

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

УКД 662.2-397

На правах рукописи

САДЫКОВ БАХТИЯР СЕЙСЕМБЕКОВИЧ

Механохимический синтез энергоемких порошков на основе алюминия

6D073400 – Химическая технология взрывчатых веществ и пиротехнических средств

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
доктор химических наук,
доцент Мофа Н.Н.

профессор Миланского
политехнического
университета Галфетти Л.

Республика Казахстан
Алматы, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
	ВВЕДЕНИЕ	6
1	ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1	Энергоемкие металлизированные системы	11
1.2	Физико-химические свойства алюминия и методы изменения структуры и состава поверхностного слоя алюминиевых частиц	13
1.3	Физико-химические основы механохимического синтеза	18
1.4	Механохимическая обработка неорганических материалов – способ создания высокоактивных, модифицированных систем	21
1.5	Влияние механохимической обработки исходных материалов на протекание СВ-синтеза композиционных систем	24
1.6	Применение алюминия в ракетном топливе	26
2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	32
2.1	Материалы и исходные реагенты	32
2.2	Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия	35
2.3	Спектроскопические методы исследования синтезируемых порошков	35
2.3.1	Электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР)	35
2.3.2	Методика инфракрасного спектроскопического анализа	35
2.4	Рентгенофазовый анализ (РФА)	36
2.5	Методики исследования дисперсности, удельной поверхности частиц и насыпной плотности порошков	36
2.5.1	Определение дисперсности порошков на оптическом микроскопе	36
2.5.2	Определения размера частиц методом Scirocco - Malvern Mastersizer 2000	36
2.5.3	Определение удельной поверхности (метод БЭТ)	37
2.5.4	Определение насыпной плотности	37
2.6	Волюмометрический метод определения активности алюминия в композитах (Металл+модификатор и металл+модификатор+SiO ₂)	38
2.7	Термогравиметрический анализ	39
2.8	Условия и режимы проведения СВ–синтеза и определение прочности синтезированных образцов	39
2.9	Определение теплопроводности образцов	40
2.10	Методика приготовления алюминизированного твердого ракетного топлива и оценка скорости горения и сбор продуктов сгорания	40
2.10.1	Подготовка, ингибирование и монтаж образцов	40
2.10.2	Методика измерения скорости горения твердых ракетных топлив	41
2.10.3	Исследования конденсированных продуктов сгорания СТРТ	42
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	44

3.1	Механохимическая активация и модифицирование алюминиевых порошков	44
3.1.1	Механохимическая обработка алюминиевых порошков с органическими добавками	44
3.1.2	Механохимическая обработка кварца с модификаторами	55
3.1.3	Механохимическая активация алюминиевых порошков с органическими модификаторами в присутствии кварца	60
3.1.4	Исследование после МХО порошков на основе алюминия с помощью ИК-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии и термогравиметрического анализа	64
3.1.5	Определение активности модифицированных порошков волюмометрическим методом	75
3.2	Закономерности горения предварительно активированных и модифицированных систем на основе SiO_2 и Al	79
3.2.1	Технологическое горение системы ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$) с активированным и модифицированным кварцем	79
3.2.2	Технологическое горения системы ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$) с механоактивированным и модифицированным алюминием	86
3.2.3	Технологическое горения системы ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$) с алюминием после механохимической обработки с органическими модификаторами в присутствии кварца	90
3.3	Применение энергоемких порошков на основе алюминия, полученных механохимической обработкой, в составе твердых ракетных топлив	95
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	109

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 3885-73. Реактивы и особо чистые вещества. Отбор проб, фасовка, упаковка и маркировка.

ГОСТ 24104-88. Весы лабораторные.

ГОСТ 50431-92. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования.

ГОСТ 6058-73 Порошки алюминиевые ПА-0-ПА-4.

ТУ 25.06.590-76, ГОСТ 9500-75. Динамометры образцовые переносные.

ГОСТ 8.417-81. Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 7.32-2001. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

БЭТ	Брунауэр, Эммет и Тейлор
ИК-спектры	Инфракрасные спектры
КП	Кварцевый песок
КПС	Конденсированные продукты сгорания
МА	механоактивация
МХА	Механохимическая активация
МХО	Механохимическая обработка
МХС	Механохимический синтез
ПАВ	Поверхностно-активные вещества
ПВС	Поливиниловый спирт
ПХА	Перхлорат аммония
ПЭМ	Просвечивающий электронный микроскоп
РФА	Рентгенофазовый анализ
С	Графит
СВС	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
С.К.	Стеариновая кислота
СТРТ	Смесевые твердые ракетные топлива
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ЭПР	Электронно-парамагнитный резонанс
ДАО	Диоктиладипат
НТРВ	Полибутадиен с концевыми гидроксильными группами
IPDI	Изофорондиизоцианат

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена экспериментальным исследованиям влияния механохимической обработки порошков алюминия с разными органическими добавками и с диоксидом кремния на процесс технологического горения (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) конденсированных систем и на повышение эффективности смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ).

Актуальность темы исследования

Разработке новых энергоемких материалов уделяется большое внимание в первую очередь из-за важности их практического применения в различных отраслях промышленности. Исследования в области создания таких материалов включают в себя объемный синтез, инженеррию и материаловедение, а также микроскопические исследования в области молекулярной динамики и формирования структуры. Требуется детально изучать отдельные этапы химических реакций при формировании энергоемких композиций, а также динамику диссоциации и энергию, выделяемую во время реакций горения. Энергетические материалы начали применяться на практике с момента обнаружения пороха, а современные термитные смеси, взрывчатые вещества и ракетные топлива незаменимы во многих отраслях промышленности.

Механохимический способ подготовки материалов для энергетических систем является наиболее перспективным, поскольку позволяет наиболее продуктивно управлять процессом формирования новых структурных композиций, обеспечивающих повышение энергоемкости системы. В процессе МХО происходит не только диспергация, но и накопление и перераспределение дефектов по объему частиц, повышающих их химическую активность в последующих процессах горения. Стабилизация повышенной активности высокодисперсных частиц обеспечивается модифицированием поверхностного слоя, т.е. капсуляцией структурных изменений и состояния металлической частицы или ее композиции с различными органическими соединениями. Этот способ позволяет также получать высокодисперсный модифицированный материал в большом объеме, что эффективно с технологических позиций.

Получение алюминиевого порошка с модифицированной поверхностью частиц будет способствовать развитию новых технологий в области создания различных высокоэнергетичных твердотопливных систем. Для ракетных двигателей предпочтение отдается смесевому твердому ракетному топливу (СТРТ), которое представляет смесь веществ (компонентов), способную гореть без доступа воздуха с образованием большого количества газообразного рабочего вещества, нагретого до высокой температуры и обеспечивающего создание реактивной тяги. Достоинства таких топлив: хорошие механические, температурные и другие конструкционные свойства, высокая стабильность при хранении, возможность промышленного производства и невысокая стоимость, а также низкое содержание в продуктах горения конденсированной фазы и

вредных веществ. Недостаток таких топлив – ограниченные возможности повышения удельного импульса.

При выполнении докторской диссертации были проведены исследования по механохимической обработке порошков алюминия и их применению в энергоемких конденсированных системах. В качестве энергоемких конденсированных систем были использованы СВ-системы (термитные смеси) и составы твердых ракетных топлив. Применение порошков алюминия после механохимической обработки, позволило увеличить энергетические характеристики получаемых составов и повлиять на термокинетические характеристики процесса горения.

Цель работы

Целью диссертационной работы является получение композитных энергоемких порошков на основе алюминия методом механохимического синтеза и изучение закономерностей их влияния на процесс горения различных конденсированных систем.

Задачи работы

Для достижения цели диссертационной работы были поставлены следующие задачи:

1 Установить влияние условий проведения МХО с различными модификаторами на формирование микроструктуры энергоемких композитов на основе алюминия.

2 Определить оптимальные условия проведения МХО с различными модификаторами для создания энергоемких композитов на основе алюминия с высокой реакционной способностью.

3 Установить закономерности влияния МХО алюминия с различными активирующими добавками - модификаторами на процесс технологического горения термитных смесей.

4 Исследовать влияние МХО алюминия с различными активирующими добавками - модификаторами на процесс и продукты горения смесевых твердых ракетных топлив на основе перхлората аммония.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Установлены основные закономерности влияния условий проведения МХО с различными модификаторами на микроструктуру энергоемких композитов на основе алюминия.

2 Определены оптимальные условия проведения МХО с различными модификаторами для получения энергоемких композитов на основе алюминия с высокой реакционной способностью.

3 Установлены закономерности влияния МХО алюминия с различными активирующими добавками-модификаторами на процесс технологического горения термитных смесей.

4 Особенности влияние МХО алюминия с различными активирующими добавками-модификаторами на процесс и продукты горения твердых ракетных топлив на основе перхлората аммония.

Объектом исследования являются энергоемкие порошки на основе алюминия, полученные механохимической обработкой с различными модификаторами.

Предметом исследования является влияние МХО энергоемких порошков на основе алюминия с различными модификаторами на структуру, реакционную способность и процесс горения конденсированных систем на их основе.

Методы исследования

В работе применялись следующие методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, энергодисперсионный анализ (EDAX), рентгенофазовый анализ (РФА), БЭТ-анализ, гранулометрический анализ распределения частиц, волюмометрический метод, процессы термического разложения смеси продуктов МХО, ИК-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия.

Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в том, что впервые методом МХО были получены энергоемкие порошки состава (Al + модификатор) и (Al + модификатор + SiO₂), с различными модификаторами и при разном соотношении компонентов, которые обладают высокой энергоемкостью и стабильностью горения, по сравнению с другими составами на основе порошка алюминия.

Впервые энергоемкие порошки на основе алюминия методом МХО были получены без использования инертной среды, в присутствии модифицирующих добавок: поливинилового спирта, стеариновой кислоты и графита. Исключение инертной среды при получении энергоемких порошков методом МХО снижает экономическую составляющую процесса, является более технологичным решением для массового производства. Кроме того, исключение инертной среды позволяет сократить время МХО до 20 мин, по сравнению с аналогичными исследованиями, проводимыми в инертной среде, для которых время МХО составляло 90 мин.

В процессе МХО порошка алюминия впервые был использован SiO₂, который является абразивным материалом и интенсифицирует процесс диспергации частиц алюминия, в результате чего получается композитный материал состава: Al+модификатор+SiO₂.

Теоретическая значимость

Теоретическая значимость исследования состоит в установлении оптимальных параметров механохимической обработки алюминиевых порошков при получении горючих композиций, состоящих из частиц металлов и углеродсодержащего модификатора.

Установлены оптимальные условия МХО для получения максимальной активности алюминия. Определено, что поверхность частиц порошка алюминия после МХО покрыта органическим слоем, который предотвращает окисление. Показано, что металлические частицы в композите Al/модификатор и Al/модификатор/SiO₂ имеют насыщенную углеродом поверхность и

минимальный размер кристаллитов, что в комплексе и определяет их высокий уровень реакционной способности при использовании в составе горючих конденсированных систем.

Установлено, что наличие SiO_2 в получаемом композите на основе алюминия играет роль промотора горения конденсированных систем. В составе термитной смеси активированный SiO_2 снижает индукционный период зажигания системы, увеличивает скорость горения и повышает максимальную температуру горения на 200-300 °С. Присутствие SiO_2 в составе твердого ракетного топлива увеличивает скорость горения и снижает экспоненту давления (для $\text{Al}+\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}+\text{SiO}_2$ $n=0,4$, для $\text{Al}+\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ $n=0,5$).

Практическая значимость

Разработка новых топливных систем на основе высокоэнергетичных металлов (алюминий, магний и пр.) является важным направлением в области различных реактивных (а также и гидрореактивных) систем. Разработка новых составов и способов подготовки составляющих компонентов горючей смеси имеет важную практическую значимость.

Управление процессом горения, прежде всего, идет через изменение энергоемкости составляющих компонентов горючих смесей. Факторами, влияющими на процесс горения, являются дисперсность системы, стабильность энергетических характеристик системы от времени и условий хранения. Исходя из этого, получение высокоактивной металлизированной составляющей твердого топлива является первоочередной задачей в области разработки и применения его в твердотопливных ракетных двигателях.

Механохимический способ подготовки материалов для топливных систем является наиболее технологичным методом получения высокоактивной металлизированной составляющей, так как данный метод позволяет получать высокодисперсный материал в большом объеме, что делает его перспективным для промышленного внедрения. С другой стороны, в процессе МХО происходит не только диспергация, но и повышение энергоемкости частиц и их химической активности в последующих процессах горения. Стабилизация повышенной активности высокодисперсных частиц обеспечивается модифицированием поверхностного слоя, т.е. капсуляцией структурных изменений и состояния металлической частицы или ее композиции.

Выбор модификатора при МХО алюминия обусловлен последующим применением металлической добавки в конкретных горючих системах. При синтезе высокотемпературных теплоизоляторов в режиме твердофазного горения в качестве модифицирующей добавки перспективно использовать графит и поливиниловый спирт. Установлено, что для СТРТ наиболее перспективно использовать алюминий после МХО со стеариновой кислотой. При введении механоактивированных порошков алюминия со стеариновой кислотой в состав СТРТ повышается скорость горения на 25 %, а размер частиц конденсированных продуктов сгорания с добавками ($\text{Al} + 3 \% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) снижается на 33,9 %, а при использовании ($\text{Al}+\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}+\text{SiO}_2$) на 66 % по сравнению с системой, содержащей алюминия без обработки. Алюминий,

модифицированный поливиниловым спиртом (ПВС), может использоваться для состава газогенераторов или для взрывчатых веществ.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы были доложены и прошли апробацию на следующих конференциях и симпозиумах: Международный научный симпозиум «Новые концепции в физике конденсированного состояния» (Алматы, 2014); VIII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерия (Алматы, 2014); Applied Mineralogy & Advanced Materials - АМАМ (Italy, 2015); 7-я Международная конференция «КОСМИЧЕСКИЙ ВЫЗОВ XXI ВЕКА. Новые материалы, технологии и приборы. Space-2015 (Россия, Севастополь); Совместный VIII международный симпозиум «Горение и плазмохимия» и научно-техническая конференция «Энергоэффективность-2015» (Алматы, 2015); IX International conference “Efficient use of resources and environmental protection – key issues of mining and metallurgical complex development” and XII International science conference “Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials”, (Ustkamenogorsk, 2015); XIII SHS International symposium (Turkey, Antalya, 2015); XII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ NEMs-2016 (Томск, Россия, 2016); 9th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (Košice, Slovakia, 2017); XIV SHS International symposium (Tbilisi, Georgia, 2017).

Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментов, определении методов анализа и путей решения поставленных практических и теоретических задач, обобщении и интерпретации полученных результатов, написании статей и отчетов.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в 20 печатных работах, из них 3 статьи, входящая в базу данных Scopus, 4 публикации были опубликованы в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки РК, 13 печатных работ были опубликованы в сборниках международных научно-практических конференций и симпозиумов.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами

Тема представленной к защите диссертации «Механохимический синтез энергоемких порошков на основе алюминия», выполнена в рамках программы фундаментальных исследований: «Грантовое финансирование научных исследований» по теме: «Разработка новых технологий получения многофункциональных теплоизоляционных материалов с использованием природного и техногенного сырья» (2013-2015 гг.).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 120 страницах машинописного текста и включает 68 рисунков и 16 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, заключения и списка использованных источников из 168 наименований.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Энергоемкие металлизированные системы

Энергоемкие системы – класс материалов с высоким содержанием накопленной химической энергией, которая может быть использована для решения определенных практических задач. Типичными классами энергетических материалов являются взрывчатые вещества, пиротехнические составы, твердые ракетные топлива и другие типы топлив (дизельное топливо, бензин и др.).

Актуальность разработок области энергоемких материалов обуславливается в первую очередь важностью их практического применения, а также большое внимание уделяется фундаментальным аспектам присоединения новых энергоемких систем. Энергетические материалы начали применяться на практике с момента обнаружения пороха, а современные взрывчатые вещества и ракетные топлива являются незаменимыми во многих отраслях промышленности. Разрушительная сила взрывчатых веществ для мирных целей реализуется в горнодобывающей отрасли, дорожном строительстве, а также в ракетных установках и др.

Исследования в области энергоемких материалов включают в себя не только объемный синтез, инженерию и материаловедение, а также включает микроскопические исследования молекулярной динамики и структуры (то есть, понимание молекулярного уровня данных систем). Для понимания процесса горения энергоемких материалов, детально должны быть изучены химические процессы разложения. Необходимо детально изучить отдельные этапы химической реакции, динамику диссоциации и энергию, выделяемую во время реакций горения.

Высокоэнергоемкие материалы представляют интерес для увеличения энерговыделения в различных энергетических системах. Были проведены многочисленные исследования по добавлению реактивных металлов в бризантные взрывчатые вещества и твердые ракетные топлива, для обеспечения более высокой плотности энергии и увеличения энергетического выхода [1, 2]. Металл в составе топлива является добавкой, повышающей энергетику состава. Повышение теплопроизводительности и удельного импульса топлива обусловлено высоким тепловым эффектом окисления металла, а также уменьшением средней молекулярной массы газообразных продуктов сгорания в результате разложения H_2O и CO_2 при взаимодействии их с металлом. Например, некоторые смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ) специального назначения, такие как гидрореагирующие СТРТ, могут содержать до 80 % металла, который в этом случае является основным горючим [3]. Энергетические характеристики металлов и металлосодержащих веществ повышают эффективность СТРТ за счет увеличения плотности топлива. Кроме того, продукты сгорания металлов в виде оксидов, являются стабилизаторами процесса горения. Мощные взрывчатые вещества, такие как гексоген, октоген и

др. используются в качестве энергетических добавок, как в баллистических топливах, так и в СТРТ, осуществляя роль дополнительных окислителей.

В работе [4] описывается сравнительный анализ баллистической эффективности ракетных топлив, содержащих либо Al, либо Zr или ZrH₂. Результаты исследований показывают, что замена алюминия цирконием или его гидридом обеспечивает повышение скорости ракеты, практически, для любых составов СТРТ. Однако, температура плавления циркония выше чем температура плавления алюминия и поэтому для составов на основе циркония требуются более сильные воспламенители.

В работах [5, 6] исследованы скорость горения и структура пламени композиций СТРТ с широким распределением частиц исходных компонентов по размерам. Однако в этих работах основное внимание уделяется распределению частиц перхлората аммония по размеру и не уделяется должного внимания роли размерного фактора частиц алюминия на скорость горения алюминизированных смесевых топлив. Анализ влияния добавок порошкообразного алюминия, в том числе и наноразмерных частиц, на метательную способность взрывчатых составов описан в работе [7]. Добавка высокодисперсного алюминия может повышать метательную способность составов по отношению к чистым взрывчатым веществам (ВВ). Добавление наноразмерного алюминия также позволяет повысить метательную способность ВВ, однако наблюдаемый прирост несколько ниже по сравнению с алюминием микронного размера из-за высокого содержания оксида на поверхности наночастиц.

В работе [8] показана эффективность использования алюминия, магния и сплавов алюминий-магний (АМ) в проточном гидрореактивном двигателе. В этой работе алюмомагниевого сплавы были получены с помощью механической обработки. Топливные композиции на основе полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (hydroxyl-terminated polybutadiene – НТРВ) с добавлением металлических горючих составляющих продемонстрировали высокую скорость горения.

Порошкообразный алюминий является эффективным горючим энергоемких материалов и по массовой калорийности, он более чем в два раза превосходит магний, хотя уступает по этому показателю бору и бериллию, но значительно превосходит последние по плотности. Поэтому алюминий – наиболее оптимальное горючее для металлизированных смесевых составов. В настоящее время существуют различные промышленные виды алюминиевых порошков таких как, ПА4, АСД, ПАП и др. Но из-за плотной оксидной пленки на поверхности частиц алюминия затрудняется воспламенение составов и наблюдается низкая скорость горения. В горючих конденсированных системах важным фактором является быстрое воспламенение горючего и высокая теплотворность реакции окисления, что в значительной степени зависит от состояния и структуры поверхности частиц алюминия.

1.2 Физико-химические свойства алюминия и методы изменения структуры и состава поверхностного слоя алюминиевых частиц

В 1825 году алюминий впервые был получен датским физиком Гансом Эрстедом действием амальгамы на хлорид алюминия с последующей отгонкой ртути. Название элемента образовано от лат. *alumen* — квасцы [9]. До открытия промышленного способа получения алюминия этот металл был дороже золота. В 1889 г ученые Британской Академии Наук, желая почтить богатым подарком великого русского химика Д.И. Менделеева, подарили ему весы из золота и алюминия [10]. По распространённости в земной коре алюминий занимает 1-е место среди металлов и 3-е место среди всех элементов, уступая только кислороду и кремнию. Массовая концентрация алюминия в земной коре, по данным различных исследователей оценивается от 7,45 до 8,14 % [11].

Алюминий (CAS-номер: 7429-90-5) – лёгкий парамагнитный металл серебристо-белого цвета, легко поддающийся формовке, механической обработке и литью. Он обладает высокой тепло- и электропроводностью, стойкостью к коррозии за счёт быстрого образования прочных оксидных плёнок, защищающих поверхность от дальнейшего взаимодействия с окружающей средой.

Некоторые физико-химические свойства алюминия, приведены в таблице 1.

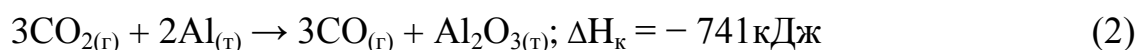
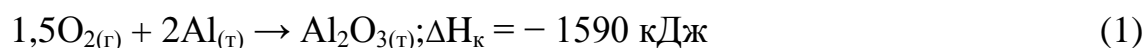
Таблица 1 – Основные физико-химические свойства алюминия [12]

Свойство	Значение
Плотность	2700 кг/м ³
Температура плавления	660 °С
Удельная теплоемкость	24,15 Дж/(моль·К)
Газовая теплопроводность	210,25 Дж/(м·с·К)
Стандартная энтальпия образования	0 кДж/моль
Теплота плавления	322-394 кДж/кг
Молекулярный вес	27 г/моль

Алюминий обладает высокой энтальпией горения, нетоксичен и имеет низкую стоимость по сравнению с другими потенциальными реактивными материалами, что делает его отличным кандидатом для применения в качестве энергетического материала. Полное окисление алюминия до оксида алюминия (Al₂O₃) дает удельную энергию, составляющую около 31 кДж/г. Сравнение с энергией детонации взрывчатых веществ, таких как тринитротолуол (ТНТ), октоген (RDX) или гексоген (HMX) показывает, что алюминий обладает большим потенциалом для применения в качестве структурного энергетического материала, даже при наличии внешней оксидной пленки на

поверхности частиц. Сравнение показывает, что энтальпия горения алюминия в два раза выше энтальпии горения взрывчатого вещества, на примере полного разложения ТНТ. Алюминий трудно воспламеняется, что приводит к реализации лишь части его потенциальной энергии (порядка 6 – 10 % от теоретически реализуемого энергетического потенциала) при использовании во взрывчатых веществах. Фрагментация алюминия, в сочетании с задержкой зажигания и относительно большим временем горения, в сравнении со взрывчатыми веществами, играет лимитирующую роль в ограниченной конверсии энергии, хранящейся в материале [13, 14]. Если фрагменты, полученные при взрывной нагрузке алюминиевых частиц, имеют слишком большой размер для беспрепятственного воспламенения, энергия, хранящаяся в этих фрагментах будет кинетически удаляться из зоны взрыва, т.е. энергия, хранящаяся в этих частицах не будет реализована. В данном случае, это практически не улучшает взрыв.

Как уже упоминалось выше, алюминий является потенциально очень энергоемким материалом при оценке эффективности топлива по отношению к его массе. Его способность окисляться в атмосфере различных сред, включая кислород, водяной пар, монооксид и диоксид углерода делают его привлекательным для использования в таких приложениях, как твердотельные ракетные двигатели и взрывчатые вещества. Добавление алюминия к этим системам увеличивает плотность энергии с незначительными потерями. Окисление алюминия различными окислителями может быть охарактеризовано следующими основными реакциями [15]:



Реакция алюминия с чистым кислородом дает самую высокую теплоту сгорания, за которой следует реакция алюминия с окисью углерода. Уравнения 2 и 3 показывают, что реакция между алюминием и диоксидом углерода и реакция взаимодействия алюминия и водяного пара дают меньше энергии. Хотя алюминий может окисляться в различных средах, время окисления и полного выжигания алюминия сильно зависит от различных факторов, включая температуру, размер частиц, окисляющие вещества и давление [16].

Благодаря своей реакционной природе «чистый» алюминий будет окисляться даже при комнатной температуре с образованием пассивирующего оксидного слоя на внешней поверхности, который обычно составляет порядка нескольких нанометров. Наружный слой оксида алюминия в значительной степени регулирует первоначальный нагрев и зажигание частиц алюминия и

может в значительной степени способствовать задержке зажигания. Для того чтобы окислитель достиг алюминиевого ядра, слой оксида должен быть разрушен, поскольку он имеет температуру плавления около 2350 К. Сразу после взрывной детонации наружную пассивную оболочку начинает разрывать под нагрузкой с высокой скоростью деформации, а полученные фрагменты или осколки изначально содержат чистый алюминий, поскольку оксидный слой еще не сформирован. Частицы чистого алюминия начнут реагировать наиболее интенсивно при температурах выше точки плавления алюминия, приблизительно 930 К.

Основные факторы, влияющие на процесс сжигания алюминиевых частиц - температура, давление и диаметр осколка. Диаметр осколка алюминиевой частицы является важным фактором, который следует учитывать, поскольку он определяет основные характеристики и время горения частиц. Было показано [17 - 19], что более крупные частицы алюминия (обычно более 20 мкм) сгорают в классическом режиме с ограниченным временем, алюминий испаряется и образует пара-фазу, отделяемую пламенем на определенное расстояние от поверхности частицы, как показано на рисунке 1.

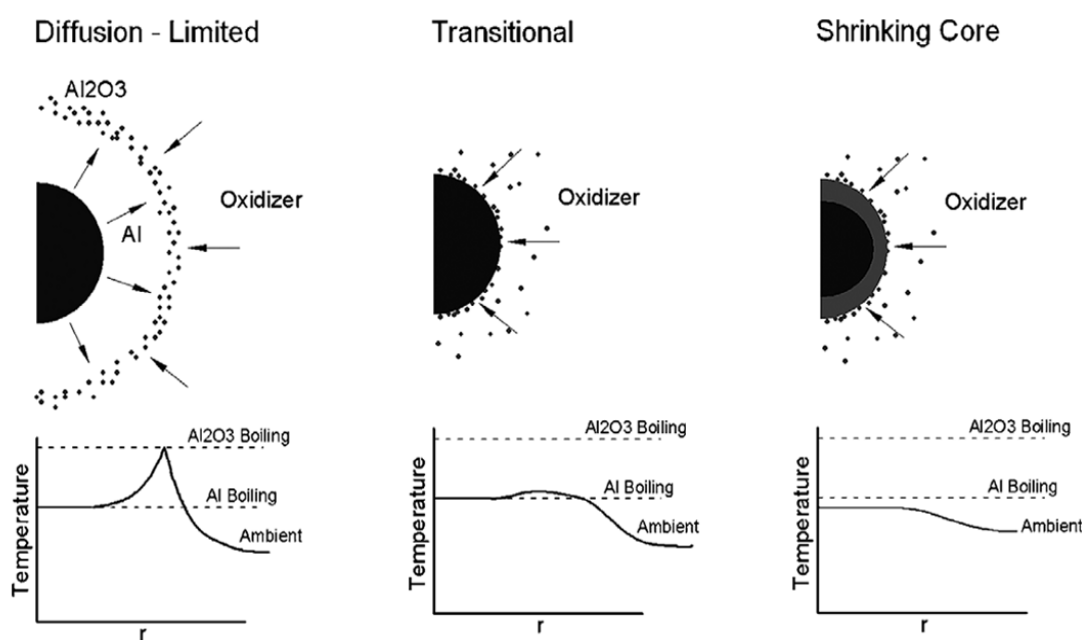


Рисунок 1 – Схема, описывающая структуру пламени и температурные профили для различных режимов сжигания алюминиевых частиц [17, с. 2023]

Экспериментальными данными различных исследователей показано, что корреляция времени горения алюминия обеспечивает слабую зависимость от давления и температуры, а также предсказывает, что скорость горения алюминия в H₂O должна быть вдвое меньше, чем в кислороде, а скорость горения алюминия в CO₂ составляет примерно одну пятую скорости горения в кислороде. При такой более медленной скорости горения в этих окисляющих атмосферах, алюминиевые фрагменты вряд ли быстро высвобождают энергию с

высокой взрывчатой детонацией. Большой диаметр фрагментов также влияет на воспламенение, так как для воспламенения требуется, чтобы частица нагревалась до температуры воспламенения. По мере разрушения поверхностной оболочки фрагменты более крупных частиц быстро удаляются из зоны взрыва и движутся быстрее, чем частицы меньших размеров. Поэтому более крупные фрагменты могут не иметь достаточного времени пребывания в зоне взрыва с повышенной температурой, необходимой для воспламенения и для обеспечения повышенной эффективности взрыва. Поскольку размер частиц уменьшается до значений ниже 10 мкм, характеристики режима горения и времени сжигания частиц изменяются. Для частиц размером примерно от 3 до 11 мкм экспериментальные данные показали переход к более низким значениям диаметра при корреляциях времени горения, а также более сильную зависимость характеристик горения как от давления, так и от размера окисляющихся частиц [20, 21].

Интерес к алюминиевым порошкам обусловлен их возможным применением в различных энергетических системах. Кроме того, бериллий и продукты его горения токсичны, а бор тугоплавок и его вязкий легкоплавкий оксид блокирует доступ окислителя в зону горения. Поэтому алюминий – наиболее оптимальное горючее для металлизированных смесевых составов. Однако, плотная оксидная пленка на поверхности частиц алюминия затрудняет воспламенение составов и обуславливает низкую скорость горения. Для удаления или уменьшения толщины оксидной пленки применяют различные методы.

Существуют два способа активации алюминия и его сплавов: химические и физические.

Одним из химических способов является использование солей ртути, которые проявляют промотирующее действие на процесс химического растворения алюминиевого порошка в азотной кислоте. В этом случае скорость реакции зависит не только от концентрации солей ртути и HNO_3 и температуры, но и от формы и размера алюминиевых частиц, подвергаемых активированию (порошок, проволока или массивный образец) [22]. При изучении алюминиевых образцов различной геометрической формы было обнаружено, что при увеличении соотношения поверхность/объем порошка алюминия отношение скорости его растворения к площади уменьшается, а отношение скорости растворения к единице массы остается неизменной. В этом случае происходит не только поверхностный эффект, вероятно связанный с циклическим восстановлением и окислением ртути на поверхности частиц алюминия, но и «объемный» эффект, включающий формирование амальгамы алюминий-ртуть.

Другим традиционным способом активирования металла является обработка алюминия парами йода [23]. Активирование алюминия проводится при нагревании в среде аргона в присутствии кристаллического йода, который проникая через дефекты оксидной поверхностной пленки и образуя йодид алюминия приводит к разрушению окисленной поверхности.

Разработан способ активирования алюминиевого порошка при взаимодействии его с водой в сверхкритических условиях (температура 220 - 900 °С, давление 20-40 МПа) [24]. В водных средах в сверхкритических условиях скорость диффузии молекул воды очень велика, соответственно развивается интенсивный массоперенос, что приводит к быстрому протеканию реакции взаимодействия алюминия и воды. Путем варьирования условий реакции можно получать различные конечные продукты: $AlOON$, $Al(OH)_3$, $\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$.

Из других способов химического активирования алюминия следует отметить приемы обработки поверхности металла раствором $NaOH$ или KOH для удаления оксидной пленки [25]. Реакционная способность алюминия по отношению к воде достигается также при его сплавлении с безводным гидроксидом щелочного металла с добавками меди (до 5 % масс.) и при активировании алюминия другими металлами (Ga , Bi , Pb , Sn , In) [26-28]. В настоящее время имеются разработки, использующие различные алюминиевые сплавы в установках, генерирующих водород [29].

Физические способы активирования алюминия основаны на воздействии внешних механических и электрофизических нагрузок. Так, например, при электрическом взрыве алюминиевой проволоки в среде аргона (203 кПа) с добавкой водорода (10% об.) образуется активированный порошок алюминия [30]. При взаимодействии данного порошка с водой на поверхности частиц получается оксид алюминия с удельной поверхностью 200-300 м²/г.

При измельчении алюминиевых порошков методом электрического взрыва в растворе водорастворимого полимера (раствор полиэтиленоксида в диоксане) оксидная пленка заменяется полимерной [31], которая обеспечивает защиту поверхности алюминия от окисления. Таким способом достигается капсуляция активированного состояния. Использование нанометрического алюминия оказалось эффективным для снижения проблем, связанных с низкой реакционной способностью микрометрического Al , но его использование на промышленном уровне затруднено высокой стоимостью производства (~ 500 \$/кг для российского nAl), требованием специализированного производства является необходимость контроля процедуры точной дисперсии и необходимость обеспечения высокого уровня безопасности.

Среди процессов активации методы обработки, основанные на механическом воздействии, являются наиболее перспективными. Они основаны на измельчении одного или нескольких порошков одновременно в мельницах различного типа (фрикционные, центробежные или планетарные), так называемых механических реакторах [32]. Механохимическая обработка приводит к увеличению содержания активного металла в зависимости от параметров измельчения (времени, соотношения массы шаров порошка, диаметра мелющих тел, типа и массовой доли модифицирующего агента, типологии и массовой доли активирующего вещества).

Так, в работах [33, 34] показано, что порошковый алюминий, обработанный в смеси с мелкодисперсным графитом в вибрационных

мельницах, проявляет высокую реакционную способность при взаимодействии с водой. Максимальное количество водорода, соответствующее полному окислению алюминия, выделяется при массовом соотношении алюминий/углерод (90/10). При этом доза поглощенной энергии при механической обработке составляет 10,8 кДж/г. Предполагается, что на первых стадиях образуется однородный композит Al/C, в котором частицы высокодисперсного алюминия стабилизированы в среде высокодисперсного графита. При длительной механической обработке осуществляется химическое взаимодействие алюминия с графитом с образованием кристаллической фазы Al_4C_3 .

Одновременно с физическим воздействием при обработке в мельнице активирующее изменение поверхности частиц алюминия может быть осуществлено в результате присутствия в обрабатываемом порошке специальных активирующих добавок, а также сплавлением алюминия с активирующими реагентами. Химические процессы сплавления при взаимодействии измельчающих рабочих тел с измельчаемым материалом возможен в результате локального кратковременного разогрева до высоких температур [35].

Механическим способом можно получать нанопорошки с размером частиц от 5-10 до 200 нм. Недостатком данного метода является загрязнение порошка материалом футеровки и мелящих тел, а также ограниченность минимального размера частиц и широкое распределение по размерам частиц порошка. Преимущество данного метода: относительно высокая производительность, возможность получения нанокompозитов, наибольшая экологическая чистота. Механохимический метод получения является перспективным с точки зрения практического внедрения ввиду того что данный метод является высокоэффективным и позволяет получать целевой продукт в массовом количестве.

1.3 Физико-химические основы механохимического синтеза

Раздел физической химии, изучающий химические превращения и физико-химические изменения материалов и реагентов, происходящие в результате механической нагрузки, приложенной к веществам и материалам, называется механохимией. Механохимическая обработка (МХО) это эффективный способ управления химическим превращением гетерогенной системы. Этот метод позволяет получать карбиды, сульфиды, интерметаллиды и другие соединения. Механохимический синтез осуществляется в различных энергонапряженных измельчительных устройствах [36]. Наиболее часто используемыми являются планетарные мельницы. Механохимическая обработка порошкообразных шихт или пульп в энергонапряженных аппаратах сопровождается образованием вакансий, дислокаций и дефектов [37]. Если в обрабатываемых системах запасенная энергия будет расходоваться на обеспечение химических реакций в реакторе-активаторе, тогда процесс называется механохимическим, а если используется вне реактора, то предварительной механической активацией [38].

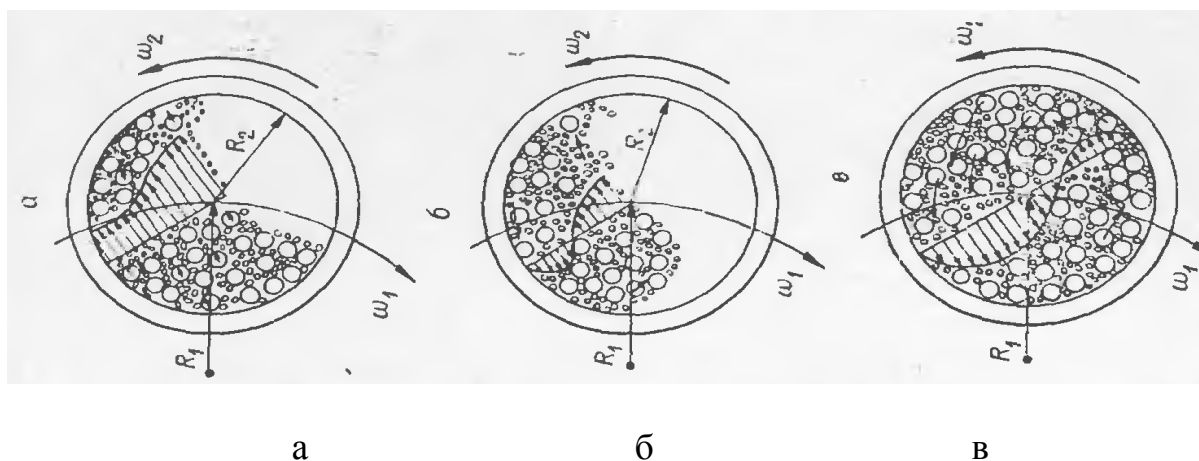
Процесс механохимической обработки в общем виде можно представить, как трехосное нагружение и сдвиговая деформация на контактах между частицами твердого вещества. Необходимо отметить, что во время механической обработки воздействие на частицы имеет импульсный характер, то есть химические и физические процессы происходят не во всем времени пребывания в механическом реакторе, а только в момент удара и еще некоторое время в период релаксации поля напряжений [39]. Время релаксации может быть разным в зависимости от вещества. В некоторых случаях оно составляет секунды, а в других – месяцы и годы.

Механоактивация (МА) в энергонапряженных аппаратах является комплексным процессом, который зависит от многих факторов, таких как, тип мельницы, продолжительность активации, температура нагрева при обработке в мельнице, соотношение массы порошка к массе шаров, химический состав реагентов и др. При механической активации эти факторы затрудняют предсказание неравновесных процессов (фазообразование, фазовый переход). Тем не менее, в работе [40] предложена физическая и математическая модели, описывающие процесс механохимического синтеза в макроскопической аппроксимации. Модель основана на уравнениях теплового воздействия в реакторе-активаторе, химической кинетики и изменении реакционной поверхности. Рассматривались два варианта: одностадийный процесс – синтез в самом реакторе и двухстадийный процесс – синтезирование с использованием предварительной активации. Получены результаты для описания процессов механохимической обработки гетерогенных систем при различных условиях.

Механоактивация смесевых систем приводит к образованию механокомпози́тов, в которых исходные компоненты или получаемые продукты их взаимодействия связаны и равномерно распределены между собой. Структура механокомпози́тов зависит, в основном, от свойств исходных компонентов обрабатываемой шихты. В зависимости от природы компонентов можно выделить три основных вида: пластичный-пластичный, хрупкий-хрупкий и хрупкий - пластичный. Описания механизма формирования слоистых компози́тов, включающей два различных пластичных компонента показаны в работах Бенджамина и Волина [41, 42]. В первичном соударении мелющих тел с частицей металла она расплющивается, т.е. увеличивается площадь поверхности по отношению к ее объему.

Для измельчения твердых веществ используются различные аппараты, которые различаются видом воздействия на твердые тела: раздавливание, раскалывание, истирание, удар и т.д. В современных устройствах диспергирования обычно сочетаются два или более видов действий. Эффективная МА твердого тела происходит в основном в устройствах с высокой энергонапряженностью. Такие условия могут быть реализованы в мельницах со средней и высокой скоростью нагружения, таких как центробежно-планетарные, ударно-отражательные и другие.

На рисунке 2 приведены режимы движения загрузки центробежной мельницы. Частицы в барабане центробежно-планетарной мельницы (ЦПМ) участвуют в двух движениях: относительно движения вокруг общей оси и вращение вокруг собственной оси. Жирновым Е.И. [43] описаны три режима движения мелющих тел: а) при скольжении материал движется в противоположном направлении вращения барабана вокруг своей оси; б) ударный, который описывается криволинейной траекторией материала, расположенного в виде сегмента; в) вихревой, в котором материал двигаясь криволинейной траектории заполняет весь объем в барабане.



а – скольжение (истирание), б – ударный и в – вихревой

Рисунок 2 – Режимы движения загрузки в барабане ЦПМ [35, с. 59]

Теоретическая скорость мелющего тела в момент отрыв его от стенки барабана под углом 180° или близко к нему равна [9, с. 59]

$$v = v_1 + v_2 = 2\pi[\omega_1(R_1 + R_2) + \omega_2 R_2], \quad (5)$$

где, ω_1, ω_2 – число оборотов вокруг общей оси и планетарной оси,
 R_1, R_2 – радиусы общего и планетарного вращений.

Выражая это уравнение через характеристики мельницы, получаем

$$v = 2\pi\omega_1 R_1 [k + (m + 1)], \quad (6)$$

где, k – кинематическая характеристика мельницы ($k = \omega_1/\omega_2$),
 m – геометрическая характеристика мельницы ($m = R_1/R_2$).

Измельчение исходных реагентов до наноразмерного масштаба показано в работах [44-47]. Для металлических порошков, наиболее часто, средний размер диспергированных материалов находится не в нанометрической, а в микронной и субмикронной областях. При этом частицы порошка содержат нанозерна и могут рассматриваться как бестекстурный поликристаллический материал с

большой плотностью границ зерен [48]. Часто кристаллические материалы, измельченные в шаровых мельницах, имеют размер зерен частиц до 5 – 30 нм.

В системах «хрупкий-пластичный», на начальной стадии измельчения частицы пластичного металлического порошка деформируются в результате взаимодействия шар-порошок-шар, в то время как хрупкие оксиды или интерметаллидные фазы фрагментируются и дробятся (рисунок 3). Протекание процесса легирования в «хрупко-вязкой» системе зависит от растворимости в твердом состоянии хрупкого компонента в пластичной матрице. Например, в результате диспергирования чистого циркония Zr (пластичный) и $NiZr_2$ (хрупкий) образуется металл – оксидная система или интерметаллид.

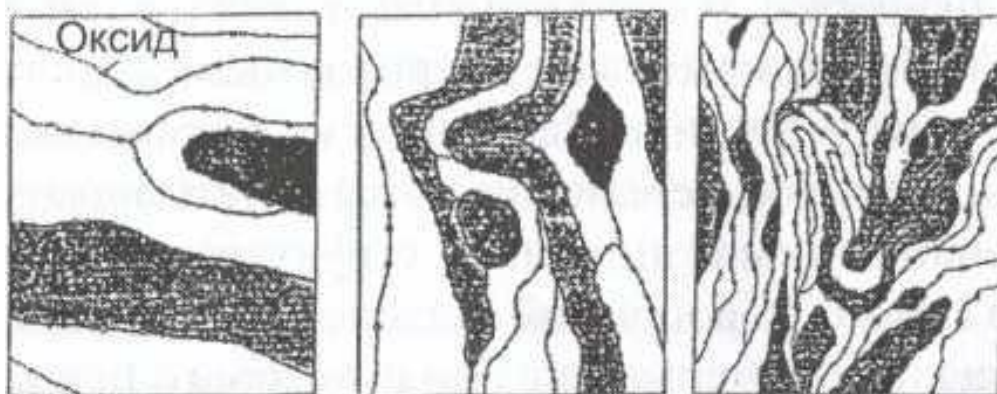


Рисунок 3 – Эволюция структуры в системе «пластичный-хрупкий» [49]

Таким образом, механическая активация - это сложный и многоступенчатый физико-химический процесс. На каждой ступени которого происходят процессы и явления в той или иной степени определяющие изменения состояния и структуры материала и его энергетические возможности. Начиная с момента упругой деформации до хрупкого разрушения, от момента накопления дефектов до полной структурной перестройки в частице ультрамалых размеров происходит изменение энергетического состояния вещества.

1.4 Механохимическая обработка неорганических материалов – способ создания высокоактивных, модифицированных систем

Механохимическая обработка занимает исключительно важное место среди множества способов воздействия на твердое тело с целью изменения его состояния, структуры и в целом, свойств вещества, в частности, реакционной способности и составляет основу многих технологических процессов получения материала с заданными свойствами [36, с. 369].

При обработке материалов в мельницах, диспергация частиц сопровождается изменением их энергетического состояния, т.е. активацией, либо взаимодействием между компонентами смеси, результатом чего является синтез новых материалов. При механохимической обработке в мельницах высокой энергонапряженности происходит образование и миграция дислокаций [49, с. 169], а также возникновение области микропластичности с частично

разрушенной структурой. За упругой и пластичной деформацией частиц происходит образование и развитие трещин и разрушение твердого тела (т.е диспергация). При этом рвутся межатомные связи, и образуется свежая поверхность. Возникновение высокоактивного короткоживущего состояния на поверхности, разрыв химических связей и увеличение поверхности при измельчении порошков – каждый из процессов по отдельности и все вместе могут вызвать химическое взаимодействие между компонентами измельчаемой смеси.

Все процессы структурной перестройки и химического взаимодействия начинаются на поверхности, скорость гетерофазных реакций, как известно [36, с. 48], пропорциональна не количеству вещества, а величине поверхности твердого тела. Эта поверхность обогащена дефектами и радикальными центрами, которые благодаря своей высокой реакционной способности вступают в различные взаимодействия с газообразными, жидкими и твердыми компонентами, при этом происходит изменение структуры поверхности (модификация). Вследствие большой плотности дефектов в диспергируемой частице высокая вероятность образования на ее поверхности аморфных соединений.

Широкие возможности механохимической обработки, в которой преобладают нетепловые низкотемпературные реакции, иллюстрирует тот факт, что в твердой фазе без растворения или плавления реагентов были синтезированы тугоплавкие вещества и интерметаллиды, неорганические и органические соединения, созданы композиционные материалы [50; 35, с. 291].

Доказано, что при деформировании и разрушении твердых тел в первую очередь возникают различные богатые энергией промежуточные состояния, при дальнейшем распаде которых и выделяется значительная часть теплоты. Между работой и теплотой существует так называемый «черный ящик»; при этом, если подводить к нему энергию быстрее, чем она будет превращаться в теплоту, то можно реализовать различные и неожиданные химические превращения (рисунок 4) [51].

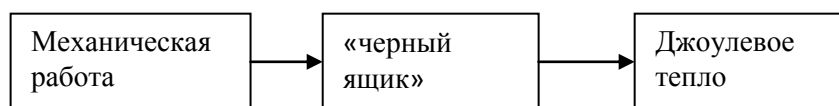


Рисунок 4 – Схема реализации механической работы [51, с.1051]

В «черном ящике» могут находиться колебательно- и электронно-возбужденные связи, электроны и ионы, метастабильные атомные структуры и другие промежуточные состояния, при этом содержания его далеко не исчерпано. Приведенная ниже схема (рисунок 5) иллюстрирует основные пути возникновения и превращения активных неравновесных состояний, возникающих при механических воздействиях на твердые тела.

Каждому из каналов превращения энергии соответствуют свои определенные носители избыточной энергии с конкретной электронной структурой, химическим строением, реакционной способностью и механизмами релаксации. Каждое состояние характеризуется определенным энергетическим выходом и временем [51, с. 1041].



Рисунок 5 – Схема превращение энергии в твердых телах [51, с. 1032]

Модифицирование частиц порошка непосредственно в процессе измельчения – одно из направлений механохимической обработки неорганических материалов [52]. Этот процесс позволяет одновременно доводить материал до требуемой степени дисперсности, модифицировать поверхность диспергируемых частиц и получать пластичные, хорошо формуемые массы. Механохимическая обработка расширяет спектр используемых модификаторов. В частности, использование карбоновых кислот позволяет целенаправленно формировать активные центры на поверхности различных слоистых силикатных систем [53]. Объем научных работ и публикаций в печати, а также представленных на Международных конференциях по механохимическому модифицированию, в последние годы значительно возрос, что отражает перспективность и эффективность работ в этом направлении.

Результаты исследований [36, с. 38; 54], проведенных по механохимической обработке, активации и модифицированию кварца,

показали, что данный метод позволяет получать композиционный порошковый материал, состоящий из частиц кварца, закапсулированных в металлоорганические оболочки, состав и структура которых определяется качеством материала-основы, т.е. степенью кристалличности и наличием примесей в кварците, выбором модификатора и режимами МХО.

1.5 Влияние механохимической обработки исходных материалов на протекание СВ-синтеза композиционных систем

В последние годы влиянию механической обработки на параметры горения в режиме СВС посвящено большое количество работ. Прежде всего, отмечается существенное снижение температуры и времени начала процесса взаимодействия реагентов, увеличение скорости химических реакций и повышение полноты превращения для предварительно активированных систем [55-57]. Снижение температуры зажигания установлено для большого числа систем. Степень снижения зависит как от конкретного материала, так и временно-силовых условий механической обработки. Установлено, что температура начала взаимодействия реагентов в системе после механической активации снижается на 100-300 °С и более. При этом существенно меняются характер взаимодействия реагентов. Так, для системы Al-NiO было установлено [58], что алюмотермическое восстановление начинается значительно ниже температуры плавления алюминия, т.е. процесс идет в твердофазном режиме. Снижается не только начало процесса химического взаимодействия, следует отметить значительное повышение тепловыделения в системе. Так, для смеси Mo-10 % В установлено [59], что активация в течение 10 минут приводит к увеличению выделяемого тепла и скорости тепловыделения более чем в 3 раза. Повышение тепловыделения связывают [60] с «выделением механической энергии», запасенной в процессе измельчения порошков, а также с уменьшением диффузионных путей в силу формирования химических градиентов на наноуровне.

В ряде случаев наблюдали наоборот снижение теплового эффекта после активации системы, например, для Fe-45 % Al [61]. Авторы работы объясняют этот факт сменой ведущей реакции СВС; в отличие от неактивированной шихты, для которой термодинамически предпочтительной является реакция образования Fe_2Al_5 , а после активирования системы наблюдается образование моноалюминида железа (FeAl), тепловой эффект которого значительно ниже. Смена ведущей реакции обусловлена снижением энергетического барьера для второй реакции за счет повышения концентрации дефектов в структуре активированных частиц. В ряде случаев [62] снижение термического эффекта процесса синтеза обусловлено формированием в механически активируемой смеси продукта взаимодействия между компонентами смеси, который уменьшает экзотермичность и теплопроводность впереди фронта горения, что снижает скорость его распространения и локальный термический градиент.

Поскольку, при изучении закономерностей СВ-синтеза большое внимание уделяется скорости горения (распространение фронта реакции), при

механической обработке системы также обращается внимание на изменение этой характеристики процесса синтеза. Как правило, механическая активация (МА) приводит к повышению скорости горения как в низко-, так и высококалорийных системах. Увеличение скорости горения после механической активации наблюдали в системах Ti-C [63] и Ni-Al [60, с. 624] в 4 и 30 раз, соответственно. В обоих случаях происходит плавление металлических реагентов. Авторы связывают это с измельчением микроструктуры реакционной среды. При других условиях активации наблюдали снижение скорости горения при полном превращении системы. Эти различия связывают с условиями теплопередачи между частицами реакционной смеси. Снижение скорости горения авторы объясняют тем, что сформированные в процессе МА крупные агрегаты частиц требуют большего времени для прогрева, что и тормозит распространение СВС-процесса. Увеличение скорости горения может быть связано с морфологическими особенностями композиционных частиц.

При этом равномерность распределения реагентов в шихтовой смеси, измельчение частиц и увеличение контакта между частицами, повышенная дефектность частиц являются наиболее важными структурными факторами влияния МА на СВС. Главный фактор в увеличении скорости горения – это увеличение удельной поверхности, количества связей и адсорбированного кислорода на поверхности частиц. Со скоростью горения, согласно классическим представлениям СВ-синтеза, связана температура горения. С увеличением скорости температура горения возрастает. Однако с привлечением МА эта зависимость не всегда точно выполняется. Для ряда систем, например, Ni-Al [56, с. 50; 64], получено, что после активации температура горения снижается ниже температуры образования легкоплавкой эвтектики. Снижение температуры горения механоактивированных смесей связывают с уменьшением температуры начала реакции за счет запасенной энергии механической активации, а также потери части химической энергии системы в результате взаимодействия компонентов в процессе механической обработки. В ряде случаев изменяется механизм взаимодействия между реагентами после механической активации. Интенсификация эндотермических реакций, в частности плавления, после МА приводит к снижению температуры горения.

Обычно при изучении механизма влияния МА на гетерогенные процессы рассматривают два типа воздействия: микроструктурное и энергетическое [65]. Микроструктурное воздействие сводится к измельчению реагентов и увеличению площади контакта между ними, что приводит к ускорению реакции. Энергетическое воздействие связывается с аккумуляцией дополнительной энергии в кристаллической решетке вследствие накопления остаточных упругих или пластических деформаций при механическом воздействии.

Механическая активация позволяет изменять условия протекания СВС-процессов. Снижение температуры и времени начала взаимодействия реагентов в предварительно активированных системах, а также увеличение скорости

химических реакций и повышение полноты превращения приводят к смене механизмов и кинетики процессов взаимодействия компонентов. Влияние МА на СВС является следствием комплексного влияния ряда факторов: измельчение реагентов, увеличение контактной поверхности, увеличение концентрации дефектов кристаллической структуры, наличие центров кристаллизации новых фаз и продуктов взаимодействия компонентов реакционной смеси.

Таким образом, использование механического воздействия для изменения структуры, состояния материала и его энергоёмкости, является эффективным способом воздействия на процесс СВ-синтеза и получения материалов заданных свойств и функционального назначения. Использование предварительной механохимической обработки будет способствовать формированию различных фазовых структур. Регулируя параметры механохимической обработки и состояние активированных реагентов, можно управлять реакционными путями при последующем СВ-синтезе, целенаправленно меняя тепловой эффект реакций и получая продукты с заданными морфологией и размерами структурных составляющих. Наряду с хорошо известными методами [66, 67], такой подход комплексного использования механохимической обработки и СВ-синтеза позволит расширить возможности получения материалов с варьируемым комплексом свойств.

1.6 Применение алюминия в твердом ракетном топливе

Металлические добавки (Al, Mg и их сплавы) в конденсированных системах, в том числе в твердых ракетных топливах являются эффективной составляющей горючей композиции. Среди них наиболее широко используемый в таких системах металл – Al [68].

Были проведены многочисленные работы по изучению влияния металлов в составе твердых ракетных топлив и на основании анализа этих работ было установлено [69- 81], что по многим параметрам, именно составы с Al являются наиболее эффективными и перспективными с практической точки зрения. На эффективность горения и состав продуктов сгорания (ПС) влияют несколько факторов. Одной из главных проблем при использовании твёрдых ракетных топлив является процесс агломерации продуктов сжигания, т.е. скопление твердых частиц ПС в группы, а затем формирование из них крупных образований. Эти агломераты препятствуют равномерности горения топлив, что приводит к снижению газообразования, уменьшению скорости горения топлива и количества теплоты, которая выделяется в ходе реакции, а также к снижению величины удельного импульса ракеты. Когда концентрация металла в топливе превосходит установленный порог, то процесс агломерации становится преобладающим и возрастает с увеличением размера частиц металл в топливной смеси.

Увеличение как объемного, так и гравиметрического удельного импульса, которые определяют производительность космического аппарата, имеет важное значение по отношению к фактическому объему двигательной установки и к

количеству ракетного топлива для выполнения конкретной задачи. Твердое ракетное топливо должно отвечать определенным требованиям компактности, отличаться высокой плотностью, но иметь ограниченные значения гравиметрического удельного импульса по сравнению с другими типами топливных систем (гибридные и жидкие) [82, 83]. Использование специальных добавок может привести к важным преимуществам. Например, наноалюминий (nAL) продемонстрировал увеличение скорости горения почти на 100 %, если использовать его в качестве замены микрометрического алюминия (μAl) в стандартных условиях эксплуатации, не изменяя общую рецептуру (AP/НТРВ/металл) ракетного топлива [84].

Горение частиц алюминия состоит из различных физико-химических процессов, таких как тепло- и массообмен между частицей и газом, фазовые превращения в оксидном слое и экзотермические химические реакции. На поверхности частицы алюминия горение проходит по гетерогенному механизму. Молекулы окислителя диффундируют к поверхности частицы и реагируют с атомами алюминия. Выделившаяся энергия расходуется на нагрев частицы и передается в окружающий газ за счет конвективного и лучистого теплообмена (рисунок 6).

Увеличение удельного импульса можно обеспечить путем осуществления следующих двухосновных стратегий. В первой из них основное внимание уделяется уменьшению потери удельного импульса путем уменьшения тенденции к агломерации металлического горючего вещества и, как следствие, ограничение двухфазной потери расширения в сопле. По сравнительным оценкам экспериментальных и модельных испытаний, уже имеющихся в литературе, около 10 % удельного импульса стандартной ракеты на основе алюминизированного ракетного топлива на самом деле расходуется не для тяги, она теряется на несколько подрывов, одна треть удельного импульса теряется при формировании двухфазного потока.

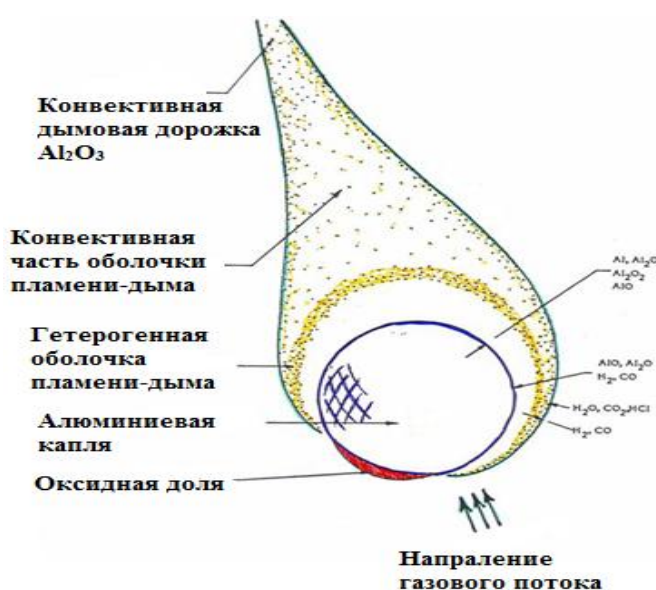


Рисунок 6 – Схема горения частицы алюминия [85]

Второй подход для повышения производительности ракетного топлива имеет отношение к использованию инновационных энергетических ингредиентов, которые обеспечивают более высокую производительность. Это может быть получено путем использования добавок, которые придают болеевысокую температуру горения и/или более низкие молярные массы продуктов сгорания, например, таких как гидриды металлов [86].

Гидриды бора, бериллия, алюминия и других легких металлов были рассмотрены в качестве потенциального кандидата благодаря их высокой теплоты сгорания и/или их способности передавать более высокий удельный импульс. Следует признать, что гидрид алюминия представляет собой лучший вариант среди этого семейства, соответствуя высшему гравиметрическому, а также объемному удельному импульсу наряду с лучшим показателем горения [87]. Отсутствие гидрида алюминия в коммерческой доступности ограничивает области его применения. Другие коммерческие гидриды могут привести к некоторым улучшениям работы двигателей, но в каждом конкретном случае должны быть выполнены расчеты и оценена целесообразность применения, в которые входят следующие параметры оказывающие негативное воздействие на работу двигателя: снижение плотности, несовместимость компонентов, способность к активному взаимодействию, или снижению удельный импульс. Среди группы металлов, алюминий был одним из первых металлических добавок, который использовался в составе высокоэнергетического топлива для космической промышленности. Его отличает стабильность, нетоксичность, низкая цена и доступность в большом количестве, но у алюминия также есть недостатки: трудное зажигание и медленное горение, что приводит к нежелательному процессу – агломерации. Интерес в исследовательской деятельности в области создания эффективных металлизированных топлив для ракетной техники постоянно растет и направлен на практическую реализацию полученных разработок [88].

Преимуществом в использовании алюминиевых порошков в качестве ингредиента в твердых ракетных топливах является высокое тепловыделение в процессе его сгорания. Благодаря этому тепло, выделяемое при окислении металла повышает температуру пламени. По этой причине, значение удельного импульса в алюминизированном топливе увеличивается на 10 %. Кроме того, существует, еще одна важная характеристика – неустойчивое горение алюминия и систем на его основе, что имеет важное значение при использовании алюминия в конденсированных системах.

С другой стороны, добавка алюминиевых порошков в состав ракетного топлива имеет и негативное воздействие – это двухфазный поток, который обеспечивает дополнительные потери удельного импульса, люминесцентные (светящиеся) выхлопные следы, накопления шлака, эрозия сопла и высокая температура продуктов сгорания. Поскольку большинство проблем связано с образованием конденсированных продуктов сгорания, много исследований ориентировано на необходимость понять механизм горения и агломерации частиц алюминия. Целью многих работ является найти твердое топливо,

которое производит как можно меньше конденсированных продуктов горения и с наименьшей долей несгоревшего алюминия. По мнению многих исследователей [89, 90], конденсированные продукты сгорания (КПС) можно разделить на два вида: агломераты и мелкие оксидные частицы (МОЧ). Агломераты имеют, как правило, размер 100 мкм или более, и образуются в результате слипания частиц алюминия. Агломераты могут содержать оксид алюминия и другие конденсированные продукты; они могут снизить колебания, до 500 Гц. Размер частиц МОЧ составляет порядка 1 мкм, и они образуются в результате сгорания одной частицы, а также за счет сгорания не агломерированной фракции металла; частота которую они могут снизить около 4000 Гц.

Скорость горения твердого ракетного топлива определяется по закону VIEILLE (уравнение 7), где скорость горения (r) эмпирически выражается как значение пропорциональное давлению (p), возведенное в индекс давления (n). Индекс давления (n) скорости горения, как утверждается, не зависит от давления (p) и температуры (T). В то время как константа пропорциональности (a) для этого закона зависит от температуры (T) метательного взрывчатого вещества при горении. В нижеприведенной формуле представлен общепринятый степенной закон для определения изменения скорости горения от давления для СТРТ.

$$r = ap^n \quad (7)$$

Данное уравнение является классическим выражением для определения скорости горения твердых ракетных топлив. Универсальная приемлемость этого закона видна из того факта, что индекс давления указан во многих научных статьях для составов ракетного топлива. Ранее полученное уравнение SUMMERFIELD (уравнение 8), основано на модели гранулированного диффузионного пламени и было использовано для расчета скорости горения смесевых твердых ракетных топлив [91]

$$1/r = \alpha/p + \beta/p^{1/3}, \quad (8)$$

где, α - константа, характеризующая газовую фазу времени реакции,
 β - константа, характеризующая время диффузии [92].

Из-за сложности и трудности в применении уравнения SUMMERFIELD для прогнозирования характеристик ракетных двигателей, закон VIEILLE нашел большее применение для прогнозирования скорости горения твердых ракетных топлив. В работах, посвященных исследованиям твердых ракетных топлив, неизменно упоминается индекс давления в качестве одного из его свойств [93-96]. Значения коэффициентов в степенной зависимости скорости горения определяются путем сжигания ракетного топлива в баллистической оценке двигателя [97]. В одной из рассмотренных работ, утверждается, что даже при низких значениях давления наблюдается переход к индексу

высокого давления в диапазоне от 20 до 40 МПа [98]. В исследованиях Рамана и др. [99] представлены результаты по исследованию изменения скорости горения в зависимости от давления для многих составов метательного взрывчатого вещества в диапазоне давлений от 3,5 до 10,5 МПа. Данные для некоторых композиций представлены на рисунке 7, из которых следует, что изменение скорости горения от давления имеет линейный характер.

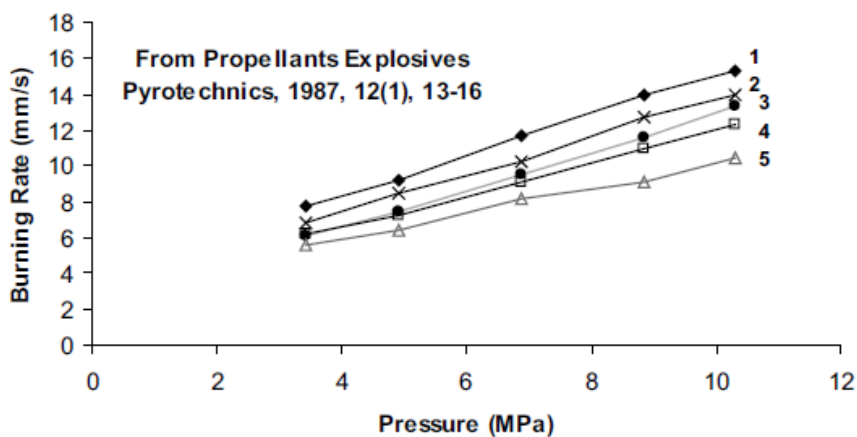


Рисунок 7 – Изменение скорости горения в зависимости от давления [99, с. 14]

Сюй Ли-хуа и др. [100] представили данные по значениям скорости горения для 5 образцов ракетного топлива при 5 различных значениях давления и рассчитали индекс давления и скорость горения для каждого состава твердого ракетного топлива. Кривые, представленные на рисунке 8, имеют линейное изменение скорости горения в зависимости от давления.

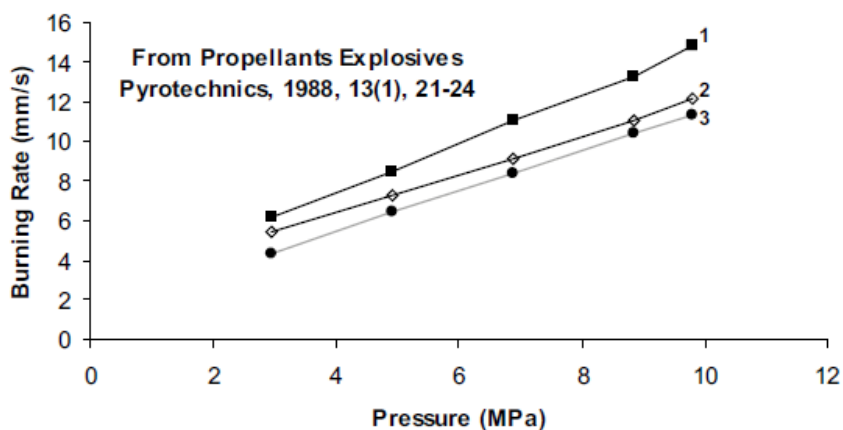


Рисунок 8 – Изменение скорости горения в зависимости от давления [100, с. 23]

Аналогичные значения скорости горения в зависимости от давления для различных типов метательного взрывчатого вещества приведены в работах

[101-103]. Анализ данных работ показывает, что изменение скорости горения от давления имеет линейную зависимость.

В другой работе [104] описан закон скорости горения для различных пороховых составов, однако в ней не представлены данные о влиянии давления на скорость горения. Точных данных об изменении индекса давления 'n' с увеличением температуры в литературе нет. Имеются сведения [105], что повышение температуры снижает индекс давления для одних составов, но для других композиций наблюдается обратная тенденция. Коэффициент скорости горения "а", который увеличивается с повышением температуры, для некоторых составов с повышением температуры снижается, что указывает на образование газа-вытеснителя с отрицательным коэффициентом температурной чувствительности. Для одного и того же состава, отдельные законы скорости горения соблюдаются в различных диапазонах давления. При давлениях выше 3,5 МПа закон скорости горения имеет более высокий индекс давления. Закон скорости горения, имеющий согласование с экспериментальными данными, не показывает изменение скорости горения твердых ракетных топлив от давления. В работе [106] используется степенной закон скорости горения. При добавлении nanoалюминия в состав твердого топлива скорость горения увеличивается почти на 100 %. Отсюда следует, что в металлизированных ракетных топливах скорость горения является важным фактором, который обеспечивает высокую производительность ракетного двигателя.

Таким образом, из литературного обзора следует, что высокоэнергоемкие материалы представляют интерес для изучения с позиций использования в них металлических горючих составляющих. В этих системах порошкообразный алюминий является наиболее эффективным горючим металлом. Однако из-за плотной оксидной пленки на поверхности частиц алюминия затрудняется воспламенение составов и снижается скорость горения. Уменьшение оксидного слоя из поверхности частиц порошка алюминия и использование его в составах для технологического горения и в твердых ракетных топливах является перспективным направлением для создания новых энергоемких материалов.

В результате анализа из всех рассмотренных методов активации порошков алюминия для решения поставленных в диссертационной работе задач, как наиболее эффективный был выбран метод механохимической обработки порошков с органическими модификаторами, что имеет важное теоретическое и практическое значение для разработки новых видов горючих систем. Задача состоит в том, чтобы проводить механохимическую обработку промышленного алюминиевого порошка с различными модификаторами, обеспечивающими снижение доли оксидной пленки заменяя их органической. Это обеспечит с увеличением доли дисперсного металлического порошка повышение скорости горения при сохранении параметров внутренней баллистики для твердых ракетных топлив и позволит регулировать процесс горения различных конденсированных систем.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и исходные реагенты

Экспериментальные работы проводились как с использованием химически чистых соединений, так и природных минеральных соединений. Основным сырьевым материалам был алюминиевый порошок марки ПА4, количество металлического алюминия составляет 95,9%. Средний размер частиц $D_{43}=50$ мкм. Вторым базовым компонентом был кварцевый песок Кускудукского месторождения. Согласно результатам рентгенофазового анализа в кварцевом песке содержится кварца – 81,3 %, и до 18,7 % микроклина $K(Si_3Al)O_8$ (рисунок 9).

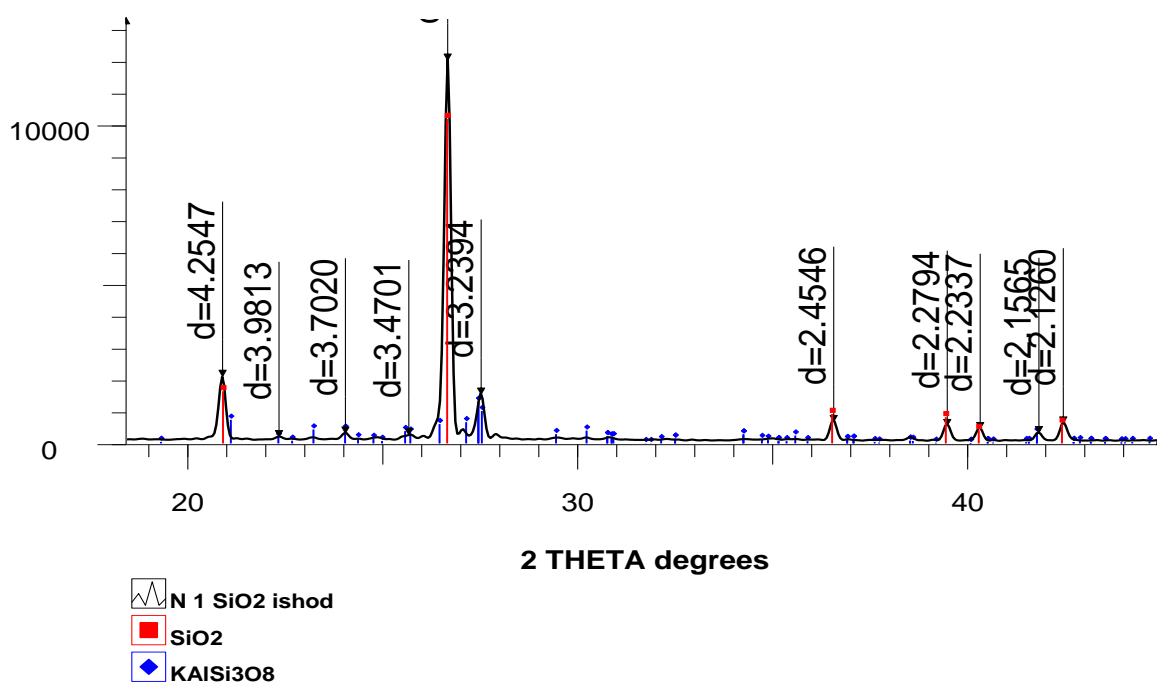


Рисунок 9 – Рентгенограмма исходного кварца

В качестве органического модифицирующего реагента служили графит, поливиниловый спирт – $(C_2H_4O)_n$ и стеариновая кислота – $C_{17}H_{35}COOH$. В таблице 2 приведены основные характеристики выбранных реагентов для проведения экспериментальных работ.

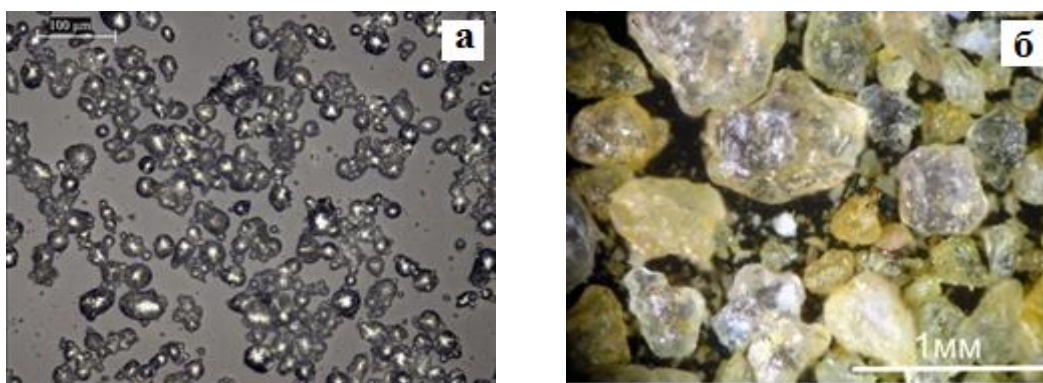
Кварц использовался как окислитель при твердофазном горении и как абразив в процессе измельчения алюминия в механическом реакторе для повышения степени дисперсности алюминия и разрушения оксидного слоя на поверхности частиц. Модификаторы выполняют две основные функции: во-первых, покрывая поверхность алюминиевых частиц, препятствуют их холодной сварке; во-вторых, проникая в микротрещины, имеющиеся на поверхности частиц, способствует их разрушению. Преобладание процесса измельчения над процессом комкования осуществляется до тех пор, пока суммарная поверхность элементарных частиц алюминия не достигнет такого

размера, что количество модификатора будет недостаточно для полного покрытия всей поверхности частиц.

Таблица 2 – Физические свойства реагентов, используемых для эксперимента [107]

Название соединений	Химическая формула	Плотность, г/см ³	Молекулярная масса
Алюминий	Al	2,702	26,982
Кварцевый песок	SiO ₂	2,651	60,084
Графит	C	2,26	12,011
Поливиниловый спирт	(C ₂ H ₃ OH) _n	1,19 - 1,31	1·10 ⁶ — 2·10 ⁶
Стеариновая кислота	C ₁₇ H ₃₅ COOH	0,94	284,191
Янтарная кислота	C ₄ H ₆ O ₄	1,56	118,09

На рисунке 10 представлены оптические снимки порошков алюминия и диоксида кремния(кварца) в исходном состоянии. Окраска кварцевых частиц обусловлена присутствием различных элементов, насыщающих поверхность и растворенных в объеме частиц. Согласно результатам спектрального анализа, кварц содержит от 0,1 до 1,0% примесей железа, магния, кальция, натрия, присутствие которых и придает соответствующую окраску кварцевым частицам.



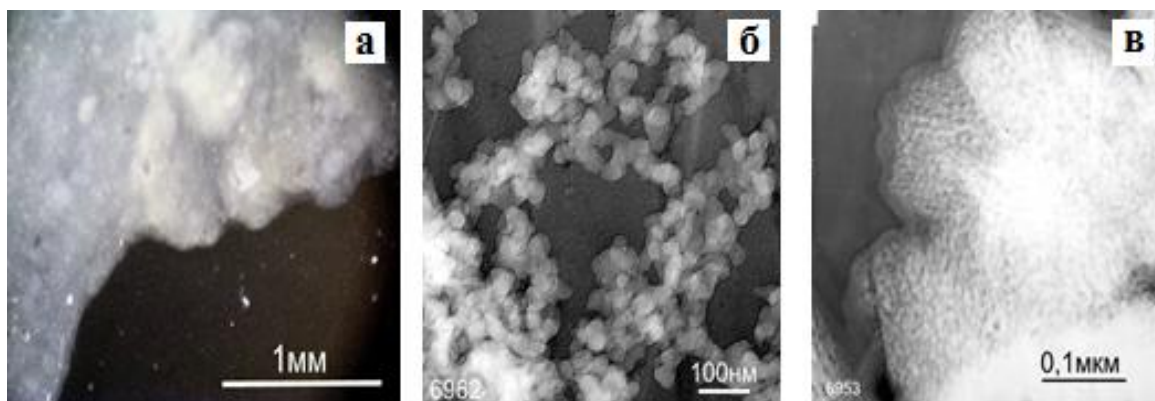
а – алюминий; б – диоксид кремния

Рисунок 10 – Внешний вид исходного алюминиевого порошка и диоксида кремния

В качестве связующего для формовки СВС-образцов использовался природный кремнегель из гидровулкана (Карагандинская область, РК). Природный гель представлен белёсой студенистой массой (рисунок 11а). Образец, высушенный в лабораторных условиях, состоит из агрегатов уплощенных (20-30нм) частиц, иногда образующих слоистые конгломераты (рисунок 11 б, в).

Фазовый состав природного кремнегеля, согласно результатам рентгенофазового анализа, представляет собой соединения: кварц SiO₂ – 27,7%;

клинохлор 2М – $\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ – 14,9%; иллит 1М – $\text{K}_{0,7}\text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – 39,6%; альбит $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ – 17,6%.



а – исходный; б, в – кремнегель высушенный в лабораторных условиях

Рисунок 11 – Морфологические особенности природного кремнегеля

Механохимическую обработку (МХО) проводили в центробежно-планетарной мельнице ЦПМ “Пульверизетте 5” производитель - FRITSCH: объем рабочей камеры 500 см^3 , соотношение порошок/шар ($M_{\text{П}}/M_{\text{Ш}}$) 1/4, скорость вращения барабанов 400 об/мин, ускорение 40 g (рисунок 12). При измельчении варьировалось количество вводимых модифицирующих добавок (3-20 %), время измельчения составляло 20 минут, согласно результатам ранее проводимых исследований [108-113].

Для увеличения дисперсности металлического порошка при МХО и усиления его влияния на баллистические характеристики твердых топлив к порошку алюминия добавлялся оксид кремния (SiO_2) в количестве от 5 до 20 %. Для предотвращения окисления частиц алюминия кислородом воздуха после МХО образцы диспергированной смеси на основе алюминия и органической добавки пассировались гексаном.



Рисунок 12 – Двухбарабанная центробежно-планетарная мельница “Пульверизетте 5” (FRITSCH, Германия)

После МХО порошковые материалы подвергались исследованию на дисперсность, структурному и фазовому анализу и по изменению морфологических особенностей частиц порошковых смесей.

2.2 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия проводилась на приборе Quanta 3D 200i Dual system и позволяет получать изображения поверхности порошков. При увеличении 10000 раз можно увидеть, что исходный порошок алюминия имеет сферическую форму частиц, а после МХО переходят в чешуйчатую форму.

Элементный анализ полученных композитов осуществлялся регистрацией спектрометром, который способен определить спектральные линии характеристического излучения от атомов химических элементов. Автоматически идентифицируются спектральные линии, соответствующие содержащимся в образце элементам, и определяются интенсивности этих линий. При этом интенсивность линии пропорциональна концентрации элемента в составе.

Структура поверхности частиц исследовалась на электронном просвечивающем микроскопе Jem -100CX; U-100kv. Образцы готовились в дистиллированной воде методом суспензирования с последующим ультразвуковым диспергированием.

2.3 Спектроскопические методы исследования синтезируемых порошков

2.3.1 Электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР)

Метод ЭПР различает примесные ионы, изоморфно входящие в решетку от микровключений. Благодаря этому методу можно получать полную информацию о данном ионе кристалла: координация, валентность, гибридизация электронов, локальная симметрия, ориентирование осей кристаллического поля в месте расположения этого иона и детальные сведения о химической связи. Достоинство ЭПР-спектроскопии заключается в том, что этот метод позволяет обнаружить и измерить очень низкие концентрации частиц, содержащих неспаренные электроны и охарактеризовать их энергетическое состояние и локализацию. ЭПР-спектроскопия проводилась на приборе марки «ЭПР-10 мини», чувствительность - $5 \cdot 10^{10}$ спин/Г. Диапазон развертки магнитного поля 300-5000 Гаусс. Время снятия спектра 10-60 минут. Частота модуляции 100 КГц от 0 до 10 Гаусс. СВЧ мощность до 5 мВт.

2.3.2 Методика инфракрасного спектроскопического анализа

ИК-спектры образцов получены на ИК-спектрометре UR-20 фирмы «Mattson» (США) с Фурье преобразователем. Проводились исследования порошка алюминия после МХО с различными модификаторами, адсорбированными на поверхности частиц в результате механохимической

обработки. Работа велась в средней ИК-области от 400 до 4000 см⁻¹. В качестве приемника излучения применялись термопары (термостолбики). Образцы готовились в виде таблеток с сухим бромидом калия (KBr) и вазелиновым маслом, после чего прессуют на ручном прессе таблетки [114].

2.4 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового Ка-излучения, а также медного К_α-излучения в интервале 2θ = 10°-70°. Для определения уширения рентгеновских линий, величина которая связана с размерами кристаллитов вещества и деформацией кристаллической решетки, проводились дополнительные съемки рентгенограмм с малой скоростью 1÷2 град/мин в интервале от 40 до 80⁰q. Значения ее определяются как ширина рентгеновской линии на половине высоты (FWHM), измеряемая в градусах. По результатам измерения ширины линий кварца для межплоскостного расстояния 1,98 Å, где нет влияния преимущественного направления, были рассчитаны размеры кристаллитов (L) с точностью ± (8÷10%).

2.5 Методики исследования дисперсности, удельной поверхности частиц и насыпной плотности порошков

2.5.1 Определение дисперсности порошков на оптическом микроскопе

Определение дисперсности порошка проводилось на поляризационном микроскопе марки ПОЛАМ Р-211, предназначенном для исследования кристаллических объектов в проходящем и отраженном свете. Увеличение микроскопа составляет от 19 до 720. Минимальный размер коноскопируемого зерна 0,017 мм. Цена деления шкалы механизма микроскопической фокусировки 0,002 мм. Цену деления шкалы окуляра вычисляют по формуле:

$$\varepsilon = ZT/A, \quad (9)$$

где, ε - цена деления окуляра, мм;

Z – число делений объекта – микрометра;

T – цена деления объекта – микрометра, мм;

A – число делений шкалы окуляра.

2.5.2 Определения размера частиц методом Scirocco-Malvern Mastersizer 2000

Для определения размера частиц после МХО и после горения твердых топлив использовался сухой метод измерения Scirocco-Malvern Mastersizer 2000, представленный на рисунке 13. На рисунке 13 показана типичная система с основными модулями: оптический блок, блок для сухих и жидких образцов и компьютерная система. Оптический блок используется для сбора исходных данных, который используется для измерения размера частиц в образце. Целью

блока является подготовить образец и доставить их в оптический блок, чтобы прошло измерение. Malvern Mastersizer может обрабатывать различные виды дисперсии, в том числе сухих порошков, а также образцы, измельченные в жидкости. Компьютерная система представляет собой автономный компьютер, который работает программное обеспечение Malvern. Программное обеспечение управляет оптическим блоком и блоками для сбора порошка, а также анализирует исходные данные из оптического блока, чтобы определить размер частиц.

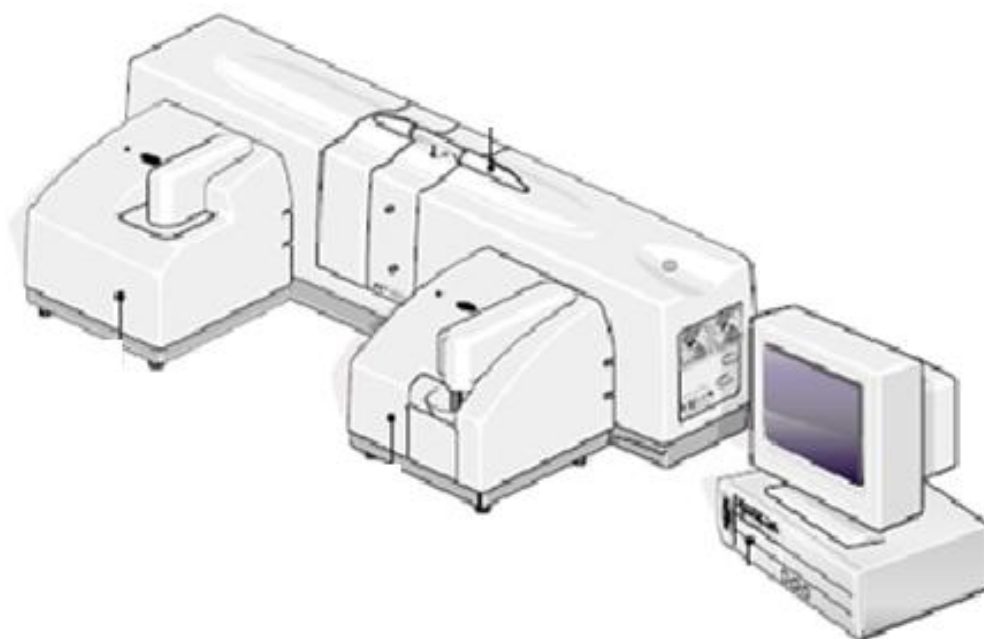


Рисунок 13 – Схема анализатора размера частиц Malvern Mastersizer 2000 [115]

2.5.3 Определение удельной поверхности (метод БЭТ)

Определение удельной поверхности ($S_{уд}$, m^2/g) твердых тел проводилось хроматографическим методом тепловой десорбции адсорбата (метод БЭТ). Метод основан на том, что при прохождении смеси адсорбата (аргона) с газом-носителем постоянного состава через адсорбер с порошком при температуре жидкого азота устанавливается адсорбционное равновесие. Поглощенный аргон при повышении температуры десорбируется в поток газовой смеси. Изменение концентрации при адсорбции и десорбции регистрируется катарометром и записывается на диаграмме в виде пиков. Измерение проводилось на приборе СОРБОМЕТР-М. Расход газа-носителя гелия в смеси с адсорбатом-аргоном: 48-50 мл/мин, концентрация аргона в смеси 3-6%. Величина навески образца составляла 0,03-0,15 г. Погрешность среднего результата $\pm 4-6\%$

2.5.4 Определение насыпной плотности

Определение насыпной плотности проводилось согласно ГОСТ 2211-94 и ИУС 992. Насыпная плотность порошкового материала вычисляется по формуле:

$$\rho_{\text{нас.}} = m / V, \quad (10)$$

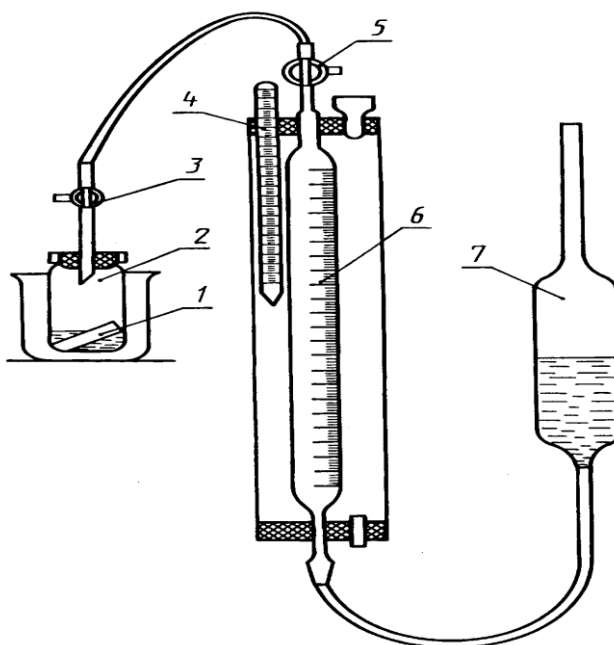
где, m – навеска порошка, г;

V – объем сосуда кубической формы, см^3 .

Исследуемый образец, высушенный до постоянной массы, насыпают без уплотнения в сосуд кубической формы, предварительно взвешенный, и взвешивают. Из этого результата вычитают массу сосуда, а полученную величину делят на объем сосуда.

2.6 Волюмометрический метод определения активности алюминия в композитах (Металл+модификатор и металл+модификатор+ SiO_2)

Активность измельченного и модифицированного органическими добавками в механическом реакторе алюминия оценивали волюмометрическим методом по выделению водорода при взаимодействии алюминия с 20% гидроксидом натрия. Образец активированной смеси (металл+модификатор, металл+модификатор+ SiO_2) помещали в термостатированный сосуд с большим избытком дистиллированной воды, соединенный с U-образным водяным манометром (рисунок 14). Глубину превращения алюминия в реакции с водой определяли по соотношению $\alpha = N(\text{H}_2)/N(\text{H}_2)_{\text{max}}$, где $N(\text{H}_2)_{\text{max}}$ – максимальное число молекул водорода, которое должно выделиться при завершении реакции, т.е. глубину превращения относили к количеству металлического алюминия в смеси. Реакция механохимически активированного алюминия (в составе с углеродом) с водой протекает квазиизотермически при температурах 50 - 90°C.



1 – стеклянная пробирка; 2 – сосуд типа СЦ-0,5; 3, 5 – краны соединительные; 5 – термометр; 6 – бюретка типа 2 – 3 – 100 – 0,2; 7 – уравнительный сосуд

Рисунок 14 – Схема установки для определения содержания активного алюминия [116]

По количеству выделяющегося водорода рассчитывается содержание активного алюминия в исходном образце по следующей формуле:

$$Al = V (P - P_i) 0,0288 / (273 + t) q , \quad (11)$$

где, V - объём выделившегося водорода, мл;
 P - барометрическое давление, мм рт.ст.;
 P_i - давление водяных паров, мм рт.ст. ($P_i=17,58$);
 t - температура охлаждающей воды, °С;
 q - навеска, г;
0,0288 - коэффициент пересчета.

2.7 Термогравиметрический анализ

Термический анализ (термогравиметрия – ТГ, дифференциальный сканирующий анализ – ДСК и дифференциальный термический анализ - ДТА) проводился на приборе NETZSCH 449F3A-0372-M. Все образцы исследовались в среде азота с чистотой 99,99 %. Термические измерения проводили в интервале температур 30-1000°С, и при скорости нагрева 10 К/мин. Другие характеристики прибора: прободержатель – DSC/TG/StdS/S; тигель - DSC/TG pan Al₂O₃; DTA/TG/StdS/S; тигель - DSC/TG из Al₂O₃; пределы корр./диап. Измер. – ТГ, 000/35000 мг, ДСК – 000/5000 мкВ.

2.8 Условия и режимы проведения СВ-синтеза и определение прочности синтезированных образцов

СВ-синтез проводился печным методом в режиме самовозгорания образца, помещенного в предварительно нагретую печь. Температура подогрева печи составляла 900°С. Образцы формовались на лабораторном прессе марки "Carver" при усилии 8 т размерами: диаметр (d) =20 мм, высота (h) =20-25 мм. Соотношение компонентов (Al - SiO₂) смесей рассчитывалось по стехиометрии. Образцы помещали в печь, после СВ-синтеза выдерживали 30 минут. Охлаждение образцов проводили на воздухе.

Температура горения измерялась пирометрическим термометром Iacon Ultrimax Plus UX10P, который используется для измерения температуры от 600 до 3000°С. Погрешность измерения температуры до 1500°С составляет ±0,5 % от измеряемой величины, а в интервале 1500 ÷ 2000°С – ±1%. При измерении свыше 2000°С погрешность возрастает до ±2 % от измеряемой величины температуры. Для вывода полученных результатов в режиме реального времени на компьютер прибор оборудован последовательным портом и, используя стандартный протокол RS-232C, можно контролировать температуру в течение всего времени эксперимента. Интервал времени опроса прибора составляет 0,5с. Измерялась температура, время прогрева образца и протекания самой реакции, а также рассчитывалась скорость развития реакции. Полнота реакции определялась фазовым составом продуктов синтеза.

Определение прочности на сжатие образцов, полученных СВ-синтезом проводилось с помощью динамометра образцового переносного ДОСМ-3-5. Технические требования на динамометр установлены по техническим условиям ТУ25.06.590-76 согласно ГОСТу 9500-75.

2.9 Определение теплопроводности образцов

Для определения теплопроводности синтезируемых образцов использовалась эмпирическая формула, полученная для расчета толщины теплоизоляции горячих поверхностей, согласно нормам проектирования тепловой изоляции для трубопроводов и оборудования электростанций.

$$\delta_{из} = \frac{\lambda_{из} (t_T - t_n)}{\alpha_n (t_T - t_0)} \quad (12)$$

где: λ – коэффициент теплопроводности (Вт/мК),

t_T – температура теплоносителя,

t_n – температура холодной поверхности,

t_0 – температура комнаты,

α – коэффициент теплоотдачи,

δ – толщина изоляции (м).

Для керамических материалов $\alpha = 12,6$. Расчетная формула получена из условия равенства величины теплового потока, определяемого через теплопроводность изоляционного слоя и через теплообмен поверхности изоляции и окружающего воздуха.

2.10 Методика приготовления алюминизированного твердого ракетного топлива и оценка скорости горения и сбор продуктов сгорания

Для исследования влияния МХО алюминия на баллистические свойства СТРТ, использовали стандартную рецептуру: ПХА/АI/НТРВ: 68%/18%/14%. При изготовлении твердых ракетных топлив использовались следующие реагенты: окислитель ПХА – перхлорат аммония, связующее НТРВ (полибутадиен с концевыми гидроксильными группами) марки R-45 используется в качестве связующего между топливом и окислителем, пластификатор DAO (диоктиладипат), отвердитель IPDI (изофорондиизоцианат) и катализатор олово. Во всех топливах массовая доля твердых компонентов составляет 86%. Алюминий использовался после МХО при вариации количества модифицирующих добавок от 3 до 20%.

2.10.1 Подготовка, ингибирование и монтаж образцов

После извлечения из формы, образец твердого топлива имеет вид батона серого цвета. Образцы, предназначенные для видеосъемки и расчета скорости регрессии, имеют стандартные размеры обычно используемые в лаборатории. Получают их разрезая заготовку (батон) на параллелепипеды с квадратным поперечным сечением 4 мм сторон и высотой 30 мм. После придания

требуемой формы боковые поверхности образцов покрываются ингибитором, чтобы обеспечить направленное горение от одного конца образца к другому, что необходимо для измерения скорости горения. Ингибитор должен быть горючим веществом, которое позволяет гореть образцу как сигарета, но без изменения частоты регрессии. Для этого использовалась смесь Paraloid B72, растворенного в метилэтилкетоне в массовом соотношении 1:5. После ингибирования поверхности, образец высушивался в течение 24 часов до проведения эксперимента. Перед проведением тестирования образца на сгорание вырезалась небольшую часть площади поверхности образца (именно в верхней части), чтобы удалить ингибитор и на полученной зоне размещался воспламенитель. При отсутствии данной операции, образец может не воспламениться или гореть не стабильно, что может повлиять на результаты испытания. После того, как образец установлен внутри камеры сгорания, подводится воспламенитель из нихромовой проволоки. После этих операций крышка бомбы закрывается герметично и подается инертный газ.

2.10.2 Методика измерения скорости горения твердых ракетных топлив

Для определения устойчивости скорости горения твердого топлива (4x4x30мм) испытываемых составов образцы сжигались в продуваемой азотом бомбе. Образцы воспламенялись от горячей нихромовой проволоки. Давление в камере сгорания поддерживалось постоянным в течение всего процесса сгорания. Использовалась система контроля давления в обратной связи. Устойчивость скорости горения измерялась в диапазоне 1-70 атм, с использованием автоматизированной методики обработки изображений от высокоскоростных видеозаписей. На каждую экспериментальную точку по определению скорости горения использовалось три образца, в соответствии с установленными процедурами лаборатории космических двигательных установок и Nanoenergetics.

Тесты с образцами проводились в специальной камере сгорания под давлением азота (рисунок 15).

Цель состояла в том, чтобы провести эксперименты в среде свободного от других веществ, окисляющих или горючих, по сравнению с теми, которые содержатся в образце. Схема экспериментальной установки по определению скорости горения твердых ракетных топлив состоит из четырех основных частей:

- испытательная камера;
- пневматическая система;
- Устройство видеосъемки;
- система сбора информации.

Полученные результаты обрабатывались с помощью программы Hydraи в графическом редакторе Origin 6.0.

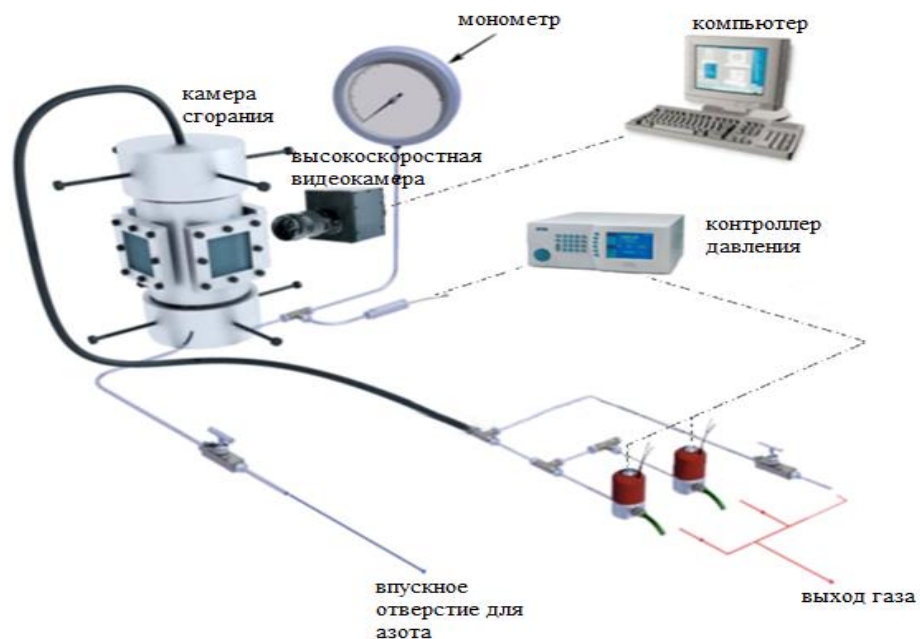
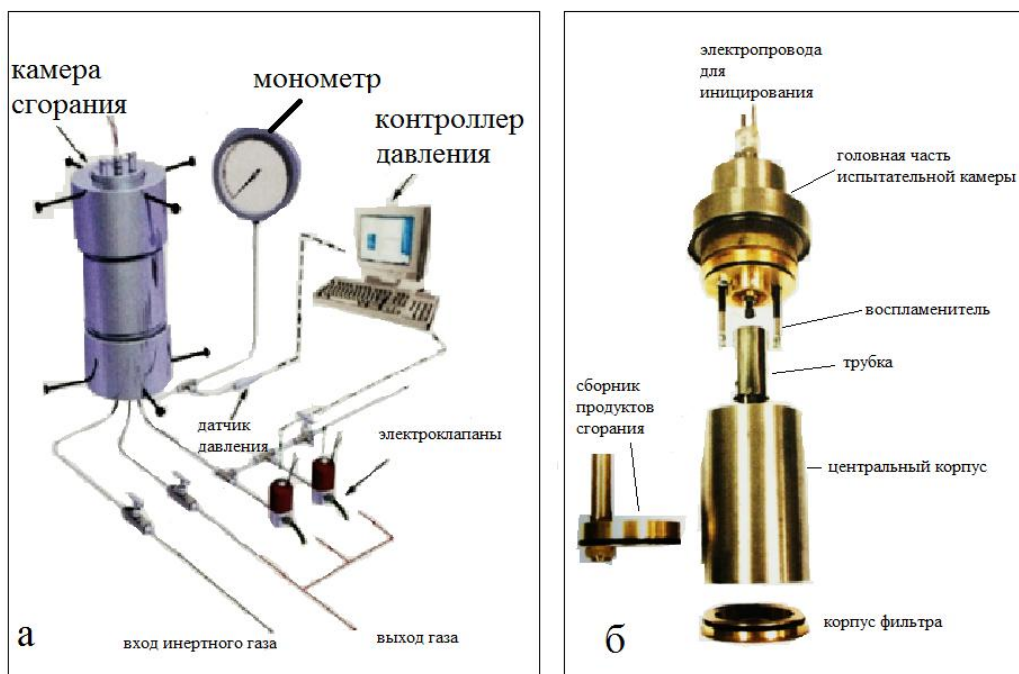


Рисунок 15 – Схема экспериментальной установки

2.10.3 Исследования конденсированных продуктов сгорания СТРТ

Схема экспериментальной линии по сбору конденсированных продуктов сгорания представлена на рисунке 16. Это схема аналогично той, которая использовалась для оценки скорости горения, но без проведения видеозаписи.



а – общий вид сбора КПС; б – детали камеры сгорания

Рисунок 16 – Экспериментальная линия по сбору конденсированных продуктов горения

Испытательная камера представляет собой сосуд из нержавеющей стали объема 1,4 л с максимальным рабочим давлением азота 40 атм. Детали камеры сгорания представлены на рисунке 16б. Это – алюминиевый центральный корпус, который закрывается сверху вниз к сборному бассейну и вверх к камерной головке, на которой расположены держатель образца и FeCrAl воспламенитель. Кроме того, могут быть добавлены фильтры для ловушки дыма частиц оксида алюминия.

Размер образцов 4x4x30 мм. Испытание проводилось в среде азота при давлении 1-40 атм. Набор электроклапанов регулируют давление. По завершению испытания требуется выдержка в течение нескольких минут, чтобы прошло осаждение мелких частиц КПС в охлаждающей (тушительной) жидкости. Жидкость для тушения выбирается с низкой реакционной способностью к продуктам сгорания. По результатам многих экспериментов было установлено, что тетрахлорэтилен (C_2Cl_4) является наиболее подходящим для таких целей [117].

Остатки КПС перекадываются в стеклянную пробирку и центрифугируются при 2500 об/мин в течение 5 минут. Чтобы осадить частицы на дно контейнера требуется один час. Затем остатки промываются ацетоном, чтобы растворить жидкость для тушения. Центрифугирование проводится дважды при 2500 об/мин в течении 5 минут. Для улетучивания растворяющей жидкости остатки помещаются в печь с температурой 60°C на 48 часов. Затем, для определения среднего диаметра и распределения по размерам частиц остатки горения испытываются на Malvern Mastersizer 2000-Scirocco сухим методом.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Механохимическая активация и модифицирование алюминиевых порошков

3.1.1 Механохимическая обработка алюминиевых порошков с органическими добавками

В настоящее время горение металлических частиц рассматривается как весьма эффективный метод преобразования химической энергии различных неорганических соединений в тепловую энергию. Металлические частицы обладают большим объемным энерговыделением, чем традиционные углеводородные топлива, при этом особое место отводится алюминию [118]. Он вводится в состав различных видов топлива, в том числе ракетного [119]. Металлические порошки получают различными методами, среди которых механохимическому способу в последнее время уделяется все больше внимания [120, 121]. Механохимическая обработка смесей проводится в высокоскоростных планетарных мельницах, вибромельницах и других устройствах. При механической обработке уменьшается не только размер частиц, но и увеличивается площадь контакта между реагентами, происходит очистка поверхности частиц от оксидной пленки и других примесей, накапливаются дефекты кристаллической структуры, которые обеспечивают увеличение химической активности порошков.

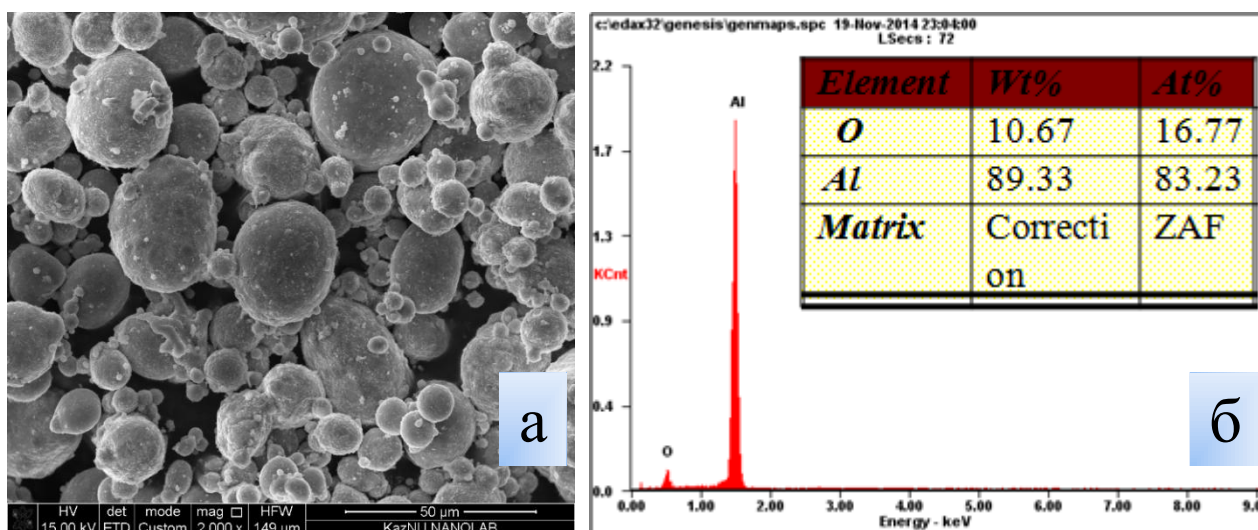
Известно, что механическое измельчение алюминия затруднено из-за его пластичности, поэтому для облегчения процесса измельчения добавляют поверхностно-активные вещества (ПВА), например, графит, стеариновую кислоту и др., которые способствуют как измельчению, так и модифицированию поверхности металлических частиц. Механохимическим методом синтезирован широкий круг композиционных систем [122, 123]. Разработаны энергетические композитные системы металл/органическое вещество, к примеру, такие как алюминий/тефлон, магний/тефлон [124].

От выбора органической добавки при механохимической обработке (МХО) во многом зависит как степень диспергирования алюминиевых частиц, так и формирование их структурных особенностей, которые определяют степень активности металлических реагентов в последующих процессах горения [125-128]. Для исследования структуры и морфологии высокодисперсных частиц обычно используется электронно-микроскопический анализ. Этот метод позволяет изучить изменение поверхностных слоев обработанных частиц алюминия и наглядно проследить весь путь создания композиционных систем с участием органических и неорганических материалов.

На первом этапе исследований по диссертационной работе проводилась механохимическая обработка алюминиевого порошка с различными органическими добавками. На втором этапе изучались особенности изменения структуры частиц кварцевого песка при измельчении в механическом реакторе,

а на третьем этапе проводилось совместное измельчение алюминия и кварцевого порошка в присутствии органических модификаторов.

Исследования по МХО алюминия проводились на порошке марки ПА4. На рисунке 17 представлены электронно-микроскопический снимок, энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов исходного алюминиевого порошка. Из представленного снимка следует, что частицы Al имеют сферическую форму. По данным гранулометрического анализа средний размер частиц составляет около 50 мкм.



а – электронно-микроскопический снимок; б – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Рисунок 17 – Характеристики исходного порошка алюминия марки ПА4

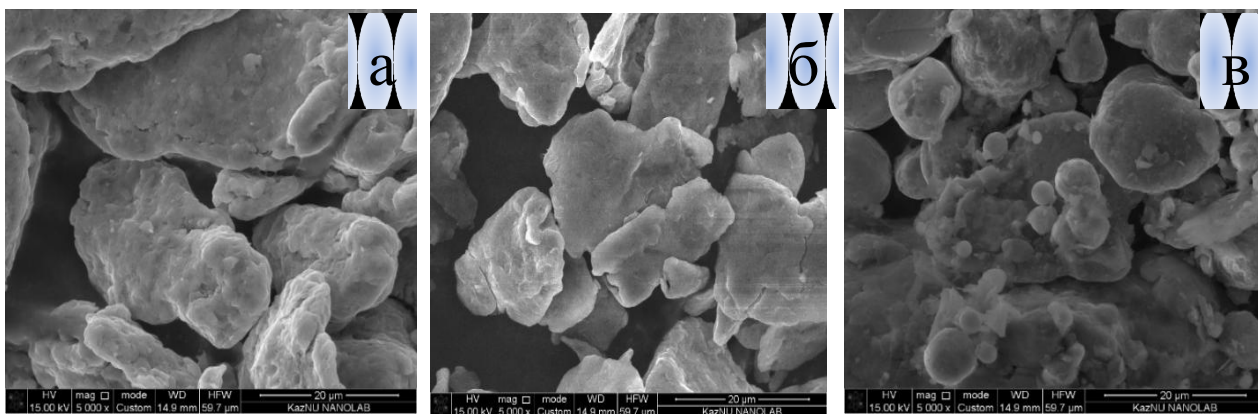
Из результатов энергодисперсионного анализа исходного порошка следует, что количество металлического алюминия составляет 89,33 масс. %, а кислорода содержится 10,67 масс. %. Присутствие атомов кислорода свидетельствует о наличии достаточно плотной оксидной пленки на поверхности частиц. Частицы порошка имеют серый цвет с металлическим блеском и не содержат инородных включений.

МХО алюминия проводилось с графитом (С), стеариновой кислотой ($C_{17}H_{35}COOH$) и поливиниловым спиртом ($(C_2H_3OH)_n$) при разном количестве модифицирующей добавки (от 3 до 20 %). Время обработки составляло 20 минут. Выбор оптимального времени МХО был обусловлен результатами ранее проводимых исследований [129]. Чтобы предотвратить окисление частиц алюминия кислородом воздуха после МХО и оценить изменения, действительно связанные с механическим воздействием, образцы диспергированной смеси пассивировались гексаном (C_6H_{14}).

После МХО алюминия с графитом и поливиниловым спиртом частицы имеют пластинчатую (чешуйчатую) форму различной толщины. Внешняя поверхность неровная и пересечена трещинами. Частицы алюминия,

обработанные в присутствии стеариновой кислоты, сохраняют сферическую форму. На рисунке 18 представлены снимки, полученные на сканирующем электронном микроскопе, частиц алюминиевого порошка после МХО с 3% органического модификатора, т.е. композитов Al/C, Al/(C₂H₃OH)_n и Al/C₁₇H₃₅COOH. На микрофотографии видны крупные частицы, кристаллические обломки и агрегаты частиц. В случае МХО алюминия с графитом, кристаллы которого более чувствительны к механическому воздействию, чем кристаллы алюминия, в процессе измельчения происходит изменение поверхности и образование слоевой структуры композита Al/C. При обработке с поливиниловым спиртом частицы алюминия агломерируют в гранулы, которые сохраняют пластинчатую форму и имеют хорошо выраженные трещины (рисунок 18 б).

В результате обработки алюминиевого порошка со стеариновой кислотой (рисунок 18 в) частицы алюминия закапсулированы в более плотную органическую пленку, что предотвращает их окисление кислородом воздуха.



а - Al/C; б - Al/(C₂H₃OH)_n; в - Al/C₁₇H₃₅COOH

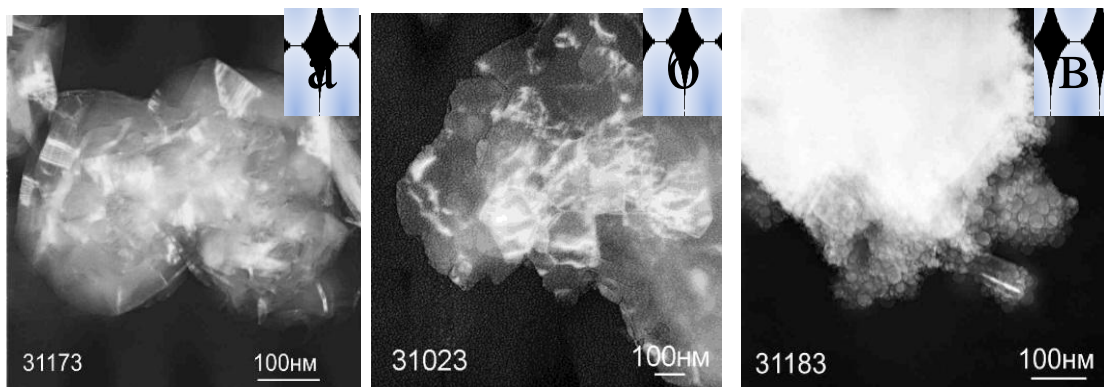
Рисунок 18 – Электронно-микроскопические снимки композитов после МХО

Частицы алюминия в этом случае отличаются более высокой степенью дисперсности.

Использование при МХО алюминия органических добавок существенно изменяет морфологию поверхностного слоя частиц. Так, при обработке с графитом представленный на рисунке 19а образец имеет на поверхности полупрозрачные пластинчатые образования, которые принадлежат монокристаллам графитистого вещества. Полупрозрачные массы графитоподобного углерода обволакивают поверхность частиц.

После МХО с участием 3% поливинилового спирта поверхность частиц также покрыта полупрозрачным зауглероженным слоем. Углерод, в виде мелких кристалликов входит в пленку на поверхности плотных монокристаллических частиц и формирует самостоятельное рыхлое образование из округлых частиц (рисунок 19 б). После МХО с 3% стеариновой кислоты частицы образца размером около 2-3 мкм закапсулированы в

достаточно плотное образование. На границах частиц наблюдаются фрагменты в виде уплощенных округлых частиц (20-40нм). Встречаются также удлиненные образования (около 30нм в ширину и 100нм в длину). Углеродистые образования, аморфизированы и являются «связующим» звеном для мелких частиц алюминия (рисунок 19 в).



а - Al+3%C; б - A+3%(C₂H₃OH)_n; в - (б) и Al+3%C₁₇H₃₅COOH

Рисунок 19 – Просвечивающая электронная микроскопия композитов после МХО

Распределение частиц алюминия по размерам как до, так после МХО определялось с помощью прибора «Малверн Мастерсайзер 2000». На рисунке 20 представлены результаты анализа по распределению частиц исходного алюминия ПА4. Средний размер частиц порошка составляет 50 мкм, более 30% основной фракции относится к диапазону 30÷50 мкм. Удельная площадь поверхности равна 3,692 м²/г. Гравиметрическая плотность порошка – не менее 0,96 г/см³.

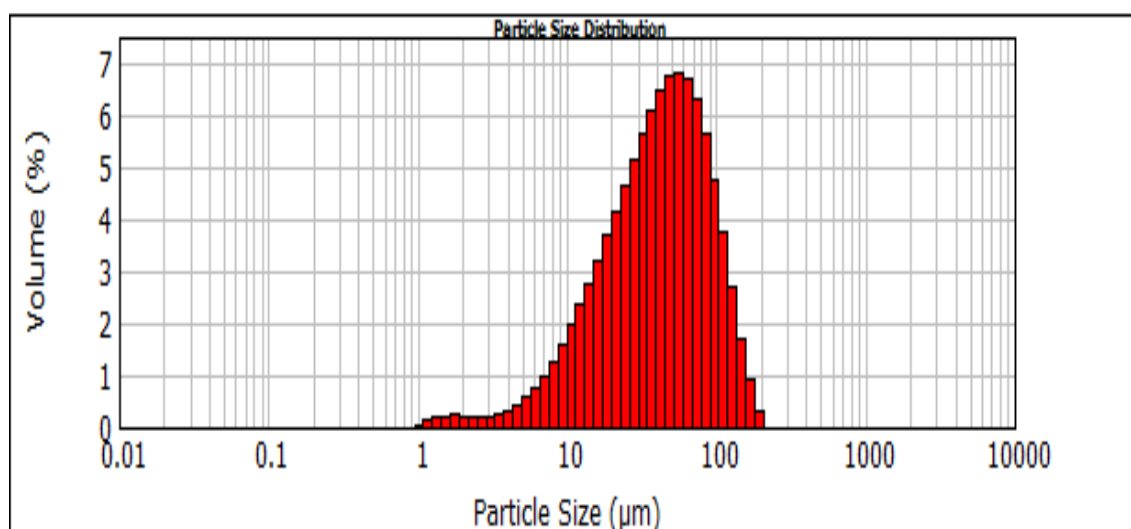
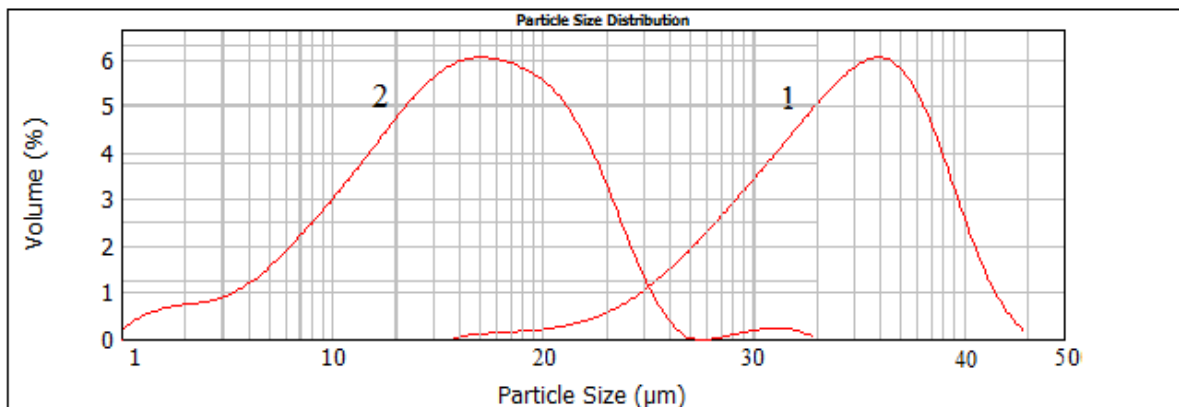


Рисунок 20 – Распределение частиц исходного порошка алюминия по размерам

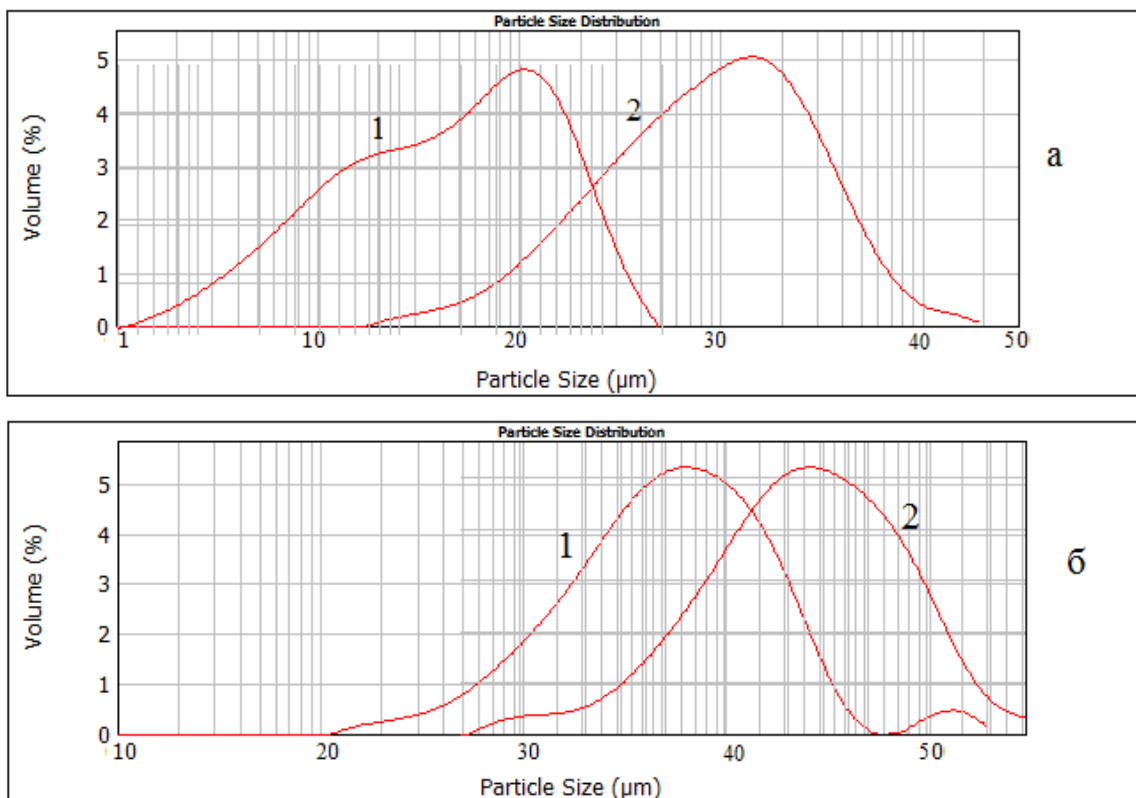
После МХО результаты анализа распределения частиц порошка по размерам показывают, что для алюминия, обработанного с 3 % графита, средний размер частиц составляет 36,0 мкм, а площадь поверхности увеличивается до 4,379 м²/г (рисунок 21). С увеличением количества графита до 20 % средний размер частиц алюминия при МХО уменьшается до 17-18 мкм с увеличением удельной поверхности до 9,554 м²/г. Значительная часть порошка относится к фракции частиц с размером до 10 мкм.



1 – (Al+3 % C); 2 – (Al+20 % C)

Рисунок 21 – Распределение частиц алюминия после МХО с графитом

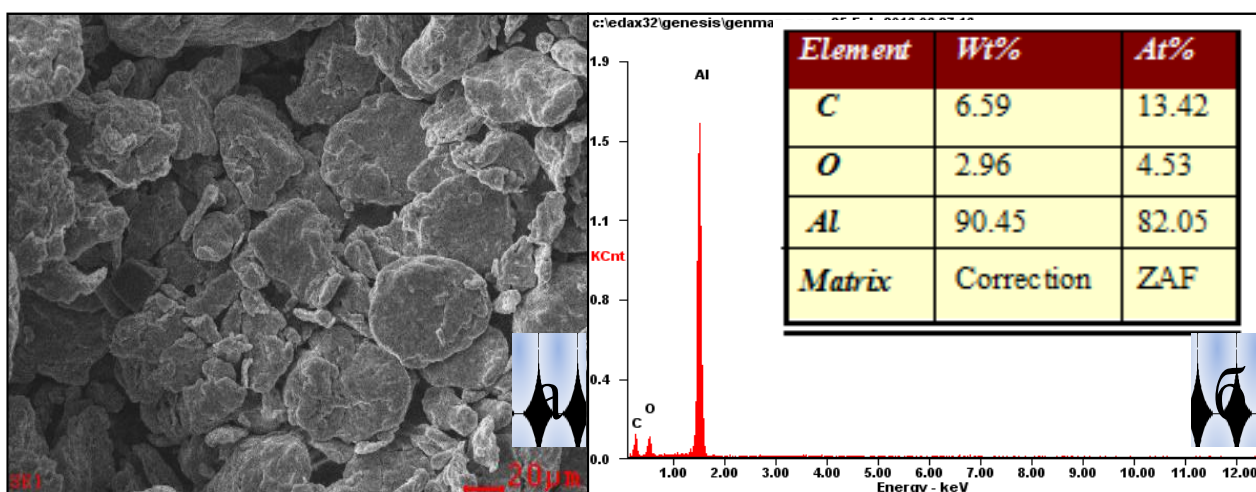
При активации и модифицировании алюминия в процессе МХО с поливиниловым спиртом (ПВС) и стеариновой кислотой (С.К.) одновременно с измельчением происходит агломерация частиц. Полученные образования имеют слоистую структуру. Средний размер частиц в случае с 3 % ПВС составляет 16,1 мкм, а с 20 % ПВС увеличиваются до 30,5 мкм (рисунок 22 а). Удельная поверхность после МХО увеличивается до 4,976 и 14,648 м²/г, соответственно для композитов с 3 и 20 % поливинилового спирта, что может быть связано с высокой несплошностью поверхностного слоя частиц, а именно с наличием трещин, пор и других видов структурной неоднородности. Эффект агломерации частиц алюминия при МХО со стеариновой кислотой усиливается и средний размер частиц с 3 % стеариновой кислотой составляет 38 мкм. При увеличении количества кислоты до 20 % повышается агрегация и размер частиц увеличивается до 46 мкм (рисунок 22 б). Адсорбированные органические реагенты создают на поверхности частиц алюминия капсулирующий слой, более эффективный, чем оксидный, предотвращающий окисление металла. Согласно результатам БЭТ анализа, процесс механической обработки вызывает увеличение удельной площади поверхности частиц алюминия от 5,31 (Al + 3 % C₁₇H₃₅COOH) до 9,167 м²/г (Al + 10 % C₁₇H₃₅COOH). В композите с 20 % стеариновой кислоты удельная поверхность частиц алюминия, наоборот, уменьшается до 2,568 м²/г. Это связано с тем, что при МХО алюминия с большим количеством стеариновой кислоты происходит агломерация и частицы имеют шаровидную форму.



а) 1 – (Al+3 % ПВС); 2 – (Al+20 % ПВС); б) 1 – (Al+3 % С.К.); 2 – (Al+20 % С.К.)

Рисунок 22 – Распределение частиц композитов после МХО

Был проведен элементный анализ и получены электронно-микроскопические снимки для композитов, полученных после МХО (Al-C, Al-(C₂H₃OH)_n и Al-C₁₇H₃₅COOH). Энергодисперсионные спектры композита (Al+3%С) представлены на рисунке 23.



а – электронно-микроскопический снимок; б – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Рисунок 23 – Структурные характеристики композита (Al + 3 % С) после МХО

Согласно результатам EDX анализа, массовая доля алюминия в композите Al+3 % C составляет 90,45 %, а углерода содержится 6,59 % от общей массы образца. Количество кислорода не превышает 2,96 %. В исходном же порошке Al содержание кислорода составляет 10,67 %. Таким образом, в процессе МХО алюминия с 3%С и получении композита Al-С частично происходит восстановление алюминия в поверхностном оксидном слое частиц и уменьшение содержания кислорода в композите.

Частицы композита (Al+3%С), после МХО были исследованы методом РФА (рисунок 24). Дифрактограмма показывает отсутствие других фаз кроме алюминия, которые могли бы уменьшить активность частиц порошка.

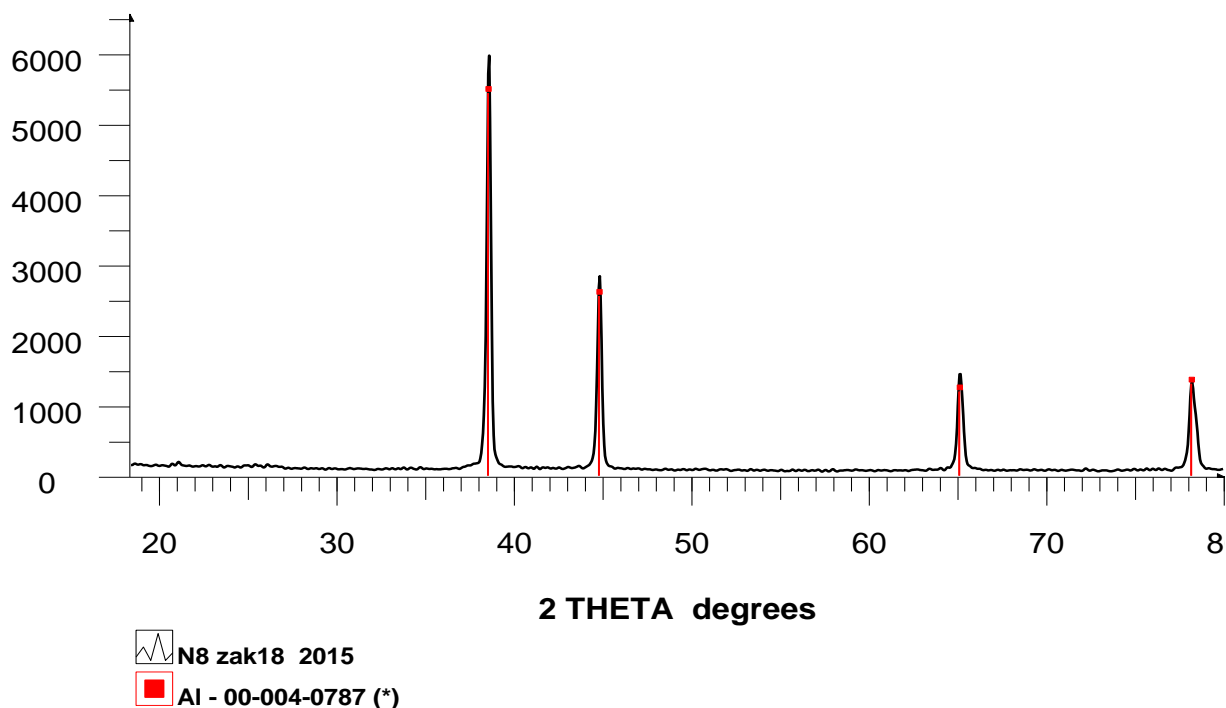
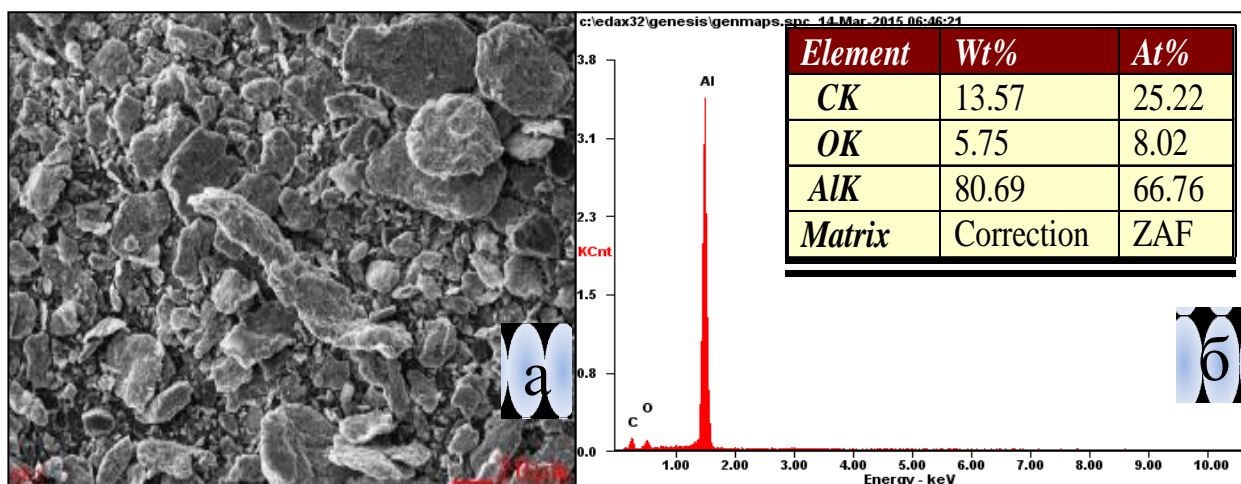


Рисунок 24 – Дифрактограмма образца Al+3 % C после МХО

На рисунке 25 представлены результаты элементного состава и СЭМ снимки композита (Al + 20 % C). По результатам EDX метода видно, что содержание атомов кислорода меньше 6%, который присутствует оксидной пленке на поверхности частиц. Содержание алюминия составляет 80,69 %, т.е. при увеличении количества модифицирующей добавки идет процесс восстановления алюминия. Это может быть связано с тем, что при механохимической обработке алюминия с графитом в реакторе образуется инертная среда и металлический алюминий восстанавливается графитом из окиси алюминия.



а – электронно-микроскопический снимок; б – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Рисунок 25 – Структурные характеристики композита (Al + 20 % C) после МХО

По результатам рентгенофазового анализа в исследуемом образце композита (Al + 20 % C) после МХО углерод в кристаллической форме присутствует в очень малом количестве, основная его часть в результате диспергации находится в рентгеноаморфном состоянии (рисунок 26).

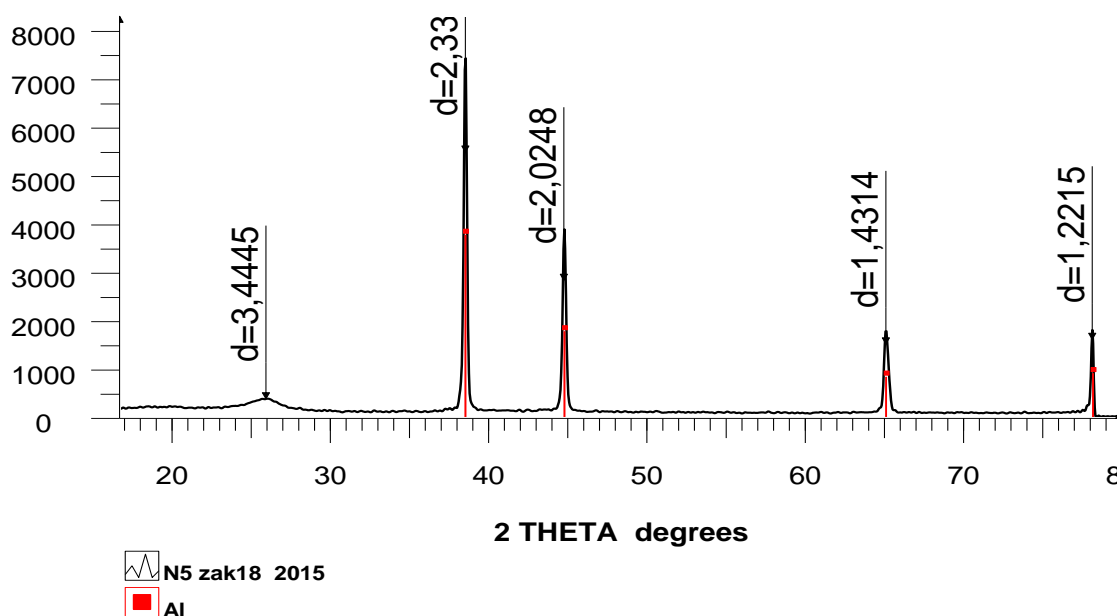
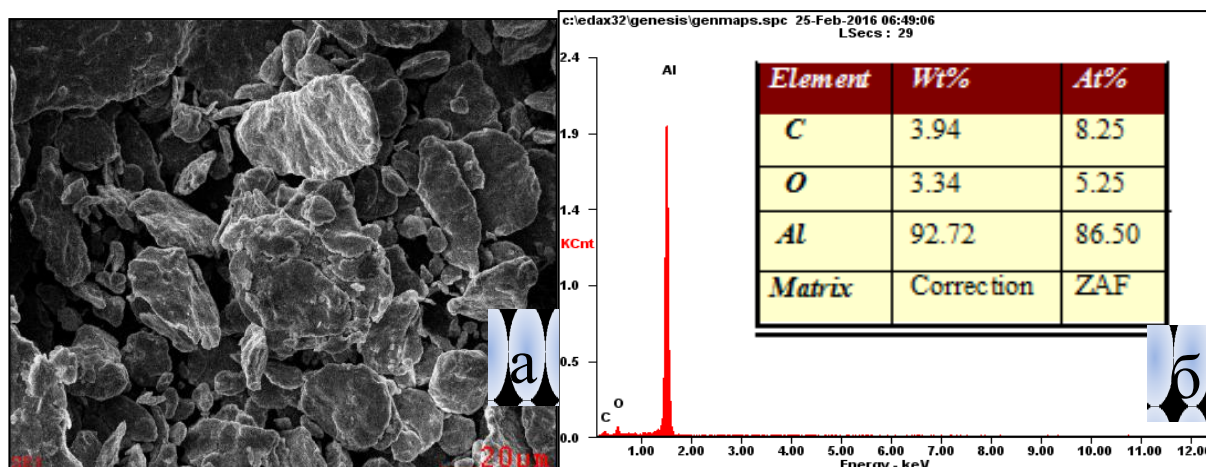


Рисунок 26 – Дифрактограмма образца (Al +20% C) после МХО

При механической обработки алюминия с 3% поливинилового спирта основной составляющей композита является алюминий, количество которого составляет 92,72 % (рисунок 27). Массовая доля углерода около 4 %, количество кислорода не превышает 3,4 %, т.е. имеет местозначительное восстановление алюминия в оксидном слое поверхности частиц. Частицы

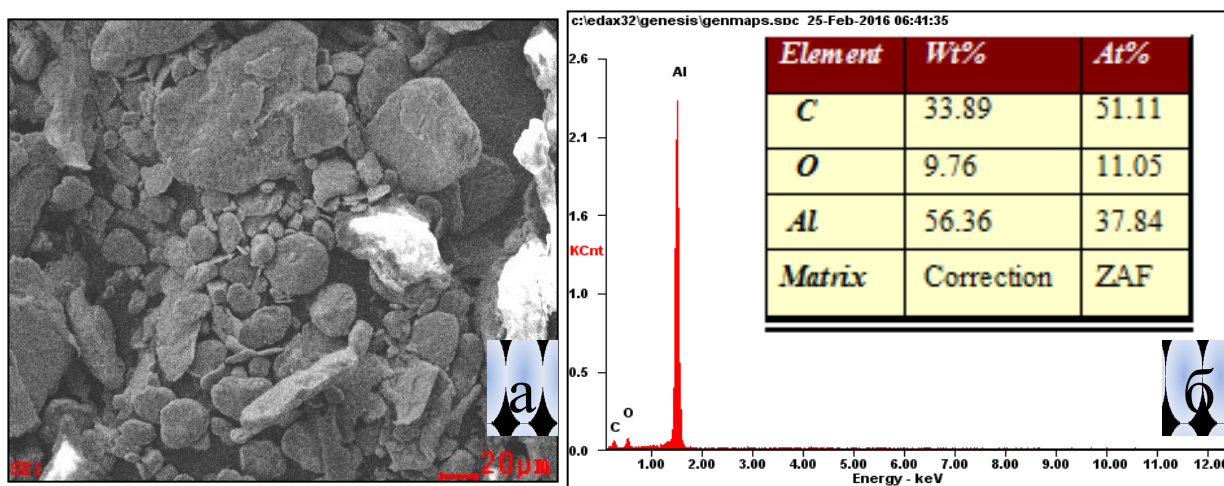
алюминия после обработки с поливиниловым спиртом имеют чешуйчатую форму, а их поверхность шероховатую структуру (рисунок 27 а).



а – электронно-микроскопический снимок; б – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Рисунок 27 – Структурные характеристики композита (Al+3 % (C₂H₃OH)_n) после МХО

При увеличении количества вводимых органических добавок до 20 % (поливиниловый спирт) повышается содержание углерода в композите почти до 34 % (рисунок 28).



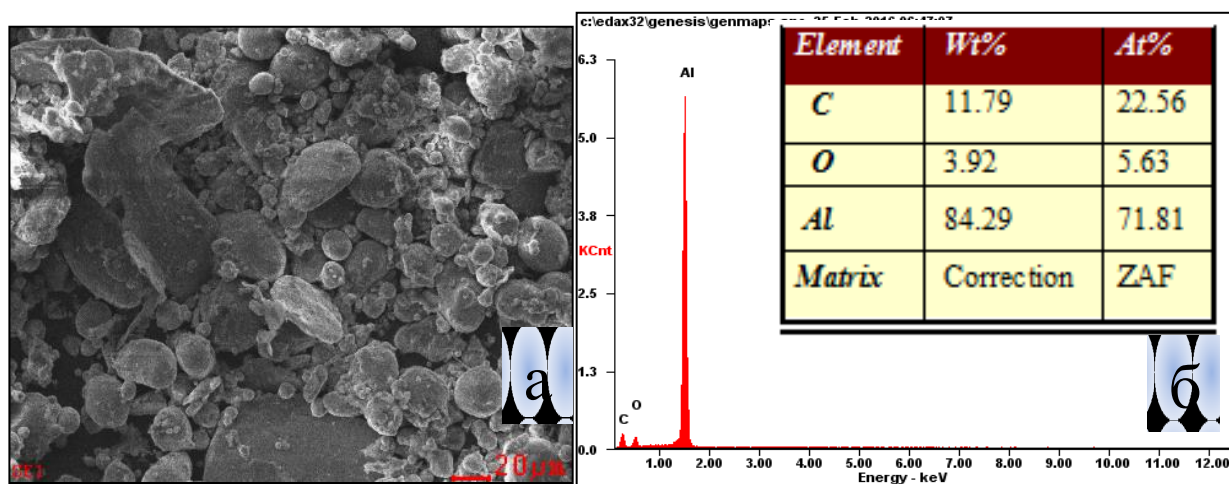
а – электронно-микроскопический снимок; б – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Рисунок 28 – Структурные характеристики композита (Al+20 % (C₂H₃OH)_n) после МХО

Повышение количества углерода связано с тем, что при механической обработке полимерный слой поверхности частиц алюминия насыщается

пассивирующим агентом (гексан - C_6H_{14}). Содержание кислорода снижается до 9,8 % по сравнению с исходным состоянием (в исходном состоянии было 10,67 %). Следовательно, происходит частично восстановление алюминия в оксидной пленке поверхностного слоя. СЭМ снимки показывают, что частицы порошка алюминия в композите после МХО имеют пластинчатую форму.

На рисунке 29 приведены электронно-микроскопические снимки, энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов композита ($Al+3\% C_{17}H_{35}COOH$), полученного при МХО алюминия со стеариновой кислотой.



а – электронно-микроскопический снимок; б – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Рисунок 29 – Структурные характеристики композита ($Al+3\% C_{17}H_{35}COOH$) после МХО

На рисунке видны сферические частицы алюминия, закапсулированные в карбоновую кислоту. Массовая доля элементов составляет: Al – 84,29 %, C – 11,79 % и O – 3,92 %. Повышение содержания углерода связано с тем, что стеариновая кислота, как и в предыдущем случае для образцов с 20% поливинилового спирта поглощает пассивирующий агент (гексан - C_6H_{14}). Основная доля частиц композита имеет размер частиц в несколько микрон.

Для оценки субструктурных особенностей частиц алюминия после МХО были исследованы размеры кристаллитов методом РФА в полученных композитах Al/C , $Al/(C_2H_5OH)_n$ и $Al/C_{17}H_{35}COOH$. Согласно результатам анализа, в процессе механохимической обработки, размер кристаллитов изменяется от вида и количества используемого модификатора (таблица 3). При механическом воздействии происходит как накопление, так и перераспределение дефектов по объему частицы. В результате МХО алюминия с графитом наблюдается рост кристаллитов с увеличением содержания углерода в композите Al-C. Это может быть связано с тем, что во время МХО атомы углерода проникают в зерно алюминиевой частицы и вместе с дефектами диффундируют по ее объему под действием механических

напряжений. Вероятно, это процесс способствует выносу дефектов на границу зерна частицы и как следствие того, росту размера кристаллитов [130].

Таблица 3 – Удельная поверхность и размер кристаллитов алюминия после МХО композитов Al+модификатор

Состав композитов	Удельная поверхность, м ² /г	Размер кристаллитов L, Å
Al исходный	3,692	560
Al + 3 % C	4,379	410
Al + 5 % C	4,843	490
Al + 10 % C	7,955	540
Al + 20 % C	9,554	690
Al+3% (C ₂ H ₃ OH) _n	4,979	374
Al+5% (C ₂ H ₃ OH) _n	1,485	408
Al+10% (C ₂ H ₃ OH) _n	1,303	415
Al+20% (C ₂ H ₃ OH) _n	14,648	343
Al + 3 % C ₁₇ H ₃₅ COOH	5,31	500
Al + 5 % C ₁₇ H ₃₅ COOH	4,371	700
Al + 10 % C ₁₇ H ₃₅ COOH	9,167	500
Al + 20 % C ₁₇ H ₃₅ COOH	2,568	700

Обработка алюминия с поливиниловым спиртом в аналогичных условиях снижает размер кристаллитов до 374 и 343 Å при добавлении 3 и 20 % модификатора в композит соответственно. В присутствии стеариновой кислоты изменения в структуре частиц при МХО происходят не однозначно, размер кристаллитов заметно увеличивается до 700 Å в композитах Al + 5 % C₁₇H₃₅COOH и Al + 20 % C₁₇H₃₅COOH. Причиной роста кристаллитов может быть сток дислокаций, генерируемых при механическом (силовом) воздействии на поверхность образца в зоны, где происходит химическое взаимодействие частицы с органическими соединениями-модификаторами.

Удельная поверхность композитов после МХО была исследована методом БЭТ. Согласно результатам БЭТ анализа, процесс механической обработки алюминия с графитом вызывает увеличение удельной площади поверхности частиц алюминия от 3,692 до 9,554 м²/г. Высокий показатель удельной поверхности имеют частицы композита [Al + 20% (C₂H₃OH)_n], который составляет 14,648 м²/г.

Таким образом, использование органических модификаторов (графит, поливиниловый спирт, стеариновая кислота) при МХО алюминия согласно всем анализируемым характеристикам способствует изменению морфологии и структуры частиц при формировании композитов. Наблюдаемая аналогия в изменении размера частиц алюминия, модифицированного органическими добавками, является следствием того, что в формировании поверхностного слоя частиц во всех случаях определяющую роль играет углерод, полученный в результате деструкции органических соединений. Удельная поверхность

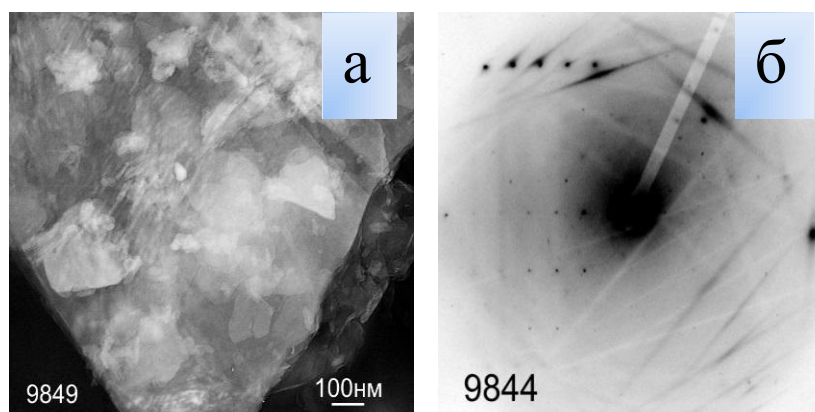
увеличивается от 3,7 для исходного алюминия до 14,6 м²/г для композита с 20 % поливинилового спирта и это коррелируется с низким значением размера кристаллитов (343 Å). Стеариновая кислота создает на поверхности алюминия плотный капсулирующий слой, который защищает от окисления.

3.1.2 Механохимическая обработка кварца с модификаторами

Для повышения эффективности МХО алюминия на следующем этапе исследований обработку металлического порошка проводили в присутствии абразивного материала – кварца. Предварительно были проведены исследования по оценке изменения структуры и состояния непосредственно кварцевого порошка.

Кварц является одним из наиболее распространенных модельных систем для изучения механически активированных твердых тел [131, 132]. При многочасовом измельчении кварца в вибрационной мельнице происходит полное разрушение дальнего порядка с образованием рентгеноаморфной фазы. Механическая активация в планетарной мельнице приводит к постепенной аморфизации частиц с локальной потерей устойчивой структуры. Как следует из работы [133], это выражается в том, что несмотря на нарушение ближнего порядка, фиксируемое по вырождению колебаний Si-O – связей кварца, в материале сохраняется двумерный порядок.

При исследовании механической активации кварца в диссертационной работе эксперимент проводился на кварцевом песке (КП) Кускудукского месторождения., в составе частиц которого присутствуют от 0,1 до 1,0 % железа, магния, кальция, натрия. Примеси могут выступать активными центрами в процессе механохимической обработки кварца и модифицирования его поверхности (рисунок 30 б).



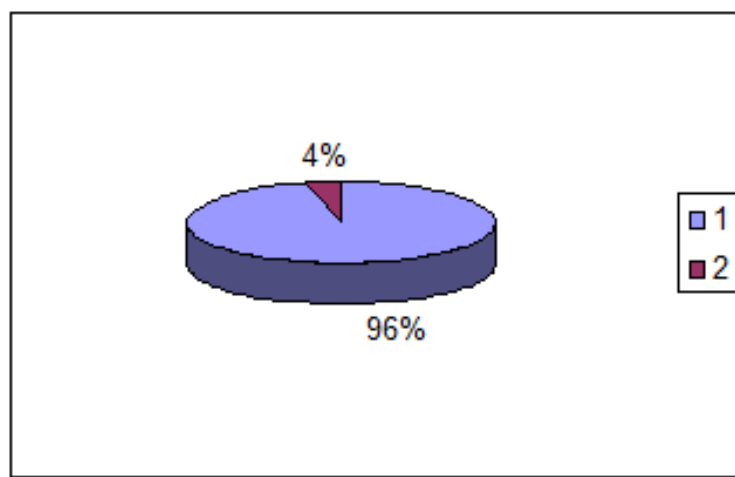
а – электронная микроскопия снимок; б – микродифракция

Рисунок 30 – Электронная микроскопия и микродифракция кварцевых частиц

Структура поверхностных слоев окрашенных частиц слоистая, что подтверждается результатами электронно-микроскопического и

микрофракционного анализ (рисунок 30 а, б). Размер частиц исходного кварца составляет 0,1 -1,0 мм.

После обработки кварцевого песка в мельнице определялась дисперсность порошка оптическим методом (микроскоп “Полам Р-211“) при увеличении 250. Измерения показали, что после измельчения образцы кварцевого порошка представлены в основном частицами размером менее 12 мкм. Причем, с увеличением времени измельчения от 10 до 20 и 30 минут количество частиц указанной дисперсности возрастает от 95,6 до 96,7 и 99,5%, соответственно. Следовательно, исходное состояние (т.е. степень окристаллизованности) и чистота материала отражаются на его способности к измельчению в процессе МХО (рисунок 31).



1 – 12 мкм; 2 – 23 мкм

Рисунок 31 – Распределение частиц по размерам для кварцевого порошка, полученного после МХО в течение 10 минут

Модифицирующими добавками при МХО служили графит, поливиниловый спирт (C_2H_3OH)_n, янтарная кислота ($C_4H_4O_6$) и стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}COOH$), которые в процессе механического воздействия разрушают и полимеризуются на поверхности измельчаемых частиц кварца. Измельчение кварцевого песка, как и алюминия проводилось в планетарно-центрифужной мельнице в течение от 10 до 30 минут при соотношении массы порошка (Мп) и массы шаров (Мш) $Mп/Mш = 1/4$.

Уже после 10 минут МХО свыше 96% порошка составляют частицы размером до 12 мкм. С увеличением продолжительности МХО дисперсность повышается (таблица 4). Высокая дисперсность наблюдается и в результате МХО кварца с углеродом. После измельчения в присутствии поливинилового спирта, янтарной и стеариновой кислоты дисперсность порошка существенно снизилась, появилась доля более крупных частиц, количество и размер которых зависят от времени обработки и вида модификатора. Так, при использовании поливинилового спирта время обработки не должно превышать 20 минут. В этом случае получается наиболее полидисперсный порошок с большой долей

более крупных частиц, представляющих собой композиционное образование кварц+полимерный слой. В присутствии янтарной кислоты получен порошок наиболее высокой дисперсности.

Таблица 4 – Дисперсность частиц кварцевого порошка, модифицированного при МХО в зависимости от времени обработки и вида модификатора

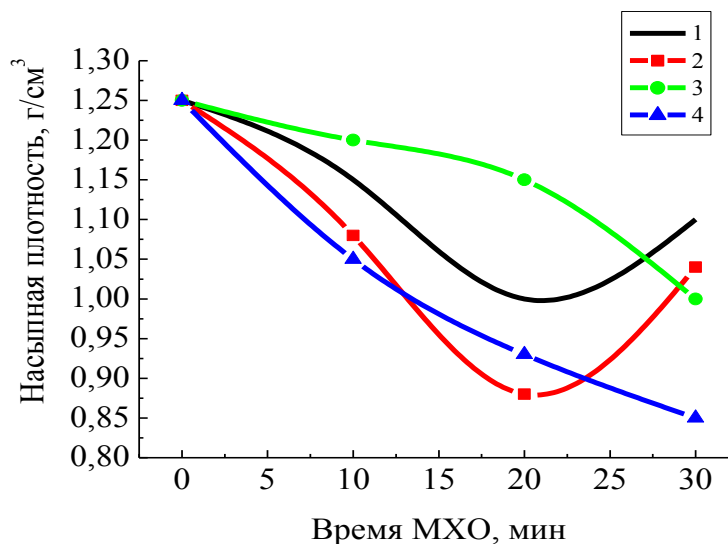
Материал	Процентное соотношение частиц, %				
	дисперсность, мкм				
	время, мин	0-12	12-23	23-35	>35
Кварц	10	96	4		
	20	97	3		
	30	99	1		
Кварц+5% С	10	97	3		
	20	98,3	1,7		
	30	98,7	1,3		
Кварц+5% (C ₂ H ₃ OH) _n ,	10	61	28		11
	20	77	17		6
	30	86		14	
Кварц+5% (C ₄ H ₄ O ₆)	10	96,6	2,1	1,3	
	20	98,3		1,7	
	30	98,6		1,4	
Кварц+5% (C ₁₇ H ₃₅ COOH)	10	96,6	2,3	1,1	
	20	97,4	1,9	0,7	
	30	97,8	1,3	0,9	

Косвенным подтверждением выводов, сделанных по результатам измерения дисперсности, являются данные по определению насыпной плотности порошка. На рисунке 32 представлены зависимости насыпной плотности кварцевого порошка от времени обработки (МХО). Увеличение продолжительности обработки, приводит к снижению насыпной плотности. Однако уровень значений насыпной плотности несколько повышается при использовании модификаторов.

В результате измельчения насыпная плотность порошка кварца изменяется от 1,25 г/см³ до 1,00 г/см³. Использование в качестве модифицирующей добавки при МХО кварца графита способствует усилению диспергации частиц, что отражается в снижении значений насыпной плотности порошка. В наибольшей степени изменения этого показателя (до 0,88 г/см³) наблюдаются после 20 минут обработки кварца с графитом. Это связано как с повышением дисперсности порошка, так и с наличием углеродной составляющей в порошковой смеси. Использование поливинилового спирта при МХО кварца несколько повышает плотность упаковки получаемой порошковой смеси (до 1,15 г/см³).

Наибольшие значения насыпной плотности получены при 20 минутной обработке кварца с поливиниловым спиртом. Полученные результаты обусловлены как изменением полидисперсности порошка, что определяет

плотность упаковки частиц при заполнении мерного сосуда порошком, а также формированием модифицированного слоя на поверхности частиц при размоле. Низкие значения насыпной плотности порошка, модифицированного янтарной кислотой, связаны как с высокой дисперсностью его, так и одновременно с наличием значительного вклада модифицированной заполимеризованной части порошка.

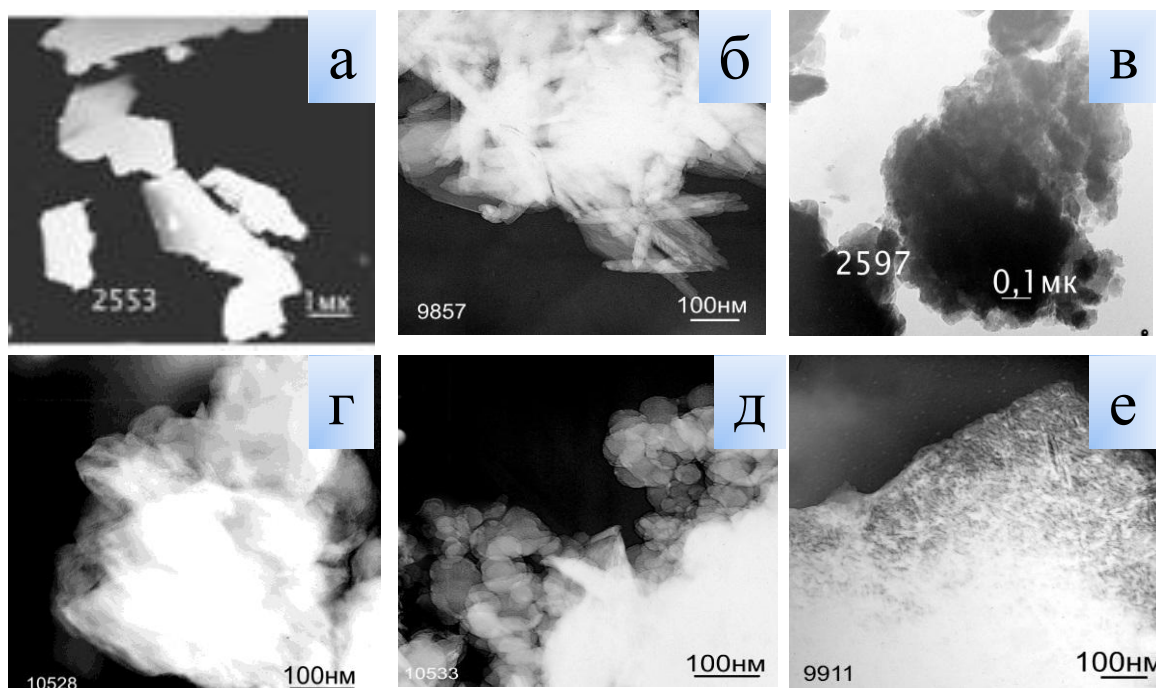


1 – без модификатора; 2 – 5 % графита; 3 – 5 % поливинилового спирта; 4 – 5 % янтарной кислоты

Рисунок 32 – Зависимость изменения насыпной плотности кварца от времени МХО без модификатора и в присутствии модификаторов

Активность модифицированных порошков также зависит от морфологических особенностей механохимически обработанных частиц. Электронно-микроскопические исследования морфологии частиц в зависимости от времени МХО и используемых модификаторов показали, что в результате МХО происходит не только измельчение кварца, но и глубокое разрушение поверхностного слоя частиц с образованием наноразмерных структурных элементов игольчатой формы (рисунок 33 а, б). МХО кварца в присутствии графитом приводит к зауглерожению поверхностного слоя частиц. Поверхность кварцевых частиц становится рыхлой – аморфизированной (рисунок 33 в). Обработка кварцевых частиц в присутствии поливинилового спирта приводит к формированию на поверхности частицы достаточно плотной полимерной пленки (рисунок 33 г). Морфологической особенностью частиц кварца, полученных при МХО в присутствии янтарной кислоты, является формирование в поверхностном слое наноструктурированных образований (рисунок 33 д), которые характеризуются высокой чувствительностью к электронному пучку. При обработке со стеариновой кислотой происходит формирование поверхностных структур, включающих как плотные наноструктурированные слои, так и высокодисперсные образования на поверхности частиц (рисунок 33 е).

Модифицированная частица является композиционным образованием: кристаллическая основа-кварц с различным уровнем дефектности, и структурно видоизмененный поверхностный слой частицы с полимерными пленками различной конфигурации [134, 135].



а – кварц до МХО; б – кварц после МХО; в – $(\text{SiO}_2 + 5\% \text{C})_{\text{МХО}}$; г – $(\text{SiO}_2 + 5\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n)_{\text{МХО}}$; д – $(\text{SiO}_2 + 5\% \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_{\text{МХО}}$; е – $(\text{SiO}_2 + 5\% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})_{\text{МХО}}$

Рисунок 33 - Электронно-микроскопические снимки кварца до и после МХО с модификаторами в течение 20 минут

В процессе модифицирования частиц кварца при МХО значительная роль отводится пьезоэлектрическому эффекту кварца, который определяет направленность и эффективность процесса взаимодействия поверхности разрушения кварца с окружающей средой [136, 137]. При механическом воздействии на кварцевую частицу имеет место электромагнитный отклик системы, проявляющийся, прежде всего, в формировании электрических зарядов и диполей на поверхности и в объеме частицы. Кварц является пьезоэлектриком, а для пьезоматериалов электрические поля, создаваемые при механическом сжатии кристаллов в зоне удара, значительно усиливают все электромагнитные эффекты деформируемого кристалла, включая экзоэлектронную эмиссию [138, 139]. Облучение наведенным электронным потоком поверхности частиц и окружающей среды приводит к ионизации радикалов и атомов, укоренное движение которых в электрическом поле пьезоэлементов способствует сорбции и прививке их к реакционным центрам на свежесформированной поверхности раскалываемых частиц, и в конечном итоге способствует формированию полимеризованного поверхностного слоя. Все процессы химического взаимодействия поверхности деформируемой кварцевой

частицы и органических соединений из атмосферы механического реактора происходят в условиях импульсного механического воздействия и поэтому подчинены периодичности возбуждения и затухания электромагнитных полей в деформируемой системе пьезокерамических порошков, что определяет специфику формирования слоевых структур на поверхности измельчаемых частиц и нелинейную зависимость показателей структурных изменений со временем.

Таким образом, электронно-микроскопические снимки частиц кварца, модифицированных при механохимической обработке с различными органическими добавками, наглядно демонстрируют формирование на поверхности частиц наноразмерных образований. Измененные поверхностные слои могут иметь рыхлую, так и плотную структуру и представляют собой в ряде случаев совершенно новые образования. В формировании таких структур участвуют кремний, кислород и углерод.

3.1.3 Механохимическая активация алюминиевых порошков с органическими модификаторами в присутствии кварца

Как было показано в предыдущем разделе, кварц характеризуется хорошей диспергируемостью, т.е. получением высокодисперсного порошка в результате 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). Имеет место также обратный пьезоэлектрический эффект, который заключается в том, что в электрическом поле в кристаллах возникают внутренние напряжения, пропорциональные напряженным поля [140]. Все эти факторы были приняты во внимание на следующем этапе работы по механохимической обработке (активация и модифицирование) алюминия в присутствии кварца и органических модификаторов.

Для композиций были взяты составы с графитом, поливиниловым спиртом и стеариновой кислотой, показавшие на первом этапе работы лучшие результаты по изменению структурных характеристик, а именно размер кристаллитов и удельную поверхность алюминиевого порошка в результате МХО. В эти составы вводился кварц от 5 до 20%. В результате обработки в мельнице полученные порошки показали, что от количества графита и кварцевого песка в значительной степени зависит степень измельчения и распределение частиц алюминия по размерам. При увеличении содержания графита от 5 до 20 %, а SiO_2 от 5 до 10 % имеет наиболее значительное измельчение частиц алюминия (таблица 5). В составах $\text{Al}+5\% \text{C}+5\% \text{SiO}_2$ и

Al+20 % C+10 % SiO₂ средний размер частиц снижается от 23 до 7,6 мкм. Они имеют в этом случае и минимальный размер кристаллитов.

При обработке алюминия с поливиниловым спиртом в присутствии кварца наблюдается, наоборот, повышение размера частиц и соответственно снижение удельной поверхности при достаточно низких значениях размера кристаллитов. По всей вероятности в этом случае анализируемые частицы представляют собой композиционное образование из частиц алюминия и кварца, связанные полимером, полученного на основе поливинилового спирта.

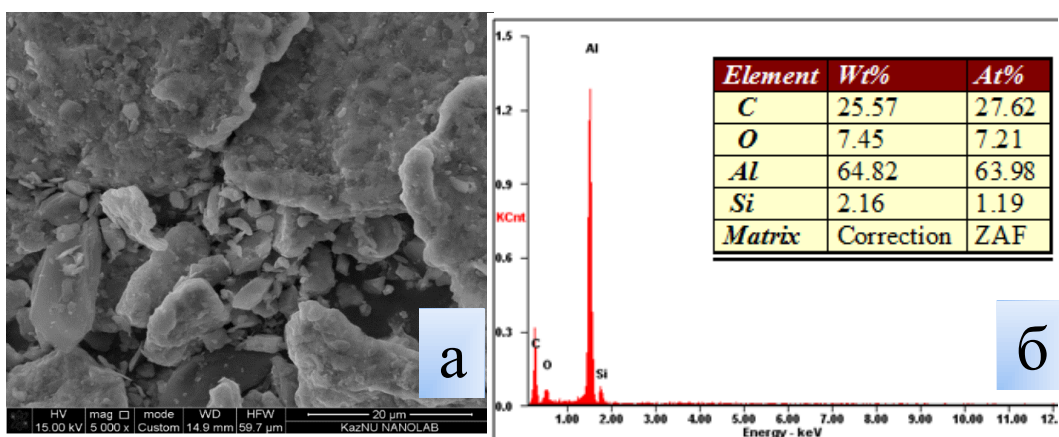
Таблица 5 – Изменения удельной поверхности, среднего размера частиц и размера кристаллитов алюминия после МХО композитов (Al + модификатор + SiO₂)

Состав композитов	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, мкм	Размер кристаллитов, L, Å
Al + 5 % C + 5 % SiO ₂	2,447	23	451
Al + 5 % C + 20 % SiO ₂	4,981	15	365
Al + 20 % C + 10 % SiO ₂	5,991	7,6	343
Al + 20 % C + 20 % SiO ₂	6,756	10	354
Al + 20% (C ₂ H ₃ OH) _n + 5% SiO ₂	9,937	29	455
Al + 20% (C ₂ H ₃ OH) _n + 10% SiO ₂	2,191	36	360
Al + 20% (C ₂ H ₃ OH) _n + 20% SiO ₂	2,975	41	343
Al + 3 % C ₁₇ H ₃₅ COOH + 5 % SiO ₂	6,493	11,2	374
Al + 3 % C ₁₇ H ₃₅ COOH + 10 % SiO ₂	5,116	9,5	408
Al + 3 % C ₁₇ H ₃₅ COOH + 20 % SiO ₂	3,988	8,2	415

При МХО системы со стеариновой кислотой с увеличением содержания кварца в композите уменьшается размер частиц, но повышается размер кристаллитов при одновременном снижении удельной поверхности. Средний размер частиц составляет в случае с 3 % стеариновой кислоты и 5 % и 20 % диоксида кремния 11,2 и 8,2 мкм, соответственно. В этом случае по всей видимости также образуются агрегаты из частиц алюминия с внедренными в металлическую поверхность частицами кварца и закапсулированными в полимерную оболочку на основе стеариновой кислоты. Полученные характеристики свидетельствуют о сложных структурных изменениях в полученных композициях после МХО алюминия с графитом, поливиниловым спиртом и стеариновой кислотой как в объеме частицы, так и на поверхности.

Изменение морфология поверхности частиц в результате МХО наглядно продемонстрировано снимками, полученными на сканирующем электронном микроскопе. Частицы порошка композита алюминия с 20 % графита и 10 % SiO₂ после МХО представлены на рисунке 34. Из рисунка следует, что частицы имеют пластинчатую форму и ярко выраженную неоднородность поверхности. Каждое зерно состоит из множества расплюснутых субзерен, средний размер, которых составляет 7-6 мкм. По результатам энергодисперсионного анализа

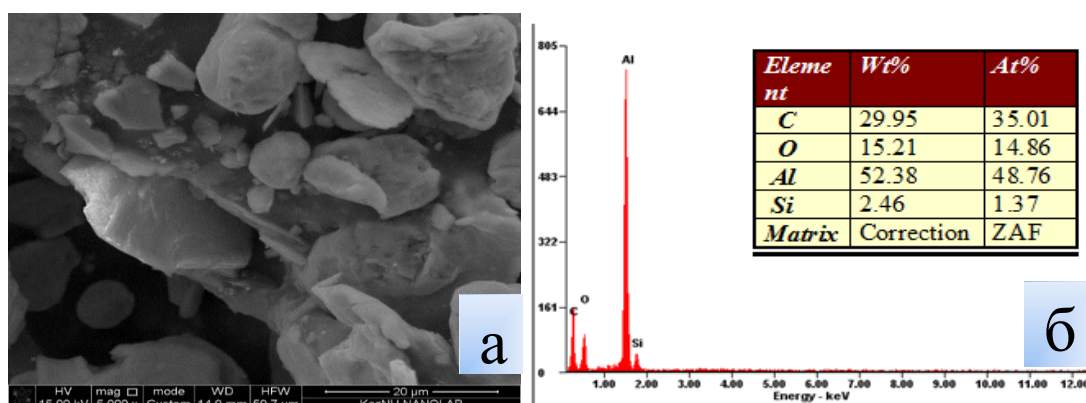
следует, что количество алюминия в композите составляет почти 65 %, углерода 25,57 %, кислорода 7,45 % и кремния 2,16 %. Кислород входит в состав как диоксида кремния (кварца), так и окисленного поверхностного слоя частиц алюминия. Измельчаемые частицы графита внедряются в поверхность деформируемых частиц алюминия способствуя их разрушению. Частицы кварца в процессе обработки также истирают частицы алюминия, что в конечном итоге приводит к искажению поверхности и разрушению оксидного поверхностного слоя частиц.



а – электронно-микроскопический снимок; б – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Рисунок 34 – Структурные характеристики композита $[Al+20\% C+10\% SiO_2]$ после МХО

Электронно-микроскопические снимки композита $(Al + 20\% (C_2H_4O)_x + 10\% SiO_2)$ показали, что он состоит из частиц разной дисперсности. Частицы имеют чешуйчатую форму и достаточно гладкую поверхность (рисунок 35).

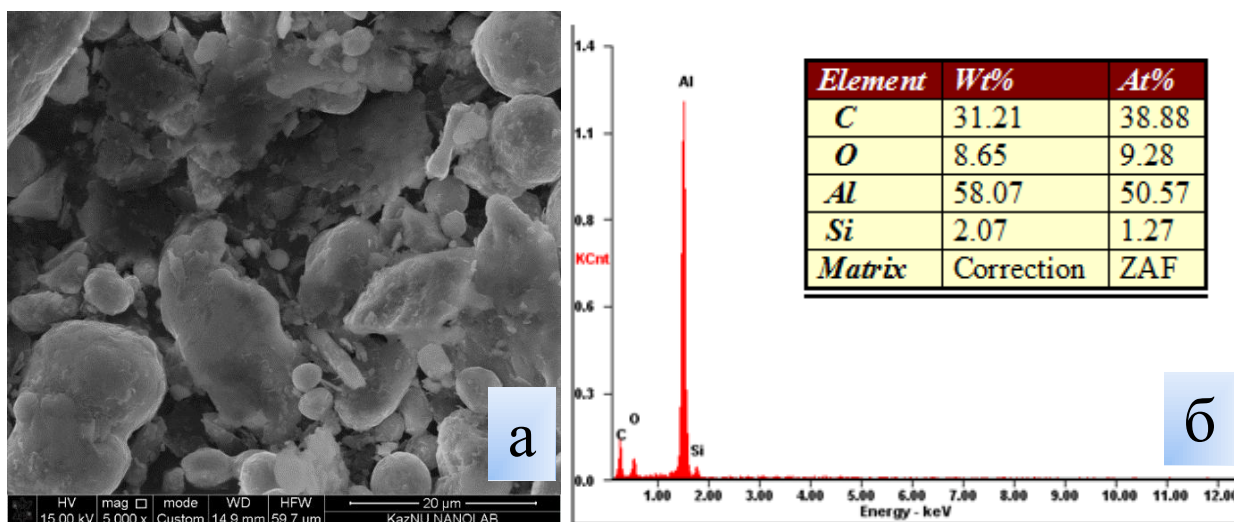


а – электронно-микроскопический снимок; б – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Рисунок 35 – Структурные характеристики композита $[Al+20\% (C_2H_3OH)_n+10\% SiO_2]$ после МХО

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 спектра содержание алюминия в системе составляет 52,38 %. Наблюдается повышение кислорода до 15,21% в следствии того, что он содержится не только в окислах кремния и алюминия, но в большом количестве присутствует в модификаторе (поливиниловом спирте).

На рисунке 36 приведены электронно-микроскопические снимки, энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов композита (Al + 3 % C₁₇H₃₅COOH+ 10 % SiO₂).



а – электронно-микроскопический снимок; б – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Рисунок 36 – Структурные характеристики композита [Al + 3 % C₁₇H₃₅COOH+ 10 % SiO₂] после МХО

Большинство частиц имеют сферическую форму. Содержание алюминия составляет 58,07 %, т.е. меньше чем в случае с графитом (65 %), но больше, чем при обработке с поливиниловым спиртом. При введении только 3% стеариновой кислоты, содержание углерода в композите превышает 31%, что может быть связано, как было показано в разделе 3.1.1, с насыщением композита пассивирующим веществом (гексаном), который также используется во время МХО для предотвращения воспламенения системы. Удельная поверхность частиц композита равна 5,116 м²/г.

Таким образом, в результате МХО алюминия в присутствии кварца и органических модифицирующих добавок имеет место как изменение дисперсности порошка, так и трансформация морфологии и структуры поверхностного слоя частиц. При использовании в качестве модификаторов поливинилового спирта и стеариновой кислоты происходит капсуляция конгломератов в полимерные пленки. Все наблюдаемые структурные изменения в комплексе определяют качественные изменения состояния

алюминия в результате МХО. Более детально информацию по изменению структуры поверхности частиц алюминия позволяют получить спектроскопические методы анализа.

3.1.4 Исследование после МХО порошков на основе алюминия с помощью ИК-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии и термогравиметрического анализа

Спектроскопические методы анализа дают возможность представить в какой взаимосвязи находятся между собой элементы, представляющие различные функциональные группы, из которых формируется структура поверхности частиц материала. После МХО алюминия с различными органическими добавками (графит, поливиниловый спирт, стеариновая кислота) были исследованы методом ИК-спектроскопии. На рисунке 37 представлены ИК-спектры композита Al + 3 % C. После совместной механической обработки порошков алюминия с графитом появляются линии колебаний различных групп C-H, это возможно связано с тем, что во время МХО для пассивации был добавлен гексан (C₆H₁₄).

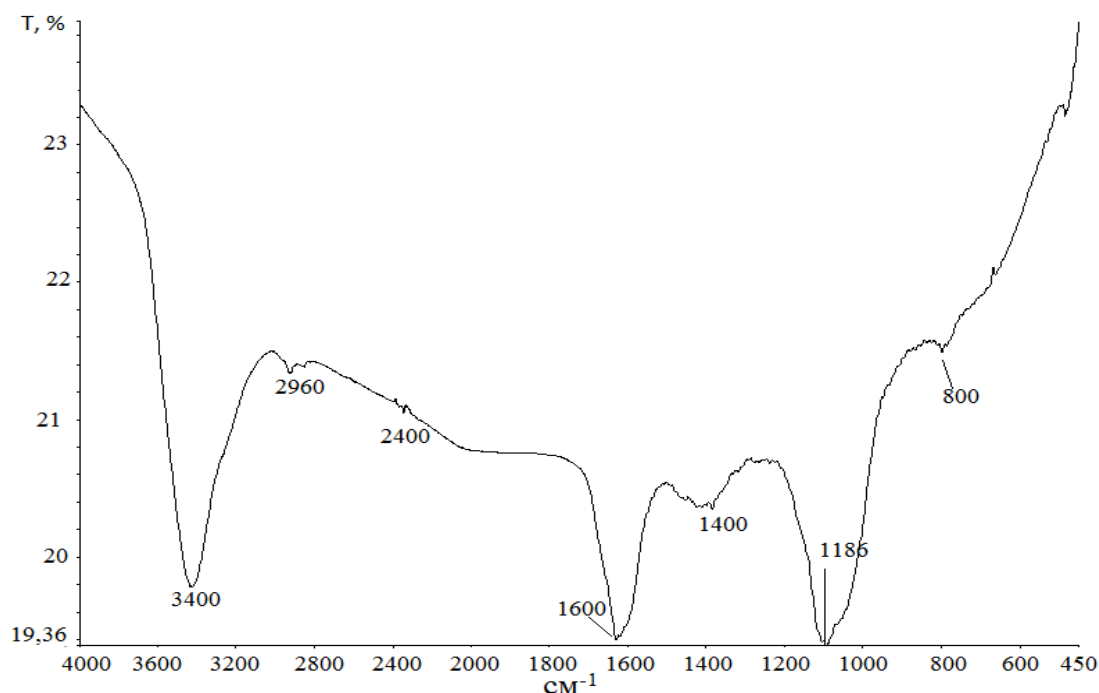


Рисунок 37 – ИК спектры композиции [Al + 3 % C] после МХО

Из рисунка 38 следует, что в ИК-спектре присутствуют линии валентных и деформационных колебаний гидроксильной группы –ОН в области 3400 и 1600 см⁻¹, а также в наблюдаются полосы поглощения 2960 см⁻¹ с типом колебаний –СН₂, –СН₃ групп. В интервале частот 1400-1390 см⁻¹ присутствуют сигналы средней интенсивности деформационного колебания –СН групп, а также слабый сигнал этой же группы при частоте 800 см⁻¹. При частоте 1186 см⁻¹ наблюдается средний сигнал деформационных колебаний соединения δ_{as}Al-ОН.

Таким образом, в результате МХО алюминия с графитом, а также в присутствии гексана на поверхности измельченных и деформированных частиц

алюминия кроме гидроксильных групп, которые присутствуют уже в исходном состоянии порошка, формируются группы –СН различной валентности.

После МХО в мельнице алюминия с поливиниловым спиртом в ИК-спектрах наблюдаются значительные изменения (рисунок 38). Поливиниловый спирт (ПВС) имеет следующую молекулярную структуру:

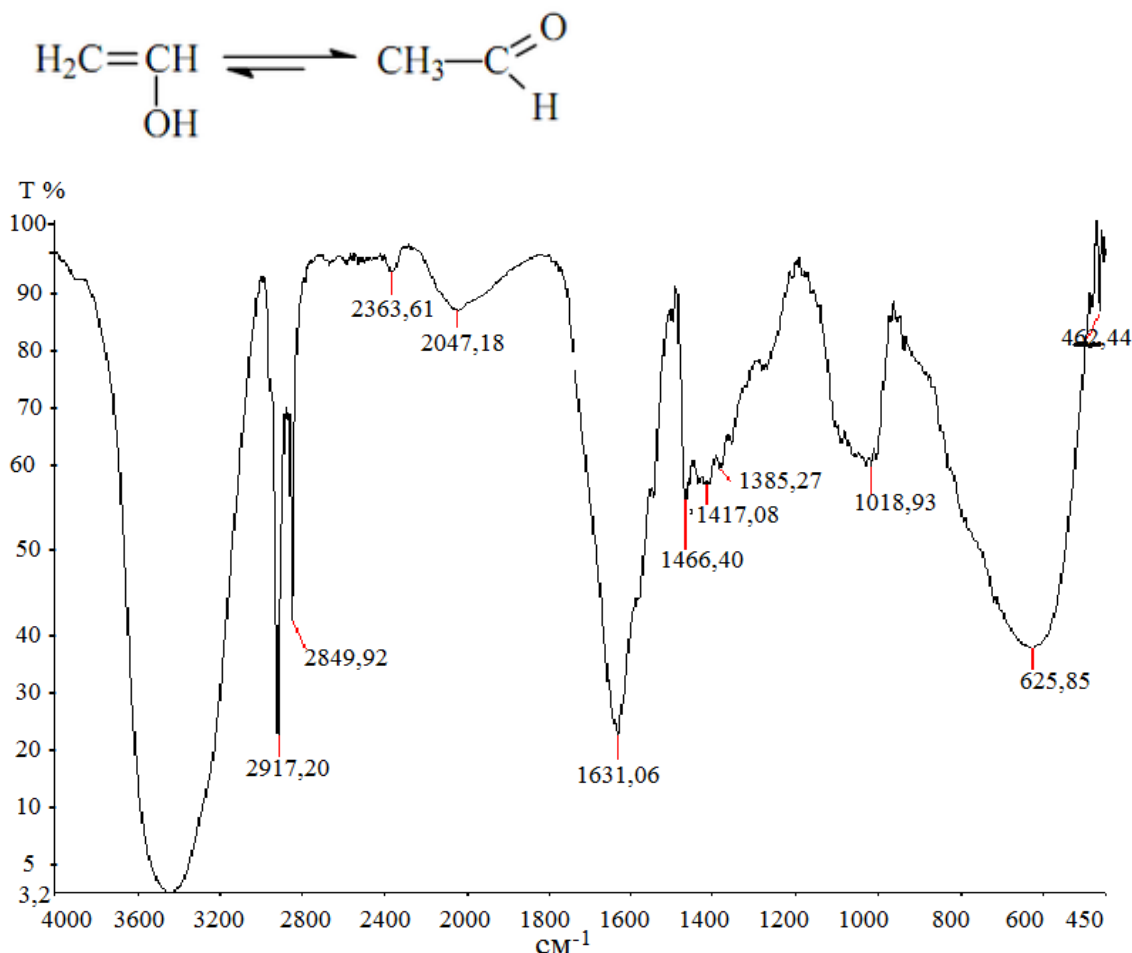


Рисунок 38 – ИК спектры композиции [Al + 3 % (C₂H₃OH)_n] после МХО

В результате МХО Al+3% ПВС на поверхности порошков алюминия наблюдаются полосы поглощения, принадлежащие колебаниям связей –СН₃ и –СН₂ групп (2917,20 см⁻¹, 2849,92 см⁻¹), четкие полосы ν(OH) молекулы воды (1681см⁻¹) и карбоксилат-иона 1466,40 см⁻¹, а также волновые числа первичных, вторичных и третичных спиртов в диапазоне 1385 и 1417 см⁻¹. Спирты образуют на поверхности полимерные ассоциаты за счет водородных связей, которые, разрушаясь при диспергировании, восстанавливаются после снятия нагрузки. Интенсивность основных линий, которые наблюдались и в спектре композиции (Al+3 % С), значительно усилились. Особенно это относится к гидроксильной группе –ОН (3400 см⁻¹). В результате МХО алюминия с поливиниловым спиртом наблюдается интенсивная полоса поглощения при частоте 1018,93 см⁻¹, которая относится к группе Al-O. Наблюдаемые спектры

являются результатом деструкции поливинилового спирта при механическом воздействии и прививки радикальных образований к поверхности частицы.

Подобные структурные изменения поверхности наблюдаются и при совместной обработке алюминия со стеариновой кислотой в количестве 3 % (рисунок 39). При МХО на вновь вскрываемых поверхностях формируются поверхностные центры основного характера, появляются четкие полосы $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})$ молекул связанной группы OH при частотах 3400 и 1632 см^{-1} . В интервале частот 2954, 2917 и 2849 см^{-1} наблюдаются сильные интенсивные сигналы карбоксилат-ионов с типом колебаний $\nu^{\text{as}} \text{C-O}$ и $\nu^{\text{s}} \text{C-O}$. Как и случае с композицией (Al+3% ПВС) наблюдается сигнал от группы Al-O, но смещенный от 1018,93 см^{-1} к частоте 1022,41 см^{-1} . Имеются еще ряд сигналов малой интенсивности на правом склоне основной полосы CH_2 (маятниковое колебание), в интервале частот 770 – 720 см^{-1} .

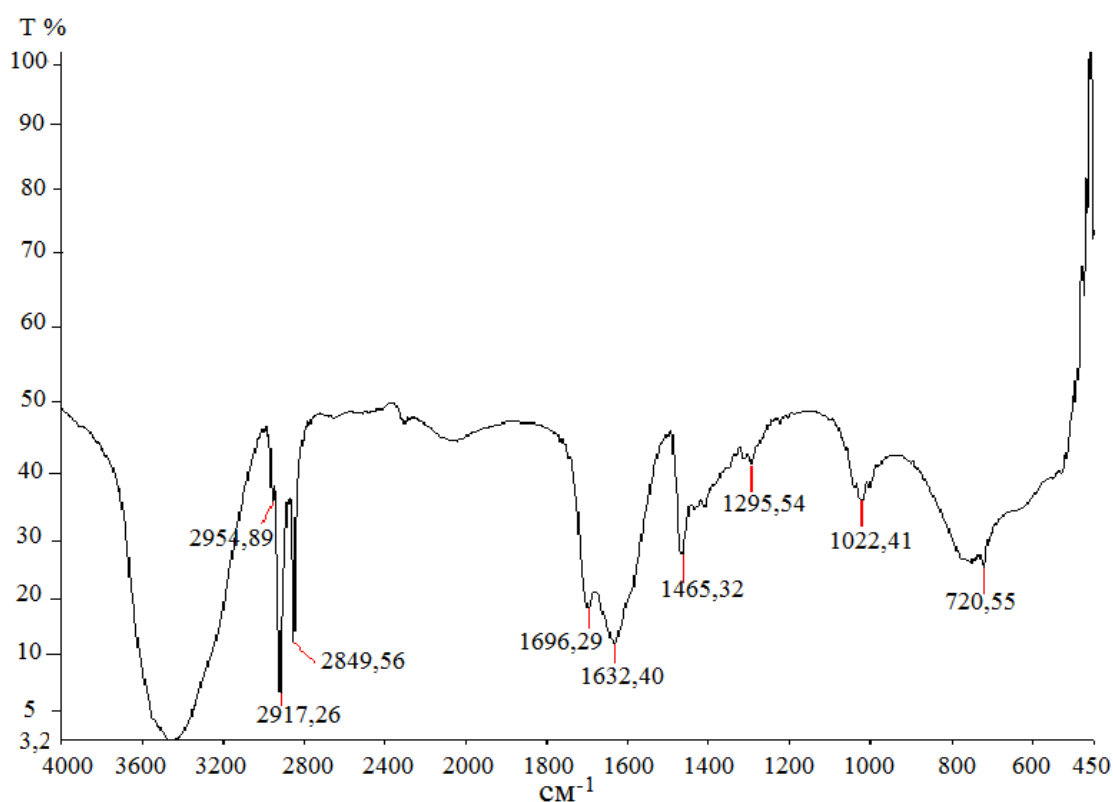


Рисунок 39 – ИК спектры композиции [Al + 3 % $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$] после МХО

С увеличением в обрабатываемой системе количества стеариновой кислоты до 20 % повышается интенсивность полос поглощения от гидроксильных групп, особенно при частотах 3464 и 1701 см^{-1} (рисунок 40). Кроме того, наблюдаются в больших количествах сигналы от валентных асимметричных колебаний алифатических $-\text{CH}_3$ групп (2955 см^{-1}) и валентных симметричных колебаний алифатических $-\text{CH}_2$ групп (2849 см^{-1}). Частоты поглощения 1346, 1431 см^{-1} относятся к карбонильным группам, полоса 1701 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям групп C=O . В сравнении с образцом, содержащим 3 % стеариновой кислотой в композите (Al + 20 % $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)

ярко выражены интенсивные полосы низкочастотных колебаний –СН групп в интервале частот (720 – 540 см⁻¹). Однако, вместо Al-O появляются полосы поглощения деформационных колебаний Al-O-Al в диапазоне частот 990-715 см⁻¹. В результате МХО алюминия со стеариновой кислотой в количестве 20 % увеличивается интенсивность сигнала почти всех групп, включая –ОН, –СН₂, СН₃, –С-О и –С=О.

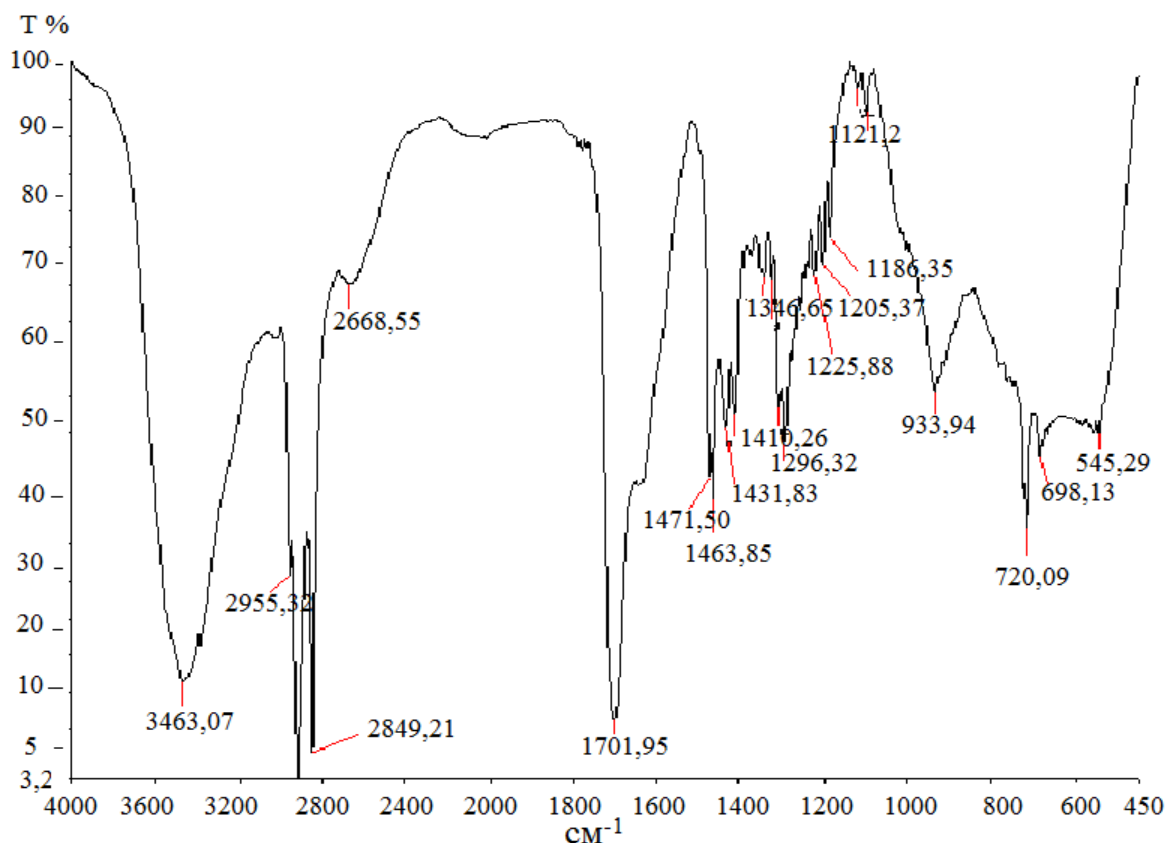


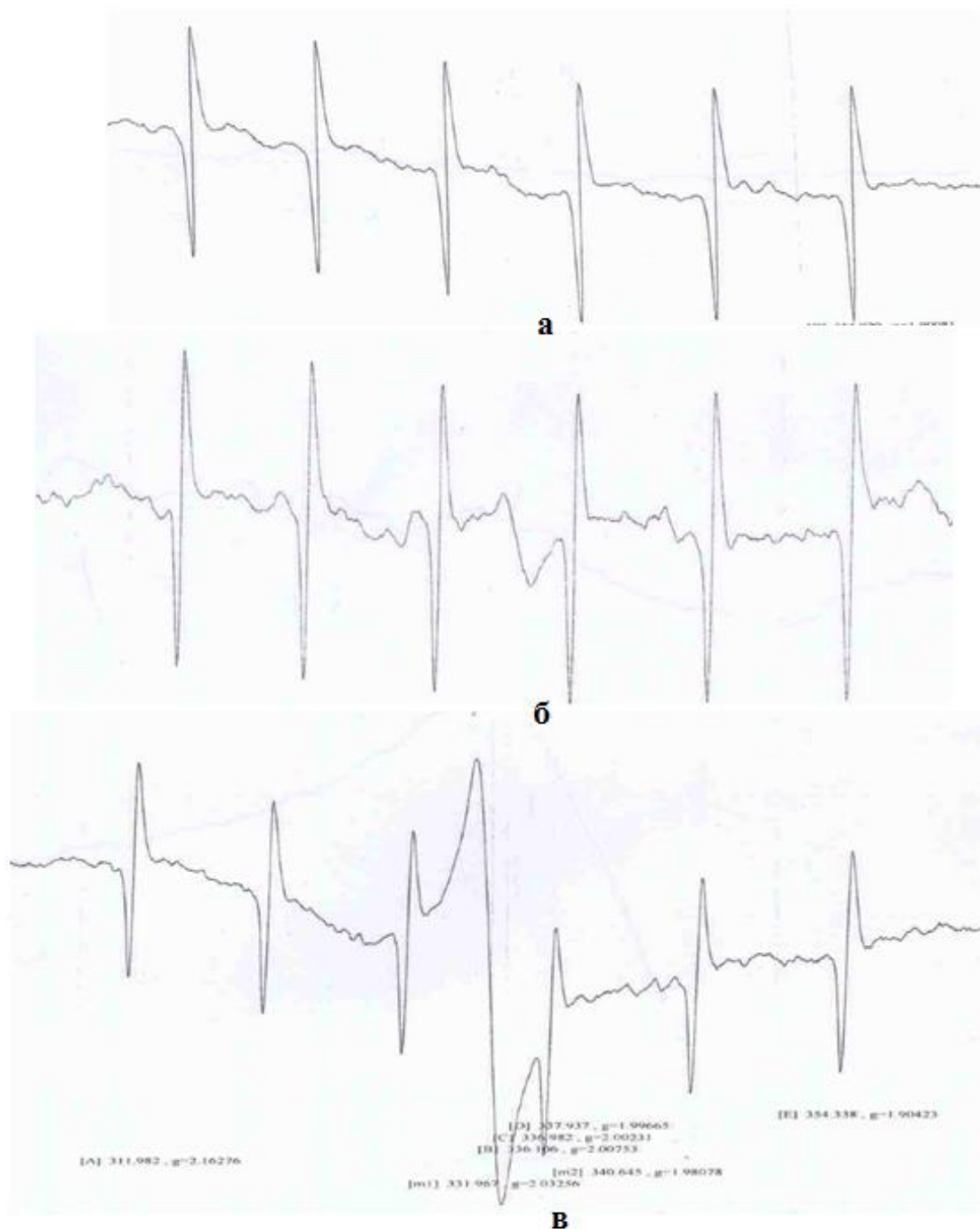
Рисунок 40 – ИК спектры композиции [Al + 20 % C₁₇H₃₅COOH] после МХО

Таким образом, результаты инфракрасной спектроскопии механохимически обработанного и модифицированного алюминия показали, что при механохимической обработке происходят изменения в структуре поверхностного слоя частиц, что проявляется в изменении ИК-спектров (появление новых полос поглощения, смещение частот и деформация полос). Во время МХО алюминия с органическими добавками образуются несколько типов активных центров, способных вступать в химические реакции при использовании полученных композиций в составе смесей при твердофазном горении и в составе СТРТ.

Для более детального анализа состояния поверхности модифицированных алюминиевых частиц использовали методы термогравиметрический и электронного парамагнитного резонанса. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет фиксировать поглощение электромагнитного излучения в диапазоне радиочастот веществами, помещенными в постоянное магнитное поле, связанными с наличием магнитного момента у электронных

систем. Явление ЭПР можно наблюдать: на атомах и молекулах, которые на своих орбиталях имеют нечетное количество электронов; свободных радикалах – метильный радикал, нитроксильные радикалы и др.; электронных и дырочных дефектах.

ЭПР-спектр, снятый для алюминия в исходном состоянии, показывает сравнительно небольшое количество некоторых примесей с g -фактором 2,04992 и шириной линии $\Delta H=25,313$ (рисунок 41).



а – Alисх; б – [Al+3% C]_{МХО}; в – [Al+20% C+10% SiO₂]_{МХО}

Рисунок 41 – ЭПР-спектры исходного алюминия и композитов после МХО

После МХО алюминия с графитом и пассивации гексаном ЭПР-спектры резко меняются (рисунок 41 б). Между третьей и четвертой линиями Mn^{2+} в MgO репорного стандарта, встроенного в спектрометр JEOL, записывается сильный сигнал спектра с g-фактором 2,00202 и шириной линии $\Delta H=44,586$, которую можно отнести к -СН группам, зафиксированных в ИК-спектрах.

При введении в состав композита 10 % диоксида кремния меняются параметры спектров ЭПР (рисунок 41 в). Между третьей и четвертой линиями записывается более сильный сигнал с g-фактором 2,01068 и шириной линии $\Delta H=17,835$. Это говорит о том, что увеличилось количество радикальных метастабильных групп на поверхности модифицированных частиц алюминия. В ЭПР-спектрах композитов, полученных при обработке алюминия с поливиниловым спиртом и стеариновой кислотой, наблюдаются аналогичные изменения.

Термический анализ (термогравиметрия (ТГ)) образцов проводился на приборе NETZSCH 449F3A-0372-M, в среде азота чистотой 99,99 % и в интервале температур 30-1000 °С, при скорости нагрева 10 К/мин. На рисунке 42 приведен термический анализ исходного алюминия. Потеря массы в образце исходного Al при нагреве до 600 °С равна 3,52 %, что может быть связано с отделением гидроксидного слоя от поверхности порошков. Плавление алюминия и полное превращение в жидкую форму происходит при температуре 665,6 °С. До начала плавления фиксируется экзотермический эффект при 647,4 °С, связанный с окислением алюминия. С увеличением температуры до 909 °С происходит повышение массы образца на 2,59 %, что может быть связано с насыщением жидкого алюминия азотом и образованием нитрида алюминия.

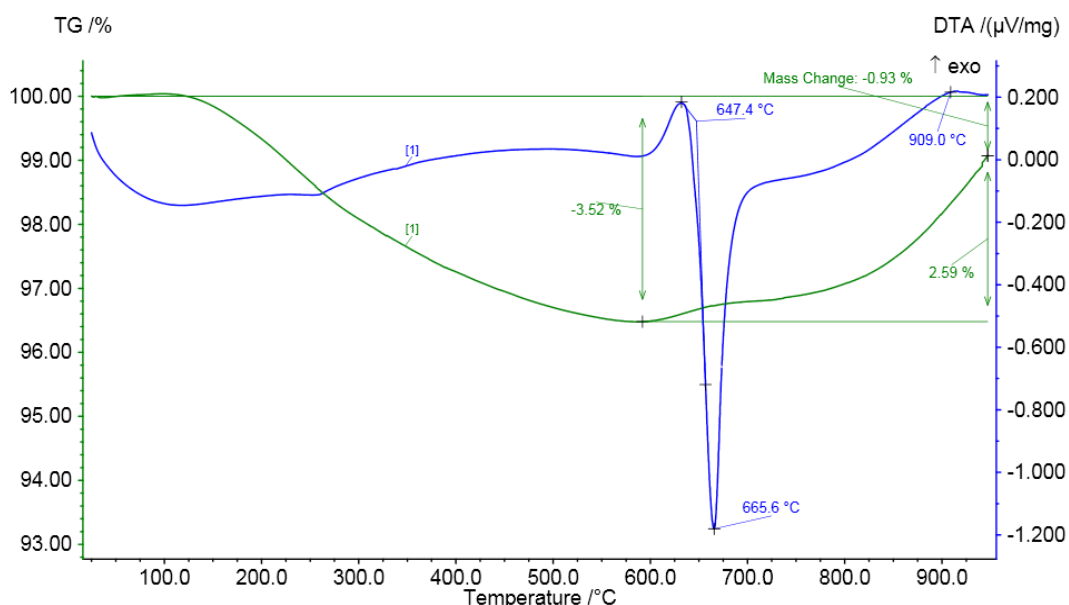
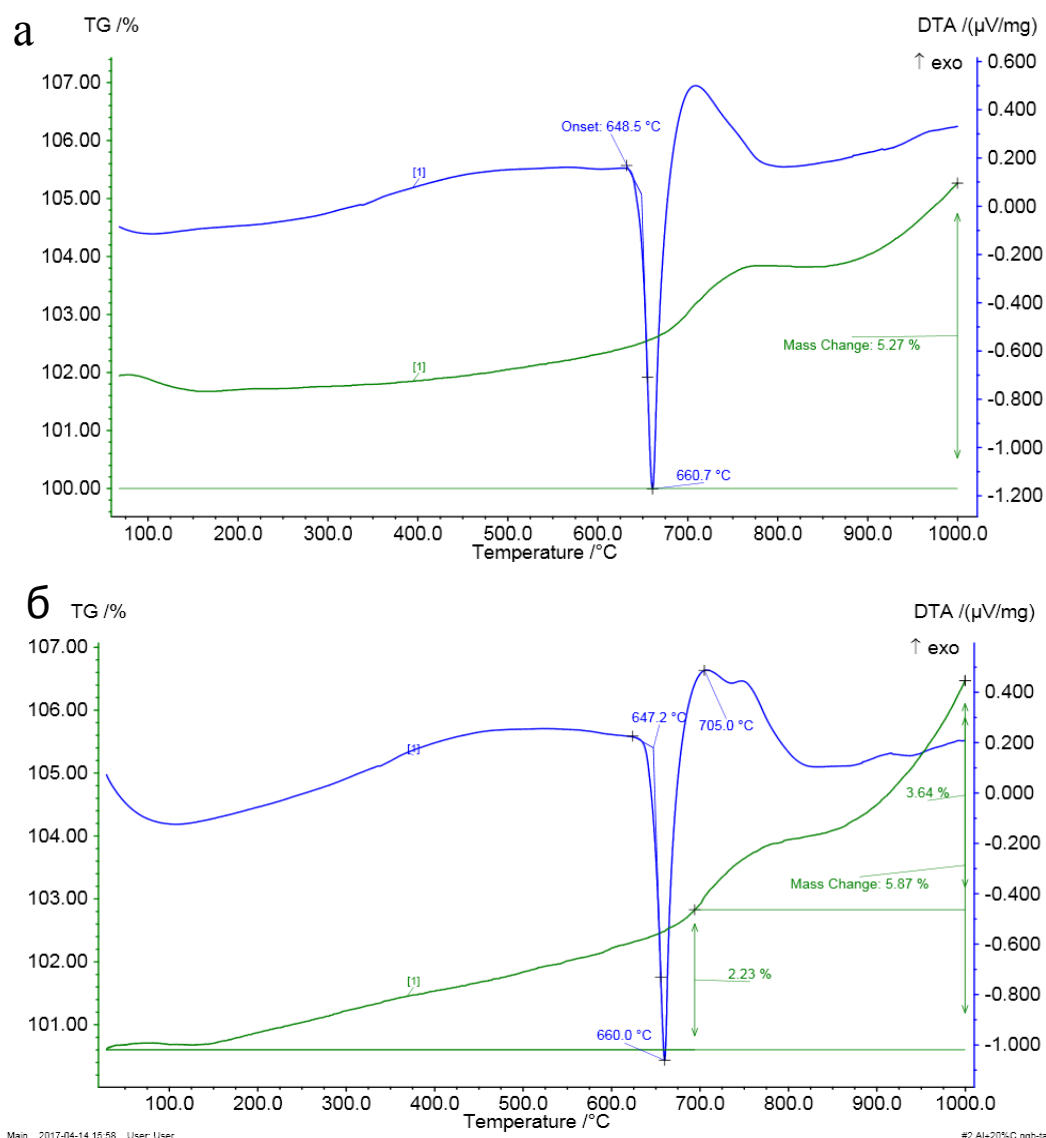


Рисунок 42 – Термогравиметрический анализ исходного алюминия

На рисунке 43 представлены результаты термического анализа композитов алюминия с 3 и 20 % графита после МХО. В композите Al+3% C не наблюдается окисление алюминия в процессе нагрева, но после плавления при 660 °С возможно образование карбида алюминия:



Это процесс экзотермический и в результате происходит повышения температуры при 700 °С и массы образца (рисунок 43 а). При дальнейшем нагреве от 800 до 1000 °С наблюдается изменение массы на 5,27 %, что возможно связано с образованием нитрида алюминия:

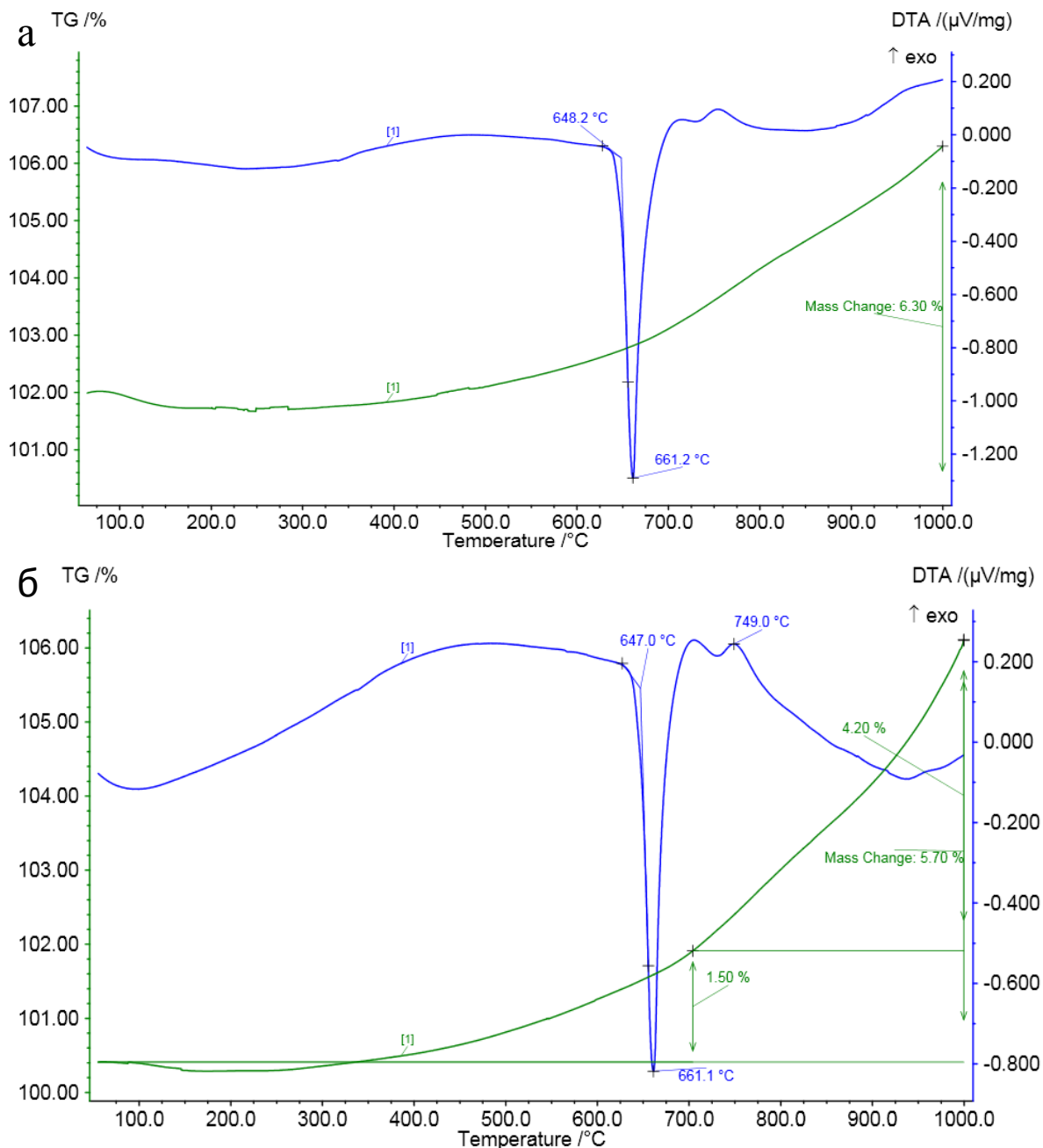


а – [Al + 3 % C]_{МХО}; б – [Al + 20 % C]_{МХО}

Рисунок 43 – Термогравиметрический анализ композитов после МХО

С увеличением в композите количества графита до 20 % (Al+20% C) при нагреве образца процессы протекают аналогично, как и в образце с 3 % графита. При температуре 705 °С начинается реакция карбидизации алюминия и процесс протекает в диапазоне температур до 770 °С. Затем протекают процессы, связанные с взаимодействием алюминия с азотом. В итоге прирост массы составляет 5,87 % (рисунок 43 б).

На рисунке 44 представлены результаты влияния на состояние образца присутствия в нем диоксида кремния во время МХО.



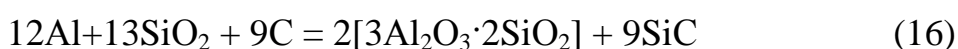
а – [Al + 3 % C + 10% SiO₂]_{МХО}; б – [Al + 20 % C + 10 % SiO₂]_{МХО}

Рисунок 44 – Термогравиметрический анализ композитов после МХО

Окисление образца до плавления алюминия с 3% графита не наблюдается. Прирост температуры и массы образца с 20% С до плавления может быть связан с окислением (горением) углерода. После плавления имеет место экзоэффект от окислительно-восстановительной реакции между компонентами композита:



Увеличение массы в образце с 3% С составляет 6,3 %. С увеличением количества графита до 20% [Al + 20 % С + 10 % SiO₂] при температуре 749 °С и выше происходит реакция (14) Поскольку в композите количества углерода составляет 20 %, то возможно протекание эндотермической реакции с образованием муллита и карбида алюминия [141]:



Общее изменение массы образца составляет 5,70 %.

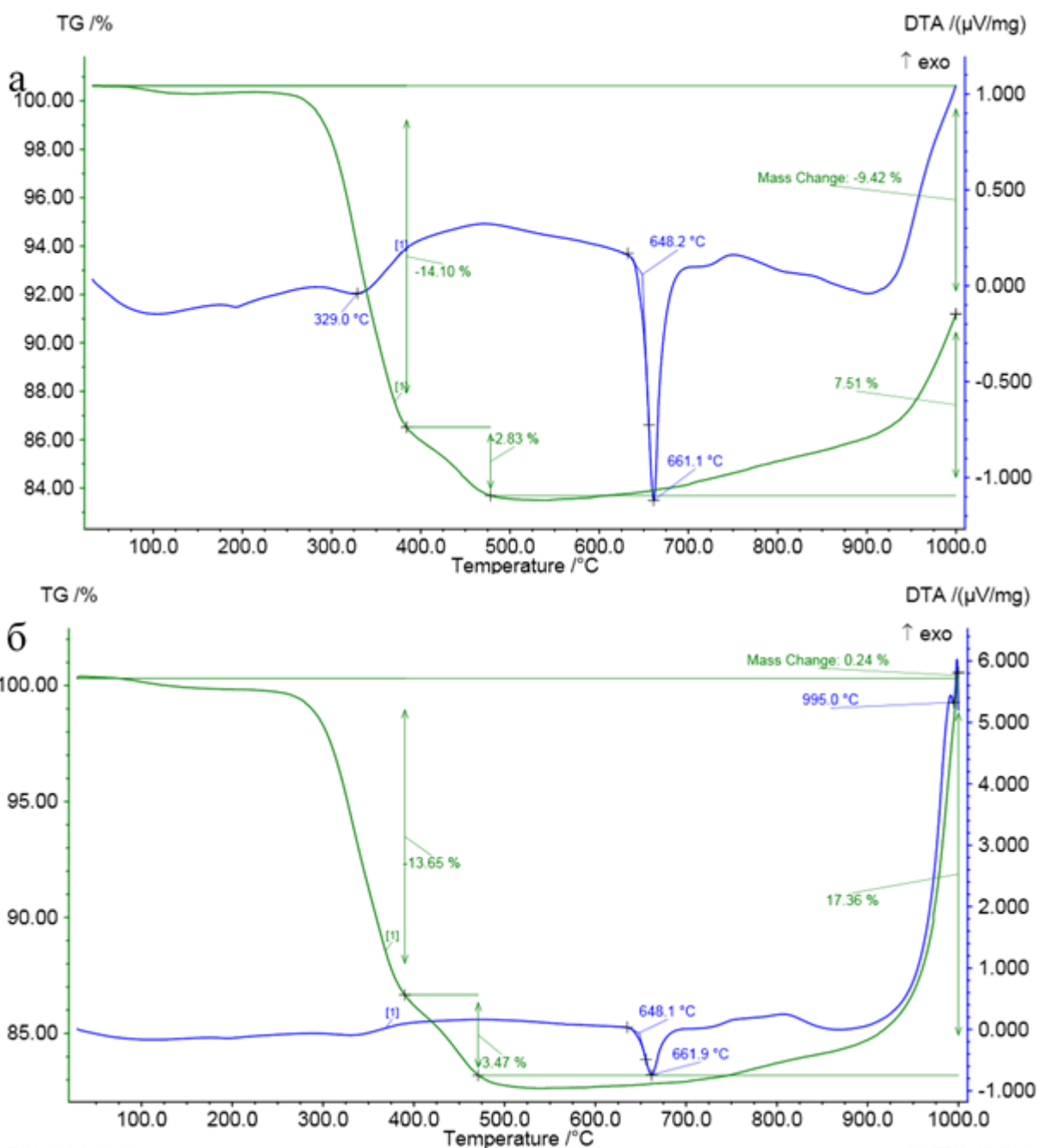
Термографический анализ алюминия после МХО с поливиниловым спиртом показал, что при температуре выше 329 °С происходит деструкция спирта и снижение массы до 500 °С составляет 16,93 %, т.е. происходит почти полное разложение органической добавки (рисунок 45 а). Однако, после плавления порошка алюминия наблюдается повышения массы образца на 7,51 %. Выше 900 °С наблюдается повышение температуры и снижение массы образца в результате реакции:



В композиции [Al+20%(C₂H₄O)_x+10%SiO₂] до 400 °С также наблюдается деструкция поливинилового спирта и потеря массы составляет 13,65 % (рисунок 45 б). При температуре 900 °С и выше протекает экзотермическая реакция с выделением большого количества тепла. Повышение массы образца составляет 17,36 %. Предполагается, что и в этом случае продуктом реакции может быть муллит и карбид алюминия [142].

Таким образом, при добавлении кварца в состав композита происходит образование материала, содержащего корунд, муллит и карбид кремния, а также возможно образование в небольших количествах кремния, карбида алюминия, соотношение которых зависит от количества углерода в композиции.

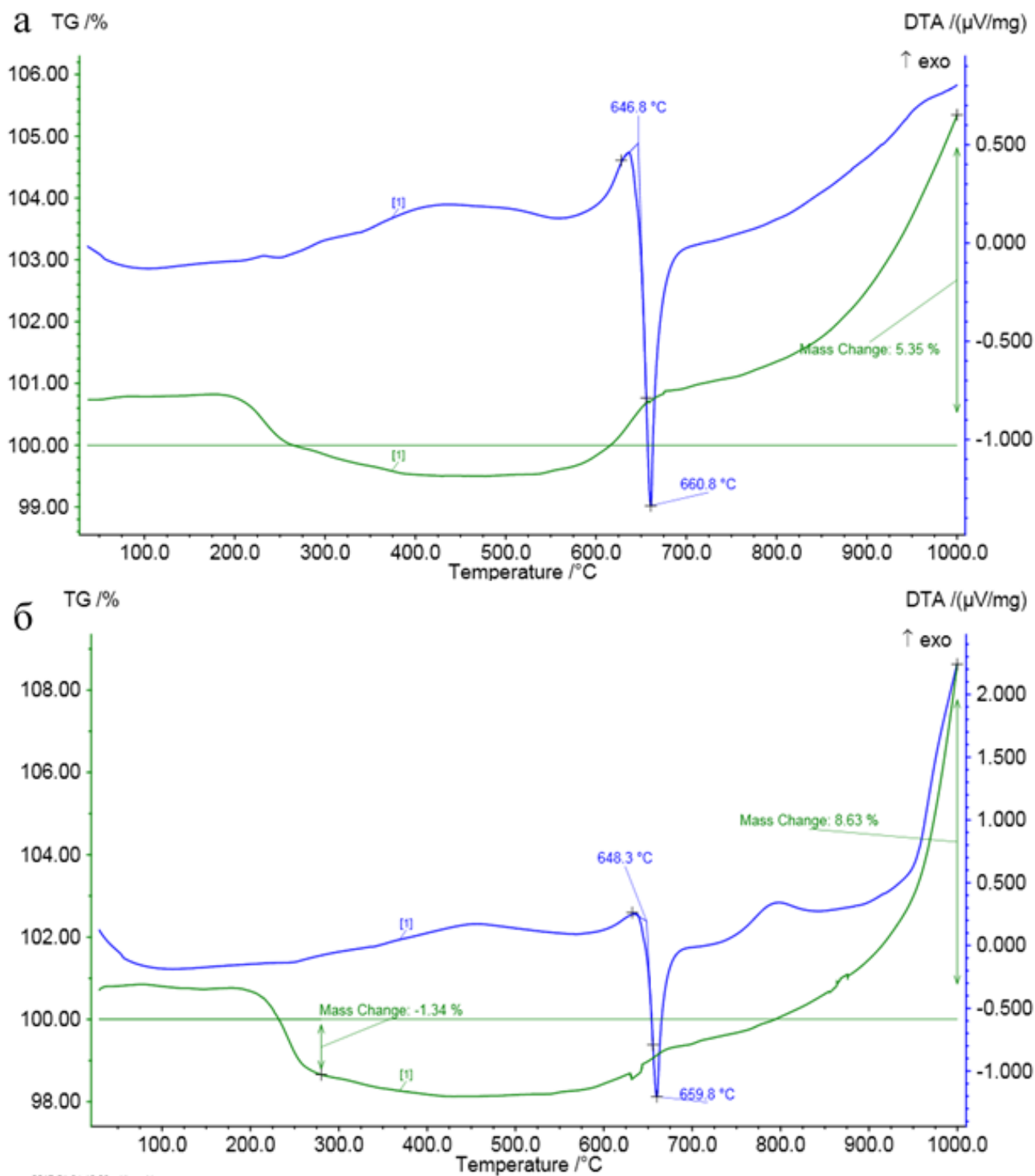
Плавление чистого массивного алюминия характеризуется следующими параметрами при давлении $P=101325$ Па: температура плавления равна $t_{\text{пл}}=660,2$ °С, энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}}=10,8$ кДж/моль (удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}=400$ Дж/г) [143].



а – $[Al+20 \% (C_2H_3OH)_n]_{MHO}$; б – $[Al+20 \% (C_2H_3OH)_n+ 10\% SiO_2]_{MHO}$

Рисунок 45 – Термогравиметрический анализ композитов после МХО

На рисунке 46 представлены кривые ТГ образцов $[Al+3\% C_{17}H_{35}COOH]$ и $[Al+3\% C_{17}H_{35}COOH+10\% SiO_2]$. Наблюдается потеря массы в композите в соответствии с содержанием органической добавки в образце. Экзоэффект до плавления и прирост массы может быть связан с окислением порошков. Прирост массы после плавления связан с растворением в жидком алюминии газовой фазы, в частности азота и составляет 5,35%.



а – $[Al+3\% C_{17}H_{35}COOH]_{MXO}$; б – $[Al+3\% C_{17}H_{35}COOH +10\% SiO_2]_{MXO}$

Рисунок 46 – Термогравиметрический анализ композитов после МХО

Для образца $[Al+3\% C_{17}H_{35}COOH +10\%SiO_2]$ выше 900 °С наблюдается значительное выделение тепла и прирост массы образца на 8,63% в результате интенсивно протекающей реакции взаимодействия диоксида кремния и алюминия. Представленные результаты термогравиметрического анализа алюминиевых порошков показывают, что механохимическая обработка

приводит к изменению их активности как при взаимодействии с газами, так и твердыми компонентами системы.

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии и термогравиметрии активированного и модифицированного алюминиевого порошка показали, что в результате механохимической обработки происходят изменения в основных спектрах (наблюдается появление новых линий, смещение частот и деформационных полос) и интенсификация процессов взаимодействия с различными компонентами системы. Наблюдаются изменения интенсивности полос поглощения и вырождение ряда спектров, начиная с деформационных колебаний и формированием на поверхности частиц групп из элементов и радикалов деструктурируемого модификатора. Все это в совокупности должно отражаться на активности обрабатываемого порошка.

3.1.5 Определение активности модифицированных порошков волюмометрическим методом

Активность измельченного и модифицированного органическими добавками в механическом реакторе алюминия оценивали волюмометрическим методом по выделению водорода при взаимодействии алюминия с 20 % водным раствором гидроксида натрия. Реакция с водой протекает по уравнению



Этот метод основан на измерении объема газа, выделяющегося при химической реакции между реагентами. Твердым продуктом реакции является псевдобемит AlOOH .

В исходном состоянии активность используемого алюминиевого порошка составляет 97,7 %. Для исследуемых композиций с различными модификаторами активность алюминия изменяется. Содержание активного алюминия в исследуемых композициях представлено в таблице 6. При этом, следует принимать во внимание, что массовая доля алюминия в смеси композиций уменьшается от 5 до 20%, т.е. во всех случаях имеет место повышение доли активного алюминия в композите по отношению к исходному алюминию. Это обусловлено, прежде всего тем, что оксидная пленка на поверхности алюминиевой частицы в процессе МХО частично восстанавливается углеродом, за счет этого содержание активного алюминия в композите увеличивается. Отсутствие устойчивой закономерности в изменении содержания активного алюминия в композите от содержания модифицирующей добавки при обработке с поливиниловым спиртом и стеариновой кислотой может быть связано с образованием плотной капсулирующей пленки на поверхности частиц.

Таблица 6 – Содержания активного алюминия в составе композита Al+модификатор после МХО

№ состава	Состав композита	Содержание активного алюминия в композите, %
1	Al исх	97,7
2	Al+ 3% С*	96,9
3	Al+ 5% С	95,9
4	Al+ 10% С	90,35
5	Al+ 20% С	88,06
6	Al+ 3% С.К.**	98,9
7	Al+ 5% С.К.	96,75
8	Al+ 10% С.К.	85,8
9	Al+ 20% С.К.	79,95
10	Al+ 3% ПВС***	91
11	Al+ 5% ПВС	95,5
12	Al+ 10% ПВС	86,05
13	Al+ 20% ПВС	89,05

С* - графит; С.К.** - стеариновая кислота; ПВС*** - поливиниловый спирт

Относительный показатель прироста активного алюминия в композите Al+модификатор можно оценить по формуле [116, с. 77]:

$$\Delta J = J_x - \frac{J_0 * \omega_{Al} \%}{100\%}, \quad (19)$$

где ΔJ – относительный показатель прироста выделяемого водорода в композитах;

J_x – экспериментальные данные содержания активного алюминия в композите Al+модификатор, %;

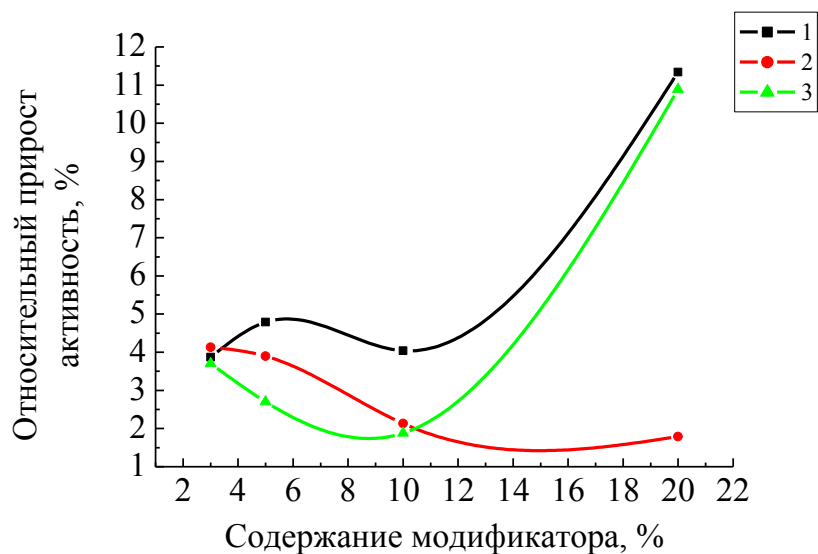
J_0 – экспериментальные данные содержания активного алюминия для порошка исходного алюминия, %;

ω_{Al} – массовая доля алюминия в композите Al+модификатор, %.

На рисунке 47 представлена зависимость прироста активности алюминия после МХО смеси Al+модификатор от содержания органической добавки в композите. Наиболее высокий относительный прирост активности алюминия относится к композиту Al + 20 % С и составляет 11,34 %. Для композита Al + 20 % ПВС также наблюдается относительно высокий показатель прироста активности алюминия, который составляет 10,89 %, тогда как в присутствии 20% стеариновой кислоты прирост активности алюминия составляет всего 1,79 %. Наибольший прирост активности алюминия при МХО со стеариновой кислотой наблюдается только при содержании ее не более 3 %.

Из представленных данных следует, что с увеличением содержания углерода и поливинилового спирта в композите активность алюминия повышается. Однако, при повышении содержания стеариновой кислоты в композите прирост активности композиции падает. Это может быть связано с тем, что в процессе измельчения смеси (Al + С.К.) с большим количеством

стеариновой кислоты (более 5 %) на поверхности частиц алюминия образуется плотный капсулирующий слой, плохо растворимый щелочью.



1 – (Al+C); 2 – (Al+C.К.); 3 – (Al+ПВС)

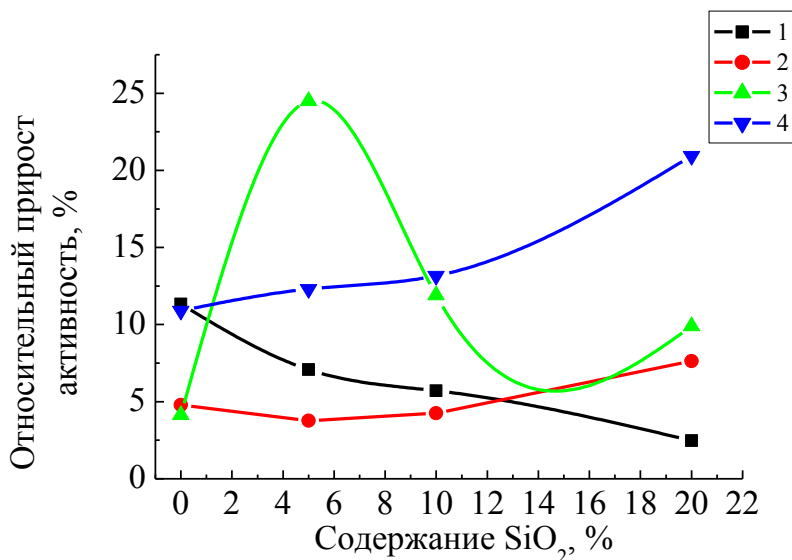
Рисунок 47 – Относительный показатель прироста активного алюминия в композите (Al+модификатор) после МХО с различным содержанием органической добавки

Далее была проведена оценка изменения содержания активного алюминия также для композиций с диоксидом кремния (таблица 7).

Таблица 7 – Содержания активного алюминия в составе композита (Al+модификатор+диоксид кремния) после МХО

Состав шихты	Содержание активного алюминия в композите, %
Al исх	97,7
Al +5%С+5% SiO ₂	91,7
Al +5%С+10% SiO ₂	87,3
Al +5%С+20% SiO ₂	80,9
Al +20%С+5% SiO ₂	69,2
Al +20%С+10% SiO ₂	75,1
Al +20%С+20% SiO ₂	61,1
Al + 3 % С.К. + 5 % SiO ₂	114,4
Al + 3 % С.К. + 10 % SiO ₂	96,9
Al + 3 % С.К. + 20 % SiO ₂	85,1
Al + 20 % ПВС + 5 % SiO ₂	85,6
Al + 20 % ПВС + 10 % SiO ₂	91,55
Al + 20 % ПВС + 20 % SiO ₂	79,55

По результатам вольюметрических измерений проведены расчеты относительного прироста активности алюминия в системах (Al+модификатор +диоксид кремния) с различным содержанием SiO₂. Из рисунка 48 следует, что для композита (Al + 3 % С.К. + 5 % SiO₂) наблюдается самый высокий показатель прироста активности (до 24,5 %). Это связано с тем, что в реакцию с щелочью вступает не только алюминий но и стеариновая кислота, с образованием стеаратов[144].



1 – (Al + 5 % С), 2 – (Al + 20 % С), 3 – (Al + 3 % С.К.), 4 – (Al + 20 % ПВС)

Рисунок 48 – Относительный показатель прироста активности алюминия в композите (Al+модификатор+SiO₂) от содержания SiO₂ после МХО с различным различными органическими добавками

С увеличением количества диоксида кремния в составе композита алюминия с 20 % поливинилового спирта, наблюдается устойчивая тенденция повышения прироста активности от 12,3 до 20,93 %. МХО алюминия с использованием графита в качестве модифицирующей добавки в присутствии диоксида кремния приводит к повышению относительной активности алюминия в пределах 7% при содержании в системе 20% С и, наоборот, снижает активность алюминия в присутствии 5% С. Это возможно связано с тем, что при механическом воздействии большая часть графита взаимодействует с кварцем, а не с алюминиевыми частицами, в результате этого происходит более быстрое окисление металлического алюминия.

Из представленных результатов следует, что не зависимо от вида модификатора с увеличением содержания органических добавок в композите активность алюминия повышается. Однако, при содержании 10% графита в композите Al-C интенсивность прироста активности падает. Это можно объяснить тем, что в процессе измельчения смеси Al+10% С в течении 20 минут было установлено более существенное повышение температуры в

реакторе, что способствует отжигу дефектов в диспергируемых частицах алюминия, а следовательно и некоторому снижению его активности [145].

При механическом измельчении алюминия с различными модификаторами происходят следующие процессы: на первой стадии пленка окиси, покрывающая алюминий, дробится в зонах повышенных напряжений, и осколки раздробленных частиц скапливаются в зазорах между частицами (по границам субзерен). Здесь окись препятствует движению границ и удерживает образующиеся субзерна в размерах исходных частиц порошка. На второй стадии скопления осколков частицы диспергируют, путем распределения пластинок окиси в направлении пластической деформации. Следствием этого является дальнейшее дробление субзерен.

Проведенные исследования позволяют заключать, что МХО алюминия с различными модификаторами и в присутствии кварца в механическом реакторе приводит к изменению поверхностной структуры и морфологии частиц. Установлены оптимальные условия МХО для получения максимальной активности алюминия. Металлические частицы в композите Al/Cмогут представлять собой твердый раствор углерода в алюминии. Они имеют минимальный размер кристаллитов, что в комплексе и определяет их высокий уровень реакционной способности при использовании в составе горючих конденсированных систем.

Такой подход позволит получить материал в высокоактивном состоянии как за счет высокой степени дисперсности, высокой удельной поверхности, а также накопленной дефектности структуры в объеме частицы. 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.

Таким образом, комплексный анализ активированных и модифицированных порошков алюминия и кварца показал, что в процессе механохимической обработки поверхность частиц насыщается твердыми растворами углеродсодержащих соединений. Использование таких порошковых материалов эффективно, в частности, при получении СВС-композитов с повышенной химической и механической устойчивостью.

3.2 Закономерности горения предварительно активированных и модифицированных систем на основе SiO₂ и Al

3.2.1 Технологическое горение системы (SiO₂ + Al) с активированным и модифицированным кварцем

Использование технологического горения, а именно самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения новых материалов обеспечило уникальные возможности в разработке универсальных приемов получения широкого спектра композиционных систем с различными свойствами [146]. Для синтеза материала конкретного функционального назначения разрабатываются различные приемы

воздействия на кинетику и термодинамику процесса горения [147, 148]. Огромные ресурсы управления процессами синтеза новых соединений при создании композитов определенного назначения заложены в использовании предварительной механохимической обработки (МХО) материала, входящего в состав шихтовой смеси для СВС [149]. Эффективность такого “союза” МХО и СВС обусловлена общностью ряда явлений, имеющих место как при горении, так и деформации с разрушением твердых тел. Это, прежде всего, изменение и разрыв связей, возникновение и перемещение большого количества дефектов, обеспечивающих массоперенос вещества, а также изменение электронной плотности как в очаге горения, так и в очаге деформации. Тепловые эффекты, сопровождающие эти процессы, также характеризуют их физическое родство. Как при горении, так и деформации с разрушением вещество находится в экстремальных ситуациях, результатом которых является переход его в новое качество.

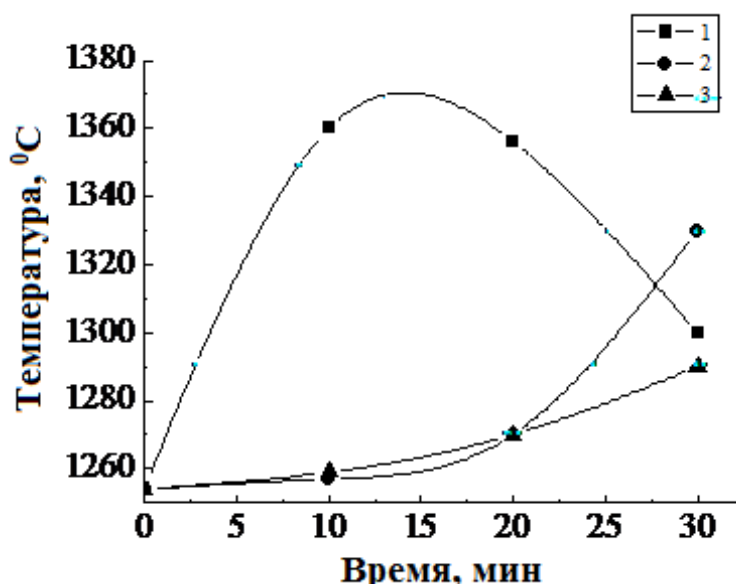
Использование механического воздействия на состояние вещества и как следствие на развитие последующих химических реакций в процессе горения [150], явилось естественным подходом расширить возможности технологического горения. Внешними механическими воздействиями, обеспечивающими внутреннюю неустойчивость системы как до, так и во время химического взаимодействия, можно изменить кинетику и направление процесса горения. Структурные дефекты, возникающие при механическом воздействии, облегчают протекание химических реакций, изменяют их скорость и в конечном итоге формируют состав и структуру продуктов горения. Все это имеет большое значение для СВС-технологии и создания новых видов материалов.

Известно [151, 152], что после предварительной механической обработки, как правило, снижается температура начала химических реакций, т.е. индукционный период. Для некоторых систем показана возможность перехода к твердофазному горению, т.е. без оплавления одного из компонентов СВС - смеси. Процесс горения протекает в несколько стадий, что обусловлено особенностями структуры активированных порошков шихтовой смеси: высокая концентрация неравновесных дефектов; модификация поверхности частиц при измельчении реагентов; образование композиционных структур в обработанной порошковой смеси [153].

В работе [154] показано, как предварительная механическая активация кварца изменяет температуру горения, стационарность и полноту протекания реакции смеси ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$). Важное значение при этом имеет использование органических модифицирующих добавок, которые вводятся в обрабатываемый порошок. Как правило, МХО подвергаются реагенты, выполняющие роль окислителя в шихтовых смесях при технологическом горении. Однако в последнее время особое внимание стало уделяться МХО горючей составляющей шихтовой смеси, в частности алюминию [155]. Проведение МХО алюминия имеет свою специфику, которая заключается в необходимости использования углеродной модифицирующей добавки, обеспечивающей как

диспергацию частиц пластичного металла, так и предотвращение окисления его в процессе МХО [156, 157].

В работе проводился анализ влияния предварительной МХО на последующий процесс СВ-синтеза смеси ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$) с участием активированного кварца. На рисунке 49 приведены результаты измерения максимальной температуры горения в зависимости от времени активации при различном соотношении массы порошка к массе размольных шаров (Мп/Мш). Отмечается, что после МХО кварца температура горения системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$) повышается по отношению к системе с не активированным материалом, но зависимость эта не линейная. После обработки в течение 30 минут при всех значениях Мп/Мш отмечается более высокая температура по сравнению с не активированным материалом, но максимальные значения ее зафиксированы после измельчения кварца в течение 10 и 20 минут при Мп/Мш=1/2.



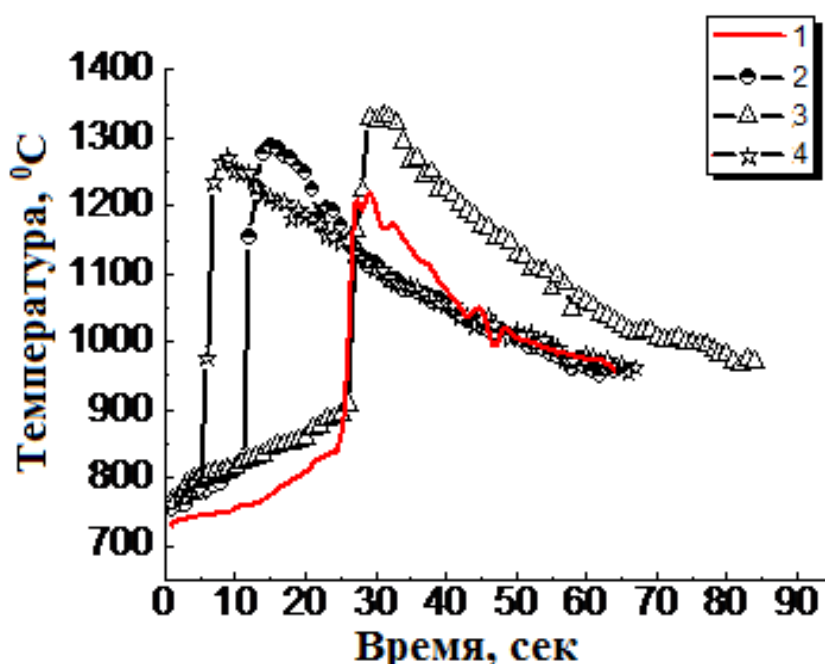
1 – 1/2; 2 – 1/3; 3 – 1/4

Рисунок 49 – Зависимость максимальной температуры горения системы $\text{Al} + \text{SiO}_2$ от времени активации кварца при разном соотношении Мп/Мш

От режимов предварительной подготовки кварца меняется не только максимальная температура горения, но индукционный период зажигания, уровень и скорость изменения температуры на стадии постпроцессов, когда фактически и формируется фазовый состав синтезируемого материала. На рисунке 50 приведены кривые изменения температуры (термограммы) в процессе горения образцов системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$) с кварцем высокой степени дисперсности, активированным в течение 30 минут при разном соотношении Мп/Мш.

Индукционный период и максимальная температура горения изменяются в зависимости от состояния материала. Максимальный индукционный период воспламенения образца зафиксирован при использовании не активированного

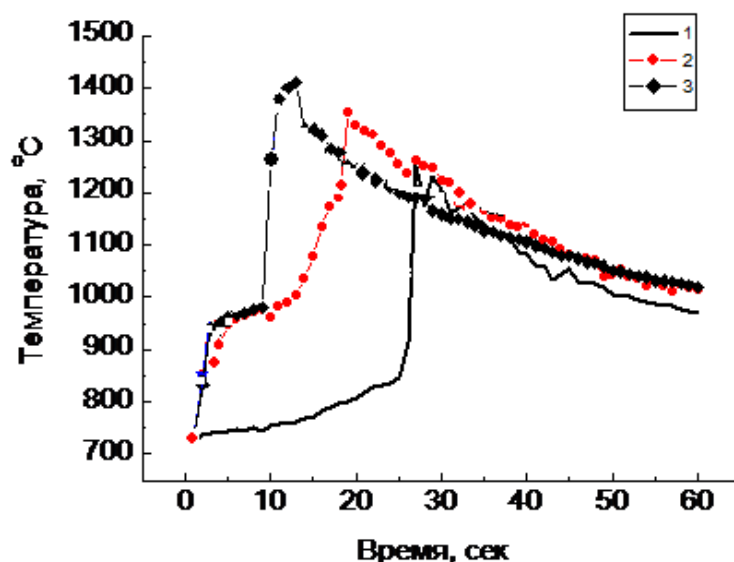
кварца. После МХО время воспламенения образца снижается, особенно для кварца, измельченного при $Mп/Mш=1/4$. Однако при минимальном изменении индукционного периода максимальная температура на протяжении всего процесса синтеза зафиксирована для кварца, измельченного при $Mп/Mш=1/3$. Это свидетельствует о специфическом состоянии поверхности активированных частиц при таких условиях обработки. Возможно образование на поверхности измельчаемой частицы соединений силиката железа [158], ингибирующих начало реакции восстановления оксида кремния. При увеличении количества мелющих шаров, а, следовательно, и количества ударов, приходящихся на частицу кварца в единицу времени, наряду с образованием указанных выше соединений, происходит и их разрушение, в результате индукционный период снижается.



1 – не активированный кварц; 2 – $Mп/Mш=1/2$; 3 – $Mп/Mш=1/3$; 4 – $Mп/Mш=1/4$

Рисунок 50 – Термограммы горения для системы ($SiO_2 + 37,5\% Al$) с кварцем активированным в течение 30 минут при разном соотношении $Mп/Mш$

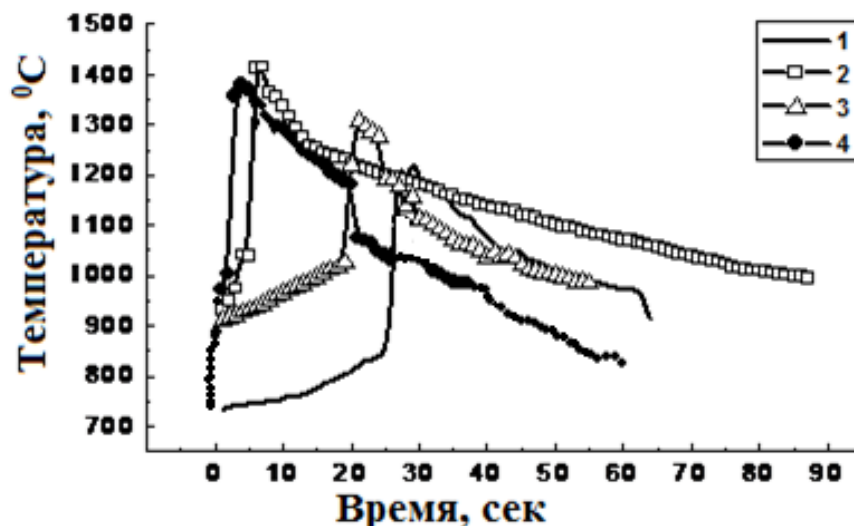
В последующих экспериментах обработка кварца с модифицирующими добавками проводилась при $Mп/Mш=1/4$. Полученные с помощью пирометра термограммы, показали, что модифицирующие при МХО кварца добавки оказывают существенное влияние на все параметры горения: индукционный период, скорость горения, максимальную температуру горения и изменение теплового режима на стадии догорания (постпроцессов). На рисунке 51 представлены термограммы горения системы ($SiO_2 + 37,3\% Al$) с кварцем в исходном состоянии, активированном и модифицированном графитом. Присутствие модификатора оказывает существенное влияние на развитие процесса горения, снижая индукционный период и повышая температуру горения.



1 – кварц исходный; 2 – после МХО; 3 – после МХО с 5 % графита

Рисунок 51 – Термограммы горения системы ($\text{SiO}_2+37,5\% \text{ Al}$) с кварцем в исходном состоянии и после МХО. Время МХО 20 минут

При использовании в качестве модифицирующих добавок кислот и спиртов было получено, что кинетика процесса резко повышается: индукционный период снижается, скорость зажигания растет, в результате чего повышается температура горения (рисунок 52).



1 – без модификатора; 2 – 5 % поливинилового спирта; 3 – 5 % янтарной кислоты; 4 – 5 % стеариновой кислоты

Рисунок 52 – Термограммы горения системы ($\text{SiO}_2+37,5\% \text{ Al}$) с кварцем в исходном состоянии и после МХО с различными модификаторами. Время МХО 20 минут

Наибольший эффект получен в присутствии стеариновой кислоты и поливинилового спирта, т.е. соединений, содержащих в большом количестве связанную воду, которая при нагреве (выше 200-400 °С) отделяется. Если при нагревании янтарной кислоты отделяется одна молекула воды и образуется ангидрид янтарной кислоты (в виде пятичленного кольца), то при нагреве поливинилового спирта отделяется n-количество воды. При полном окислении стеариновой кислоты (выше 376 °С) происходит разрыв связей С-Н и С-С и полная деструкция молекулы кислоты с образованием СО и СО₂.

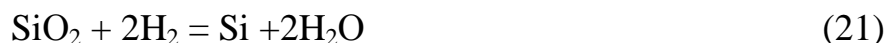
Соответственно идет смещение начала зажигания смеси и повышение температуры горения. Таким образом, напрашивается вывод о положительной роли связанной воды, присутствующей в компонентах смеси, на процесс горения. Наличие воды приводит к взаимодействию ее с алюминием и образованию водорода и оксида алюминия.

Таким образом, в результате активации и модифицирования кварца кинетика процесса горения резко повышается: индукционный период снижается, скорость зажигания растет, в результате чего повышается температура горения. Наибольший эффект получен в присутствии поливинилового спирта, т.е. соединения, содержащего кроме углерода еще и связанную воду, которая при нагреве (выше 200-400 °С) отделяется, взаимодействует с алюминием, в результате происходит смещение начала зажигания смеси и повышение температуры горения.

Наличие воды приводит к взаимодействию ее с алюминием, образованию водорода и оксида алюминия.



Реакция протекает с выделением большого количества тепла, а образующийся водород, являясь сильным восстановителем, вступает в реакцию взаимодействия с оксидом кремния и восстанавливает кремний, согласно уравнению



Следующим этапом уже идет основная реакция восстановления диоксида кремния алюминием



В таблице 8 приведены результаты измерения индукционного периода воспламенения, скорости горения и максимальной температуры процесса в зависимости от условий МХО кварца. Результатам по роли связанной воды, присутствующей в модифицирующих добавках, следует уделить особое внимание. С увеличением количества содержания (C₂H₃OH)_n, интенсифицируется процесс горения, как следствие окисление алюминия и образование при этом томарного водорода, который выступает как активный восстановитель диоксида кремния.

Таблица 8 – Зависимость термокинетических характеристик процесса горения системы ($\text{SiO}_2+37,5\% \text{Al}$) от состояния кварца в течение 20 минут

Состояние кварца	Термокинетические характеристики процесса технологического горения		
	индукционный период, $\tau_{\text{инд}}$, сек	$V_{\text{гор}}$ (до T_{max}), град/сек	T_{max} , °C
SiO_2 исходное	25	16	1254
SiO_2 после МХО	11	32,5	1353
МХО [$\text{SiO}_2+ 5 \% \text{C}$]	7	60	1425
МХО[$\text{SiO}_2+5 \% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$]	5	100	1400
МХО[$\text{SiO}_2+10 \% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$]	5	130	1465
МХО [$\text{SiO}_2+5 \% (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})$]	3	143	1390

Таким образом, механохимической активацией и модифицированием поверхностных слоев диспергируемой частицы кварца можно целенаправленно воздействовать на развитие процесса горения, его термокинетические характеристики, что в конечном итоге должно реализоваться в фазовом составе синтезируемого материала. В таблице 9 приведены результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов на основе кварца в исходном состоянии, после МХО и модифицирования.

Таблица 9 – Фазовый состав в продуктах горения образцов $\text{SiO}_2+37,5\% \text{Al}$ в зависимости от условий МХО кварца в течение 20 минут

Состояния кварца	Фазовый состав, %					
	фазы					
	Al_2O_3	Si	AlN	FeAl_3Si_2	SiO_2	Al
SiO_2 исходное	48,4	12,9	-	1,8	24,7	12,2
SiO_2 после МХО	59,9	15,4	4,1	1,4	10,7	9,5
МХО [$\text{SiO}_2+ 5 \% \text{C}$]	62,2	20,5	6,2	1,8	7,0	2,3
МХО[$\text{SiO}_2+5 \% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$]	58,0	24,5	7,8	1,3	6,7	3,0
МХО[$\text{SiO}_2+10 \% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$]	60,2	24,3	9,5	1,6	1,9	2,5
МХО [$\text{SiO}_2+5 \% (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)$]	55,0	17,8	6,2	4,6	6,9	9,4
МХО [$\text{SiO}_2+5 \% (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})$]	61,3	21,0	6,3	3,4	4,9	3,1

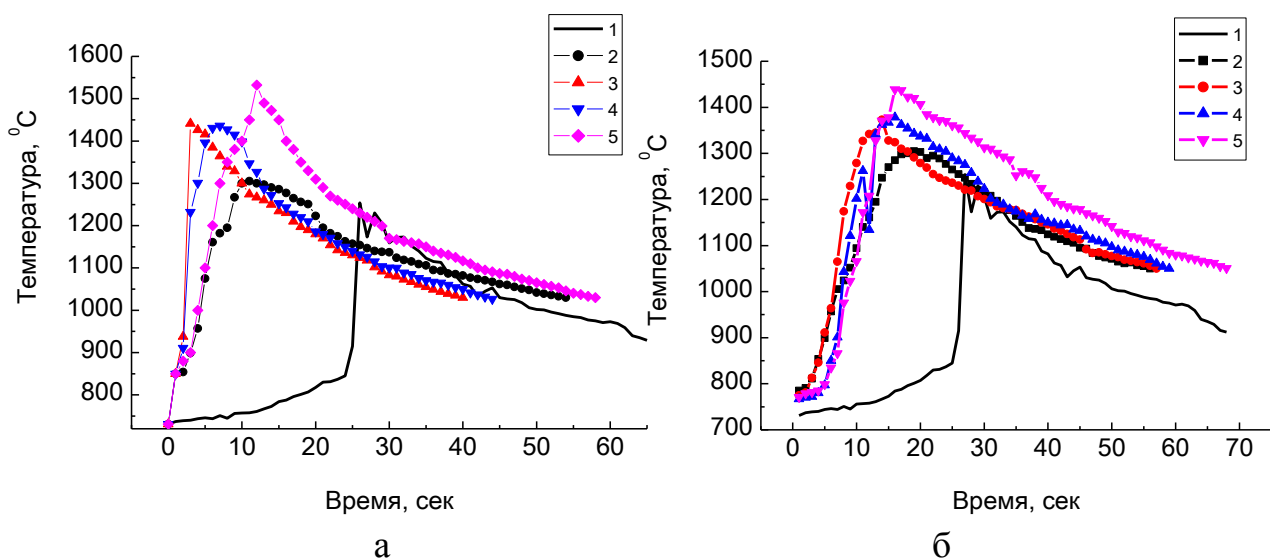
Из представленных данных следует, что модифицирование при МХО кварца углеродными добавками способствует более полному развитию окислительно-восстановительных процессов с образованием основной фазы-корунда, восстановленного кремния и формирование нитрида алюминия. Наиболее полная реализация исходного алюминия и восстановление кремния имеют место при содержании в шихте модифицированного кварца. Нитрид алюминия в процессе горения образуется при взаимодействии алюминия с азотом воздуха. Количество нитрида алюминия в продуктах реакции увеличивается с повышением температуры горения. Присутствие в достаточном количестве связанной воды в модифицирующих добавках

положительно отражается на увеличении количества матричной фазы (корунда) и нитрида алюминия. С увеличением ее количества повышается выход в продуктах синтеза корунда, что должно сказаться в совокупности с наличием нитрида алюминия на повышении качества материала в отношении его прочности и теплосилоизоляционных свойств.

3.2.2 Технологическое горения системы (SiO_2+Al) с механоактивированным и модифицированным алюминием

На этом этапе работы получены и описаны результаты исследований по МХО и СВ-синтезу систем(SiO_2+Al), содержащих активированные и модифицированные композиции Al/модификатор.

Результат активации и модифицирования алюминиевого порошка при МХО эффективно проявляется в процессе твердофазного горения (т.е. в режиме СВС) смеси алюминиевого порошка, как горючего, с диоксидом кремния, используемого в качестве окислителя. Диоксид кремния в данном случае используется в неактивированном состоянии. После МХО алюминия с графитом и введение полученного порошка в шихту с кварцем способствует значительному снижению индукционного периода зажигания, повышению скорости и температуры на всех стадиях процесса горения по сравнению с не активированным горючим (рисунок 54 а).



а – $\text{SiO}_2 + (\text{Al}/\text{C})$, б – $\text{SiO}_2 + \text{Al} / (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$; 1 – Al исх; 2 – 3 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %; 5 – 20 %

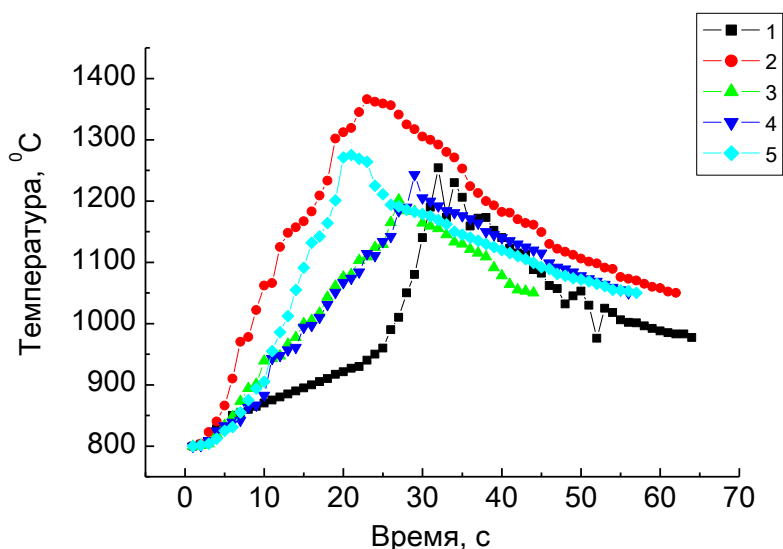
Рисунок 54 – Термограммы горения систем ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$) с Al в исходном состоянии и после 20 минут МХО с разным количеством графита и поливинилового спирта

Развитие процесса горения наглядно отражает эффективность использования активированной смеси алюминия с графитом в шихте при СВ-синтезе систем. Максимальная температура горения составляет $1532\text{ }^\circ\text{C}$ и зафиксирована при содержании в активированном алюминии 20% графита.

После МХО алюминия с поливиниловым спиртом также наблюдается снижение индукционного периода зажигания, повышение скорости и температуры на всех стадиях процесса горения (рисунок 53 б), но несколько в меньшей степени, чем для систем, содержащих активированную смесь Al/C. Отличительной особенностью горения таких систем является более стабильное развитие процесса, особенно на стадии постпроцессов.

На рисунке 54 представлены термограммы горения системы $[\text{SiO}_2 + (\text{Al}/\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})_{\text{МХО}}]$. Углеродная составляющая стеариновой кислоты принимает активное участие в процессах восстановления оксидной составляющей шихты.

После МХО композита (Al/C₁₇H₃₅COOH) снижается индукционный период зажигания, повышается скорость и температура горения. МХО алюминия в присутствии углеродного модификатора в значительной степени повышает энергоемкость системы и интенсифицирует процесс горения. Предварительная МХО алюминия со стеариновой кислотой обеспечивает ускоренное зажигание системы, а также обеспечивает не только высокую температуру процесса, но и более продолжительное, и развернутое по стадиям горение системы. Температура горения повышается от 1202 до 1366 °С при содержании модификатора 20 % и 3 % соответственно. В большинстве случаев протекающие при этом химические реакции имеют общий характер и представляют собой радикально-цепной процесс окисления. Общность механизма окисления этих веществ в первую очередь обусловлена наличием в их составе метиленовых (или метиновых) звеньев, участвующих в радикально-цепных окислительных процессах.



1 – Al исх; 2 – Al + 3 % C₁₇H₃₅COOH; 3 – Al + 5 % C₁₇H₃₅COOH; 4 – Al + 10 % C₁₇H₃₅COOH; 5 – Al + 20 % C₁₇H₃₅COOH

Рисунок 54 – Термограммы горения системы (SiO₂ + Al_{исх}) и [SiO₂ + (Al/C₁₇H₃₅COOH)] после МХО

Изменение реакционной способности системы в результате МХО отражается не только на термокинетических характеристиках процесса горения, но и на составе конечного продукта синтеза. В таблице 10 приведены данные по фазовому составу продуктов СВ – синтеза системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$) в зависимости от состояния компонентов шихты после МХО алюминия с модифицирующими добавками. Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов на основе механоактивированного алюминия показали, что процесс фазообразования во многом определяется предварительной активацией компонентов шихты и присутствием органических добавок. МХО способствует более полной реализации исходных компонентов в процессе синтеза. Использование органических добавок показало эффективность их воздействия на формирование в процессе синтеза различных форм карбида кремния. Модифицирование системы способствует образованию нитрида алюминия, дисилицида железа, кремния и сложного соединения FeAl_3Si_2 . Фазовый состав продуктов синтеза определяет свойства получаемого материала.

Таблица 10 – Результаты рентгенофазового анализа СВС-образцов в зависимости от условий механохимической обработки алюминия с модификаторами

Фазы	Содержание фаз, %						
	Образцы						
	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	43,6	67,9	77,2	65,8	61,5	65,3	51
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				3,1	10,5		
Si	14,9	15,8	9,8	25,8	25,3	17,5	21,9
Al	10,2	2,0		1,5		5,0	11,7
$\text{SiO}_2\text{-quartz}$	29,9	4,1	1,2	2,8	2,7	8,0	4,2
FeAl_3Si_2	1,2						
AlN		1,9		1,0		1,6	6,0
FeSi_2		0,6	1,2			0,7	0,5
SiC- Moissanite 3C		2,1	7,8				
SiC-Moissanite 2H			2,8				
$\text{Al}_{4,59}\text{Si}_{1,41}\text{O}_{9,7}$		3,4				1,8	4,6

1 – ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$), 2 – [$\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 5\% \text{ C})_{\text{МХО}}$]; 3 – [$\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 20\% \text{ C})_{\text{МХО}}$];
4 – [$\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 3\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n)_{\text{МХО}}$]; 5 – [$\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 20\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n)_{\text{МХО}}$];
6 – [$\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 3\% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})_{\text{МХО}}$]; 7 – [$\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 10\% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})_{\text{МХО}}$]

Результаты РФА образцов показали, что в составе продуктов горения смесей, содержащих [$\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 5\% \text{ C})_{\text{МХО}}$] присутствуют: до 67,9 % корунда и 4,1 % оксида кремния, а также кремний, дисилицид железа и нитрид алюминия. При увеличении количества углерода до 20% в системе [$\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 20\% \text{ C})_{\text{МХО}}$] происходит полная реализация алюминия в реакциях горения. При модифицировании шихты поливиниловым спиртом значительное изменение в фазовом составе наблюдается на образцах [$\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 3\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n)_{\text{МХО}}$] и

$[\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 20\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n)_{\text{МХО}}]$. В них присутствует корунд- основная фаза, достаточно в большом количестве кремний и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Стабилизация горения модификацией поверхности активированной алюминиевой частицы отражается в изменении кинетических характеристик процесса, обеспечивающих полноту реакции. Активация алюминия способствует образованию в процессе горения нитрида алюминия. Присутствие углерода $[\text{SiO}_2 + 37,5\% (\text{Al} + 20\% \text{C})_{\text{МХО}}]$ в измененном при МХО поверхностном слое алюминиевой частицы приводит к образованию карбида кремния в двух модификациях в процессе последующего СВ-синтеза. Натираемое со стенок размольных сосудов и поверхности шаров железо в процессе измельчения алюминия, также вступает во взаимодействие кварцем с образованием дисилицидов железа.

Прочность синтезированных образцов изменяется от 6,27 до 45,98 МПа (таблица 11). Высокая прочность материала обусловлена как фазовым составом, так и плотностью образцов. Модифицирование алюминия при МХО стеариновой кислотой приводит к образованию мелкопористой структуры вследствие выгорания продуктов его деструкции при МХО и в процессе СВС.

Таблица 11 – Показатели максимальной температуры, скорости горения смесей SiO_2 с модифицированным алюминием и прочностные характеристики синтезированных образцов

Состав модифицированного горючего на основе алюминия	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Скорость горения, град/сек	σ , МПа
Al исх + (SiO_2 20 мин $\frac{1}{4}$)	1319	19,16	37,6
Al + 3 % C	1305	41,4	45,98
Al + 5 % C	1441	118,2	8,36
Al + 10 % C	1436	83,7	12,54
Al + 20 % C	1532	56,8	2,11
Al + 3 % $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$	1326	27,4	22,9
Al + 5 % $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$	1345	43,8	12,54
Al + 10 % $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$	1378	38,2	6,89
Al + 20 % $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$	1439	41,8	1,32
Al + 3 % $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	1366	24,6	17,7
Al + 5 % $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	1202	14,9	10,45
Al + 10 % $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	1267	13,5	6,27
Al + 20 % $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	1275	22,6	18,81

Из таблицы 11 следует, что максимальную температуру горения имеет состав $[37,5\% (\text{Al} + 20\% \text{C})_{\text{МХО}} + \text{SiO}_2]$, но прочность его снижается по сравнению с образцом без углерода. С введением углерода в состав и увеличением его содержания в составе смеси прочность синтезированного образца снижается. Это обусловлено тем, что при горении смеси $[(\text{Al} + 3\% \text{C})_{\text{МХО}} + \text{SiO}_2]$ наблюдается выделение газообразных продуктов, а с увеличением содержания углерода в составе смеси количество газообразных продуктов увеличивается [159]. Максимальная скорость горения при СВ-

синтезе была установлена в системы $[(Al+5\%C)_{MHO}+SiO_2]$ и составляет, 118,2 град/сек. Это возможно связано с оптимальным соотношением размера частиц составляющих компонентов, соответственно с повышением плотности упаковки, которая обеспечивает плотность контакта между окислителем и горючим.

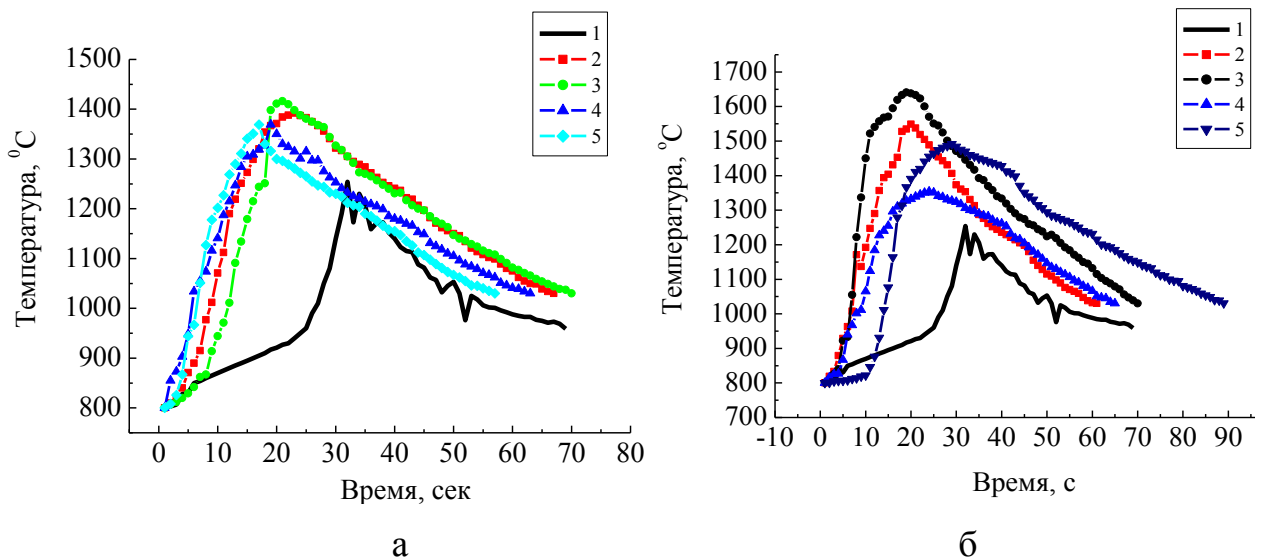
При МХО алюминия с поливиниловым спиртом происходят аналогичные изменения. С увеличением количества модифицирующей добавки наблюдается снижение прочности синтезированных образцов от 22,9 до 6,89 МПа. После введения стеариновой кислоты также наблюдается снижение прочности. Снижение прочности связано с пористостью образцов.

Таким образом, из представленных данных следует, что проводя модифицирование компонентов шихты можно целенаправленно воздействовать на процесс горения и формирование плотной либо пористой структуры с ультрадисперсными фазами, обеспечивающими упрочнение материала (синтезируемого образца). В синтезированных образцах системы $[SiO_2 + 37,5\% (Al + 3\% C)_{MHO}]$ максимальное значение прочности (45,98 МПа). Присутствие модификатора приводит к уменьшению индукционного периода зажигания системы и увеличению скорости горения. При этом в составах шихты количество алюминия было ниже, чем по стехиометрии (37,5 %), так как в композитах был еще и органический модификатор.

3.2.3 Технологическое горения системы (SiO_2+Al) с алюминием после механохимической обработки с органическими модификаторами в присутствии кварца

Для повышения степени дисперсности алюминия при МХО с углеродными модификаторами в обрабатываемую смесь вводился дополнительно диоксид кремния (кварц) в количестве 5-20%, который выступал в роли абразивного материала по отношению к алюминию. Кроме того, он представлял собой активированную составляющую оксидного компонента шихты. Во время приготовления образцов был проведен пересчет количества алюминия (в стехиометрическом соотношении 37,5%) с учетом SiO_2 , присутствующим в активированной смеси алюминия.

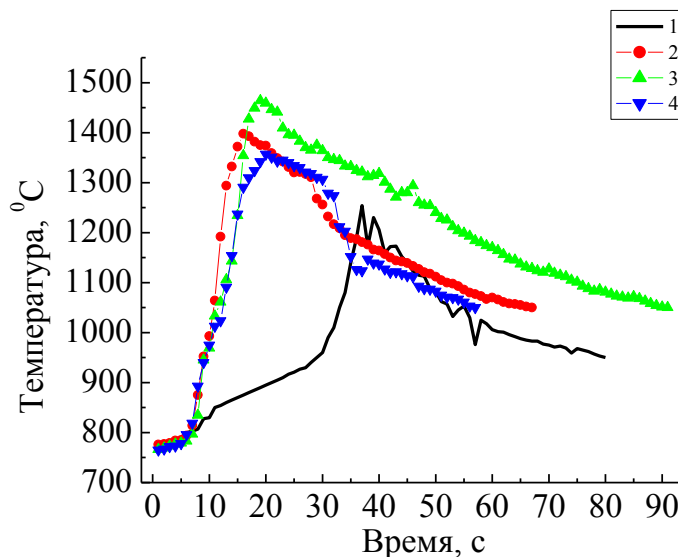
На рисунке 55 представлены термограммы горения композитов $[SiO_2 + (Al/C + SiO_2)_{MHO}]$ при содержании кварца от 5 до 20 % и графита 5-20 %. Максимальную скорость и температуру горения показали образцы $[SiO_2 + (Al+20\%C + 10\%SiO_2)_{MHO}]$. Из полученных термограмм следует, что после МХО смеси снижается индукционный период зажигания и повышается температура горения термитных смесей. При механохимической обработке металлических частиц увеличивается концентрация дислокаций. В результате этого и интенсифицируются термо-кинетические характеристики процесса горения. Результаты исследования показали, что максимальную температуру горения ($\sim 1641^\circ C$) имеет образец $[SiO_2+(Al+20\%C+10\%SiO_2)_{MHO}]$.



а – 5 % графита; б – 20 % графита; 1 – $[\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}_{\text{исх}}]$; 2 – $[\text{SiO}_2 + (\text{Al/C} + 5\% \text{ SiO}_2)]$; 3 – $[\text{SiO}_2 + (\text{Al/C} + 10\% \text{ SiO}_2)]$; 4 – $[\text{SiO}_2 + (\text{Al/C} + 15\% \text{ SiO}_2)]$; 5 – $[\text{SiO}_2 + (\text{Al/C} + 20\% \text{ SiO}_2)]$

Рисунок 55 – Термограммы горения систем $[\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}]$ с алюминием в исходном состоянии и после МХО с графитом и кварцем

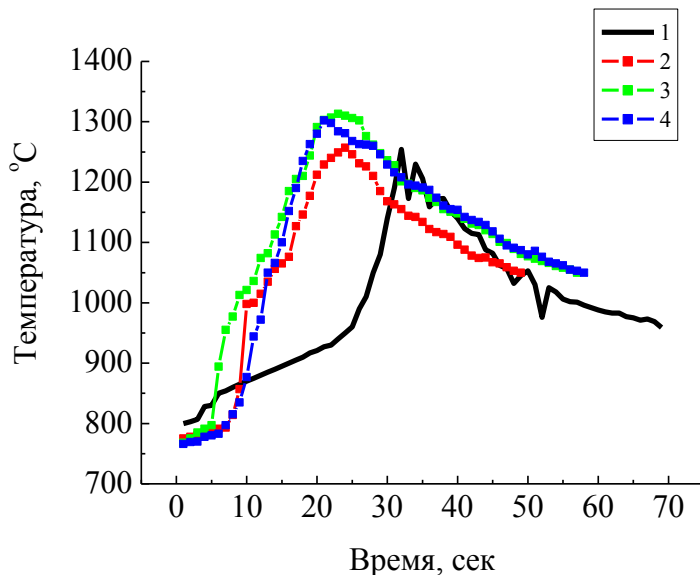
На рисунке 56 представлены термограммы горения композита, содержащего алюминий после МХО с 20 % поливинилового спирта и от 5 до 20 % диоксида кремния. В СВ-системе $[\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 20\% \text{ ПВС} + 5\% \text{ SiO}_2)_{\text{МХО}}]$ уменьшается время воспламенения (т.е. индукционный период зажигания) с образованием в продуктах горения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 11,5%.



1 – $[\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}_{\text{исх}}]$; 2 – $(\text{Al}/20\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n + 5\% \text{ SiO}_2)$; 3 – $(\text{Al}/20\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n + 10\% \text{ SiO}_2)$; 4 – $(\text{Al}/20\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n + 20\% \text{ SiO}_2)$

Рисунок 56 - Термограммы горения систем $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_{\text{исх}})$ и $[\text{SiO}_2 + (\text{Al}/20\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n + \text{SiO}_2)_{\text{МХО}}]$ после МХО при разном содержании SiO_2

На рисунке 57 представлены термограммы горения композитов $[\text{SiO}_2 + (\text{Al}/3 \% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{SiO}_2)_{\text{МХО}}]$ с содержанием диоксида кремния от 5 до 20 % в смеси $(\text{Al}/3 \% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{SiO}_2)$. С увеличением содержания диоксида кремния при МХО алюминия наблюдается снижение индукционного периода зажигания и повышение температуры горения.



1 – $[\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al}_{\text{исх}}]$; 2 – $(\text{Al}/3 \% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + 5 \% \text{SiO}_2)$; 3 – $(\text{Al}/3 \% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + 10 \% \text{SiO}_2)$; 4 – $(\text{Al}/3 \% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + 20 \% \text{SiO}_2)$

Рисунок 57 – Термограммы горения систем $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_{\text{исх}})$ и $[\text{SiO}_2 + (\text{Al}/3 \% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{SiO}_2)_{\text{МХО}}]$ после МХО при разном содержании SiO_2

Таким образом, использование активированного и модифицированного алюминия после обработки его с диоксидом кремния приводит к повышению термокинетических характеристик процесса горения. Сравнительные характеристики в зависимости от используемых модифицирующих добавок (графит и поливиниловый спирт) представлены на рисунке 58. После МХО алюминия с поливиниловым спиртом в присутствии SiO_2 также наблюдается снижение индукционного периода зажигания, повышение скорости и температуры на всех стадиях процесса горения, но несколько в меньшей степени, чем для систем, содержащих смесь Al/C . Отличительной особенностью горения таких систем является более стабильное развитие процесса, особенно на стадии постпроцессов.

Оптимальное содержание SiO_2 в обрабатываемой смеси алюминия с углеродным модификатором составляет 10%. Максимальная температура горения зафиксирована при МХО алюминия с графитом, а наиболее стабильное и продолжительное развитие процесса горения отмечается при использовании в МХО алюминия поливинилового спирта и 10% SiO_2 .

Наблюдается мелкопористая структура с плотными перегородками в образцах, полученных с горючим, в виде алюминия, модифицированного углеродом. Пористость является следствием образования газовой фазы в продуктах синтеза. Этот факт свидетельствует о перспективности использования таких материалов для получения теплоизоляционных систем, что подтверждается результатами измерения свойств синтезированных образцов (таблица 12). Показатели теплопроводности снижаются при увеличении количества использованных модифицирующих добавок. При горении систем $[\text{SiO}_2 + (\text{Al}/3 \% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{SiO}_2)_{\text{МХО}}]$ прочность образцов повышается до 39,7 МПа. Высокая прочность возможно связано с тем, что не прореагировавший алюминий является связующим между продуктами горения.

Таблица 12 – Зависимость термокинетических характеристик процесса горения системы $(\text{SiO}_2 + 37,5\% [\text{Al}/\text{модификатор} + \text{SiO}_2])$ и показателей прочности (σ) и теплопроводности (λ) синтезированных СВС-образцов от условий МХО алюминия

Состав шихты	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Скорость горения, град/сек	σ , МПа	λ , В/МК
Al + 5 % C + 5 % SiO ₂	1392	25,7	8,36	0,947
Al + 5 % C + 10 % SiO ₂	1416	29,3	27,17	0,198
Al + 5 % C + 20 % SiO ₂	1369	33,5	27,99	0,189
Al + 20 % C + 5 % SiO ₂	1549	37,5	2,09	0,140
Al + 20 % C + 10 % SiO ₂	1641	44,3	4,18	0,160
Al + 20 % C + 20 % SiO ₂	1492	23,9	3,22	0,309
Al + 20 % (C ₂ H ₃ OH) _n + 5 % SiO ₂	1398	38,9	2,14	0,275
Al + 20 % (C ₂ H ₃ OH) _n + 10 % SiO ₂	1464	43,6	3,57	0,200
Al + 20 % (C ₂ H ₃ OH) _n + 20 % SiO ₂	1350	29,6	4,98	0,426
Al + 3 % C ₁₇ H ₃₅ COOH + 5 % SiO ₂	1330	23,1	14,63	0,163
Al + 3 % C ₁₇ H ₃₅ COOH + 10 % SiO ₂	1313	23,7	39,7	0,192
Al + 3 % C ₁₇ H ₃₅ COOH + 20 % SiO ₂	1302	25,5	27,17	0,133

Результаты РФА показали присутствие гамма-оксида алюминия, а также оксида кремния, алюминия, кремния и силицида железа. В синтезированных образцах остается непрореагировавший алюминий, это говорит о том, что алюминий полностью не вступает в реакцию с оксидом кремния. Это факт является преимуществом для полученных металлокерамических образцов, так как присутствие алюминия в составе продукта увеличивает прочность материала (таблица 13).

Присутствие углерода в модифицированном при МХО поверхностном слое кварцевой частицы приводит к образованию карбида кремния в процессе последующего СВ-синтеза. Натирание со стенок размоленных сосудов и поверхности шаров железо в процессе измельчения алюминия, также вступает во взаимодействие с кварцем с образованием дисилицидов железа. Кроме того, активация алюминия способствует образованию в процессе горения нитрида алюминия.

Таблица 13 – Результаты рентгенофазового анализа СВС-образцов в зависимости от условий механохимической обработки алюминия с модификаторами и диоксидом кремния

Фазы	Содержание фаз, %								
	образцы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al ₂ O ₃	63.7	74.2	71.7	74.7	75.9	62.2	68.3	60.8	60.2
γ-Al ₂ O ₃					4.9	11.5			4.7
Si	17.4	18.0	21.5	11.1	13.7	21.8	21.4	16.9	21.0
Al	0.8							7.3	3.5
SiO ₂ -quartz	10.6	3.8	1.5	1.9	1.9	2.8	9.6	8.9	6.6
AlFeO ₃				3.3					
AlN	2.4							6.0	4.0
FeSi ₂		1.0	1.3	1.1					
SiC- Moissanite 3C	5.1	3.0	4.0	6.9	8.5	1.7	0.6		
SiC-Moissanite 2H									
Al ₂ (SiO ₄)O				1					

Примечание: 1 – SiO₂ + (Al + 5 % C + 5 % SiO₂); 2 – SiO₂ + (Al + 5 % C + 15 % SiO₂); 3 – SiO₂ + (Al + 10 % C + 5 % SiO₂); 4 – SiO₂ + (Al + 20 % C + 5 % SiO₂); 5 – SiO₂ + (Al + 20 % C + 10 % SiO₂); 6 – SiO₂ + (Al+20 % (C₂H₃OH)_n + 5 % SiO₂); 7 – SiO₂ +(Al+20% (C₂H₃OH)_n + 20% SiO₂); 8 – SiO₂ + (Al + 3 % C₁₇H₃₅COOH + 5 % SiO₂); 9 – SiO₂ + (Al+3 % C₁₇H₃₅COOH + 20%SiO₂)

При этом определенную роль играет углерод-модификатор, окисление (горение) которого в процессе синтеза создает инертную атмосферу, в результате чего и происходит взаимодействие алюминия с азотом воздуха. Реакции как карбидо-, так и нитридо-образования являются экзотермическими, что и обеспечивает повышение температуры горения.

В разделе 3.3 будет рассматриваться применение активированных и модифицированных порошков алюминия в составе смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ).

3.3 Применение энергоемких порошков на основе алюминия, полученных механохимической обработкой, в составе твердых ракетных топлив

Алюминий широко используется в энергоемких системах различного назначения, как в водородной энергетике, так и в процессах технологического горения при синтезе различных композиционных материалов [127, с. 1003]. В ракетно-двигательной области алюминий используется главным образом для улучшения гравиметрического и объемного удельного импульса твердотопливных ракетных моторов или для увеличения скорости регрессии гибридных топлив [160]. В обоих случаях реакционная способность алюминиевого порошка играет ключевую роль, которая связана с процессами, происходящими в камере сгорания. Микрометрический алюминий является

наиболее часто используемым в космических силовых установках с высоким содержанием металла (например, 97,7 % масс. алюминия марки ПА4, дисперсностью 50 мкм) и низкой токсичностью. Однако его низкая реакционная способность обусловлена наличием оксидной пленки на поверхности частиц, которая снижает удельный импульс и скорость горения в твердотопливных моторах [161]. Для повышения активности используют разные методы: химическая активация, механическая и механохимическая обработка (МХО) [120, с. 811]. Известно, что добавление металлических порошков в твердое ракетное топливо приводит к увеличению производительности системы благодаря высокой энергии на единицу массы.

Использование алюминиевого порошка увеличивает энергетические характеристики двигателей, но в случае компактных двигателей, происходит не полное сгорание металла. Смесевое твердое ракетное топливо (СТРТ) по своей природе не однородный материал, оно состоит из химически и физически различных механически смешанных веществ и поэтому характеризуются определенной микроскопической неоднородностью структуры [162]. На рисунке 60 показана типичная структура твердого ракетного топлива на основе окислителя перхлората аммония (ПА), полимерного связующего и горючего - полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (НТРВ) и металлического горючего -Al. Реагенты достаточно равномерно распределены в объеме СТРТ.

Перхлорат аммония (окислитель) **Полимерное связующее и частицы алюминия (горючее)**

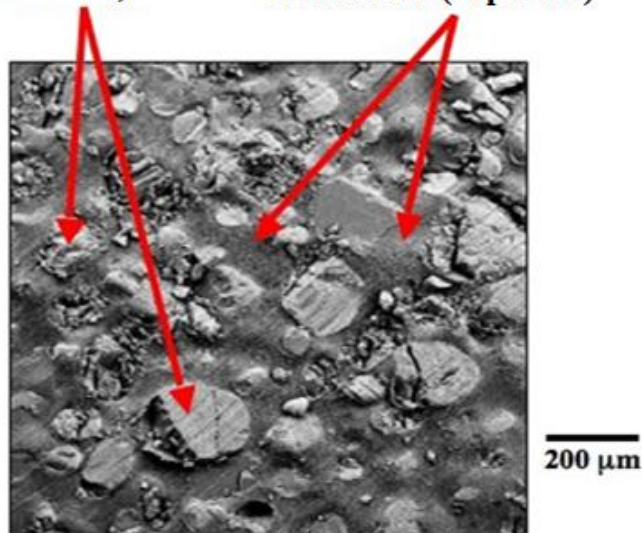


Рисунок 60 – Микроструктура гетерогенного твердого ракетного топлива

Следует отметить, что металлические порошки в составе горючего горят рассредоточено. Зона их горения простирается значительно дальше, чем толщина газофазного пламени, и не оказывает влияния на тепловой поток к поверхности горения. Поэтому используют различные способы воздействия на

структурные характеристики алюминиевых порошков, способствующих изменению их скорости горения [163].

В данном разделе проводится сравнение эффективности алюминиевых порошков марки ПА4 до и после МХО с целью оценки возможности их применения в составе ракетных твердых топлив. Структурные особенности полученных порошков были рассмотрены в разделе 3.1, а предварительная оценка их активности исследовалась при горении термитных систем ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al}$).

Все использованные порошки были синтезированы в лаборатории механохимических процессов Института проблем горения, а измерения баллистических параметров горения твердых ракетных топлив выполнены в Миланском политехническом университете (лаборатория горения твердых ракетных топлив (SPLab)). В качестве окислителя был использован перхлорат аммония (200 микрон).

Задача данного этапа работы состояла в экспериментальном изучении влияния механохимической обработки (МХО) алюминиевого порошка на механизм горения твердых топлив и структуру горения. Проведены измерения скорости горения и визуализация процесса горения с использованием скоростной видеокамеры. Все топлива были изготовлены по 50 г в лаборатории твердых топлив (SPLab) Миланского политехнического университета. Образцы сжигали в специальных установках лаборатории.

Для исследования влияния МХО на баллистические свойства, использовали стандартную рецептуру: ПХА/АI/НТРВ: 68%/18%/14%. При изготовлении твердых топлив использовались следующие реагенты: НТРВ (полибутадиеи с концевыми гидроксильными группами) марки R-45 используется в качестве связующего между топливом и окислителем, пластификатор DAO (диоктиладипат), отвердитель IPDI (изофорондиизоцианат) и катализатор олово. Во всех топливах массовая доля твердых компонентов составляет 86%. Топлива отличались органическими добавками во время механохимического синтеза алюминиевых порошков. МХО металлического алюминия проводилась в течении 20 минут с соотношением порошка к мелющим шарам Мп/Мш 1/4. В качестве модификатора использовались: графит, стеариновая кислота и поливиниловый спирт. Во время обработки варьировалась количество модифицирующих добавок от 3 до 20%, а также присутствие оксида кремния (SiO_2) в количестве от 5 до 20 %.

Визуальные наблюдения выявили общие закономерности механизма горения металлизированных топлив на основе перхлората аммония и связующего. Образование агломерации Al происходит в непосредственной близости топлива на поверхности горения [163, с. 680]. На поверхности горения наблюдается появление элементов в виде металлизированных агломератов различной структуры (рисунок 61). Образование агрегатов происходит поэтапно: они формируются на поверхности топлива, увеличиваются в размерах, выдвигаются в газовую фазу по мере продвижения поверхности

горения. Это происходит до тех пор, пока агрегаты не оторвутся оттекающими газами.

Геометрическая форма претерпевают различные формы от твердых структур до сферической капли весьма неправильной формы. Жидкий алюминий быстро окисляется до Al_2O_3 и улетучивается из газовой фазой. Это может происходить до тех пор, пока весь металлический алюминий полностью не окислится.

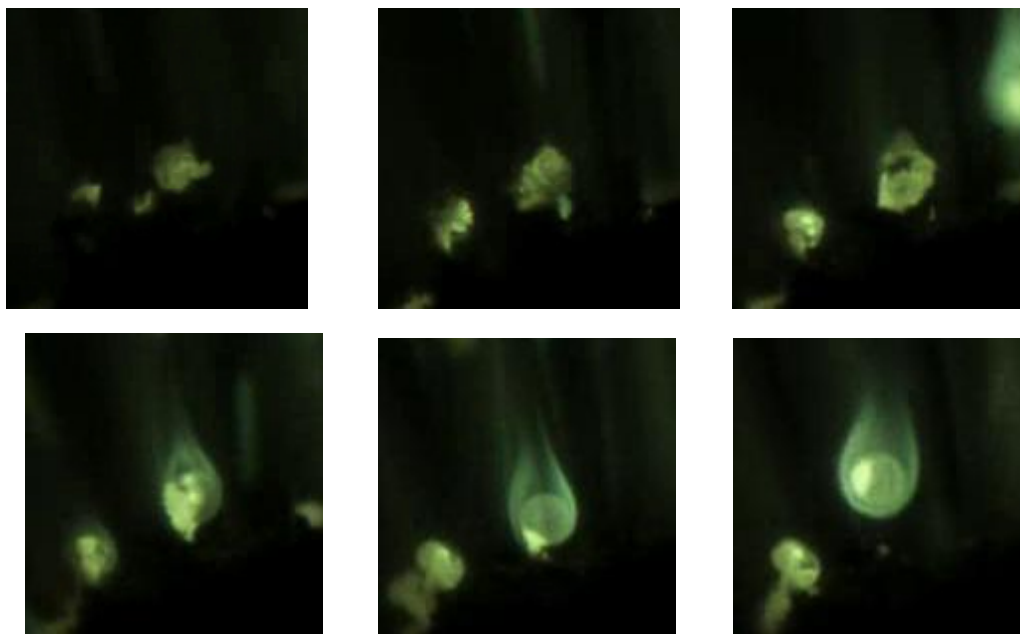


Рисунок 61 – Последовательность образования агломерата при 5 атм (6000 кадров в секунду)

Одним из наиболее важных параметров твердого ракетного топлива является скорость горения (r_b). Особый интерес к этому параметру определяется его влиянием на процессы агломерации, уже исследованные многими экспериментаторами [164]. Скорость горения твердого топлива зависит от различных параметров, включая состав, условия эксплуатации, любые физические эффекты, структура СТРТ и производственные процессы приготовления СТРТ и так далее. По этой причине значение ее как правило определяют экспериментально. Значения r_b , полученные в различных испытаниях при разном давлении, находятся во взаимосвязи согласно закона Vieille:

$$r_b = aP^n \quad (23)$$

где, r_b – скорость горения СТРТ; a – константа пророрциональности;
 P – давление внутри камеры сгорания; n – экспонента давления.

Чувствительность скорости горения от давления твердого ракетного топлива, согласно [165], представлена на рисунке 62 при использовании алюминия разной дисперсности.

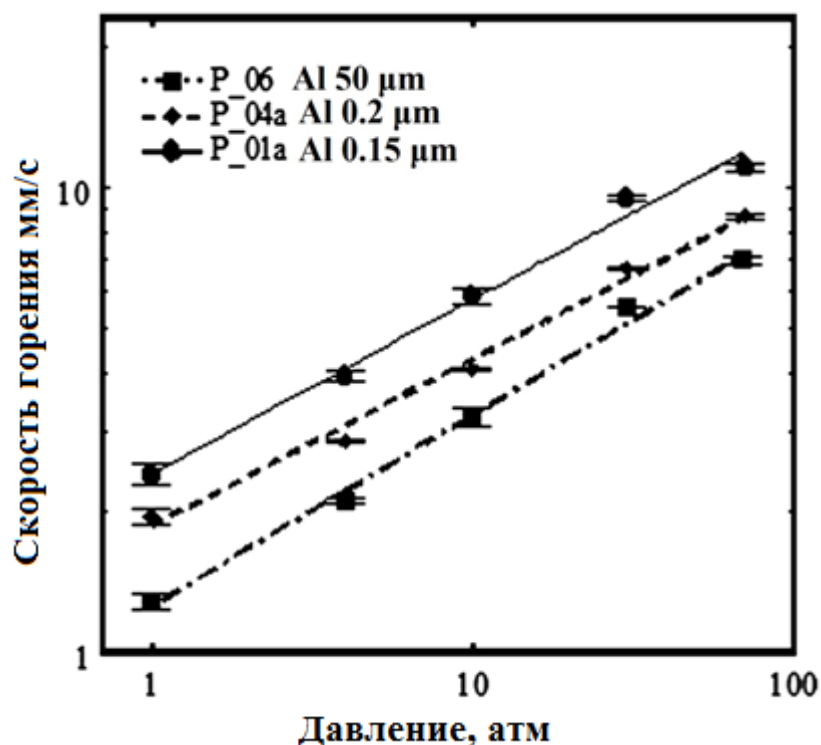


Рисунок 62 – Влияние размера частиц порошка алюминия на зависимость скорости горения от давления в базовой композиции ПА/НТРВ/Al [166]

Особый интерес представляет изменение скорости горения от дисперсности окислителя. Уменьшение размера частиц ПХА приводит к увеличению скорости горения (r_b) и баллистический показатель n имеет тенденцию к уменьшению в зависимости от увеличения давления [166, с. 731].

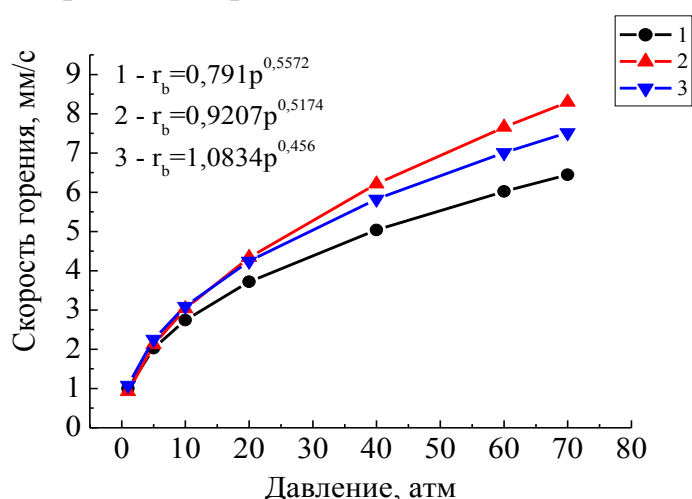
В данном разделе протестированы твердые ракетные топлива, содержащие алюминий после МХО с различными модифицирующими добавками. В таблице 14 приведены данные о характеристиках твердых топлив, содержащих алюминий. Определяли плотность теоретическую и фактическую и пористость композиции. Фактическая плотность образцов топлива по сравнению с теоретической с добавлением в состав композиции модифицированного алюминия заметно ниже. Это связано с тем, что поверхность частиц алюминия представляет собой оболочку, состоящую преимущественно из органической пленки, которая и снижает плотность упаковки частиц композиции. Пористость образцов зависит от условий подготовки металлической составляющей композиции. Значение пористости зависит от вида модификатора, который использовался в процессе МХО. Максимальное значение пористости обнаружено для рецептуры, содержащей $(Al + 5\% C + 5\% SiO_2)_{MHO}$, что возможно связано с пластинчатой структурой металлической горючей

составляющей и агломерацией частиц алюминия из-за малого содержания органического модификатора.

Таблица 14 – Плотность (теоретическая и фактическая) и пористость использованных металлизированных твердых ракетных топлив

Топливо с рецептурой ПХА/НТРВ/Al	$\rho_{\text{теор.}} \text{ g/cm}^3$	$\rho_{\text{реал.}} \text{ g/cm}^3$	Пористость, %
Al(исходный)	1,761	1,729	0,018
Al+3% C	1,760	1,658	0,058
Al+20% C	1,753	1,710	0,025
Al+3% (C ₂ H ₃ OH) _n	1,753	1,690	0,035
Al+20% (C ₂ H ₃ OH) _n	1,710	1,653	0,033
Al+3% C ₁₇ H ₃₅ COOH	1,750	1,673	0,044
Al+20% C ₁₇ H ₃₅ COOH	1,687	1,648	0,023
Al + 5% C + 5% SiO ₂	1,759	1,609	0,074
Al + 20% C + 10% SiO ₂	1,750	1,649	0,057
Al + 20% (C ₂ H ₃ OH) _n + 5% SiO ₂	1,719	1,682	0,021
Al + 20% (C ₂ H ₃ OH) _n + 20% SiO ₂	1,718	1,663	0,032
Al + 3% C ₁₇ H ₃₅ COOH + 5% SiO ₂	1,751	1,706	0,025
Al + 3% C ₁₇ H ₃₅ COOH + 20% SiO ₂	1,750	1,614	0,071

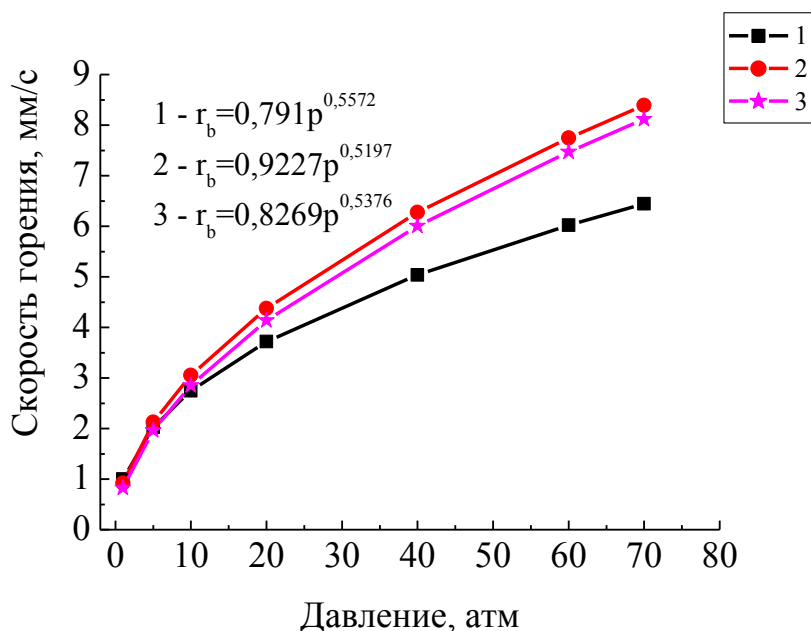
Измерение стационарной скорости горения проводили с использованием образцов размером 4x4x30 мм. Их сжигали в среде азота в бомбе с окнами. Как видно из рисунка 63, базовое топливо, содержащее алюминий в исходном состоянии с размером частиц 50 мкм имеет низкую скорость горения и высокий показатель экспоненты давления ($n=0,5572$). При замене на алюминий, обработанный с 3 % графитом, наблюдается увеличение скорости горения на 22 % и снижение экспоненты давления ($n=0,456$). Полученные данные отражают факт стабилизации процесса горения.



1 – Al исходный; 2 – [Al+3 % C]_{МХО}; 3 – [Al+20 % C]_{МХО}

Рисунок 63 – Изменение скорости горения топлив ПХА/НТРВ/Al_x с неактивированным алюминием и после МХО композитов

На рисунке 64 представлены результаты горения базового твердого топлива на основе модифицированного и активированного алюминия с 5 и 20 % поливинилового спирта.

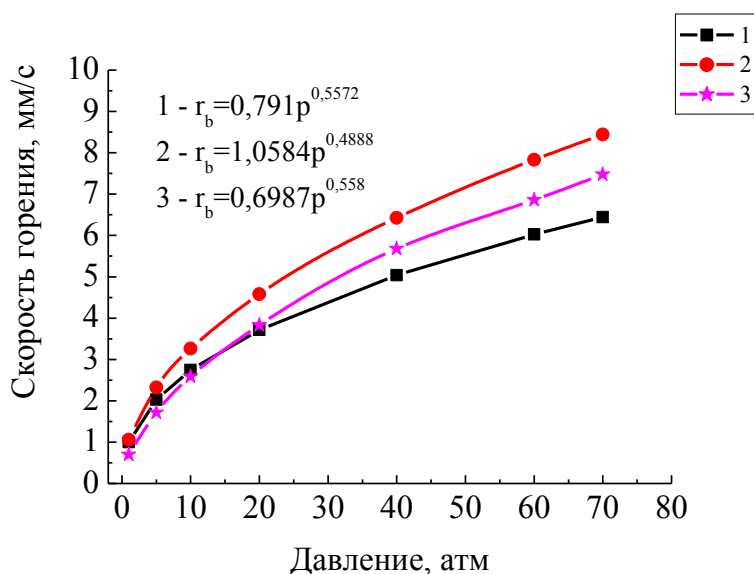


1 – Al исходный; 2 – [Al+3 % (C₂H₃OH)_n]_{МХО}; 3 – [Al+20 % (C₂H₃OH)_n]_{МХО}

Рисунок 64 – Изменение скорости горения топлив ПХА/НТРВ/Al_x с неактивированным алюминием и после МХО композитов

Из рисунка 64 следует, что скорость горения смеси ПХА/НТРВ/[Al+3%(C₂H₃OH)]_{МХО} на 24 % выше чем в составе с неактивированным алюминием, однако, показатель давления выше 0,5. Это связано с тем, что алюминиевые частицы покрыты поливиниловым спиртом, который окисляется очень активно и накапливается в зоне горения. При этом нарушается стабильность послового горения, что может привести к взрывному эффекту. Возможно, для твердых топлив поливиниловый спирт не является оптимальным модификатором при МХО алюминий, так как в твердотопливных двигателях должна строго соблюдаться стабильность горения топливной системы. Алюминий, модифицированный ПВС, может использоваться для состава газогенераторов или для взрывчатых веществ.

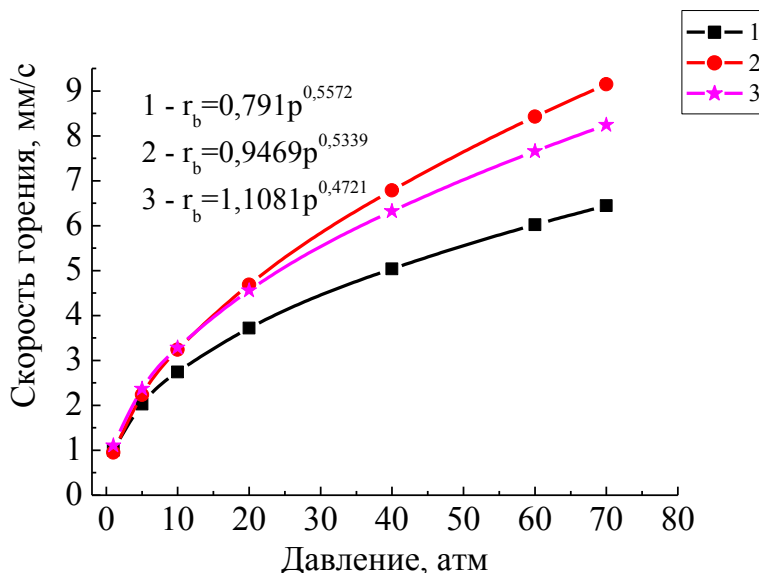
Экспериментальное исследования горения твердых топлив на основе металлизированных горючих на основе алюминия со стеариновой кислотой представлены на рисунке 65. Как показано на рисунке твердое топливо базового состава имеет самую низкую скорость горения. Все остальные составы, содержащие Al после МХО, демонстрируют значительно более высокие скорости горения. Наиболее устойчиво темп горения повышается с добавления в состав топлива Al после МХО с 3% стеариновой кислоты.



1 – Al исходный; 2 – [Al+3 % C₁₇H₃₅COOH]_{МХО}; 3 – [Al+20 % C₁₇H₃₅COOH]_{МХО}

Рисунок 65 – Изменение скорости горения топлив ПХА/НТРВ/Al_x с неактивированным алюминием и после МХО композитов

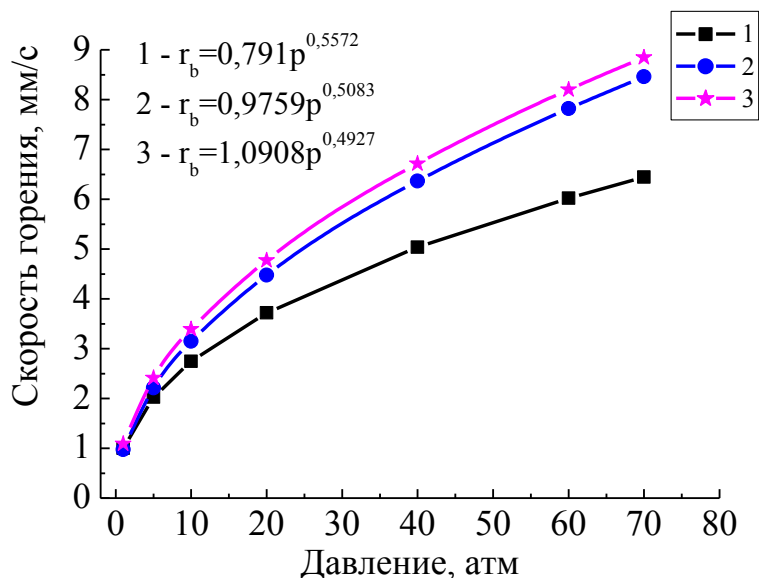
Для топлив серии с алюминием после МХО с графитом и диоксидом кремния наблюдается также увеличение скорости горения и стабильность горения твердых топлив с показателем давления 0,4721 (рисунок 66). Благодаря пластинчатой форме частиц композита, частицы алюминия могут гореть вблизи поверхности, а также в гомогенном и гетерогенном газофазных режимах. При полном сгорании таких агломератов, увеличивается поток газов и соответственно повышается скорость горения топлива.



1 – Al исходный; 2 – [Al + 5 % C + 5 % SiO₂]_{МХО}; 3 – [Al + 20 % C + 10 % SiO₂]_{МХО}

Рисунок 66 – Изменение скорости горения топлив ПХА/НТРВ/Al_x с неактивированным алюминием и после МХО композитов

Баллистические характеристики твердых ракетных топлив представлены на рисунке 67. Использование активированного алюминия способствовало общему повышению скорости горения СТРТ. Из рисунка следует, что скорость горения состава с $[Al+20\%(C_2H_3OH)_n + 20\%SiO_2]$ увеличивается на 25 %, а экспонента давления снижается от 0,5572 на 0,4927.

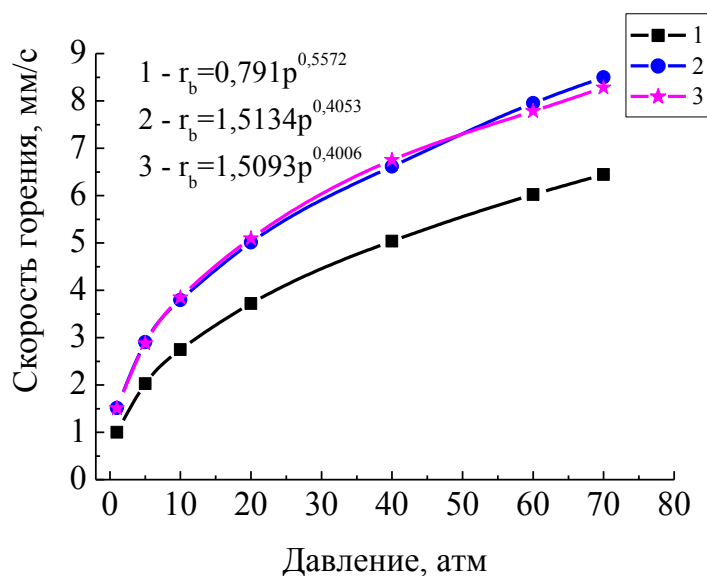


1 – Al исходный; 2 – $[Al + 20 \% (C_2H_3OH)_n + 5 \% SiO_2]_{MHO}$; 3 – $[Al + 20 \% (C_2H_3OH)_n + 10 \% SiO_2]_{MHO}$

Рисунок 67 – Изменение скорости горения топлив ПХА/НТРВ/ Al_x с неактивированным алюминием и после МХО композитов

Наилучший результат по скорости горения и экспоненте давления продемонстрировали композиции на основе ПХА/НТРВ/ $(Al+C_{17}H_{35}COOH+SiO_2)$ (рисунок 68). В настоящее время при пассивировании порошков алюминия в промышленных масштабах используют стеариновую кислоту [167]. Во первых стеариновая кислота является гидрофобной, во вторых при МХО она заполняет трещины в оксидной пленке на поверхности алюминиевых частиц и в третьих увеличивает химическую стойкость алюминия по отношению к другим компонентам топлива, тем самым повышается срок хранения СТРТ. Частицы алюминия в составе твердых ракетных топлив изначально локализованы между крупными частицами окислителя. При достижении температуры плавления $660^{\circ}C$ частицы алюминия переходят в жидкое состояние, но при этом все еще находятся в объеме оксидной пленки, т.е. в изолированном состоянии. Температура плавления оксида алюминия в три раза больше чем температура плавления алюминия. В нашем случае, как и по мнению Прайса [168], жидкий алюминий может вытекать благодаря трещинам в оксидной оболочке, образованных во время МХО и заполненных стеариновой кислотой, что может облегчить воспламенение частиц. Возможно,

последующая агломерация частиц может происходить в зоне прогрева, примыкающей к горящему поверхностному слою.



1 – Al исходный; 2 – [Al + 3 % C₁₇H₃₅COOH + 5 % SiO₂]_{МХО}; 3 – [Al + 3 % C₁₇H₃₅COOH + 10 % SiO₂]_{МХО}

Рисунок 68 – Изменение скорости горения топлив ПХА/НТРВ/Al_x с неактивированным алюминием и после МХО композитов

После введения в состав СТРТ механоактивированного композита (Al+3% C₁₇H₃₅COOH +5%SiO₂) наблюдается хороший прирост скорости горения на 13,5% при 5 атм до 15,9% при 40 атм. Использование порошка (Al+3% C₁₇H₃₅COOH+20%SiO₂) вызвало только незначительные изменения скорости горения по сравнению с (Al+3% C₁₇H₃₅COOH +5%SiO₂) в пределах Δr_b =17,6% в рассматриваемом интервале давлений. При этом содержание активного алюминия, которое определялось волюмометрическим методом, в системе было не более ~85,1%. Возможным фактором такого результата является то, что активной горючей системой является полностью композит [Al + 3% C₁₇H₃₅COOH + 20% SiO₂].

Результаты по горению СТРТ с алюминием после различных условий МХО систематизированы в таблице 15. В данной таблице приведены результаты тестирования твердых ракетных топлив с металлизированным горючим. При замене в рецептуре СТРТ исходного алюминия на механоактивированный Al с модификатором, а также с диоксидом кремния, наблюдается эффект от влияния МХО алюминия на горение СТРТ уже при давлении 10 атм. В топливных системах с алюминием после МХО содержание металла ниже, чем в исходном состоянии, поскольку там присутствуют еще модификаторы и промотор (кварц). При использовании композита [Al+20% C]_{МХО} в составе СТРТ скорость горения повышается на 22 %, а в случае с [Al +

20% $(C_2H_3OH)_n + 20\% SiO_2]_{MXO}$ на 25 % при давлении 40 атм. Экспонента давления для снижается от 0,5572 до 0,4.

Таблица 15 – Характеристики горения топлив с порошками алюминия после МХО

Топливо с рецептурой ПХА/НТРВ/Al	Содержание металла в композите	г _b , мм/с в разных давлениях, атм			n, экспонента давления
		10	20	40	
Al (initial) KZ (50μm)	97.70	2,744	3,718	5,039	0,5572
Al+3% C	96.88	3,031	4,338	6,209	0,5174
Al+20% C	88.06	3,095	4,247	5,825	0,456
Al+3% $(C_2H_3OH)_n$	88.29	3,053	4,377	6,275	0,5197
Al+20% $(C_2H_3OH)_n$	70.60	2,851	4,139	6,007	0,5376
Al+3% $C_{17}H_{35}COOH$	87.07	3,262	4,577	6,423	0,4888
Al+20% $C_{17}H_{35}COOH$	51.06	2,584	3,831	5,679	0,568
Al + 5% C + 5% SiO_2	91,7	3,237	4,687	6,786	0,5339
Al + 20% C + 10% SiO_2	75.10	3,286	4,558	6,323	0,4721
Al + 20% $(C_2H_3OH)_n + 5\% SiO_2$	85,6	3,146	4,474	6,364	0,5083
Al + 20% $(C_2H_3OH)_n + 20\% SiO_2$	79,55	3,391	4,773	6,716	0,4927
Al + 3% $C_{17}H_{35}COOH + 5\% SiO_2$	114,4	3,796	5,012	6,615	0,4006
Al + 3% $C_{17}H_{35}COOH + 20\% SiO_2$	85,1	3,848	5,096	6,749	0,4053

Экспериментальные исследования по сжиганию были выполнены на серии твердых топлив для определения скорости горения и размера частиц продуктов сгорания. Наблюдается увеличение скорости горения для системы на основе ПХА/НТРВ с (Al + 3% $C_{17}H_{35}COOH + 20\% SiO_2$) после МХО на 25%, а также обеспечивается стабилизация горения с экспонентой давления $n=0,4$. Использование алюминиевых порошков после МХО в присутствии модификаторов и диоксида кремния в рецептурах СТРТ представляется полезным и осуществимым.

Агломерация алюминиевых частиц при горении твердых топлив изучалась с использованием специальной установки для сбора конденсированных продуктов сгорания (КПС). Подробные описания экспериментальной установки и проведения сбора представлены в подразделе 2.11.

Размер конденсированных продуктов сгорания был получен в результате сухого анализа с помощью MALVERN MASTERSIZER 2000. Собранные продукты горения обрабатывали и сушили в печи при 60 ° C в течение 48 часов перед испытанием. Для анализа были рассмотрены как распределения частиц по размерам, так и средневзвешенные средние диаметры.

В таблице 16 представлены результаты распределение размера частиц КПС для исследуемых твердых топливах при 10 атм и 40 атм соответственно. Из таблицы следует, что продукты сгорания в металлизированных топливах с порошками алюминия после МХО, содержат большее количество высокодисперсных частиц и в меньшей степени крупных. Сгорание топлива на

основе $[Al + 3\% C_{17}H_{35}COOH + 20\% SiO_2]_{MHO}$ приводит к значительному уменьшению грубой фракции.

Таблица 16 – Средний размер частиц конденсированных продуктов сгорания и изменение их доли в продуктах сгорания твердых топлив при 10 и 40 атм

Твердое топливо	Средний размер частиц КПС, μм		Изменение доли основной фракции	
	P = 10 атм	P = 40 атм	%, P = 10 атм	%, P = 40 атм
Al исх	144,0	82,3	-	-
$[Al+3\% C_{17}H_{35}COOH]_{MHO}$	95,2	68,7	33,9	16,5
$Al + 3\% C_{17}H_{35}COOH + 20\% SiO_2]_{MHO}$	48,9	32,6	66,0	60,4

Наиболее значительное уменьшение размера частиц было получено с использованием порошка $[Al+3\% C_{17}H_{35}COOH]_{MHO}$ (а именно, на 66% при 10 атм и на 60,4% при 40 атм). Причина этого может быть связана с присутствием диоксида кремния и свидетельствует о положительном эффекте механической активации.

Двенадцать активированных порошков на основе алюминия смодификатором были приготовлены с помощью центробежной мельницы. После МХО порошков исследовалась морфология частиц, содержание металла в композите и его реакционная способность. Окончательный эффект зависит от активационного модификатора и промотора. Твердые добавки в качестве которого использовали диоксид кремния, способствовали более тонкому измельчению алюминиевого порошка и разрыхлению его поверхностного оксидного слоя, что привело к более эффективной активации, а также к увеличению реакционной способности композита. В результате проведенных тестов по определению скорости горения СТРТ с добавлением механоактивированных порошков алюминия со стеариновой кислотой и диоксидом кремния показали увеличение скорости горения на 25 %, а размер частиц продуктов сгорания уменьшается при 10 атм до 66 %. Рецептуры порошков алюминия с поливиниловым спиртом после МХО горение состава происходит с взрывным эффектом. Такие системы можно использовать в других энергетических композициях таких как: газогенераторы, взрывчатки, термитных составах для получения пористой керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано влияние механохимической обработки и природы модификатора на микроструктуру и реакционную способность активированного и модифицированного алюминия. Показано изменение состояния и состава поверхностного оксидного слоя алюминиевых частиц после МХО, насыщение его органическим модификатором и стабилизация структурных изменений. Высокая активность металлических частиц в композите Al/модификатор и Al/модификатор/SiO₂ обусловлена трансформацией структуры поверхностного слоя и минимальным размером кристаллитов (т.е. высокой дефектностью частиц), что в комплексе определяет высокий уровень реакционной способности при использовании их в составе горючих конденсированных систем.

2. Определены оптимальные условия проведения процесса МХО алюминия с различными модификаторами (графит, стеариновая кислота, поливиниловый спирт), обеспечивающими формирование защитного от окисления при хранении на воздухе органического поверхностного слоя и активацию химических реакций в процессах горения. Установлено максимальное повышение активности после МХО алюминия на 20 и 25% в результате МХО композита Al/модификатор/SiO₂ соответственно с 20% поливинилового спирта и 3% стеариновой кислоты при содержании SiO₂ 20 и 5%. Диоксид кремния в композите на основе алюминия играет роль промотора горения конденсированных систем.

3. Установлены закономерности влияния МХО на процесс технологического горения термитных смесей с диоксидом кремния. МХО алюминия в присутствии модификатора и промотора приводит к уменьшению индукционного периода зажигания системы, увеличению скорости горения и повышению максимальной температуры горения. Для исследуемых систем [37,5%(Al / C/ SiO₂)_{МХО} +62,5% SiO₂] содержание алюминия ниже стехиометрического значения, однако максимальная температура горения на 200-300 °С выше чем для неактивированной смеси со стехиометрическим соотношением SiO₂ и Al. Для систем с механоактивированной смесью наблюдается полная конверсия используемых реагентов и формирование пористой структуры с высокими теплоизоляционными свойствами.

4. Исследовано влияние МХО алюминия с различными модификаторами на процесс и продукты горения твердых ракетных топлив на основе перхлората аммония и полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (НТРВ). Установлено, что скорость горения твердых ракетных топлив с добавлением механохимически обработанных и модифицированных порошков алюминия увеличиваются на 25 %, а экспонента давления снижается до значения $n=0,4$, что обеспечивает стабильность горения состава.

5. Показано, что при увеличении скорости горения твердых ракетных топлив с алюминием после МХО наблюдается уменьшение размера частиц продуктов сгорания (при 10 атм на 66 % по сравнению с топливом,

содержащим алюминий в исходном состоянии). Установлено, что порошки алюминия после МХО со стеариновой кислотой в присутствии SiO_2 в рецептурах твердых ракетных топлив являются лучшей металлсодержащей горючей добавкой, обеспечивающей стабильность горения топливной системы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Zhang F., Wilson W. The effect of charge reactive metal cases on air blast // *Shock Compression of Condensed Matter*. – 2009. – P. 149-152.
- 2 Arnold W., Rottenkolber E. Fragment mass distribution of metal cased explosive charges // *International Journal of Impact Engineering*. – 2008. – Vol. 35. – P. 1393-1398.
- 3 Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972. – 294 с.
- 4 Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Манелис Г.Б. Энергетические возможности высокоплотных смесевых твердых ракетных топлив, содержащих цирконий или его гидрид // *Физика горения и взрыва*. – 2010. – Т. 47, № 1. – С. 52-61.
- 5 Банерджи С., Чакраварти С.Р. Смесевые твердотопливные составы на основе перхлората аммония с плато на зависимости скорости горения от давления // *Физика горения и взрыва*. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 73-81.
- 6 Hardt V.E., Brewster M.Q. Influence of metal agglomeration and heat feedback on composite propellant burning rate // *J. Propul. and Power*. – 1991. – Vol. 7, № 6. – P. 1076-1078.
- 7 Гоголя М.Ф., Бражников М.А., Махов М.Н., Долгобородов А.Ю., Любимов А.В., Соколова И.Л. Влияние алюминия на метательную способность смесевых составов на основе штатных взрывчатых веществ // *Химическая физика*. – 2012. – Т. 31, №31. – С. 33-66.
- 8 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, №5. – С. 39-46.
- 9 Жук А.З., Клейменов Б.В., Школьников Е.И., Шейндлин А.Е. и др. *Алюмоводородная энергетика* / под ред. А.Е. Шейндлина. – М.: ОИВТ РАН, 2007. – 278 с.
- 10 *Химическая энциклопедия: в 5 т. / подред.: Кнунянц И.Л.* – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 116.
- 11 *Краткая химическая энциклопедия*. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – Т. 1 (А-Е). – 275 с.
- 12 Жук А.З., Клейменов Б.В., Фортов В.Е., Шейндлин А.Е. *Электромобиль на алюминиевом топливе*. – М.: Наука, 2012. – 171 с.
- 13 Friedman R., Macek A. Ignition and combustion of aluminum particles in hot ambient gases // *Combustion and Flame*. – 1961. – Vol. 6. – P. 9-19.
- 14 Trunov M., Shoenitz M., Dreizin E. Ignition of aluminum powders under different experimental conditions // *Propellants, Explosives, and Pyrotechnics*. – 2005. – Vol. 30, № 1. – P. 36-43.
- 15 Akhavan J. *The Chemistry of Explosives*. – London: The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 1998. – P. 198.
- 16 Beckstead M.W. Correlating aluminum burning times // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2005. – Vol. 41. – P. 533-546.

17 Bazyn T., Krier H., Glumac N. Evidence for the transition from the diffusion limit in aluminum particle combustion // *Proceedings of the Combustion Institute.* – 2007. – Vol. 31. – P. 2021-2028.

18 Bucher P., Yetter R., Dryer F., Parr T., Hanson-Parr D., Vicenzi E. Flame structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air // *Twenty-Sixth Symposium of the Combustion Institute.* – 1996. – P. 1899-1908.

19 Bucher P., Yetter R., Dryer F., Parr T., Hanson-Parr D. Plif species and ratiometric temperature measurements of aluminum particle combustion in O₂, CO₂ and N₂O oxidizers, and comparison with model calculations // *Twenty-Seventh Symposium of the Combustion Institute.* – 1998. – P. 2421-2429.

20 Lynch P., Krier H., Glumac N. A correlation for burn time of aluminum particles in the transition regime // *Proceedings of the Combustion Institute.* – 2009. – Vol. 32. – P. 1887-1893.

21 Bazyn T., Krier H., Glumac N. Oxidizer and pressure effects on the combustion of 10 micron aluminum particles // *Journal of Propulsion and Power.* – 2005. – Vol. 21, № 4. – 1299-1306.

22 Rice R.W., Sarode D.V. Mercury-catalyzed dissolution of aluminum in nitric acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40, №8. – P. 1872-1878.

23 Садыков Р.А., Самохина Р.Г., Петров П.Н. Превращения циклогексана под действием галогенидов алюминия, генерируемых *insitu* // *Журнал прикладной химии.* – 2004, – Т. 77, № 7. – С. 1144-1149.

24 Русских А.Г., Орешкин В.И., Лабецкий А.Ю., Чайковский С.А., Шишлов А.В. Исследование электрического взрыва проводников в зоне высокого давления сходящейся ударной волны // *Журнал технической физики.* – 2007. – Т. 77 (5). – С. 35-40.

25 ГОСТ 9454-95. Пудра алюминиевая. Технические условия. – Введен 01.01.1997. – Минск, 1997. – 20 с.

26 Тренихин М.В., Козлов А.Г., Низовский А.И., Дроздов В.А. Активированный алюминий: особенности получения и применения в синтезе катализаторов нефтехимии и нефтепереработки // *Рос. хим. журн.,* – 2007. – №4. – С. 126-132.

27 Козлова О.В., Родин А.О. Кинетика проникновения жидкого галлия по границам зерен чистого алюминия и сплавов системы алюминий-галлий // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2005. – № 6. – С. 42-46.

28 Пат. 2253606 РФ. Сплав на основе алюминия для генерирования водорода, способ его получения и газогенератор водорода / В.С. Терещук. – Оpubл. 16.02.2004.

29 Fan M.-O., Xu F., Sun L.-X. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2007. – № 32. – P. 2809-2815.

30 Фурман А.А., Рабовский Б.Т. Основы химии и технологии безводных хлоридов. – М.: Химия, 1970. – 112 с.

- 31 Zhang D.L., Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling // Progress in Materials Science. – 2004. – Vol. 49. – P. 537-560.
- 32 Koch C.C., and Whittenberger J.D. Mechanical Milling // Alloying of Intermetallics. – 1996. – Vol. 4, № 5. – P. 339-355.
- 33 Стрелецкий А.Н., Колбанев КВ., Борунова А.Б., Леонов А.В., Бутягин П.Ю. Механическая активация алюминия. 1: Совместное измельчение алюминия и графита // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66, № 6. – С. 811-818.
- 34 Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Борунов А.Б., Ломаев С.Ф., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация алюминия. 4: Кинетика механохимического синтеза карбида алюминия // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68, № 4. – С. 513-524.
- 35 Аввакумов Е.Г. Механохимические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1986. – 303 с.
- 36 Heinicke G. Tribochemistry. – Berlin: Akad.-Verlag, 1984. – 495 p.
- 37 Красулин Ю.А. Дислокации как активные центры в топохимических реакциях // Теорет. и эксперим. химия. – 1967. – Т. 3, № 1. – С. 58-62.
- 38 Ермилов Г.Н., Егорычев К.Н., Либенсон Г.А., Румпасов С.И. Интенсификация твердофазных взаимодействий с помощью предварительной механической активации // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1997. – №1. – С. 53-61.
- 39 Болдырев В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах // Кинетика и катализ. – 1972. – Т.13, вып. 6. – С. 1414-1421.
- 40 Smolyakov V.K., Lapshin O.V. and Boldyrev V.V. Macroscopic theory of mechanochemical synthesis in heterogeneous systems // Int. Journ. SHS. – 2007. – Vol.16, № 1. – P. 1-11.
- 41 Benjamin J.S., Volin T.E. The mechanism of mechanical alloying // Metal. Trans. – 1974. – Vol. 5, № 8. – P. 1929-1934.
- 42 Benjamin J.S. Mechanical alloying // Scientific Amer. – 1976. – № 5. – P. 40-48.
- 43 Жирнов Е.И. Современные измельчающие аппараты, основанные на принципе планетарного движения, их классификация // В кн.: Физико-химические исследования механически активированных веществ. – Новосибирск: Наука, 1975. – С. 3-12.
- 44 Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Mater. Sci. – 2001. – Vol. 46, № 1-2. – P. 1-184.
- 45 Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Barinov V.A., Grigorieva T.F., Boldyrev V.V. Solid state reactions in the Fe – Sn system under mechanical alloying // Mater. Sci. forum. – 1998. – Vol. 269-272, №. 1. – P. 151-156.
- 46 Григорьева Т.Ф. Механическое сплавление в двухкомпонентных металлических системах с участием легкоплавкого металла: Дис. ...докт. хим. наук. – Новосибирск, ИХТТМСОРАН, 2005. – 285 с.

47 Eckert J., Holzer J.C., Krill C.E., Johnson W.L. Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition // *Journ. Mat. Res.* – 1992. – Vol.7, № 7. – P. 1751-1761.

48 Gaffet E., Bernard F., Nierce J-C., Charlot F., Gras C., Le Caer G. Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis // *Journ. Mater. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 305-314.

49 Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: Металлургия, 1983. – 232 с.

50 Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1971. – 363 с.

51 Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии.* – 1994. – Т. 63, № 12, – С. 1031-1043.

52 Мукасян А.С. Закономерности и механизм горения кремния и бора в газообразном азоте: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1985. – 164 с.

53 Андреев В.А., Левашов Е.А., Мальцев В.М., Хавский Н.Н. Горение многокомпонентных систем в ультразвуковом поле // *Физика горения и взрыва.* – 1987. – Т. 23, № 6. – С. 65-69.

54 Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: Металлургия, 1983. – 232 с.

55 Вьюшков Б.В., Левашев Е.А., Ермилов А.Г., Питюлин А.Н., Боровинская И.П., Егорычев К.Н. Об особенностях влияния предварительной механической активации шихты на параметры СВС-процесса, структуру и свойства многокомпонентного кермета марки СТИМ-5 // *Физика горения и взрыва.* – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 63-67.

56 Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бахонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринаова А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механоактивированных СВС-системах. I: Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // *Физика горения и взрыва.* – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 51-59.

57 Монасевич Т.В., Итин В.И. Влияние механической активации на закономерности горения систем с хрупкими компонентами на примере Mg-Si // *Физика горения и взрыва.* – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 52-55.

58 Reedy V.S.B., Rajasekhar K., Venu M., Dilip J.J.S., Siddhartha Das, Karabi Das. Mechanical activation-assisted solid-state combustion synthesis of in-situ aluminum matrix hybrid (Al_3Ni/Al_2O_3) nanocomposites // *Journ. of Alloys and Comp.* – 2008. – Vol. 465. – P.97-105.

59 Левашев Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия.* – 2000. – № 6. – С. 61-67.

60 Charlot F., Bernard F., Gaffet E., Klein D., Nepce J.C. In situ time-resolved diffraction coupled with a thermal IR camera to study mechanically activated SHS-

reaction case of Fe-Al Binary system // *Acta Mater.* – 1999. – Vol. 47, № 2. – P. 619-629.

61 Лецко А.И., Ильющенко А.Ф., Хина Б.Б., Талако Т.Л., Беляев А.В. Особенности механоактивации реакционной шихты для синтеза алюминидов железа // *Порошковая металлургия.* – 2005. – Вып. 28. – С. 100-113.

62 Gras C., Charlot E., Gaffet E., Bernard F., Niepce J.C. In situ synchrotron characterization of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis applied in Mo-Si system // *Acta Mater.* – 1999. – Vol. 47, № 7. – P. 2113-2123.

63 Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C. et al. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC // *Journ. Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 39. – P. 5227-5230.

64 Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бахонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринаова А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механоактивированных СВС-системах. II: Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // *Физика горения и взрыва.* – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 60-68.

65 Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В., Левашев Е.А., Гринчук П.С., Рабинович О.С., Сачкова Н.В., Бернар В. Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. I: Высокоскоростная микровидео съемка состава Ni-Al // *Физика горения и взрыва.* – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 61-70.

66 Лякишев Н.П. Оптимизация структуры – важнейший фактор дальнейшего повышения механических свойств конструкционных металлических материалов // *Материалы III Съезда Международного союза металлургов.* – М., 2002. – С. 17-27.

67 Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // *Соросовский образовательный журнал.* – 2000. – № 1. – С. 56-63.

68 Похил П.Ф., Мальцев В.М., Зайцев В.М. Методы исследования процессов горения и детонации. – М.: Наука, 1969. – 301 с.

69 Борисов В.А. Конструирование основных узлов и систем ракетных двигателей. – Самара: СГАУ, 2010. – 119 с.

70 Глотов О.Г., Зырянов В.Я. Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. I: Методика исследования эволюции частиц дисперсной фазы // *Физика горения и взрыва.* – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 74-80.

71 Архипов В.А., Коротких А.Г., Кузнецов В.Т., Синогина Е.С. Влияние дисперсности порошков металлов на характеристики кондуктивного и лучистого зажигания смесевых композиций // *Химическая физика.* – 2007. – Т. 26, № 6. – С. 58-67.

72 Fedotova T.D., Glotov O.G., Zarko V.E. Chemical analysis of aluminum as a propellant ingredient and determination of aluminum and aluminum nitride in condensed combustion products // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* – 2000. – Vol. 25, № 6. – P. 325-332.

73 Сорокин В.А., Яновский Л.С., Козлов В.А., Суриков Е.В. и др. Ракетно-прямоточные двигатели на твёрдых и пастообразных топливах. – М.: Физматлит, 2010. – 320 с.

74 Choi J.J. Mehtap C., Suresh M. Simulations of composite solid propellant combustion using adaptive mesh refinement // AIAA. – 2011. – P. 1-13

75 Arkhipov V.A., Korotkikh A.G. The influence of aluminum powder dispersity on composite solid propellants ignitability by laser radiation // Combustion and Flame. – 2012. – Vol. 159, Iss. 1. – P. 409-415.

76 Ivanov Yu.F., Osmonoliev M.N., Sedoi V.S., Arkhipov V.A., Bondarchuk S.S., Vorozhtsov A.B., Korotkikh A.G., Kuznetsov V.T. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2003. – Vol. 28, № 5. – P. 319-333.

77 Il'in A.P. Gromov A.A., Vereshchagin V.I. Combustion of ultrafine aluminum in air // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2001. – Vol. 37, № 6. – P. 664-668.

78 Lempert D.B. Manelis G.B., Nechiporenko G. N. The ways for development of environmentally safe solid composite propellants // Progress in Propulsion Physics. – 2009. – Vol. 1. – P. 63-80.

79 Merotto L., Galfetti L., Colombo G., DeLuca L.T. Characterization of nAl powders for rocket propulsion // Progress in propulsion physics. – 2011. – №2. – P. 99-120.

80 Reina A., Colombo G., Maggi F., De Luca L. T. Magnesium and aluminum ignition in CO₂ atmosphere // Journal of Aerospace Science, Technology and Systems. – 2009. – Vol. 87, № 4. – P. 100-108.

81 Vorozhtsov A., Babuk V., Glebov A., Dolotkazin I. Condensed combustion products from burning of nanoaluminum-based propellants: properties and formation mechanism // Progress in Propulsion Physics. – 2009. – № 1. – P. 3-16.

82 Sutton J.P., Biblarz O. Rocket propulsion elements. – Seventh ed. – Wiley, New York/Chichester/Weinheim/Brisbane/Singapore/Toronto, 2000. – 362 p.

83 Kubota N. Propellants and explosives. – Wiley-VCH, Weinheim, 2007. – 509 p.

84 Dokhan A., Price E.W., Seitzman J.M., Sigman R.K., The effects of bimodal aluminum with ultrafine aluminum on the burning rates of solid propellants // Proc. Combust. Inst. – 2002. – Vol. 29, № 2. – P. 2939-2946.

85 Reydellet D. Performance of rocket motors with metallized propellants. – AGARD, AR-230, 1986. – 90 p.

86 Maggi F., Bandera A., Galfetti L., De Luca L.T., Jackson T.L. Efficient solid rocket propulsion for access to space // Acta Astronautica. – 2010. – Vol. 66, № 11-12. – P. 1563-1573.

87 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, №. 4. – P. 724-733.

88 Davenas A. Development of modern solid propellants // J. Propuls. Power. – 2003. – Vol. 19, № 6. – P. 1108-1128.

89 Губертов А.М., Миронов В.В., Борисов Д.М. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / под ред. А.С. Коротева. – М.: Машиностроение, 2004. – 512 с.

90 Архипов В.А., Бондарчук С.С., Коротких А.Г., Ворожцов А.Б., Бандера А., Галфети Л., Де Лука Л., Коломбо Г. Нестационарные эффекты при горении высокоэнергетических нанокомпозитов // Известия вузов. Физика. – 2007. – Т. 50, № 9/2. – С. 3-12.

91 Kovshova S.V., Garkushev A.U., Sazykin A.M. Biogenic technology for recultivation of lands contaminated due to rocket propellant spillage // Acta Astronautica. – 2015. – Vol. 109. – P. 203-207.

92 Blair D.W., Bastress E.K., Hermance C.E., Hall K.P., Summerfield M. Some research problems in the steady-state burning of composite solid propellants // Solid Propellant Rocket Research Conference. – New Jersey, 1960. – P. 482-484.

93 Kubota N., Aoki I., Burning rate characterization of GAP/HMX energetic composite materials // Propellants Explos. Pyrotech. – 2000. – Vol. 25, № 4. – P. 168-171.

94 Babuk V.A., Dolotkazin I.N., Glebov A.A. Burning Mechanisms of Aluminized Solid Rocket Propellants Based on Energetic Binders // Propellants Explos. Pyrotech. – 2005. – Vol. 30, № 4. – P. 281-290.

95 Guo X., Li F., Song H., Liu G., Kong L., Li M. Combustion Characteristics of a Novel Grain Binding High Burning Rate Propellant // Propellants Explos. Pyrotech. – 2008. – Vol. 33, № 4. – P. 255-260.

96 Pande S.M., Sadavarte V.S., Bhowmik D., Gaikwad D.D., Singh R.V., Singh H. Burning Rate – Pressure Relationship of NG-PE-PCP-based High Energy Propellants // Propellants Explos. Pyrotech. – 2012. – Vol. 37, № 2. – P. 241-245.

97 Fan M.-Q., Xu F., Sun L.-X., Zhao J.-N., Jiang T., Li W.-X. Hydrolysis of ball milling Al-Bi-hydride and Al-Bi-salt mixture for hydrogen generation // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – № 460. – P. 125-129.

98 Шейндлин А.Е., Школьников Е.И., Пармузина А.В., Тарасова С.А., Янушко С.А., Григоренко А.В. Микрогенераторы водорода на основе окисления алюминия водой для портативных источников тока // Известия РАН. Энергетика. – 2008. – № 3. – С. 28-35.

99 Raman K.V., Singh H., Rao K.R.K., Ballistic Modification of CMDB Propellants Containing Ammonium Perchlorate // Propellants Explos. Pyrotech. – 1987. – Vol. 12, № 1. – P. 13-16.

100 Xu L.-H., Wang M.-X., Wang E.-P., Tan H.-M., Chen B.R. The properties of 1,3,3,5,7,7-hexanitro-1,5-diazacyclooctane (HCO) and its application in propellants // Propellants Explos. Pyrotech. – 1988. – Vol. 13, № 1. – P. 21-24.

101 Leu A.-L., Yeh T.-F., Chang F.-M., Liu C.-S., Huang C.-C., Liu F., Shih Y.-S. Burning behaviour of composite solid propellant containing porous ammonium perchlorate // Propellants Explos. Pyrotech. – 1989. – Vol. 14, № 3. – P. 108-112.

102 Kentgens H., Mackowiak H.P., Schooffl R. Short action solid rocket motors with double-base propellants // Propellants Explos. Pyrotech. – 1996. – Vol. 21, № 3. – P. 118-126.

103 Ghorpade V.G., Dey A., Jawale L.S., Kotbagi A.M., Kumar A., Gupta M. Study of burn rate suppressants in ammonium perchlorate based composite propellants // Propellants Explos. Pyrotech. – 2010. – Vol. 35, № 1. – P. 53-56.

104 Oyumi Y., Inokami K., Yamazaki K., Matsumoto K. Burning rate augmentation of BAMO based propellants // Propellants Explos. Pyrotech. – 1994. – Vol.19, № 4. – P. 180-186.

105 Deng Z.Y., Ferreira J.M.F., Tanaka Y., Ye J.H. Physicochemical mechanism for the continuous reaction of γ -AlaCb-modified Al powder with water // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Vol. 90, № 5. – P. 1521-1526.

106 Deng Z.Y., Liu Y.F., Tanaka Y., Zhang H.W., Ye J.H., Kagawa Y. Temperature effect on hydrogen generation by the reaction of γ -AlaCb-modified Al powder with distilled water // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – Vol. 88, № 10. – P. 2975-2977.

107 Васильев Л.А., Белых З.П. Алмазы, их свойства и применение. – М.: Недра, 1983. – 101 с.

108 Шабанова Т.А., Садыков Б.С., Сабаев Ж.Ж., Мофа Н.Н. Углеродсодержащий минерал таурит, его механохимическая обработка и структурные изменения // VII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерия». – Алматы, 2014. – С. 290-294.

109 Садыков Б.С., Баққара А.Е., ДеЛука Л.Т., С.Б., Мофа Н.Н., Мансуров З.А. Горение конденсированных систем на основе механоактивированного алюминия // Совместный VIII международный симпозиум «Горения и плазмохимия» и научно-техническая конференция «Энергоэффективность-2015». – Алматы, 2015. – С. 527.

110 Садыков Б.С., Сабаев Ж.Ж., Досалиев М.Т., Мансуров З.А., Мофа Н.Н. Изучение структуры полученных теплоизоляторов на основе техногенного сырья в процесса горения // Международный научный симпозиум «Новые концепции в физике конденсированного состояния». – Алматы, 2014. – С. 88-89

111 Sadykov B., Sabayev Zh., Bakkara A., Deluca L., Mofa N., Mansurov Z. SH-synthesis of aluminosilicate ceramics: mechanochemical activation and regularities of combustion // Scientific Research Abstracts Applied Mineralogy & Advanced Materials. – AMAM, 2015. – Vol. 4. – P. 49.

112 Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баққара А.Е., Мансуров З.А. Особенности горения энергетических конденсированных систем с механоактивированными металлизированными композитами // 7-я Международная конференция SPACE'2015 «КОСМИЧЕСКИЙ ВЫЗОВ XXI ВЕКА». – Севастополь, 2015. – С. 61-63.

113 Садыков Б.С., Мофа Н.Н., Сабаев Ж.Ж., Галфетти Л., Мансуров З.А. Механохимическая активация систем на основе алюминия, влияние режимов обработки на развитие твердофазного горения и формирование продуктов синтеза // Промышленность Казахстана. – 2016. – Т. 98, № 5. – С. 79-82.

114 Рашкес Я.В. Об основах применения ИК спектроскопии в органической химии. – Ташкент: Изд. АНУзССР, 1963. – 97 с.

115 Babuk V.A., Dolotkazin I.N., Glebov A.A., Burning Mechanisms of Aluminized Solid Rocket Propellants Based on Energetic Binders // Propellants Explosives, Pyrotechnics. – 2005. – Vol. 30, № 4. – P. 281-290.

116 Баккара А.Е. Влияние добавок наночастиц металлов на горение конденсированных систем: дис. ... докт. философ. (PhD): 6D073400. – Алматы, 2017. – 122 с.

117 Dossi S., Paravan C., Maggi F., Galfetti L. Enhancing micrometric aluminum reactivity by mechanical activation // AIAA. – 2015. – P. 4206-4221.

118 Бернер М.К., Зарко В.Е., Талавар М.Б. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 3-30.

119 ДеЛука 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, №6. – С. 80-94.

120 Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Бутягин П.Ю. Механическая активация алюминия. 3. Кинетика взаимодействия алюминия с водой // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67, № 5. – С.694-701.

121 Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение гетерогенных наноструктурных систем // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 4-30.

122 Grigorieva T.F., Varinova A.P., Lyakhov N.Z. Mechano-synthesis of nanocomposites // Journal of nanoparticle research. – 2003. – № 5. – P. 439-453.

123 Мансуров З.А., Мофа Н.Н. Механохимический синтез композиционных материалов. – Алматы: Қазақ университеті, 2016. – 316 с.

124 Ляхов Н.З., Григорьев Т.Ф., Баринов А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 3. – С. 218-233.

125 Садыков Б.С., Мофа Н.Н., Галфетти Л., Мансуров З.А. Влияние механохимической активации и модифицирования алюминия на технологическое горение конденсированных систем // XII Международная конференция «НЕМs-2016» «Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение». – Томск, 2016. – С. 55-58.

126 Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Мансуров З.А. Получение нанодисперсных модифицированных металлических порошков для высокоэнергетических конденсированных систем // IX Международный Симпозиум «Физика и Химия Углеродных Материалов/Наноинженерия» и Международная Конференция «Наноэнергетические Материалы и Наноэнергетика». – Алматы, 2016. – С. 2-8.

127 Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Сабаев Ж.Ж., Баккара А.Е. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. Ч.3: Влияние механохимической обработки и модифицирования оксидных материалов на технологическое горение // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т. 87, № 5. – С. 1000-1008.

128 Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Сабаев Ж.Ж., Баккара А.Е. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. Ч.4: Получение СВС-керамики на основе механоактивированных материалов //Инженерно-физический Журнал. – 2016. – Т.89, №. 1. – С. 221-228.

129 Авакумова Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. – Новосибирск: Наука, 2009. – 342 с.

130 Михайлов А.А., Краснов А.А., Дюрягин Б.С., Гайдомако И.М. Ажурные композиционные волокнистые материалы с наноструктурными элементами // Конструкции из композиционных материалов. – 2003. – №3. – С. 29-38.

131 Штайнике У. Механохимически индуцированная реакционная способность кварца и ее связь с реальной структурой // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1985. – Вып. 3. – С. 40-47.

132 Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, Филиал «Гео», 2002. – 223 с.

133 Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н. Синтез и технология наноструктурированных материалов: курс лекций. – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – 335 с.

134 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 // Инженерно-физический журнал. – 2013. – Т. 86, № 4. – С. 793-800.

135 Садыков Б., Мофа Н., Ерболұлы А., Колдас А., Мансуров З. Керамикалық жүйелердің ӨЖ-синтезі үшін энергиясығымдылығы жоғары композициялардыалу және механохимиялық өңдеу // ҚБТУ хабаршысы. – 2016. – Т. 13, № 1. – 73-80 бб.

136 Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. – М.: Энергия, 1970. – 488 с.

137 Жугин Ю.Н. Поведение α -кварца при высоких динамических и статических давлениях: новые результаты и представления // Химическая физика. – 1995. – Т. 14, № 1. – С. 69-74.

138 Урусовская А.А. Электрические эффекты, связанные с пластической деформацией ионных кристаллов // Успехи физических наук. – 1968. – Т. 96, вып. 1. – С. 39-60.

139 Зайцева Л.А. Влияние слоя горячих электронов вблизи поверхности на термодинамическую энергию полуограниченных твердых тел // Химическая физика. – 2002. – Т. 21, № 2. – С. 15-25.

140 Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. – М.: Энергия, 1970. – 488 с.

141 Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 385 с.

142 Watson E.S. A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis // *Analytical Chemistry*. – 1964. – Vol. 36. – P. 1233-1238.

143 Borchardt B.J., Daniels F. The application of differential analysis to the study of reaction kinetics // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1957. – Vol. 79. – P. 41-46.

144 Темирбулатова А.Е., Нурахметов Н.Н., Жумадилова Р.Н., Алимжанова С.К. Учебник для 11 классов естественно-математического направления общеобразовательных школ / пер. А. Тусупбековой. – Алматы: Мектеп, 2011. – 145 с.

145 Бакқара А.Е., Смагулова Г.Т., Садыков Б.С., Атаманов М.К., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А. Влияние добавок наночастиц металлов на горение конденсированных систем // VIII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерии». – Алматы, 2014. – С.144-146.

146 Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. – М.: Торус Пресс, 2007. – 336 с.

147 Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Бинوم, 1999. – 176 с.

148 Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // *Физика горения и взрыва*. – 1983. – № 3. – С. 30-32.

149 Соломенцев С.Ю. Исследование влияния механоактивации компонентов шихты на процесс получения пористых материалов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в системе Ni-Al-добавки // *Ползуновский вестник*. – 2005. – № 4, ч.1. – С.175-181.

150 Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 168 с.

151 Khina V.B., Formanek V. On the physicochemical mechanism of the influence of preliminary mechanical activation on self-propagating high temperature synthesis // *Solid state phenomena*. – 2008. – Vol. 138. – P. 159-164.

152 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 // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2016. – Vol. 25, № 3. – P. 166-172.

153 Смоляков В.К., Лапшин О.В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза: монография. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2011. – 192 с.

154 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 // *Advances in Ceramic Science and Engineering (ACSE)*. – 2013. – Vol. 2, Issue 3. – P. 106-112.

155 Селютин А.Г., Шмаков А.Н., Кузнецов В.Л., Мосеенков С.И., Дудина Д.В., Ломовский О.И. Диагностика алюмоуглеродных композитов, получаемых

механохимической активацией алюминия и углеродных нанотрубок // Известия РАН, серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 2. – С. 184-187.

156 Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Галфетти Л. Закономерности технологического горения конденсированных систем, модифицированных механохимической обработкой // Горение и Плазмохимия. – 2017. – Т. 15, №2. – С. 165-175.

157 Сабаев Ж.Ж., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мофа Н.Н. Влияние ультразвуковой обработки шихты на развитие технологического горения системы кварц-кальцит // Вестник НАН РК. Серия химии и технологии. – 2015. – № 2. – С. 35-41.

158 Кетегенов Т.А., Уракаев Ф.Х., Тюменцева О.А., Мофа Н.Н., Мансуров З.А. Синтез силикатов железа на поверхности кварцевых частиц в процессе их механической обработки // Доклады НАН РК. – 2003. – №2. – С. 66-72.

159 Баккара А.Е., Смагулова Г.Т., Садыков Б.С., Мофа Н.Н., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А., Любчик С.Б. Изучение влияния добавок наночастиц металлов на горение конденсированных систем // Международная конференция «Colloids and nanotechnologies in industry». – Алматы, 2014. – С. 84.

160 Sutton G.P., Biblarz O. Rocket propulsion elements. – 8th ed. – New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010. – 167 p.

161 DeLuca 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. – Weinheim: Wiley-VHC, Germany, 2014. – 410 p.

162 Paravan C., Manzoni M., Rambaldi G., De Luca, L.T., Analysis of quasi-steady and transient burning of hybrid fuels in a laboratory scale burner by optical technique // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. – 2013. – Vol. 12, № 5. – P. 385-410.

163 Price E.W., Sigman R.K. Combustion of aluminized solid propellants // AIAA. – 2000. – P. 663–687.

164 Babuk V.A., Vasiliyev V. A., Malakhov M.S. Condensed combustion products at the burning surface of aluminized solid propellant // Journal of Propulsion and Power. – 1999. – Vol.15, № 6. – P. 783-793.

165 Cohen N.S. A model for aluminium agglomeration in composite propellants // AIAA. – 1983. – Vol. 21. – P. 720-725.

166 DeLuca L.T., Galfetti L., Colombo G., Maggi F., Bandera A., Babuk V.A., Sinditskii V.P. Microstructure effects in aluminized solid rocket propellants // Journal of Propulsion and Power. – 2010. – Vol. 24, № 4. – P. 724-733.

167 Gromov A., Ilyin A., An V., Faubert F., de Izarra C., Espagnacq A., Brunet L. Characterization of aluminum powders. 1: Parameters of reactivity of aluminium powders // Propellants, Explosives, Pirotechnics. – 2002. – Vol. 27, Issue 6. – P. 361-364.

168 Price E.W., Sigman R.K., Sambamurthi J.R., Park C.J. Behavior of aluminum in solid propellant combustion // AFOSR-TR-82-0964. Georgia Inst. Of technology. – 1982. – Vol.4. – P. 1344-1351.