

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УДП МЕТАЛЛОВ

М.В. Комарова, А.Г. Вакутин, Н.В. Бычин

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

Обсуждаются возможности термогравиметрических исследований для определения доминирующих факторов, влияющих на процессы окисления УДП металлов. Предложен графический метод расчета оптимальных соотношений компонентов энергетических конденсированных систем.

Ключевые слова: нанометаллы, термогравиметрические методы анализа, энергетические конденсированные системы.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних двух десятилетий усиленно исследуется, проверяется и вызывает массу дискуссий вопрос о применении УДП металлов во взрывчатых смесях и ракетных топливах. На основании ряда лабораторных исследований и натуральных экспериментов известно, что их применение может привести к улучшению или ухудшению значимых характеристик [1-6,21,25]. Это зависит от конкретных составов топливных смесей, постановки эксперимента и условий его проведения, методики анализа экспериментальных данных. Поскольку реальные процессы всегда взаимосвязаны, и задача прикладных исследований заключается в умении выявить те доминирующие факторы, которые позволяют изменять параметры системы в нужном исследователю направлении, то правильный выбор методики на этапе лабораторных исследований имеет не маловажное значение.

Одним из критериев перспективности использования УДП металлов в топливах является повышенная активность в процессе их окисления, по сравнению с обычными микронными порошками [2,7-10,21,25]. Известно так же, что каждый УДП металл окисляется «по-своему», это зависит от метода изготовления, хранения, размера частиц и агломератов, возраста порошка [7,11-13]. Все эти факторы имеют значения в силу большой реакционной способности таких металлов за счет структуры и площади поверхности. На сегодняшний день накоплено большое количество экспериментальных данных, предложен ряд численных и полуквантитативных моделей по окислению в различных средах УДП металлов, в частности полученных электровзрывом [7,13-16]. Однако, несмотря на такое количество информации, ее не достаточно, поскольку полной ясности в проявле-

нии УДП металлами тех или иных свойств нет [2,14,17,22]. Поэтому, по мнению ряда авторов [1,2,22] необходимо более тщательно исследовать свойства УДП металлов и их взаимодействие с компонентами топлив.

Наиболее распространенными и используемыми методами для исследования окислительных процессов УДП металлов различными газовыми средами и продуктами разложения компонентов топлив являются термогравиметрические методы. Особенно хорошо себя зарекомендовали методы ТГ, ДТГ и ДТА, применяемые в комплексе [7,13,15], как более полно отражающие процессы, происходящие во время эксперимента, и обеспечивающие сопоставимость результатов. Подробное описание этих методов приведено в монографии [18].

Вместе с широким распространением термогравиметрических исследований получили развитие различные методики проведения ТГ - экспериментов и анализа результатов. Для анализа термогравиметрических кривых окисления УДП металлов в различных средах и композициях в основном используются два подхода: вычисление и сравнение кинетических параметров [7,14,23]; сравнение участков одной или нескольких кривых [1,12,15,24].

Опыт показывает [19], что сравнение типичных термограмм, позволяет прогнозировать влияние УДП металлов на поведение реальных систем.

Для исследования размерности, структуры, формы твердых компонентов топлив, в том числе и УДП металлов, как правило, применяются методы электронной и оптической микроскопии. С переходом к компьютерной обработке изображений, микроскопические методы анализа нашли широкое применение для решения материаловедческих задач [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовались порошки УДП металлов Cu, Al, Ni, Ti, Fe и Zn, полученные методом электрического взрыва проволок (ЭВП). Дисперсность первичных частиц металлов до 400 нм. Порошки, изготовленные в инертной среде аргона, представляют собой агломераты размерностью до 200 мкм. Электронная фотография агломерата частиц Zn приведена на рисунке 1.

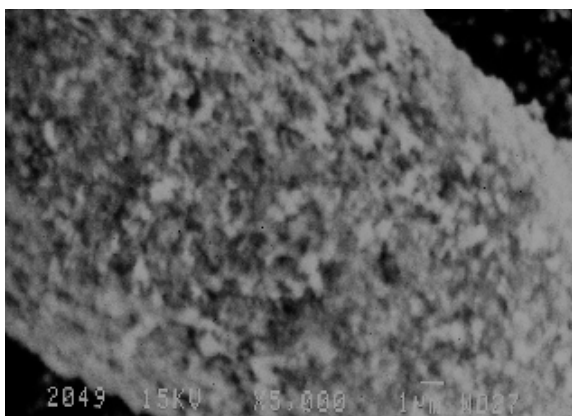


Рисунок 1. Фрагмент агломерата частиц Zn. Увеличение в 5000 раз.

Агломераты частиц остальных УДП металлов имеют аналогичную пористую структуру, механически легко разрушаемую на воздухе или в растворах полимеров (при перемешивании) [30].

Все порошки, принимавшие участие в экспериментах, кроме Al и Zn, изначально выглядели черными, Al и Zn – темно-серыми.

В качестве окисляющей среды для металлов и их смесей с алюминием использовался атмосферный воздух и пластифицированный нитроэфирами тетраэтильный полимер (ПНТП).

Порошки металлов и их смеси исследовались в условиях программируемого нагрева на термоанализаторе TGA/SDTA 851^e фирмы «METTLER TOLEDO» со скоростью 100 град·мин⁻¹ в диапазоне температур от 25 °С до 1100 °С. Результаты измерений приводились к виду удобному для интерпретации, программным обеспечением системы STAR^e Software 8.0. Полученные графические и табличные данные анализировались методами численного и функционального анализа [27, 29].

Смеси металлов готовили обычным перемешиванием двух порошков, при их массовом соотношении 1:1. В смесях ПНТП и металла это соотношение составляло 2:1.

Визуальная информация регистрировалась электронным и цифровым микроскопом «Motic DMBA 300», полученные изображения обрабатывались программными средствами системы Motic Images Plus 2.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

УДП металлы окисляются в атмосфере воздуха в режиме программируемого динамического нагрева в один или два этапа [7]. Из металлов принимавших участие в экспериментах, два этапа имеют Ti и Al, а Zn, Fe, Ni и Cu один. На рисунке 2 приведены ТГ и ДТА кривые УДП Zn.

Согласно [7, 12, 15] для Al и Ti на первом этапе преобладают реакции окисления кислородом, на втором азотом воздуха.

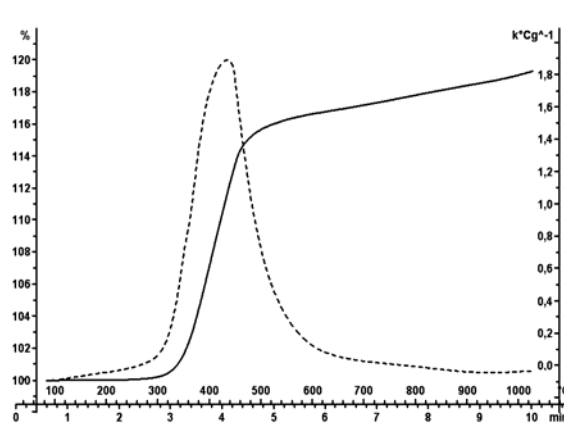


Рисунок 2. ТГ и ДТА кривые окисления цинка воздухом

В таблице 1 представлены результаты окисления УДП металлов в атмосфере воздуха. Окраска агломератов частиц металлов, после проведения экспериментов, соответствовала описанному в литературе цветам оксидов и нитридов [32].

Расчет, основанный на данных таблицы 1 и соотношениях величин этапов окисления на кривых ТГ, показал, что количество тепла выделившегося в процессе окисления приблизительно соответствует энтальпии образования этих соединений (таблица 2).

В таблице 2, величина Q_{OBR} – соответствует $\Delta_f H^\circ$ (стандартной энтальпии образования [26]), Q_P – теплу рассчитанному по результатам ТГ и ДТА. Отличие суммарных Q_{OBR} и Q_P составило от 2 % до 12 %.

Расчет кинетических параметров, с учетом смены законов окисления, позволяющий судить о реакционной способности УДП металлов в атмосфере воздуха [7] и сравни-

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УДП МЕТАЛЛОВ

тельные методы анализа кривых ТГ, ДТА, ДТГ в этом случае гармонично дополняют друг друга.

Таблица 1

Параметры окисления УДП металлов в атмосфере воздуха

Металл	Q_{Σ} кал/г	V_{max} кал/г·с	$T_{пика}, ^\circ\text{C}$	$T_{но}, ^\circ\text{C}$
Fe	1190	5,9	265	140
Ti	1925	13,2	460	170
Zn	1004	4,0	465	290
Ni	718	2,8	450	275
Cu	494	1,1	375	155
Al	1648	12,1	618	450

Таблица 2

Величины тепловых эффектов реакций окисления металлов в атмосфере воздуха

Металл	Q_{OBR} , ккал/моль	Q_P , ккал/моль
Fe	Fe_2O_3 -196,5	190,0
Ti	TiO_2 -224,9 TiN-77,2	136,7
Zn	ZnO-83,2	81,7
Ni	NiO-58,4	53,6
Cu	CuO-37,1	39,3
Al	Al_2O_3 -399,1 Al_2O -31,1 AlN-76,3	115,2

Программируемый нагрев двух УДП металлов в силу различия их физико-химических свойств (теплоемкости, теплопроводности, температуры плавления, плотности оксидных пленок и т.п.), существенно отличается. Меняются формы кривых ТГ и ДТА и рассчитанные по ним параметры окисления (таблица 3). Все ТГ и ДТА кривые смесей металлов с алюминием имеют аналогичный вид (рисунок 3), кроме состава с Ni. Отличие смеси Al с Ni проявилось на кривой ТГ эффектом моментального «разложения» при нагреве образца до температуры 580 °С (рисунок 4).

Таблица 3

Параметры окисления металлов с Al в атмосфере воздуха

Металл	Q_{Σ} кал/г	V_{max} кал/г·с	$T_{пика}, ^\circ\text{C}$	$T_{но}, ^\circ\text{C}$
Fe	1404	19,3	618	210
Ti	1985	13,1	621	240
Zn	1365	9,5	632	290
Ni	1099	14,1	619	275
Cu	1078	14,6	618	240

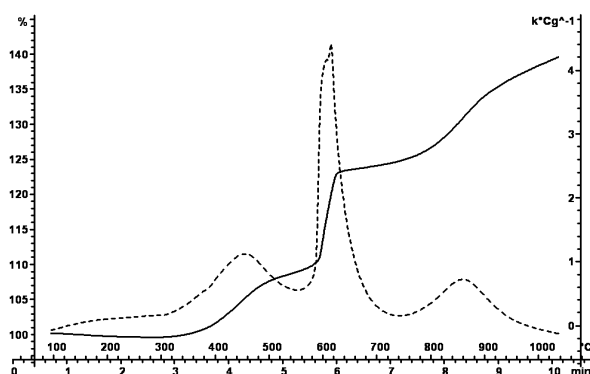


Рисунок 3. ТГ и ДТА кривые окисления смеси Al и Zn в атмосфере воздуха

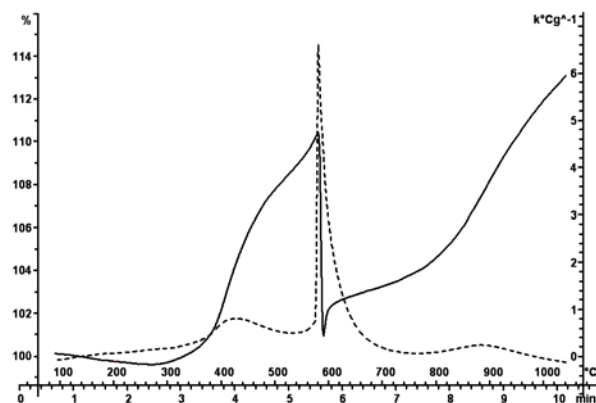


Рисунок 4. ТГ и ДТА кривые смеси Ni и Al

Все порошки, окислявшиеся вместе с алюминием в атмосфере воздуха, после эксперимента имеют аналогичный вид (рисунок 5), и выглядят как смесь светлых (белых и серых) и темных частиц, цветовой оттенок которых соответствует окислу второго металла: красно-коричневый - железу, черный - меди, желтый - титану. Исключение составил никель (рисунок 6), этот образец после прогрева с алюминием содержал, кроме светлых частиц, полые сферы с металлическим блеском диаметром до 600 мкм, визуально похожие на «расплав».

Известно, что УДП металлы имеют окисные пленки наноразмерной толщины, которые препятствуют дальнейшему окислению, для алюминия она составляет 2÷5 нм [12, 20, 31]. Пленки алюминия характеризуются переменной толщиной, имеют малый, по сравнению с металлом коэффициент теплового расширения, поэтому при нагреве разрушаются в результате механического воздействия увеличивающегося в объеме металла [31]. Используя сравнительные методы ана-

лиза можно, не вдаваясь в подробности катализа процесса окисления, найти оптимальный вариант разрушения оксидных пленок алюминия, варьируя количественно добавку второго металла.



Рисунок 5. Смесь Fe и Al после эксперимента в атмосфере воздуха



Рисунок 6. Смесь Ni и Al после эксперимента в атмосфере воздуха

Из данных таблицы 1 следует, что все УДП металлы начинают окисляться и достигают пика тепловыделения раньше Al, и следовательно, при добавке к нему будут поставлять системе дополнительное тепло (первый пик ДТА на рисунке 3). Это скажется на окислении алюминия, поскольку получение «теплого импульса» от другого металла будет способствовать нагреву алюминия и соответственно его расширению и началу образования трещин в оксидной пленке. Чем раньше это произойдет, тем легче в дальнейшем пойдет разрушение оболочки. Согласно полученным результатам (таблица 3), тепло выделившееся при окислении пары металлов отлично от суммарной теплоты их окисления в отдельности. Для всех металлов кроме Ni оно будет больше расчетного (таблица 4).

Количество тепла, которое должен получить алюминий от каждого металла до начала интенсивного окисления ($T = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$) рассчитанное методом площадей [18] приведено в таблице 4.

Таблица 4

Параметры тепловыделения УДП металлов, рассчитанные методом площадей

Металл	Q_{580} , кал/г	$Q_{\Sigma} - Q_{\Sigma\text{рас}}$, кал/г
Fe	963	+58
Ti	1078	+198
Zn	914	+39
Ni	448	-84
Cu	287	+7

Q_{580} – тепло рассчитанное методом площадей по ДТА соответствующих металлов;

Q_{Σ} – общее тепло окисления смеси Al и металла, рассчитанное по кривой ДТА;

$Q_{\Sigma\text{рас}}$ – общее тепло окисления смеси Al и металла, рассчитанное по ДТА соответствующих металлов.

Анализ данных таблицы 4, 1 и 3 показывает, что металл, окисляющийся раньше алюминия, формирует «сценарий взлома» пленок согласно своим термодинамическим параметрам. Причем фактором, влияющим на максимальную скорость тепловыделения такой системы, можно считать положение пика максимального тепловыделения второго металла, а фактором, влияющим на общую добавку тепла в системе, количество тепла соответствующее тепловыделению второго металла до температуры начала интенсивного окисления алюминия, то есть до $580\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Из таблицы 4 очевидно, что тепла любого металла выделившегося в результате его окисления в температурном диапазоне от $T_{\text{но}}$ до $T=580\text{ }^{\circ}\text{C}$ достаточно для нагрева наноразмерных частиц алюминия до температуры плавления и перехода его в жидкую фазу [33], поэтому общий результат совместного окисления будет зависеть от того, сколько тепла получит алюминий. Количество этого тепла можно регулировать изменением соотношения металла и алюминия. В таблице 5 приведены результаты экспериментов при различных соотношениях алюминия и железа. На рисунке 7 данные этой таблицы представлены в графическом виде. Область между кривыми соответствует вариантам оптимальных соотношений металлов, которые позволяют перераспределять суммарную величину и интенсивность выделения тепла во времени, что например, важно для процессов горения гетерогенных металлизированных топлив.

Из всего выше сказанного следует, что вычисление кинетических параметров окисления УДП Al с другими металлами затруднительно, поскольку связано с иной физической моделью и необходимостью учета факторов взаимовлияния металлов в кинетических уравнениях. Метод расчета с использованием гравиметрических кривых в этом случае нельзя использовать, потому как ТГ и ДТА отражают суммарный процесс, не обладающий свойством аддитивности.

Таблица 5

Суммарное тепло и максимальная скорость тепловыделения смесей Al и Fe

Металл	Q_{Σ} , кал/г	V_{max} , кал/г с
1/2Al+1/2Fe	1404	19,3
3/4Al+1/4Fe	1656	14,0
7/8Al+1/8Fe	1364	10,2

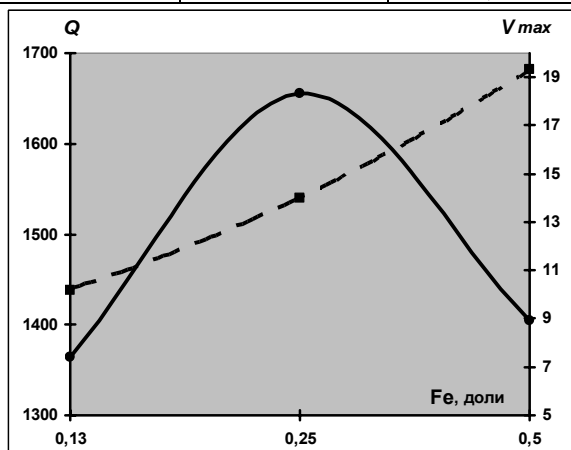


Рисунок 7. Кривые тепла и скорости тепловыделения смесей Al и Fe.

Окислению любого УДП металла продуктами разложения ПНТП отличается от окисления воздухом, ему соответствует другая величина суммарного тепловыделения, максимальной скорости тепловыделения, температуры начала окисления и т.д. (таблица 6).

Таблица 6

Параметры окисления металлов продуктами разложения ПНТП

Металл	Q_{Σ} кал/г	V_{max} кал/г·с	$T_{пика}$, °C	$T_{но}$, °C
Fe	1346	3,74	467	470
Ti	1544	2,69	548	470
Zn	1006	2,41	580	630
Ni	1192	2,97	533	610
Cu	1183	8,73	212	565
Al	1299	4,92	638	560

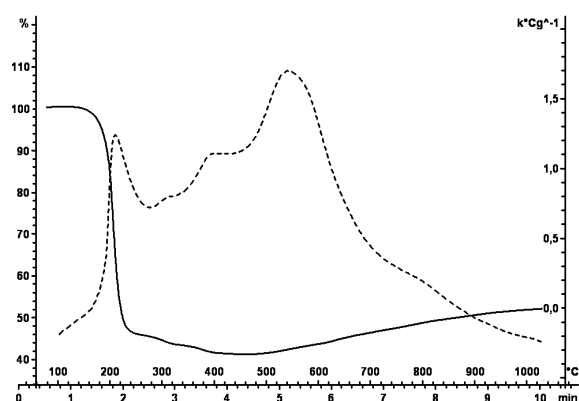


Рисунок 8. ТГ и ДТА кривые Ti с ПНТП

На ТГ кривой все металлы, кроме алюминия, имеют один этап окисления, а ДТА кривые более сложную конфигурацию (рисунок 8).

Согласно рисунку 8, определить временные периоды доминирования происходящих в системе химических реакций на основании термограмм сложно, поскольку процесс многофакторный. Согласно данным [30] в системе с двумя металлами и ПНТП протекают электрохимические процессы с образованием пленок одного металла на другом, то есть состав и структура частиц, к моменту окисления меняется, например, вместо частиц алюминия и меди, покрытых оксидными пленками формируются частицы алюминия, покрытые пленками меди. По мнению авторов, метод расчета кинетических параметров таких систем теряет свою актуальность и информативность.

По данным гравиметрического анализа таких систем [3,8], сравнивая изменения параметров смесевых образцов с одним металлом с параметрами образцов с двумя металлами, можно, аналогично, как и в случае окисления в атмосфере воздуха, найти закономерности, влияющие на систему в целом (доминирующие факторы), затем рассчитать оптимальные соотношения компонентов. В этом случае параметры, позволяющие регулировать свойства системы (количества тепла, интенсивность и плотность его потока с течением времени) будут определяться физико-химическими свойствами пленок второго металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку выбор кинетических уравнений процессов окисления УДП металлов в различных средах практически не возможен, в связи с отсутствием однозначного пред-

ставления о механизме окисления [1,7,11–15] и не дает возможности судить о поведении системы в целом, а применение сравнительных методов термогравиметрического анализа напротив помогает выделить основные влияющие на динамику процесса окисления параметры, то при проведении предварительных исследований целесообразнее использовать сравнительные методы.

Комплексное применение гравиметрических и микроскопических сравнительных методов позволяет уже на этапе лабораторных исследований судить о совместимости и перспективности выбираемых для конкретного топлива компонентов, находить их оптимальные соотношения, необходимые для получения требуемых термодинамических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. Brousseau, C.J. Anderson // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2002. – V. 27, № 5. – P. 300 – 306.
2. J.Zhi, L. Shu-Fen, Z. Feng-Oi. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2006. – V.31. – № 2. – P.139 – 147.
3. Комаров В.Ф., Сакович Г.В., Ворожцов А.Б., Вакутин А.Г., Комарова М.В. // *Материалы докладов Всероссийской научно-технической и методической конференции «Современные проблемы технической химии»*. – Казань. – 2009. – С. 268 – 270.
4. Л.Т. Де Лука, Л. Галфетти, Ф. Северини и др. // *Физика горения и взрыва*. – 2005. – Т. 41, № 6. – С.80. – 94.
5. Шандаков В.А., Комаров В.Ф. // *Химическая физика*. – 2006. – Т. 25, № 10. – С.62 – 65.
6. H. Ritter, S. Braun. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2001. – V. 26, № 6. – P. 311 – 314.
7. В.Г. Иванов, О.В. Гаврилюк. // *Физика горения и взрыва*. – 1999. – Т. 35, № 6. – С.53 – 60.
8. Вакутин А.Г., Комарова М.В., Комаров В.Ф., Ворожцов А.Б., Сакович Г.В. // *Ползуновский вестник*. – 2008. – № 3. – С. 57– 60.
9. Баум Ф.А., Станюкович К.П., Шехтер Б.И. *Физика взрыва*. М.: Физматлит, 1959. – 801 с.
10. Горст А.Г. *Пороха и взрывчатые вещества*. М.: Машиностроение, 1972. – 207 с.
11. S.M. Queenie Kwok, Robert C. Fouchard, A.-M. Turcotte. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2002. – V. 27, № 4. – P. 229 – 240.
12. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. *Горение нанопорошков металлов* / Томск: Дельтаплан, 2008. – 381 с.
13. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. // *Физика горения и взрыва*. – 2001. – Т. 37, № 4. – С.58 – 62.
14. N. Eisenrech, H. Fietzek, M. Juez-Lorenzo. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2004. – V. 29, № 3. – P. 137 – 145.
15. Громов А.А., Ильин А.П., Фозе-Бат У. // *Физика горения и взрыва*. – 2006. – Т. 42, № 2. – С. 61 – 68.
16. L.Liu, F.Li, L.Tan // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2004. – V. 29, № 1. – P. 34 – 38.
17. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
18. У.Уэндланд. *Термические методы анализа*. / Пер. с англ., под. ред. Степанова В.А. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
19. V.F. Komarov, G.V. Sakovich, A.B. Vorozhtsov, A.G. Vakutin, M.V. Komarova // *Energetic Materials 40th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe*. – 2009. – 108 Pp.
20. Ильин А.П., Громов А.А. *Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии*. Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2002. – 153 с.
21. P. Lessard // *Energetic Materials 37th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe*. – 2006. – 95 Pp.
22. Z. Xin Yan, Q. Shui Meng, C. Li Guo // *Energetic Materials 39th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe*. – 2008. – 95 Pp.
23. N.Eisenreich, V. Weiser, E. Roth. // *Energetic Materials 39th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe*. – 2008. – 119 Pp.
24. A.Gromov, Yu. Strokova, A. Vorozhtsov, U. Teipel. // *Energetic Materials 39th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe*. – 2008. – 128 Pp.
25. Michael N. Makhov // *Energetic Materials 40th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe*. – 2009. – 105 Pp.
26. Волков А.И., Жарский И.М. *Большой химический справочник*. Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
27. Самарский А.А. *Введение в численные методы*. М.: Наука, 1982. – 269 с.
28. Тарасова Н.В., Салтыков С.Н., Ведищев В.В. // *Физика поверхности и защита материалов*. – 2010. – Т.46, №2. – С.220 – 224.
29. Гусак А.А., Гусак Г.М., Бричкова Е.А. *Справочник по высшей математике*. Минск.: Тетра Системс, 1999. – 640 с.
30. М.В. Комарова, В.Ф. Комаров. // *Труды Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии»*. Москва. – 2010. – С. 260 – 264.
31. Савельев Г.Г., Галанов А.И., Денисенко А.В., Юрмазова Т.А., Лернер М.И. и др. // *Известия Томского политехнического университета*. – 2004. – Т. 307, № 2. – С. 100 – 105.
32. *Химический энциклопедический словарь*. / Под. ред. Кнунянц И.Л. – М.: Сов. Энциклопедия, 1983. – 792 с.
33. Кухлинг Х. *Справочник по физике*. / Пер. с нем., под. ред. Абдрашитова Д.Х. – М.: Мир, 1985. – 520 с.