

УДК 546.32.33.881:546.62:669.094.3:539.26:548.73

ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКА АСД-4, МОДИФИЦИРОВАННОГО V_2O_5 В. Г. Шевченко¹, Д. А. Еселевич¹, Н. А. Попов¹, В. Н. Красильников¹,
З. С. Винокуров², А. И. Анчаров^{3,4}, Б. П. Толочко^{4,5}¹Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, shevchenko@ihim.uran.ru²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск³Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск⁴Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, 630090 Новосибирск⁵Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск

Методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения изучена последовательность образования фаз в процессе окисления порошка алюминия марки АСД-4, модифицированного пентоксидом ванадия, при нагревании на воздухе в температурном интервале $873 \div 1073$ К. Показано, что резкое ускорение окисления модифицированного порошка связано с потерей защитных свойств оксидной оболочкой на поверхности частиц за счет поливалентности ванадия, обеспечивающего структурные и фазовые перестройки на поверхности и в глубине окисляющегося металла.

Ключевые слова: алюминий, порошок, поверхность, модификация, пентоксид ванадия, окисление, фазовый анализ.

DOI 10.15372/FGV20180109

ВВЕДЕНИЕ

Порошки алюминия широко применяются в качестве горючих компонентов в энергетических конденсированных системах различного назначения, поскольку обладают высокой удельной теплотой сгорания в окислительных средах [1]. Вместе с тем процесс горения частиц сопровождается образованием слоя конденсированного оксида, покрывающего поверхность металлической частицы и выступающего в качестве барьера на пути переноса тепла и взаимодействующих компонентов. Проницаемость оксидного слоя определяет развитие процессов воспламенения и горения металлического горючего. Воспламенение происходит в результате резкого увеличения проницаемости оксидного слоя и уменьшения сопротивления переносу, причиной которых могут быть фазовые переходы в оксидном слое или металлическом ядре частиц [2]. В работе [3] отмечается, что причинами ускорения воспламенения и горения металлических частиц, кроме

фазовых переходов, могут быть и другие процессы, определяющие неустойчивость оксидного слоя и ускорение воспламенения. Реакционная способность может быть повышена также за счет увеличения дисперсности металлического горючего [4]. Однако в данном случае возникают проблемы, связанные со стабильностью ультра- и наноразмерных частиц металла в условиях их хранения и совмещения с компонентами энергетических конденсированных систем [5]. По этой причине наиболее привлекательны для практического применения алюминиевые порошки микронных размеров типа АСД [5, 6], что выдвигает на передний план проблему их активации, сопряженную с необходимостью создания методов подавления или устранения эффекта барьерного слоя. Таким образом, при разработке энергетических смесевых составов на основе порошков алюминия микронных размеров большое значение приобретает исследование механизмов влияния модификаторов на устойчивость барьерного слоя конденсированных продуктов окисления на поверхности их частиц.

Проведенное ранее исследование влияния добавок пентоксида ванадия на кинетику окисления порошка АСД-4 при нагревании на воздухе показали высокую эффективность метода дифракционного фазового анализа с использо-

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-00061 мол.а).

© Шевченко В. Г., Еселевич Д. А., Попов Н. А., Красильников В. Н., Винокуров З. С., Анчаров А. И., Толочко Б. П., 2018.

ванием синхротронного излучения [7]. Однако дифрактограммы были сняты лишь для температур 773, 923, 1 173 и 1 373 К, которые согласно данным термогравиметрического анализа [6] не входят в температурный интервал наиболее интенсивного окисления образца, что не позволило установить полную картину фазообразования. С учетом этого обстоятельства основной целью настоящей работы является изучение процесса окисления модифицированного пентоксидом ванадия порошка АСД-4 в температурном интервале $873 \div 1\,073$ К, охватывающем область активного взаимодействия модифицированного порошка АСД-4 с кислородом воздуха.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта модификации использовали порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом [8]. Определенное объемным методом [9] массовое содержание активного металла (Al) в исследуемом порошке составляло 98.7 ± 0.5 %, удельная площадь поверхности — 0.4 ± 0.04 м²/г. Процесс модифицирования включал в себя стадии смешения порошка металла с гидрогелем состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$, содержащим 4.6 % V_2O_5 , при комнатной температуре, просушивания смеси на воздухе при температуре $T = 353$ К и прокаливания при $T = 623$ К для полного удаления воды [10–12].

Синтез гидрогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ осуществляли путем термгидролиза V_2O_5 при вылипании его расплава в термостойкий стакан с интенсивно перемешиваемой дистиллированной водой [6]. Для повышения содержания ванадия полученный гидрогель концентрировали упариванием на водяной бане. Это позволило в результате однократной пропитки гелем получить образцы с массовым содержанием ванадия около 0.8 %.

Изучение особенностей химического взаимодействия при окислении на воздухе исходного порошка алюминия и модифицированного V_2O_5 проводили рентгеновским дифракционным методом с использованием синхротронного излучения от накопителя ВЭПП-3 на станции 4-го канала [13]. При этом монохроматическое излучение (длина волны $\lambda = 0.368$ Å) проходило сквозь слой образца толщиной $2 \div 2.5$ мм, а дифракционная картина регистрировалась плоским двухкоординатным детектором MAR345 фирмы «Marresearch».

Исследуемый образец порошка устанавливали в отверстие держателя из оксида алюминия и нагревали со скоростью 10 К/мин до температуры 1 373 К. Удельную площадь поверхности порошков оценивали методом низкотемпературной десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). ИК-спектры были получены на ИК фурье-спектрометре Tensor 27 в частотном диапазоне $4\,000 \div 400$ см⁻¹ при таблетировании порошков с KBr. Оценку толщины оксидной пленки на поверхности исходного порошка АСД-4 и на поверхности модифицированного пентоксидом ванадия и ее изменение в процессе термического окисления на воздухе при нагревании от комнатной температуры до 923 К проводили методом эллипсометрии (эллипсометр ЛЭФ-3М, $\lambda = 0.638$ нм, угол падения 45°). Порошки компактировали в форме таблеток путем запрессовки под давлением 29.4 МПа. Спрессованные таблетки имели плоскую зеркальную поверхность. Элементный анализ исследуемых образцов на содержание ванадия и железа выполняли методом атомной адсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен — воздух на приборе Perkin-Elmer и методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивной плазмой JY-48.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эллипсометрическое исследование окисления модифицированного порошка алюминия в интервале температуры $T = 298 \div 873$ К не показало существенного изменения толщины оксидной пленки по сравнению с исходной. Поскольку объектами исследования в этом случае были прессованные в виде таблеток порошки, обработку экспериментальных данных проводили с использованием модифицированной номограммы $\Delta-\psi$, предназначенной для расчета толщины оксидной пленки и объемной доли металла в порошках в процессе их окисления [14]. На этой номограмме (рис. 1) горизонтальные линии соответствуют линиям равной толщины оксида, вертикальные — соответствующим значениям объемной доли металла. Если известны показатели преломления обоих компонентов, то связь между ними и их объемными долями выражается уравнением Максвелла — Гарнетта для поляризуемости молекул:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = q \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + (1 - q) \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}, \quad (1)$$

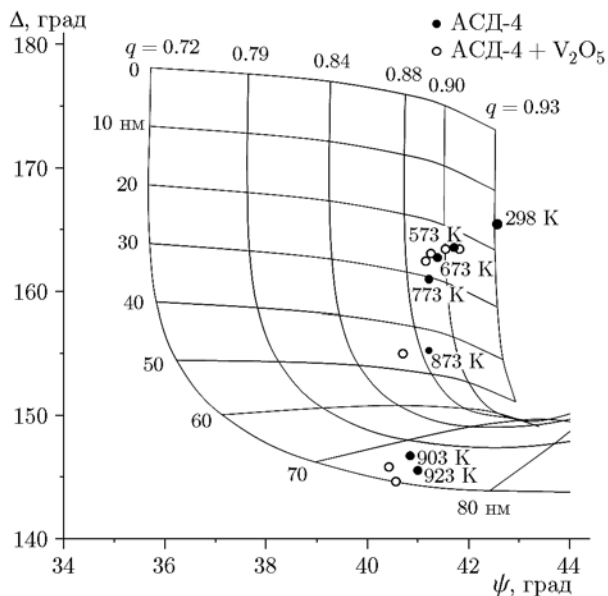


Рис. 1. Номограмма Δ – ψ для определения толщины оксидной пленки и доли металла в прессованном порошке в процессе окисления

где q — объемная доля металла; $1 - q$ — объемная доля оксида; n — показатель преломления прессованного порошка (таблетки); n_1 — показатель преломления оксида; $N_2 = n_{\text{мет}} - ik_{\text{мет}}$ — показатель преломления металла (алюминий), $k_{\text{мет}}$ — коэффициент поглощения металла.

Экспериментальные точки указывают, что для исходного порошка АСД-4 средняя толщина оксидной пленки равна 16 ± 5 нм, для исходного порошка АСД-4 + V_2O_5 средняя толщина модифицированного слоя (оксид + V_2O_5) несколько выше — около 24 ± 5 нм.

Из литературных данных [4] и оцененной величины удельной площади поверхности практически сферических частиц алюминиевого порошка марки АСД-4 следует, что средний диаметр частиц равен 10 мкм. С учетом массового содержания активного металла (металлического ядра частицы), равного 98.7 %, можно вычислить объем металлического ядра и толщину оксидной оболочки.

Согласно расчету толщина пленки составляет 15 нм, что практически совпадает с результатами эллипсометрических исследований (16 ± 5 нм). Модифицированный слой (в идеальном случае — гладкая, сплошная поверхность Al_2O_3) должен увеличить свою толщину за счет нанесения V_2O_5 . При содержании металлического ванадия в модифицированном

порошке 0.8 % [3] расчетная толщина пленки V_2O_5 на частице АСД-4 диаметром 10 мкм составляет 19.9 нм.

С учетом дефектности реальной поверхности частицы АСД-4, т. е. возможности пропитки оксидного слоя гелем, его сложной структуры и действия давления при прессовании таблетки, получена расчетная толщина слоя V_2O_5 19.9 нм, что согласуется с данными эллипсометрии (24 ± 5 нм). Следует также отметить, что при построении номограммы (см. рис. 1) не учитывались оптические постоянные оксида ванадия в связи с малым его содержанием в порошке, и это могло повлиять на значение толщины пленки модифицированного порошка.

На рис. 2 приведена зависимость толщины поверхностной пленки на прессованных образцах от температуры, свидетельствующая о том, что в диапазоне $T = 298 \div 733$ К прессованные порошки ведут себя одинаково. Толщина пленки на обоих образцах возрастает незначительно. Лишь при нагревании до $T = 773$ К и выше начинается ее активный рост. Это явление характерно для окисления поверхности алюминия и связано с формированием $\gamma-Al_2O_3$ [15], что согласуется и с результатами термogravиметрического анализа порошков АСД-4 [16]. Активный рост толщины пленки при $T > 770$ К объясняется увеличением проницаемости оксидного слоя в процессе перехода аморфной оксидной пленки в кристаллическое состояние [1].

О присутствии пентоксида ванадия в модифицированном порошке алюминия в виде

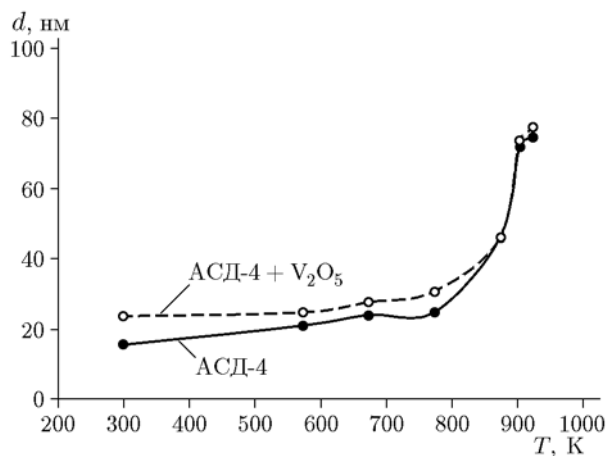


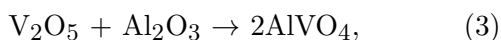
Рис. 2. Зависимость толщины оксидной пленки в прессованных порошках алюминия от температуры

ксерогеля свидетельствует наличие на его ИК-спектре полос с максимумами поглощения при $1010 \div 1005$, $770 \div 750$ и $510 \div 505$ см^{-1} , отвечающих частотам колебаний кратных, мостиковых и ординарных связей ванадий — кислород в структуре $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [12, 17] и продукта его дегидратации [10].

Таким образом, данные эллипсометрии, ИК-спектроскопии и элементного анализа указывают на то, что образцы, полученные в результате пропитки порошка алюминия ванадийсодержащим гидрогелем, просушивания и прокаливании при $T = 623$ К на воздухе, представляют собой систему, в которой пентоксид ванадия фиксируется на дефектной поверхности оксидного слоя. Известно, что ксерогели $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образующиеся в результате частичной дегидратации соответствующих гелей, имеют квазидвумерную слоистую структуру, что позволяет эффективно пропитывать высокодисперсные материалы и формировать на их поверхности устойчивые пленки [17–19]. Пропитка порошка АСД-4 гелем $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с последующей сушкой и прокаливанием образца согласно описанной выше методике обуславливает увеличение его удельной площади поверхности более чем в два раза (от 0.4 до $0.873 \text{ м}^2/\text{г}$).

По данным [20] поверхностное натяжение V_2O_5 при $T = 970$ К составляет 94 кДж/м^2 , а при температуре плавления Al_2O_3 — 690 кДж/м^2 [21], поэтому расплав V_2O_5 при контакте с поверхностью оксида алюминия за счет капиллярных сил способен проникать непосредственно к границе раздела фаз металл — оксид.

Температуры плавления алюминия и V_2O_5 достаточно близки (933 и 953 К соответственно), и в момент нарушения сплошности оксидной пленки появления жидкого алюминия и его интенсивного окисления возникают локальные разогревы, приводящие к плавлению V_2O_5 и практически одновременному протеканию реакций



как было показано в [2]. Следует отметить высокую теплоту термитной реакции (2), которая составляет 915.6 кДж/моль [22].

В работе [7] показано, что модифицированный пентоксидом ванадия порошок АСД-4 на-

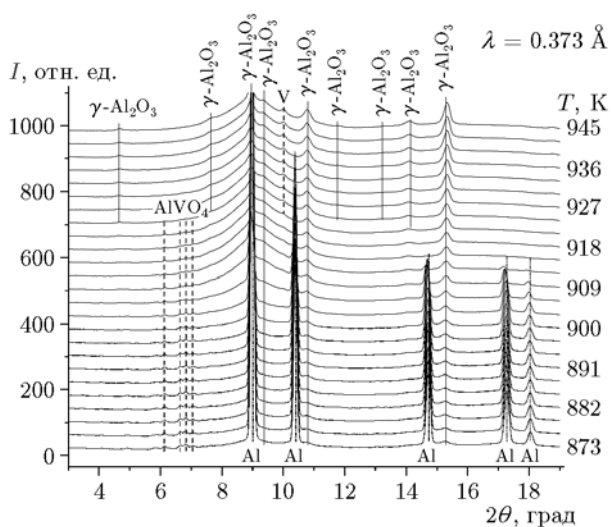


Рис. 3. Серия дифрактограмм системы Al— V_2O_5 при $T = 873 \div 945$ К

чинает заметно взаимодействовать с кислородом воздуха при $T \approx 773$ К, т. е. ниже точек плавления Al и V_2O_5 . Также установлено, что при $T = 923$ К на дифрактограмме фиксируются линии жидкой фазы, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlVO_4 . В настоящей работе в результате подробного дифракционного анализа при аналогичных условиях съемки образование AlVO_4 имело место уже при температуре 873 К (рис. 3), близкой к температуре образования AlVO_4 ($T = 893$ К), оцененной в [23] при изучении взаимодействия компонентов смеси состава 33 % Al + 67 % V_2O_5 с использованием высокотемпературного рентгенофазового анализа. Следует отметить, что определение температуры процессов в условиях интенсивного окисления и горения является весьма сложной задачей, решение которой приводит к достаточно высоким погрешностям. В [23] относительная погрешность определения температуры составляла около 5 %. В этих же пределах оценивается погрешность в нашем эксперименте, поскольку термopара в корундовом чехле устанавливалась на расстоянии $0.1 \div 0.2$ мм от образца и на таком же расстоянии ниже пучка излучения. Непосредственный контакт термopары с реакционным фронтом в данной схеме метода дифракции осуществить весьма сложно. К реальному снижению температуры начала взаимодействия могут привести и размеры взаимодействующих частиц [24, 25]. Можно предположить, что наноразмерные слои V_2O_5 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, как это установлено выше методом

эллипсомерии, могут вступать во взаимодействие при более низких температурах [24, 25], инициируя процесс окисления.

При дальнейшем нагреве идет формирование γ - Al_2O_3 , при $T \approx 915$ К исчезают рефлексы кристаллического алюминия, что означает переход основной массы алюминия в жидкое состояние. Это происходит при температуре на 18 К ниже справочной температуры плавления и свидетельствует о занижении термометром реальной температуры образца. После плавления отмечается возникновение линий металлического ванадия, зарождение α - Al_2O_3 и увеличение интенсивности рефлексов γ - Al_2O_3 (рис. 4).

Нагревание в интервале $T = 1017 \div 1071$ К свидетельствует о значительном увеличении количества высокотемпературной модификации оксида α - Al_2O_3 (рис. 5). Сохраняется линия металлического ванадия, и лишь при максимальной температуре эксперимента (1071 К) отмечается наличие в продуктах взаимодействия рефлекса, соответствующего VO.

Для достоверности оценки полученных дифрактограмм был проведен полнопрофильный анализ фазового состава методом Ритвельда с использованием программного обеспечения MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [26] и баз данных Crystallography Open Database [27]. В качестве примера на рис. 6 приведены результаты анализа дифрактограммы, полученной при $T = 873$ К. Из рисунка следует, что массовое содержание AlVO_4

составляет около 3.6 %, остальное — жидкий алюминий и ≈ 6 % γ - Al_2O_3 . Результаты полнопрофильного анализа при $T = 945 \div 1045$ К свидетельствуют о содержании металлического ванадия в количестве $0.8 \div 0.9$ %, что хорошо согласуется с результатами химического анализа ванадия в модифицированном слое (0.8 %). Выше $T = 1045$ К однозначно идентифицировать фазы, содержащие ванадий, не удастся.

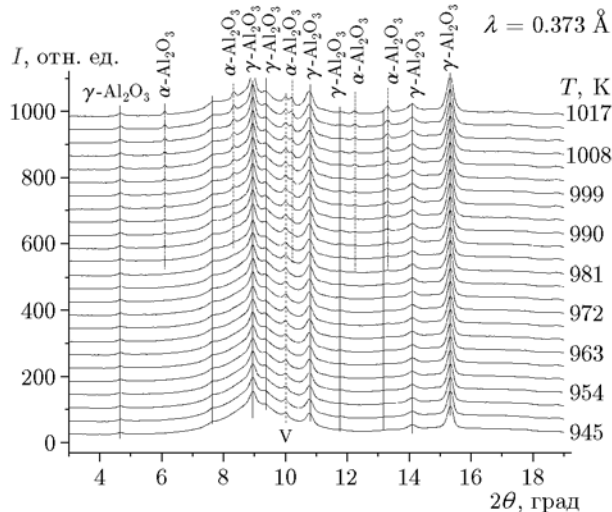


Рис. 4. Серия дифрактограмм системы $\text{Al}-\text{V}_2\text{O}_5$ при $T = 945 \div 1017$ К

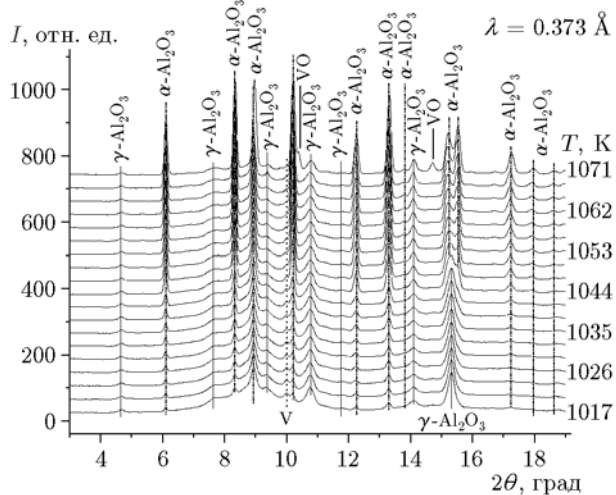


Рис. 5. Серия дифрактограмм системы $\text{Al}-\text{V}_2\text{O}_5$ при $T = 1017 \div 1071$ К

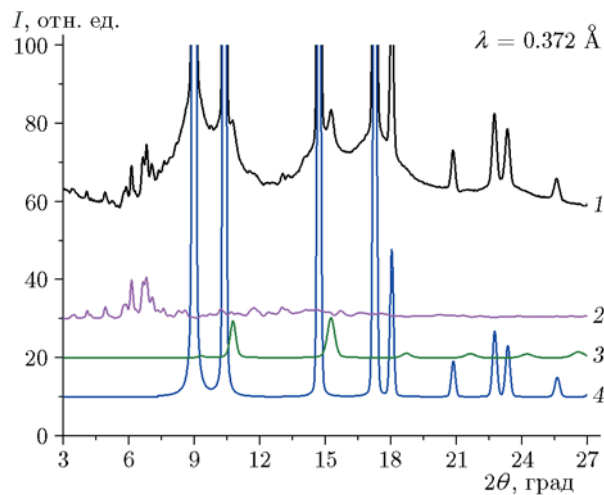


Рис. 6. Дифрактограмма порошка АСД-4, модифицированного $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при $T = 873$ К: 1 — эксперимент; 2 — AlVO_4 P(-)1 9012337 COD, 3.6 %; 3 — γ - Al_2O_3 Fm(-)3m PDF 75-921, 6 %; 4 — $\text{Al Fm}(-)3\text{m}$ PDF 4-787, 90.4 %

ВЫВОДЫ

Кроме фазовых переходов в оксидном слое и металле, на процесс окисления АСД-4, модифицированного V_2O_5 , накладываются химические реакции взаимодействия компонентов системы $Al-Al_2O_3-V_2O_5-O_2$.

Термитная реакция (2) и реакция образования низкоплавкого оксида $AlVO_4$ (3) инициируют окисление алюминия.

Постоянные изменения фазового состава продуктов окисления, связанные с поверхностной активностью оксида ванадия и его поливалентностью, обеспечивают возмущения, приводящие к потере защитных свойств оксидной пленкой на поверхности частиц и облегчению тепло- и массопереноса в зону химической реакции.

Работа частично выполнена с использованием инфраструктуры ЦКП «СЦСТИ» на базе ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мальцев В. М., Брейтер А. Л., Попов Е. Н., Великанов В. П. О некоторых закономерностях горения дисперсных металлов в конденсированных системах // Физика конденсированных систем. — 1989. — № 32. — С. 77–87.
2. Beckstead M. W. Summary of aluminum combustion // Paper presented at the RTO/VKI Special Course on «Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion», held in Rhode-Saint-Genese, Belgium, 27–31 May 2002. — Publ. in RTO-EN-023.
3. Майнкен Д. Воспламенение металлических частиц и неустойчивость оксидного слоя // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 2. — С. 39–52.
4. Горение нанопорошков металлов / Громов А. А., Хабас Т. А., Ильин А. П., Попенко Е. М., Коротких А. Г., Архипов В. А., Дитц А. А., Строкова Ю. И., Толбанова Л. О. — Томск: Дельтаплан, 2008.
5. Шевченко В. Г. Направление модификации дисперсного алюминия для энергетических конденсированных систем // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Машиностроение. — 2012. — № 33. — С. 101–106.
6. Шевченко В. Г., Еселевич Д. А., Конюкова А. В., Красильников В. Н. Влияние ванадийсодержащих активирующих добавок на окисление порошков алюминия // Хим. физика. — 2014. — Т. 33, № 10. — С. 10–17.
7. Шевченко В. Г., Красильников В. Н., Еселевич Д. А., Конюкова А. В., Анчаров А. И., Толочко Б. П. Влияние V_2O_5 на механизм окисления порошка АСД-4 // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 70–76.
8. Гопиенко В. Г., Назаров Б. П., Волков Н. В. и др. Разработка и исследование технологии производства порошков алюминия высокой чистоты // Получение, свойства и применение распыленных металлических порошков. — Киев: ИПМ АН УССР, 1979. — С. 103–112.
9. Силаев В. А., Путимцев Б. Н. Получение легированных порошков распылением расплавов азотом // Получение, свойства и применение металлических порошков. — Киев: ИПМ АН СССР, 1976.
10. Gotic M., Popovic S., Ivanda M., Music S. Sol-gel synthesis and characterization of V_2O_5 powders // Mater. Lett. — 2003. — P. 3186–3192.
11. Du G., Seng K. H., Guo Z., Liu J., Li W., Jia D., Cook C., Liu Z., Liu H. Graphene- $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel composite cathodes for lithium ion batteries // RSC Adv. — 2011. — V. 4. — P. 690–697.
12. Avansi W., Ribeiro C., Leite E. R., Mastelaro V. R. Vanadium pentoxide nanostructures: an effective control of morphology and crystal structure in hydrothermal conditions // Crystal Growth Design. — 2009. — V. 9. — P. 3626–3631.
13. Ancharov A. I., Manakov A. Yu., Mezentsev N. A., et al. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storagering // Nucl. Inst. Meth. A. — 2001. — V. 470, N 12. — P. 80–83.
14. Пат. № 2463554 РФ. Способ определения толщины тонкой прозрачной пленки / Л. А. Акашев, В. Г. Шевченко, В. А. Кочедыков, Н. А. Попов. — Оpubл. 10.10.12.
15. Акашев Л. А., Попов Н. А., Кузнецов М. В. и др. Термическое окисление поверхности бинарных сплавов $Al + PЗМ$ // Журн. физ. химии. — 2015. — Т. 89, № 5. — С. 287–291.
16. Кононенко В. И., Шевченко В. Г. Физико-химия активации дисперсных систем на основе алюминия. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
17. Волков В. Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987.
18. Zhao J., Wang G., Li X., Li C. Intercalation of conducting poly (*N*-propane sulfonic acid aniline) in V_2O_5 xerogel // J. Appl. Polymer Sci. — 2007. — V. 103. — P. 2569–2574.
19. Lee C. Y., Marschilok A. C., Subramanian A., Takeuchi K. J., Takeuchi E. S. Synthesis and characterization of sodium vanadium oxide gels: the effects of water (*n*) and sodium (*x*) content on the electrochemistry of $Na_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2011. — V. 13. — P. 18047–18054.
20. Lang G. Einfluss von Zusatzelementen auf die Oberflächenspannung von flüssigem Reinstaluminium // Aluminium (BRD). — 1974. — Bd 50, N 11. — S. 731–734.
21. Физико-химические свойства оксидов: справочник / под общей ред. Г. В. Самсонова. — М.: Машиностроение, 1978.

22. **Kumar S., Krishnamurthy N.** Synthesis of V—Ti—Cu alloys by aluminothermic — reaction of its oxides // Proc. Application of Ceramics. — 2011. — V. 5, N 4. — P. 181–186.
23. **Шарипова Н. С., Ксандопуло Г. И.** Фазовые и структурные превращения и механизм развития СВС при горении смеси V_2O_5 —Al // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 6. — С. 659–668.
24. **Андриевский Р. А., Хачоян А. В.** Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов // Рос. хим. журн. — 2009. — Т. 52, № 2. — С. 4–14.
25. **Русанов А. И.** Коллоидно-химические аспекты нанонауки // Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение. — Минск: Беларус. навука, 2009. — С. 71–90.
26. **A Rietveld** extended program to perform the combined analysis: diffraction, fluorescence and reflectivity data using X-ray, neutron, TOF or electrons. — Access mode: <http://maud.radiographema.eu> (10.09.2016).
27. **Open-access** collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers. — Access mode: <http://www.crystallography.net> (12.09.2016).

*Поступила в редакцию 28/XI 2016 г.,
в окончательном варианте — 21/IV 2017 г.*
