

УДК 544.723.2:544.23

# ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

В. Г. Шевченко<sup>1</sup>, Д. А. Еселевич<sup>1</sup>, А. И. Анчаров<sup>2,3</sup>, Б. П. Толочко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, shevchenko@ihim.uran.ru

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Рентгенодифракционным методом с использованием синхротронного излучения впервые показано влияние фазового состава порошка сплава на основе алюминия, содержащего 1.3 % кальция, и продуктов его взаимодействия с воздушной средой на кинетику и механизм окисления. Установлено, что высокая поверхностная и химическая активность кальция приводит к росту полноты процесса более чем в два раза в интервале температур  $1300 \div 1550$  К в условиях нагрева со скоростью 10 К/мин.

Ключевые слова: порошок алюминия, металлическое горючее, исследование *in situ* структурного превращения, легирование, активность окисления.

## ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые порошки нашли широкое применение в качестве горючего компонента в энергетических конденсированных системах различного назначения [1, 2]. Однако наличие на их поверхности оксидной пленки, обладающей высокими защитными свойствами, не позволяет полностью реализовать их высокий энергетический потенциал. В работе [3] при изучении окисления порошков на основе алюминия, легированного редкоземельными элементами, был найден критерий выбора легирующих добавок для активизации окисления дисперсного алюминия. В основу критерия положена высокая химическая и поверхностная активность модифицирующей добавки. Этому критерию отвечают и щелочно-земельные элементы. Позднее в [4] была разработана схема возможного механизма окисления порошков на основе алюминия, легированного редко- и щелочно-земельными элементами. Установлено также, что легирование алюминия лантаном, церием, самарием, кальцием и барием увеличивает полноту и скорость окисления порошков на его основе.

В развитие представлений о роли легирующих добавок на процесс окисления алюминия, в работе [5] проведено исследование поверхностной сегрегации кальция и ее влияния на активность окисления порошков сплавов на осно-

ве алюминия в воздушной среде в условиях программируемого нагрева. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что при массовой концентрации кальция в порошке 1.3 % его содержание на поверхности исходных частиц составляет 34 %. Это позволило предположить наличие соединения  $Al_4C$  на поверхности частиц [5].

Ранее было установлено [6], что интерметаллиды, входящие в структуру сплавов на основе алюминия, играют ведущую роль в окислении порошков, поскольку проявляют более высокую реакционную активность по отношению к кислороду воздуха, чем алюминий. Также отмечалось, что используемые до настоящего времени методы анализа продуктов, образующихся при нагреве в окислительных средах, не позволяют проследить последовательность фазообразования непосредственно в ходе взаимодействия.

Настоящая работа посвящена рентгенодифракционным исследованиям *in situ* взаимодействия воздушной среды с порошком алюминия, легированного кальцием, и влияния фазообразования на кинетику и механизм окисления.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И АТТЕСТАЦИЯ СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ

Химическое взаимодействие при окислении на воздухе порошка сплава алюминия с кальцием изучали рентгенодифракционным методом. Для этого использовалось синхро-

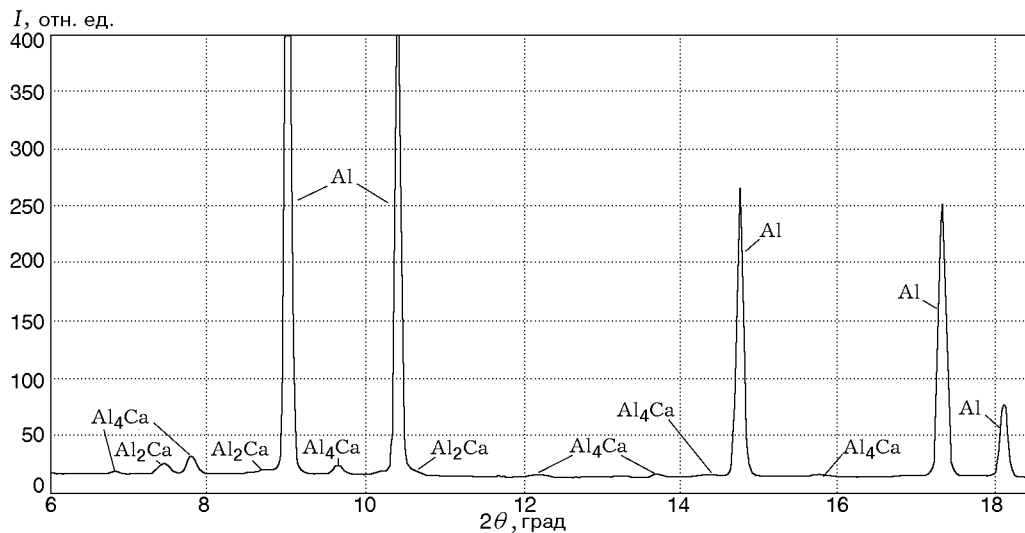


Рис. 1. Дифрактограмма порошка Al—Ca при температуре 773 К

тронное излучение от накопителя ВЭПП-3 на станции 4-го канала [7]. Монохроматическое излучение ( $\lambda = 0.368 \text{ \AA}$ ) проходило сквозь тонкий слой образца и давало дифракционную картину, регистрируемую плоским двухмерным детектором. В качестве детектора применяли систему на основе запоминающих экранов MAR345 фирмы «Marresearch». Образец порошка помещали в отверстие держателя из оксида алюминия и нагревали со скоростью 10 К/мин до 1273 К.

Исследуемый образец — порошок сплава алюминия с кальцием, полученный методом распыления расплава азотом. Содержание активного металла составляло 99.85 %. Удельную поверхность измеряли методом тепловой десорбции аргона на приборе Tristar 3000 V6. 03A —  $0.47 \text{ м}^2/\text{г}$  при сферической форме частиц. Морфологию частиц анализировали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA. Химический состав порошка определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ELAN 9000. Аттестацию поверхности частиц порошка проводили методом РФЭС на электронном спектрометре ESCALAB MK II. Термогравиметрические исследования выполняли на приборе NETZSCH STA 409 PC/PE при скорости нагрева на воздухе 10 К/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [5] было высказано предположение, что избыточное содержание кальция на по-

верхности частиц сплава может быть вызвано наличием полноценной фазы с достаточно высоким содержанием кальция. По всей вероятности, такой фазой может быть интерметаллид  $\text{Al}_4\text{Ca}$ , наиболее богатый алюминием [8].

По результатам дифракционных исследований (рис. 1) методом синхротронного излучения можно утверждать, что исходный образец состоит из трех фаз: твердого раствора кальция в алюминии, интерметаллида  $\text{Al}_4\text{Ca}$  и небольшого количества соединения  $\text{Al}_2\text{Ca}$ . Такая картина сохраняется вплоть до температуры плавления, происходит только смещение пиков, что связано с увеличением параметров решетки вследствие теплового расширения.

После плавления пики алюминия и интерметаллидов исчезают, появляются пики фаз корунда, гроссита ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) и  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  на фоне рассеяния от жидкого сплава (рис. 2).

При дальнейшем нагреве, вплоть до максимальной температуры, присутствуют фазы корунда, гроссита и  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Жидкая фаза сохраняется до 1273 К. С ростом температуры значительно увеличиваются количество и интенсивность линий оксида алюминия и гроссита (рис. 3).

В работе [5] по результатам РФЭС сделано предположение о существовании на поверхности частиц, кроме гидроуглеродных загрязнений, комплексов ( $-\text{CO}_3^{2-}$ ) в карбонате кальция. Однако дифракционная картина не содержит информации о наличии кристаллического карбоната. Тем не менее первый эндотерми-

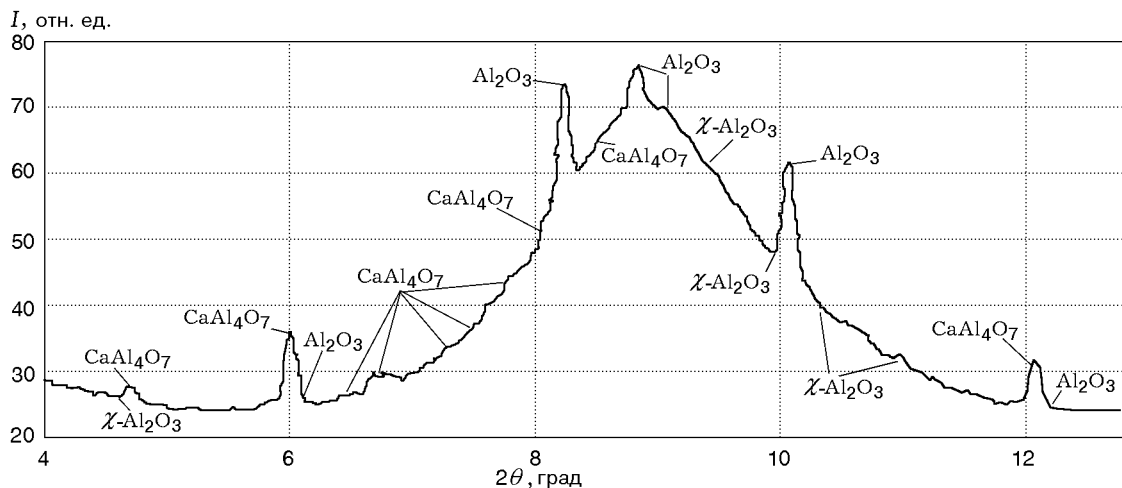


Рис. 2. Дифрактограмма порошка Al—Ca при нагреве выше температуры плавления (1023 К)

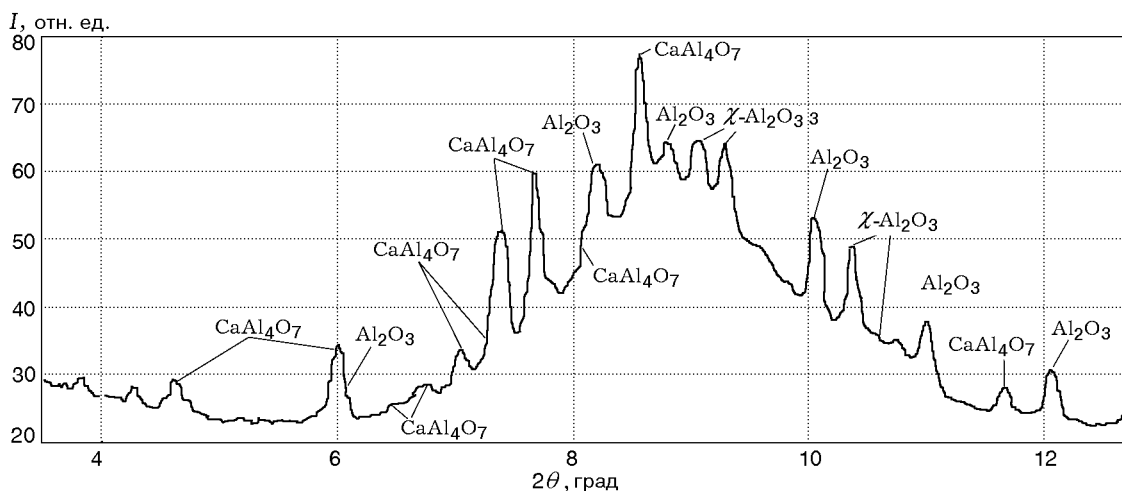


Рис. 3. Дифрактограмма порошка Al—Ca, нагретого до 1273 К

ческий пик по площади и температуре может быть связан с наличием аморфного карбоната кальция, образующегося в условиях хранения за счет повышения концентрации кальция на поверхности частиц.

Результаты термогравиметрических исследований, полученные авторами настоящей работы в [5], представлены на рис. 4 для корректной оценки эффективности окисления алюминиевого порошка, легированного Ca, и уточнения влияния процессов фазообразования, происходящих в барьерном слое продуктов окисления, в условиях линейной скорости нагрева образца на воздухе.

Из рис. 4 следует, что в интервале температур 1300 ÷ 1550 К полнота превращения ле-

гированного кальцием порошка в два и более раза выше, чем у чистого алюминия. Даже при максимальной температуре нагрева 1750 К полнота окисления порошка сплава в 1.65 раза выше.

Сопоставление полученных результатов свидетельствует о том, что наличие в структуре исходной частицы сплава трех фаз (два интерметаллида и алюминий) значительно изменяет термокинетические закономерности окисления алюминия. Начиная с 1000 К процесс окисления резко активизируется. При этом кроме оксида алюминия появляется гроссит, образующийся при взаимодействии оксидов кальция и бария.

Таким образом, легирование алюминия

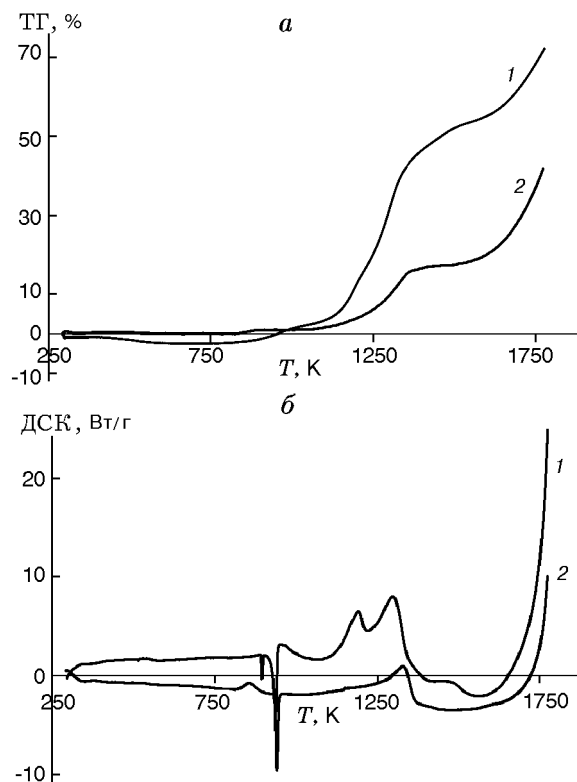


Рис. 4. Результаты анализа методами термогравиметрии (а) и дифференциальной сканирующей колориметрии (б):

1 — сплав алюминия с кальцием, 2 — чистый алюминий

кальцием, который характеризуется высокой поверхностной активностью относительно алюминия и высокой реакционной активностью при взаимодействии с кислородом, значительно повышает полноту окисления порошка на основе алюминия. Особенно явно это выражено на начальных этапах взаимодействия, до температуры  $\approx 1550$  К. По-видимому, в этом температурном интервале за счет постоянной подпитки поверхности жидкого сплава кальцием расходуется основная масса легирующей добавки, определяющей особенности окисления. Выше 1550 К, как это видно на рис. 4, ход кривых ТГ аналогичен. Такой характер взаимодействия подтверждает схему возможного механизма окисления, предложенную в работе [4].

## ВЫВОДЫ

1. Впервые методом дифракции синхротронного излучения установлено наличие наиболее богатого алюминием интерметаллида

$\text{Al}_4\text{Ca}$  и небольшого количества  $\text{Al}_2\text{Ca}$ , образующихся на поверхности частиц сплава на основе алюминия с содержанием кальция 1.3 %, в результате сегрегации поверхностно-активного кальция.

2. Методом дифракции синхротронного излучения непосредственно в ходе программируемого нагрева на воздухе до 1273 К установлено образование гроссита ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) при взаимодействии порошка алюминия, легированного кальцием, с кислородом воздуха.

3. Показана активизирующая роль кальция в процессе окисления алюминия и подтвержден экспериментально механизм окисления алюминия, легированного активными металлами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972.
2. Цуцуран В. И., Петрухин П. В., Гусев С. А. Военно-технический анализ и перспективы развития ракетных топлив. — М.: МОРФ, 1999.
3. Кононенко В. И., Шевченко В. Г. Физико-химия активации дисперсных систем на основе алюминия. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
4. Шевченко В. Г. Влияние легирования на кинетику и механизм окисления порошков сплавов на основе алюминия с редко- и щелочноземельными металлами // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 45–53.
5. Шевченко В. Г., Кузнецов М. В., Еселевич Д. А. и др. Поверхностная сегрегация кальция и ее влияние на кинетику окисления порошков сплавов на основе алюминия // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2012. — Т. 48, № 6. — С. 540–545.
6. Шевченко В. Г., Латош И. Н., Григоров И. А., Чупова И. А., Кочедыков В. А. Роль интерметаллидов в процессе окисления порошков систем Al—PЗМ // Расплавы. — 2009. — № 3. — С. 60–68.
7. Ancharov A. I., Manakov A. Yu., Mezentssev N. A., Tolochko B. P., Sheromov M. A., Tsukanov V. M. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storagering // Nucl. Inst. Meth. A. — 2001. — V. 470, N 1-2. — P. 80–83.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. — М.: Машиностроение, 1997. — Т. 1. — С. 124.

Поступила в редакцию 1/X 2013 г.,  
в окончательном варианте — 21/I 2014 г.