активности в смесях на стадии приготовления анализировались на основе видеозаписей цифровой видеокамеры оптического микроскопа Motic DMBA–300.

Изменения морфологии частиц и их агломератов фиксировали при помощи сканирующей электронной микроскопии. Для визуализации морфологических особенностей защитных плёнок, полученных адсорбцией из растворов (образцы 5–8, таблица 1), использовался метод, предложенный авторами [5], и микронный алюминий АД–1.

Результаты и обсуждение

Целью работы, как уже было сказано, являлся выбор оптимального защитного покрытия наноразмерного алюминия для применения в топливе на основе пластифицированного нитроэфиром тетразольного полимера. Основными критериями качества покрытого порошка были выбраны следующие

его параметры: дисперсность, сохранность пористой структуры агломератов частиц, отсутствие взаимодействия с водой и связующим, способность агломератов достаточно

легко распадаться на агрегаты в среде связующего, термодинамические параметры должны быть близки к параметрам смеси связующего с Al (образец 1).

Таблица 1 – Исходные параметры порошков алюминия

№	Код образца	Химический реагент	Растворитель	Тип пассивации
1	Al	–	–	Воздух
2	Al (Окс)	Оксихинолин	ИПС*	0,5 % раствор
3	Al (Глк)	Глиоксаль	ИПС	2,5 % раствор
4	Al (СтК)	Стеариновая кислота	Петролейный эфир	1 % раствор
5	Al (Мсх)	Триметилсилилхлорид	Толуол	Воздух+10 % раствор
6	Al (ГлВ)	Глицин	Вода	Воздух+3 % раствор
7	Al (ГлС)	Глицин	ИПС	Воздух+0,1 % раствор
8	Al (Нап)	Нитраминопропионитрил	Вода	Воздух+3 % раствор
9	Al (Сур)	Сурэл	Этилацетат	1% раствор
10	Al (Vit)	Viton	Этилацетат	1% раствор

*Изопропиловый спирт

В таблице 2 приведены результаты термogrавиметрических измерений смесей порошков со связующим в весовом соотношении 1:2. Согласно полученным экспериментальным данным (таблица 2), все образцы имеют приемлемые термодинамические параметры, а образцы 2–4, 9 существенно превысили значения Al (образец 1), что принято считать преимуществом [6].

Среднесчётная дисперсность частиц для всех образцов составила 0,2 мкм, то есть в среднем осталась прежней. Однако соотношение частиц различных фракций изменилось. Результаты представлены в таблице 3.

Изменение соотношений фракций частиц связано со способом нанесения защитного покрытия (адгезия пассивирующих веществ или их адсорбция из раствора) и концентрацией защитного реагента [5, 6]. Поэтому уменьшение количества частиц 0,1 мкм и увеличение частиц 0,3 мкм, а также появление частиц размерностью 0,4 мкм имеет место в образцах, пассивированных полимерами. Анализ электронных изображений показал для образцов 9 и 10 присутствие частиц, достаточно плотно прилегающих друг к другу, практически образующих конгломераты, что, конечно же, связано с адгезией Сурэла и Viton к поверхности наночастиц алюминия. В результате структура агломератов этих образцов претерпела изменения – утратила пористость, тогда как для других порошков (образцы 2, 3, 4, 8), несмотря на существенное

увеличение дисперсности частиц, изменилась лишь площадь внутренней поверхности отдельных агломератов. Для образцов 6 и 7 результаты достаточно близки к параметрам образца 1, поскольку при адсорбции химических реагентов из растворов можно получать весьма тонкие плёнки. Для образца 4 хороший результат вероятнее всего связан с нанесением покрытия на так называемый «не пассивированный» воздухом [2] порошок и водоотталкивающими свойствами покрытия, что позволило избежать увеличения дисперсности и агломерации при хранении. Для более полного представления изменений, происходящих на поверхности наноразмерного алюминия в результате адсорбции химических веществ из растворов, на микронный порошок АСД–1 аналогичным образом наносились защитные плёнки. На рисунке 1 показан фрагмент поверхности частицы порошка АСД–1, обработанного 0,1 % - ным раствором аминокислотной кислоты (глицина) в изопропиловом спирте в течение 40 минут при комнатной температуре, промытого и высушенного в вакуумном шкафу. Сквозь адсорбированную плёнку хорошо видна блочная структура плёнки из оксида алюминия, поэтому новый слой визуально воспринимается достаточно тонким и равномерным. Вероятно, именно такая плёнка присутствует и на образце 7

Таблица 2 – Характеристики процесса взаимодействия порошков Al с продуктами распада связки

№	Образец	$\sum Q$ кал/г	\bar{V}_Q , кал/г·с	V_Q^{\max} , кал/г·с	T_{HO} , °C
1	Al	1510	1,228	5,670	580
2	Al (Окс)	1878	1,527	8,241	590
3	Al (Глк)	1762	1,433	5,950	570
4	Al (СтК)	1879	1,528	8,473	570
5	Al (Мсх)	1454	1,182	6,298	580
6	Al (ГлВ)	1490	1,211	5,638	580
7	Al (ГлС)	1494	1,215	5,793	580
8	Al (Нап)	1470	1,202	6,119	600
9	Al (Сур)	1626	1,322	6,019	560
10	Al (Vit)	1534	1,247	7,486	620

Таблица 3 – Дисперсность частиц Al в образцах

№	Образец	Относительное содержание частиц, %			
		0,1 мкм	0,2 мкм	0,3 мкм	0,4 мкм
1	Al	9,9	79,2	10,9	–
2	Al (Окс)	5,8	59,7	30,7	3,8
3	Al (Глк)	2,8	59,7	36,1	1,4
4	Al (СтК)	14,3	77,8	7,9	–
5	Al (Мсх)	2,2	62,9	31,8	3,1
6	Al (ГлВ)	9,6	78,5	11,9	–
7	Al (ГлС)	6,1	76,8	15,6	1,5
8	Al (Нап)	6,8	57,9	29,8	5,5
9	Al (Сур)	–	67,6	29,3	2,9
10	Al (Vit)	6,9	56,9	27,6	8,6

Согласно данным таблицы 3, дисперсность образца 5 изменилась сильнее, чем образцов 6 и 7, что также наиболее вероятно связано с морфологическими особенностями нанесённой плёнки. Тест на частицах порошка АСД–1 выявил эти отличия (рисунок 2). Частицы выглядят склеившимися, плёнка – толстой. Поскольку образец после обработки в растворе подвергался процедуре удаления лишнего растворённого реагента с целью получения лишь адсорбционного слоя, то можно предположить, что в данном случае имела место не только адсорбция. Так или иначе, образование подобной плёнки на наноразмерном алюминии должно привести к увеличению дисперсности частиц и уменьшению площади внешней поверхности агломератов. Результаты, приведённые в таблице 3, подтверждают это предположение.

Известно, что любые защитные плёнки в той или иной степени предохраняют наноразмерный алюминий от дальнейшего окисления [1], известно также, что содержание влаги в воздухе ускоряет этот процесс [4].

Связующее может содержать незначительное количество воды (гигроскопичность, издержки технологии изготовления отдельных компонентов и т.п.), в связи с этим необходимо знать, в какой мере конкретное покрытие способно противостоять действию водной среды. Поэтому все порошки выдерживались при комнатной температуре в ёмкостях с дистиллированной водой в течение 48 часов. Порошки Al (Vit), Al (СтК), Al (ГлС), Al (Окс) и Al (Глк) не проявили каких-либо признаков взаимодействия с водой, остальные образцы реагировали. Анализ электронных изображений образцов показал, что в действительности не прореагировали с водой только образцы 4, 7 и 9, то есть Al (Vit) и Al (СтК), поверхность которых обладает водоотталкивающими свойствами, а также Al (ГлС).

Типичные структурные изменения агломератов покрытых нанопорошков алюминия после пребывания в воде показаны на рисунке 3. Частицы образца 6 выглядят полностью окислившимися.

Самым важным тестом по проверке эффективности защитных покрытий является

проверка химической совместимости порошков с другими компонентами предполагаемой топливной системы. Отсутствие совместимости делает бесполезными все остальные вышеуказанные критерии.

Предварительный отбор образцов проводился по результатам анализа видеозаписей поведения порошков в связующем (на предметном стекле предметного столика оптического микроскопа). Те образцы, которые не проявили признаков визуальной зафиксированной активности, то есть растворения поверхностного защитного слоя, выделения газов и т.п., тестировались стандартным методом при температуре 80 °С в течение 24 часов (таблица 4).

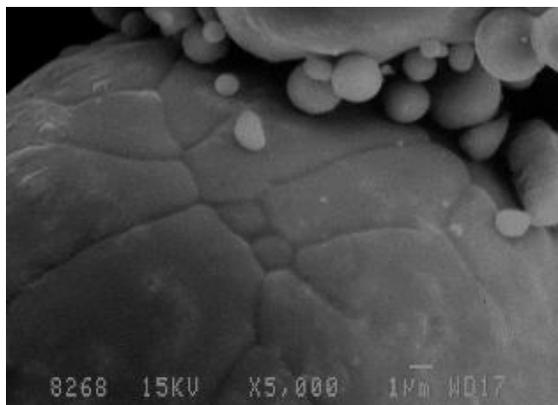


Рисунок 1 – АСД–1 (ГлС) (x5000)

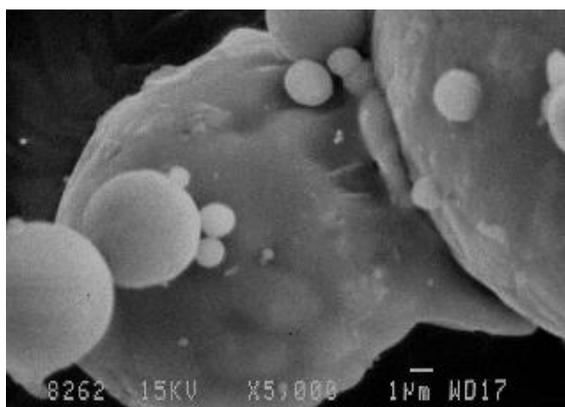


Рисунок 2 – АСД–1 (Mсx) (x5000)

Согласно полученным результатам, химическая совместимость Al (Окс) (образец 2) и Al (ГлВ) (образец 6) хуже, чем у контрольного порошка (образец 1), поскольку объёмы выделившихся газов превышают аналогичный показатель для Al. И только образец 7 имеет

значение, меньшее 0,267 см³/г, что можно считать приемлемым результатом.

И последнее. Заметим, что способность агломератов распадаться на агрегаты в среде связующего, то есть частичное их диспергирование при изготовлении топливной смеси, позволяет получить более равномерное распределение металлического горючего в ЭКС. Поэтому на наш взгляд, это свойство покрытых плёнками наноалюминиевых порошков также важно.

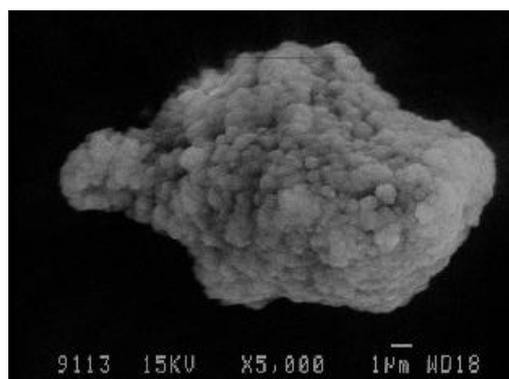


Рисунок 3 – Агломерат Al (ГлВ) (x5000).

Агломераты всех порошков использовавшихся в экспериментах, за исключением покрытых полимерами, не утратили этого свойства и достаточно хорошо распадались, аналогично агломератам образца 1.

Таким образом, на основании всего вышеизложенного и согласно указанным критериям, оптимальным покрытием можно считать покрытие образца 7. И хотя порошок Al (ГлС) не обладает рядом преимуществ других образцов (количество тепла при окислении, дисперсность и т.п.), но именно это покрытие позволило сохранить положительные свойства наноразмерного Al и избавиться от отрицательных.

Заключение

Проведённые исследования показали приемлемость метода подбора варианта защитного покрытия для наноразмерного Al с целью применения в ЭКС на основе метилполивинилтетразола, пластифицированного нитроэфиром.

Согласно выбранным критериям (дисперсность, пористая структура агломератов, отсутствие взаимодействия с водой и компонентами связующего, термодинамические параметры), оптимальными свойствами обладает порошок Al (ГлС), пассивированный воздухом и спиртовым раствором глицина.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2013

Таблица 4 – Химическая совместимость нанопорошков металлов со связующим

№	Металл	Объем газа, см ³ /г	Состав газа, %			
			NO	N ₂	N ₂ O	CO ₂
1	Al	0,267	40	4	24	52
2	Al (Окс)	0,486	47	5	1	47
6	Al (ГлВ)	0,516	36	11	2	51
7	Al (ГлС)	0,058	21	12	6	61

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gromov A., Ilyin A., Förter-Barth U., Teipel U. DTA-TG Study of Aluminum Nanopowders (ANP) Passivated by Reactive Coatings // *Energetic Materials 36th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe.* – 2005. – P. 35 – 1 – 16.

2. Громов А.А., Строкова Ю.И., Дитц А.А. Пассивирующие покрытия на частицах взрывных порошков алюминия (обзор) // *Химическая физика.* – 2010. – Т. 29. – № 2. – С. 77 – 91.

3. Афанасьева Е.С., Милехин Ю.М., Лотменцев Ю.М. и др. Сравнительные исследования активных связующих вулканизационного типа для ЭКС на основе линейных сложноэфируретановых, бутадиен-нитрильных и винилтетразольных полимеров // *Труды Всероссийской научно-УДК 544.77:532.584.22*

технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». Москва. – 2010. – С. 410 – 412.

4. Vorozhtsov A., Gromov A., Lerner M., Rodkevich N. Characterization and Analysis of Nanoparticles passivated with Organic Layers for Energetic Applications // *Energetic Materials 41th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe.* – 2010. – P. 24 – 1 – 10.

5. Chen Y.K., Pisharath S., Ng S.C., Ang H.G. Organosilane assisted Encapsulation of Aluminum Particles with GAP Polymer // *Energetic Materials 41th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe.* – 2010. – P. 23 – 1 – 12.

6. Dubois C., Roy C., Lafleur P., Brousseau P. In-Situ Polymer Grafting on Ultrafine Aluminum Powders // *Energetic Materials 35th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe.* – 2004. – P. 12 – 1 – 9.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ТОКАХ

А. А. Вихарев, А.В. Вихарев

Изучены физико-химические свойства анодных оксидов алюминия (АОА). Показано, что они различаются по составу, строению и поведению при нагревании.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, анодирование, структурные анионы, клатраты.

ВВЕДЕНИЕ

Сфера применения АОА, как самостоятельного материала постоянно расширяется и интерес к нему исследователей не ослабевает. Изучаются светопоглощаемость, проводимости, анизотропия, электромагнетизм и другие свойства. АОА нашел применение при изготовлении плат гибридных интегральных схем, в микро- и оптоэлектронике и интегральной оптике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и ранее, исследование проводилось методами, описанными в статьях [1, 2]. Отдельные пробы изучены с использованием термогравиметрического дифференциально-

термического анализатора DTG-60 фирмы «Шимадзу» (Япония).

Обработка данных проводилась с помощью программного пакета TA-60WS. Для исследований использовались пленки, полученные методом сквозного анодирования алюминиевой фольги.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Было показано [2], что сквозные пленки АОА сформированные в серной кислоте при плотности тока 1 А/дм² кристаллизуются при 920 – 940⁰С. Пленки из щавелевой кислоты, полученные в аналогичных условиях – при 850 - 860⁰С, а из хромовой – при 800 – 820⁰С.