

- ме горения перхлората аммония // Изв. АН СССР. Сер. хим.—1966.— № 3.— С. 422.
6. Fong C. W., Smith R. F. The effect of binder, particle size and catalys on the burning rates of PETN and RDX composite propellants // Combust. Sci. Technol.—1988.— 57.— P. 1.
 7. Kubota N. et al. Combustion of nitramine composite propellants // AIAA Paper.—1981.— 81.— P. 1582.
 8. Fong C. W., Hamshere B. L. The mechanism of burning rate catalysis in composite propellants by transition metal complexes // Combust. Flame.—1986.— 65.— P. 71.
 9. Manelis G. B., Strunin V. A. The mechanism of ammonium perchlorate burning // Ibid.—1971.— 17.— P. 69.
 10. Струнин В. А., Фирсов А. Н. и др. Режимы горения летучих веществ, разлагающихся в конденсированной и газовой фазах // ФГВ.—1986.— 22, № 1.— С. 40.
 11. Орлов В. Н. Исследование высокотемпературной кинетики процессов, протекающих при горении перхлората аммония и смесевых систем: Канд. дис.—Новосибирск, 1983.
 12. Струнин В. А., Фирсов А. Н. и др. Закономерности гетерогенного горения слоевой системы // ФГВ.—1989.— 25, № 5.— С. 25.
 13. Boggs T. L. Deflagration rate, surface structure and subsurface profile of self-deflagration single crystals of ammonium perchlorate // AIAA. J.—1970.— 8, N 5.— P. 867.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 27/VII 1992

УДК 546.621 + 541.182.024

*Ю. А. Мазалов, В. В. Богданова, Л. С. Ивашкевич,
Г. Я. Павловец, В. В. Чиннов*

СОСТАВ И СТРУКТУРА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Методами рентгенографии, калориметрии и атомно-эмиссионного анализа исследованы состав и структура ультрадисперсных порошков на основе алюминия. Образцы получены совместной электродуговой плазменной переконденсацией алюминия и легирующего металла (медь, хром, цинк, кобальт). Установлено, что состав и структура легированных ультрадисперсных порошков алюминия определяются природой легирующего металла.

Одно из эффективных направлений повышения реакционной активности алюминия — перевод частиц металла в ультрадисперсное состояние (размер частиц менее 1 мкм). Ультрадисперсные порошки (УДП), полученные высокоскоростным (более 10^6 К/с) охлаждением металлов в жидком и парообразном состояниях, характеризуются нарушением идеальной структуры кристаллов, что обуславливает повышение их реакционной способности. Один из путей дальнейшего увеличения последней — легирование алюминия другими металлами, так как вакансии, примесные атомы внедрения и замещения повышают дефектность структуры и, следовательно, реакционную способность.

Неравновесные условия совместного осаждения алюминия и легирующего металла оказывают влияние на растворимость последнего в твердом алюминии и на фазовый состав продуктов (см., например, [1]).

В настоящей работе исследованы состав и структура УДП, полученные электродуговой плазменной переконденсацией Al и легирующего металла, в качестве которого использовались Cu, Cr, Zn и Co.

В экспериментах использовались металлические алюминий, медь, хром, цинк и кобальт марки ч. Исходное массовое содержание легирующего металла составляло 5%. УДП получены совместной переконденсацией Al и легирующего металла по методу [2]. При этом скорость охлаждения металлов составляла 10^6 К/с. Элементный состав полученных

© Ю. А. Мазалов, В. В. Богданова, Л. С. Ивашкевич, Г. Я. Павловец, В. В. Чиннов, 1993.

Т а б л и ц а 1

УДП Al—M	Al, %	M, %	Другие ме- таллы и Si, %	C: H	Максимальная растворимость (равновесное ус- ловие) [1]
Al	95,4	—	0,032	0,68; 0,46	—
Al—Cu	89,7	4,4	0,232	—	5,67
Al—Cr	90,1	2,4	0,331	—	0,77
Al— {Cu, Cr}	90,2	1,4	0,031	0,53; 0,44	—
	90,2	2,3	0,031	0,53; 0,44	—
Al—Zn	92,1	2,6	0,042	—	82,8
Al—Co	90,8	1,8	0,232	—	0,02

П р и м е ч а н и е. Содержание связанного кислорода не определялось. При получении УДП Al—(Cu, Cr) взято 5% легирующих металлов с массовым соотношением Cu : Cr = 1 : 2.

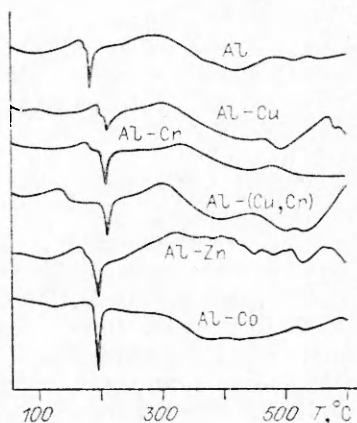
УДП исследовали с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа на кварцевом спектрографе ИСП-28. Погрешность определения массового содержания элемента не превышала 10 %.

Рентгенографический анализ проводился на дифрактометре HZG 4A (ГДР, Карл Цейсс, Йена) с использованием излучения CuK_α (Ni-фильтр). Скорость записи рентгенограмм для фазового анализа составляла 1 град/мин. Для определения параметров элементарных ячеек кристаллических решеток применяли запись со стандартом (Si-стандарт) со скоростью 0,5 град/мин. Термоаналитические данные получены на термоанализаторе ТА-3000 (Mettler, Швейцария).

В табл. 1 представлены данные по элементному составу полученных УДП Al—M, а также указана максимальная растворимость легирующего металла в твердом алюминии в равновесных условиях. Очевидно, что при получении УДП такие металлы, как Cr и Co, взяты в избытке по отношению к указанной максимальной растворимости. Их содержание в УДП Al—Cr и Al—Co превышает равновесную растворимость в твердом алюминии в 3 и 90 раз соответственно.

Как и следовало ожидать [3], исследованные УДП на основе Al имеют повышенную дефектность кристаллической структуры, что проявляется в характере тепловыделения при их нагревании в инертной атмосфере до температуры плавления Al (см. рисунок). Для всех образцов характерны три зоны тепловыделения: 100—400, 400—500 и 500—600 °C. Тепловыделение первой и второй зон, вероятно, обусловлено аннигиляцией дефектов кристаллической структуры частиц УДП. При повторном прогреве эти тепловые эффекты не отмечаются. В первой зоне для всех УДП наряду с экзотермическим эффектом наблюдается эндотермическое превращение в диапазоне 180—220 °C, которое, вероятно, связано с окисдно-гидроксидными превращениями (переход гиббсита в бимит). Это предположение подтверждается исчезновением эндоэффекта при повторном нагреве образцов и его отсутствием при термоанализе неокисленных пирофорных УДП.

Третья зона тепловыделения обусловлена структурными превращениями (изменениями фазового состава) при прогреве УДП. С целью объяснения особенностей термических превращений в УДП при $T > 500$ °C проведен анализ фазового состава легированных УДП и его изменения при прогреве (500 °C, 30 мин).



Т а б л и ц а 2

Легирующий элемент	УДП без термической обработки		УДП после термической обработки	
	Кристаллическая фаза	Параметры ячейки, Å	Кристаллическая фаза	Параметры ячейки, Å
—	Al	4,047	Al	4,047
Cu	Тв. раствор на основе Al, CuAl ₂ (сл.)	4,039	Al, CuAl ₂	4,046
Cr	Al, Cr ₂ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃ (сл.)	4,046	Al, Cr ₂ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃ (сл.)	4,046
Cu, Cr	Al, Cr ₂ Al ₁₃ (сл.)	4,046	Al, Cr ₂ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃ (сл.)	4,047
Zn	Al, Zn, Al ₂ O ₃ (сл.)	4,046	—	—
Co	Al, δ-Al ₂ O ₃ , Co	4,046	Al, δ-Al ₂ O ₃ , Co	4,046

П р и м е ч а н и е. При наличии оксида алюминия в виде следов определение его кристаллической модификации не представляется возможным. Прокаливание УДП Al—Zn приводит к его сгоранию.

Согласно рентгенографическим данным, УДП Al—Cu представляет собой твердый раствор меди в алюминии с параметром кубической элементарной ячейки $a = 4,039$ (1) Å, что существенно ниже такового для нелегированного ультрадисперсного Al (табл. 2). Согласно [4], параметр элементарной ячейки алюминия $a = 4,0494$ Å. В УДП Al—Cu обнаруживаются также следовые количества интерметаллического соединения CuAl₂. Прокаливание УДП Al—Cu приводит к распаду твердого раствора — выделению интерметаллической фазы CuAl₂ (тетрагональная сингония, параметры элементарной ячейки $a = 6,063$ Å, $c = 4,872$ Å [5]). Стадии распада твердого раствора при прокаливании здесь не изучались, однако следует ожидать, что они соответствуют стадиям старения сплавов Al—Cu [6]. Можно полагать, что на кривой ДСК УДП Al—Cu (кривая 2) распаду твердого раствора отвечает область температур 500—600 °C.

Согласно рентгенографическим данным, фазовый состав УДП Al—Cr представлен алюминием, интерметаллическим соединением Cr₂Al₁₃, а также следовыми количествами оксида алюминия. Прокаливание не изменяет фазового состава, что подтверждается также термоаналитическими исследованиями.

Кристаллические фазы УДП Al—(Cu, Cr) представлены алюминием и следовыми количествами Cr₂Al₁₃. Термическая обработка приводит к дополнительной кристаллизации последнего, а также появлению оксида алюминия. Весьма неожиданно, что присутствие Cu никоим образом себя не обнаруживает, хотя она содержится в достаточном количестве. Учитывая, что металлические радиусы хрома и меди весьма близки (1,27 и 1,28 Å соответственно), можно предположить, что в УДП Al—(Cu, Cr) содержится смешанный интерметаллид (Cu, Cr)₂Al₁₃, где атомы Cu статистически располагаются в позициях атомов хрома структуры. Анализ кривой 4 дает основание полагать, что при $T > 550$ °C начинаются процессы фазовых изменений в УДП Al—(Cu, Cr). Возможно им соответствует выделение (Al, Cu)-интерметаллической фазы (например, CuAl₂).

УДП Al—Zn включают кристаллические алюминий, цинк и следы оксида алюминия. Прокаливание порошка в инертной атмосфере приводит к сгоранию образца (в остаточном кислороде), что согласуется с термоаналитическими исследованиями (кривая 5).

Фазовый состав УДП Al—Co представлен алюминием, оксидом алюминия (δ-модификация), а также кристаллическим кобальтом (β-модификация). Прокаливание УДП не изменяет фазового состава, что подтверждается термоаналитическими данными (линия).

Итак, выполненные исследования легированных ультрадисперсных порошков алюминия показывают, что их состав и структура зависят от

природы модифицирующего металла. Существенно неравновесные условия получения УДП обуславливают высокую степень дефектности их структуры. Ряд дефектов характерен как для легированных, так и для нелегированного УДП алюминия. Другая часть дефектов обусловлена наличием специфических структурно-фазовых образований. Легирование металлами УДП алюминия должно повышать их реакционную активность (например, интенсифицировать процессы окисления Al на ранних стадиях горения), однако следует ожидать, что степень влияния различных металлов будет различной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энтони У. Х. и др. Алюминий: свойства и физическое металловедение.— М.: Металлургия, 1989.
2. Морохов И. Д., Трусов Л. И. Ультрадисперсные металлические среды.— М.: Атомиздат, 1977.
3. Петров Ю. И. Физика малых частиц.— М.: Наука, 1982.
4. Swanson H. E., Tatge E. Standard X-ray diffraction powder patterns. National Bureau of Standards, Circular 539.— 1953.— V. 1.
5. Having E. et al. // J. Less-Common Metals.— 1972.— 27.— P. 169.
6. Hornbogen E. // Aluminium.— 1969.— 43.— P. 115.
7. Cooper J. // Acta Crystallogr.— 1960.— 13.— P. 257.

г. Минск

Поступила в редакцию 13/VIII 1991

УДК 662.215.4

С. М. Рябых, В. С. Долганов, К. Ш. Карабукаев

НЕТЕРМИЧЕСКОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ВЗРЫВА АЗИДОВ СЕРЕБРА И СВИНЦА ИМПУЛЬСОМ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

На основании сравнительного анализа литературных данных по возбуждению детонации инициирующих ВВ простым энергетическим импульсом (удар, трение, вспышка света, луч огня), интерпретируемых с помощью тепловой теории взрыва, и экспериментальных результатов по инициированию взрыва ВВ импульсом быстрых электронов, рассматривается модель нетермического инициирования взрыва азидов серебра и свинца при облучении их плотным пучком быстрых электронов. Предполагается, что в данном случае очаг инициирования находится в области с сильно возбужденной электронной подсистемой, образуемой путем концентрирования генерируемых излучением свободных электронов и дырок.

Для интерпретации возбуждения детонации в инициирующих взрывчатых веществах (ИВВ) при импульсном энергетическом воздействии с успехом использовалась тепловая теория взрыва [1], в которой рассматривалось преобразование механической или световой энергии в тепловую с дальнейшим созданием очага инициирования («горячей точки», размеры которого 0,1—10 мкм, а температура 400—600 °С) или зажигания ИВВ сильно поглощающими свет посторонними включениями (продуктами медленного химического разложения, которые при воздействии лазерного импульса нагреваются до температуры вспышки [2]). Однако такой подход вызывает серьезные трудности при интерпретации результатов по инициированию взрыва ИВВ лазерными и электронными импульсами, при которых минимальная энергия инициирующего импульса составляет для азидов тяжелых металлов сотые доли джоулей на квадратный сантиметр [2, 3], что дает разогрев приповерхностного слоя на несколько десятков градусов, тогда как температура вспышки этих веществ ~300 °С [4]. Это позволяет предположить существование нетеплового механизма возбуждения детонации ИВВ при воздействии коротких импульсов излучения.

© С. М. Рябых, В. С. Долганов, К. Ш. Карабукаев, 1993.