

УДК 546.32.33.881:546.62:669.094.3:539.26:548.73

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА ИСХОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ V_2O_5 ПОРОШКОВ АСД-4 НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ

В. Г. Шевченко¹, Д. А. Еселевич¹, З. С. Винокуров^{2,3}, А. В. Конюкова¹¹Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, shevchenko@ihim.uran.ru²Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, 630090 Новосибирск³Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск

Рентгенодифракционным методом с использованием синхротронного излучения проанализирована последовательность образования фаз в процессе окисления исходного и модифицированного порошков Al при нагревании в окислительных газовых средах со скоростями 10 и 100 К/мин. Установлено, что увеличение скорости нагрева модифицированного порошка АСД-4 приводит к активному росту метастабильных фаз оксида алюминия (θ - и δ' - Al_2O_3), минуя фазу γ - Al_2O_3 . Выказаны предположения о формах существования ванадия в продуктах взаимодействия. Показано, что снятие диффузионных ограничений в системе ядро — оболочка (Al — Al_2O_3) может быть достигнуто в результате воздействия окисляющейся частицы алюминия на физико-химические процессы на межфазных границах.

Ключевые слова: алюминий, порошок, модификация, пентаоксид ванадия, окисление, скорость нагрева, фазовый анализ.

DOI 10.15372/FGV20190306

ВВЕДЕНИЕ

Высокие защитные характеристики оксидной пленки на поверхности частиц алюминия, используемого в качестве горючего в энергетических конденсированных системах (ЭКС), не позволяют полностью реализовать его энергетический потенциал [1, 2]. Несмотря на это, порошки алюминия микронных размеров наиболее широко используются в качестве горючего в смесевых составах твердых топлив [3]. Это связано с их высокой доступностью и технологичностью при производстве смесевых составов [3]. Наиболее широкое применение нашли порошки марок АСД, полученные по технологии распыления расплава алюминия инертным газом. В настоящее время достаточно хорошо разработаны методы получения более активных ультрадисперсных и наноразмерных порошков [4], но их использование осложняется технологическими трудностями при изготовлении и хранении зарядов [5]. В связи с

этим поиск модификаторов для снижения защитных характеристик барьерного слоя продуктов окисления на поверхности частиц алюминия, используемого в качестве горючего, и исследование механизмов воздействия модификаторов на реакционную активность являются актуальными задачами современного материаловедения. Их решение позволит сформулировать фундаментальные основы получения новых энергетических материалов.

В работах [6, 7] представлены результаты разработки способа нанесения гидрогелей различной природы и исследования реакционной активности порошка АСД-4, модифицированного V_2O_5 , термическими методами. Показана высокая эффективность метода модификации поверхности частиц для повышения реакционной активности АСД-4 в условиях окисления в воздушной среде. В работах [8–10] нами было выполнено исследование изменения фазового состава модифицированного оксидом V_2O_5 порошка алюминия при нагреве в воздухе со скоростью 10 К/мин, исследование проводилось методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. Показано, что низкотемпературная активизация АСД-4 связана с разрушением покрывающей

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (тема № ААА-А16-116122810219-4) и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 16-32-00061 мол.а).

© Шевченко В. Г., Еселевич Д. А., Винокуров З. С.,
Конюкова А. В., 2019.

частицы металла оксидной пленки за счет взаимодействия оксидов алюминия и ванадия, а многообразие процессов фазообразования, протекающих при последующем нагреве модифицированного порошка алюминия, приводит к увеличению эффективности доставки кислорода к металлической поверхности. Более подробный фазовый анализ модифицированного V_2O_5 порошка АСД-4 в интервале температуры $873 \div 1071$ К, охватывающем область наиболее активного окисления, позволил установить, что уже при температуре 873 К идет образование легкоплавкого $AlVO_4$ ($T_{пл} = 968$ К). Установлено также, что в процессе нагрева и окисления частиц модифицированного АСД-4 за счет протекания термитной реакции между Al и V_2O_5 образуются металлический V, VO и интерметаллидные фазы соединений ванадия с алюминием. Таким образом, полученные ранее результаты свидетельствуют о том, что возмущения, возникающие при изменении фазового состава продуктов взаимодействия, приводят к потере защитных свойств барьерного слоя на поверхности частиц, что обеспечивает интенсивный тепло- и массоперенос в зону химической реакции на поверхности металлической фазы.

Для экзотермических гетерогенных реакций характерна сильная зависимость от теплового режима нагрева, поскольку температура поверхности, на которой протекают эти реакции, отличается от температуры окружающей среды [11]. В этой связи представляет интерес получение информации о процессах, происходящих при нагреве частиц с более высокой скоростью (>10 К/мин). В настоящей работе приведены результаты изучения особенностей окисления исходного и модифицированного порошков АСД-4 при скорости нагрева 100 К/мин. Как и в предыдущих работах, использовался модифицированный порошок алюминия с массовым содержанием ванадия около 0.8 %. Рентгеновские исследования *in situ* проводились в центре коллективного пользования «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» (ЦКП «СЦСТИ», ИЯФ). В работе представлены также результаты исследования процесса окисления в воздухе со скоростью нагрева 30 К/мин.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение особенностей фазообразования при окислении исходного и модифицированного

V_2O_5 порошка АСД-4 в ЦКП «СЦСТИ» проводили на станции «Прецизионная дифрактометрия», смонтированной на 6-м канале вывода синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 [12]. Длина волны излучения составляла $\lambda = 1.6421$ Å. Дифрактограммы регистрировались беспараллаксным однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОД-3М [13]. Нагрев образцов со скоростью 100 К/мин проводился в высокотемпературной проточной камере-реакторе XRК-900 производства Anton Paar (Австрия) в потоке газовой смеси 20 % O_2 + 80 % N_2 . Состав газовой смеси контролировался газоанализатором UGA-100 (Stanford Research Systems Inc.). Скорость подачи смеси составляла 100 мл/мин. Равномерность подачи газовой смеси обеспечивалась с помощью регулятора расхода газа SEC-Z500 (Horiba Ltd). Образец порошка объемом 7.7 мм³ загружали в открытый тигель-держатель из керамики Masco и помещали в камеру-реактор. Камеру располагали на дифрактометре таким образом, чтобы монохроматический пучок синхротронного излучения падал на поверхность образца под углом $\approx 15^\circ$. Данный угол выбран исходя из конструктивных ограничений станции. Меньший угол вызывает сильные искажения в больших углах дифракции из-за рассеивания с поверхности образца. Увеличение угла излучения может приводить к высыпанию образца из тигля при нагреве. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов $30 \div 60^\circ$.

Однокоординатный детектор ОД-3М с более высоким временным разрешением по сравнению с двухкоординатным детектором MAR345, использованным ранее на 4-м канале [14], позволил провести эксперимент с более высокой скоростью нагрева образца (100 К/мин). Время экспозиции составляло 20 с. Благодаря выбранному малому времени накопления сигнала, удалось достичь оптимума между высокой скоростью нагрева, с одной стороны, и получением более качественных дифрактограмм с меньшим уровнем шума — с другой. Выбор длины волны был обусловлен компромиссом между максимально возможным захватываемым диапазоном векторов рассеяния и уменьшением ошибки, связанной с глубиной проникновения пучка в образец. При длине волны $\lambda = 1.01$ Å и угле к поверхности $\approx 15^\circ$ глубина проникновения у алюминия составляет порядка 80 мкм, тогда как при

$\lambda = 1.6421 \text{ \AA}$ — уже около 18 мкм. Захватываемый диапазон векторов рассеяния для эксперимента с длиной волны $\lambda = 0.368 \text{ \AA}$ составлял $1 \div 8 \text{ \AA}^{-1}$, однако вследствие ограниченного углового диапазона для детектора ОД-ЗМ с длиной волны $\lambda = 1.6421 \text{ \AA}$ был выбран диапазон $2.1 \div 3.8 \text{ \AA}^{-1}$ ($30 \div 60^\circ$), который включает в себя наиболее интенсивные рефлексы всех фаз, представляющих интерес.

ТГ/ДСК-анализ (термогравиметрия/дифференциальная сканирующая калориметрия) проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC/PE со скоростью нагрева в воздухе 100 К/мин с использованием тонкостенных корундовых тиглей тарельчатого типа при одинаковой исходной массе образцов 15 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы модифицированного АСД-4, снятые в интервале температуры $981 \div 1148 \text{ K}$ в потоке газовой смеси 20 % $\text{O}_2 + 80 \text{ \% N}_2$. Из рис. 1 следует, что при температуре выше температуры плавления алюминия (981 К) фиксируются последние максимумы интенсивности, соответствующие кристаллическому алюминию. Эта температура на 48 К выше справочной температуры плавления (933 К), однако отличие находится в пределах погрешности измерений (50 К) и связано с условиями нагрева и фиксации температуры в газовом потоке. Выше 981 К зарегистрированы переход металла в жидкое состояние и начало формирования оксидных фаз. При

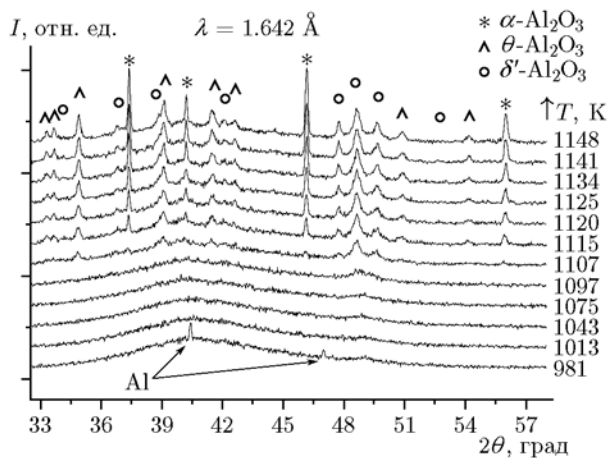


Рис. 1. Серия дифрактограмм системы Al— V_2O_5 при температуре $981 \div 1148 \text{ K}$

этом формируются δ' - и θ -модификации метастабильных фаз Al_2O_3 . Характерной особенностью является отсутствие γ - Al_2O_3 , но при температурах выше 1107 К идет формирование высокотемпературной фазы α - Al_2O_3 . Кроме того, по данным масс-спектрометрии отмечено значительное снижение содержания кислорода в потоке газа, прошедшего над образцом, при температурах активного формирования оксидных фаз. Охлаждение образца до комнатной температуры не привело к значительным фазовым изменениям, кроме появления фазы металлического алюминия.

На рис. 2 приведена дифрактограмма образца модифицированного АСД-4 после нагрева до 1148 К и охлаждения до комнатной температуры. Как видно из сравнения с дифрактограммой, полученной при температуре 1148 К (см. рис. 1), различия в фазовом составе заключаются только в кристаллизованном металлическом алюминии. Проведен полнопрофильный анализ Ритвельда для системы Al— V_2O_5 после нагрева до 1148 К и охлаждения до комнатной температуры с использованием программного обеспечения MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [15] и баз данных PDF-2. Показано достаточно хорошее соответствие между экспериментальной (кривая 1 на рис. 2) и модельной (кривая 2 на рис. 2) дифрактограммами, $R = 17 \%$, где R — взвешенный профильный R -фактор, характеризующий отклонение рассчитанной по модели рентгенограммы от экс-

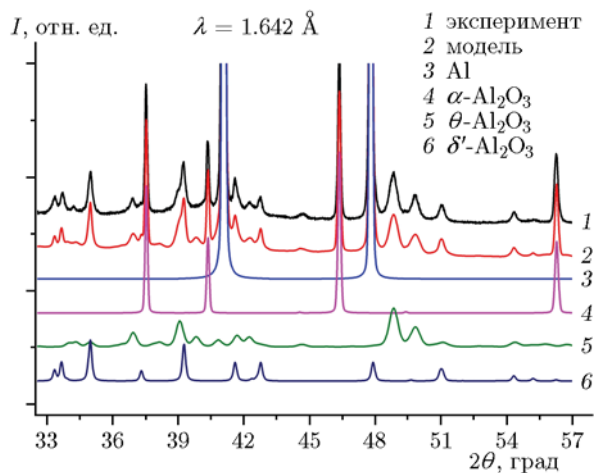


Рис. 2. Дифрактограмма АСД-4, модифицированного $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, после нагрева до 1148 К и охлаждения до комнатной температуры

периментальной [16]. Для данного эксперимента $R < 20$ %, что означает достаточно хорошее соответствие эксперимента и модели и позволяет судить о наличии следующих фаз:

- Al — 53 % ($Fm(-)3m$: $a = 4.0520$ (PDF 4-787: $a = 4.0494$));
- α - Al_2O_3 — 20 % ($R3(-)c$: $a = 4.7594$, $c = 12.993$ (PDF 46-1212: $a = 4.7587$, $c = 12.9929$));
- θ - Al_2O_3 — 9 % ($C2/m$: $a = 11.797$, $b = 2.906$, $c = 5.632$, $\beta = 104.14$ (PDF 23-1009: $a = 11.813$, $b = 2.906$, $c = 5.625$, $\beta = 104.10$)).

Отдельно следует отметить наличие фазы δ' - Al_2O_3 — 18 % ($P222$: $a = 7.936$, $b = 7.9481$, $c = 11.683$ (PDF 46-1215: $a = 7.934$, $b = 7.956$, $c = 10.711$)), моделирование которой проводилось на основе фазы δ' - Al_2O_3 (PDF 46-1215) [17]. Данная фаза выступает в качестве метастабильной, образующейся при высокотемпературном переходе $\tau \rightarrow \alpha$ оксида алюминия, где исходная модификация τ получена в результате плазменного напыления. Как следует из [17], фаза δ' - Al_2O_3 формируется из шпинелеподобной структуры τ - Al_2O_4 через упорядочение вакансий в катионной подрешетке. Фаза δ' - Al_2O_3 в [17] представлена как $(Al_{0.83})[Al_{1.833}]O_4$ (для идеальной шпинели AB_2O_4 , где А — тетраэдрические позиции, В — октаэдрические).

Отсутствие высокотемпературных фаз, связанных с ванадием, может быть следствием того, что он либо находится в мелкодисперсном состоянии, либо встраивается в дефектную шпинельную структуру δ' - Al_2O_3 на октаэдрическую позицию В, поскольку имеет больший ионный радиус, чем алюминий (для Al^{3+} — 0.0535 нм, координационное число КЧ = 6; для V^{3+} — 0.064 нм, КЧ = 6). Это также может объяснить различие полученных параметров решетки. Для определения состояния, в котором находится ванадий, при высоких скоростях нагрева требуются более чувствительные по отношению к ванадию экспериментальные методы, например рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS). Этот метод позволяет определить локальное окружение атомов ванадия и происходящие в этом окружении изменения. Тогда можно будет определить роль ванадия в механизме окисления модифицированных порошков алюминия.

Аналогичный эксперимент с исходным АСД-4 (рис. 3) показал отсутствие активного образования оксидов алюминия. О наличии следов γ - Al_2O_3 (PDF 79-1558) в образце при

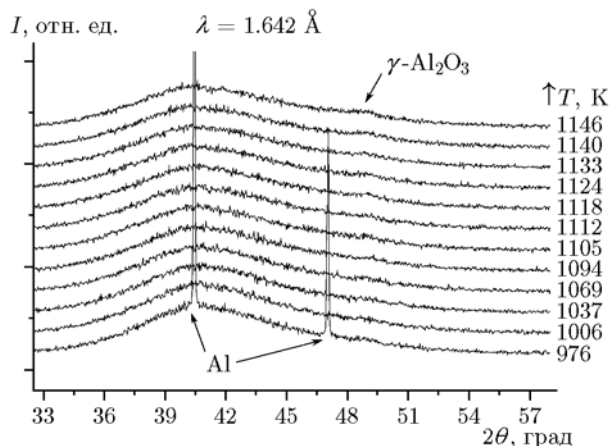


Рис. 3. Серия дифрактограмм исходного порошка АСД-4 при температуре 976 ÷ 1146 К

1146 К в количестве менее 7 % можно судить по появлению небольшого уширенного рефлекса в области 49°, который можно отнести к рефлексу γ - Al_2O_3 (400) — наиболее интенсивному для этого оксида в данном диапазоне углов. Плавление алюминия, как и в случае модифицированного порошка, при скорости нагрева 100 К/мин, фиксируется при более высокой температуре. Выше 976 К на дифрактограммах отсутствуют рефлексы, соответствующие твердому металлическому алюминию.

Таким образом, увеличение скорости нагрева модифицированного образца в окислительной газовой среде приводит к изменению качественного и количественного состава оксидных фаз, в частности, к появлению ранее не наблюдавшейся метастабильной фазы δ' - Al_2O_3 . Ускоренный подвод тепла к модифицированному оксидом V_2O_5 образцу при нагреве со скоростью 100 К/мин инициирует тепловыделение за счет активного взаимодействия с окислительной газовой средой, что ускоряет формирование высокотемпературных фаз.

В работе [5] на основании механизма диспергирования расплава предложена простая сферическая модель частицы Al радиусом R , покрытой оксидной оболочкой толщиной δ , учитывающая давление в металлическом ядре и напряжения в оксидной оболочке в результате быстрого нагрева, которые приводят к диспергированию частицы. Однако, как отмечает автор [5], механизм диспергирования расплава имеет конкретный диапазон параметров и условий его активации. На скорость горения частиц Al влияет отношение R/δ [5], а не ради-

ус частицы R и толщина оболочки δ по отдельности, как предполагалось ранее. Основываясь на приведенных в работе [17] результатах, автор [5] ставит конечной целью исследований создание микронных порошков алюминия с реакционной активностью выше, чем у наноразмерных, и формулирует предложения для достижения указанной цели. В основном рекомендации сводятся к поиску оптимального отношения R/δ . Для реализации механизма диспергирования расплава, с одной стороны, максимальное значение этой величины ограничено кавитацией в объеме частиц и возможностью нагрева квазиоднородных частиц с требуемой скоростью, а с другой — возникают трудности в оптимизации свойств оболочки (в основном механических) и ядра частиц. Так, для обеспечения предложенного механизма защитная оболочка должна быть прочнее Al_2O_3 .

В целях содействия гетерогенному зарождению пузырьков и уменьшения критического давления кавитации, следует добавлять примеси в ядро Al, что, как отмечает автор [5], противоположно нынешней тенденции использования высокочистого Al. Последняя рекомендация для повышения реакционной активности касается контроля свойств границ раздела, поскольку в этом случае можно управлять температурой плавления, скоростью деформации оксидной оболочки и температурой, при которой оболочка активно разрушается. Предложенная модель [5] и рекомендации, вытекающие из анализа полученных результатов, во многом совпадают с предложенными нами [9, 18] способами модификации алюминиевых порошков путем легирования поверхностно-активными металлами и покрытия поверхности частиц гелями ванадия и других металлов, способных вступать с алюминием в термитные реакции. В нашем случае, благодаря модифицированию поверхности частиц Al пентаоксидом ванадия, удастся воздействовать на межфазные границы металл — оксид, оксид — газ, металл — металл за счет активного фазообразования на всех интерфейсах взаимодействующей системы. При этом увеличение скорости нагрева порошка инициирует образование метастабильных фаз продуктов взаимодействия Al с кислородом. На начальных этапах окисления большую роль играют появление жидких фаз и поверхностная активность расплава V_2O_5 , наряду с высокой способностью пентаоксида доставлять окислитель непосредственно в зону

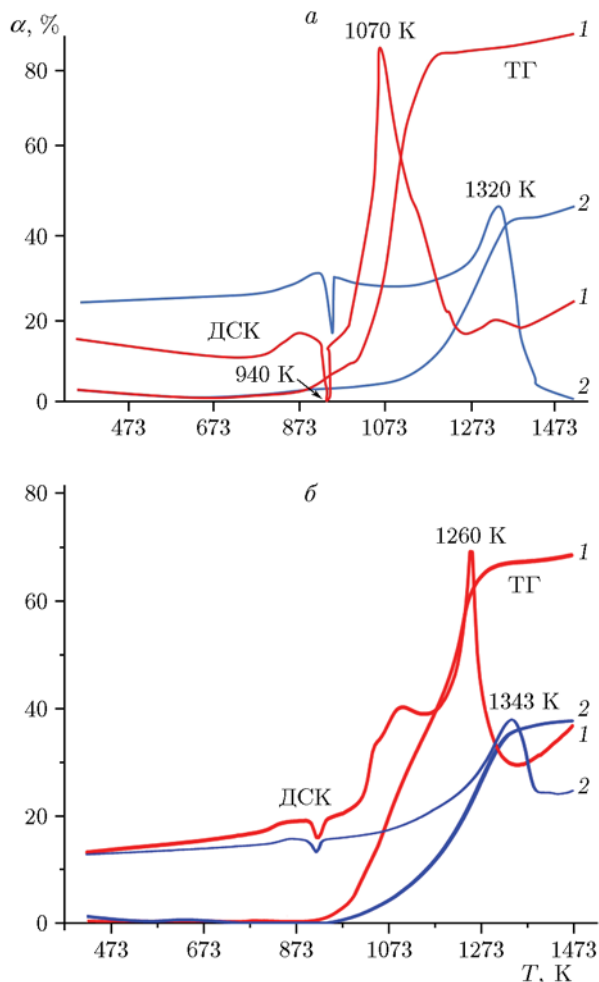


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК модифицированного оксидом $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (1) и исходного алюминия (2) при скорости нагрева 10 (а) и 30 К/мин (б)

протекания реакции окисления алюминия.

Для иллюстрации эффективности модификации поверхности АСД-4 пентаоксидом ванадия на рис. 4 приведены кривые ТГ и ДСК, полученные ранее [6, 7] при скорости нагрева в воздухе 10 К/мин и в настоящей работе при скорости нагрева 30 К/мин. При повышении скорости нагрева модифицированного порошка Al до 30 К/мин (рис. 4, б) наблюдаются сдвиг процесса его окисления в более высокотемпературную область и уменьшение степени превращения по сравнению с процессом при более низкой скорости нагрева 10 К/мин (рис. 4, а). Активное окисление приходится на участок с экзотермическим эффектом при 1343 К. Модифицированный порошок алюминия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при 1473 К имеет степень превращения около

70 %, а температура максимума его скорости тепловыделения (ДСК) на 83 К меньше, чем у исходного порошка.

Из рис. 4 следует, что модифицированный АСД-4 (0.8 % металлического ванадия) при указанных скоростях нагрева по полноте и скорости окисления значительно превосходит исходный порошок. Из результатов, представленных в настоящей работе, можно сделать вывод о том, что скорость нагрева модифицированного алюминия (10, 30 и 100 К/мин) влияет на фазовый состав продуктов окисления, однако в основе механизма окисления лежит влияние V_2O_5 на характер взаимодействия на всех образующихся при этом фазовых границах в сторону увеличения скорости доставки окислителя (кислорода) к поверхности металла.

В итоге полученные данные свидетельствуют о том, что снятие диффузионных ограничений, как это указано в работе [5], является основным положительным фактором для увеличения скорости взаимодействия. Оно может быть достигнуто не только за счет механических и других физических параметров ядра и оболочки частиц, но и в результате физико-химических процессов на межфазных границах контактирующих фаз [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных ранее [9, 10] и представленных в настоящей работе результатов следует, что нанесение геля пентаоксида ванадия на поверхность частиц порошков типа АСД-4 является эффективным средством доставки окислителя (кислорода) непосредственно к металлической фазе горючего, позволяющим повысить активность окисления до уровня ультрадисперсных частиц без потерь, связанных с содержанием активного алюминия [9].

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Beckstead M. W. A summary of aluminum combustion // Paper presented at the RTO/VKI special course on «Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion», held in Rhode-Saint-Genese Belgium, 27–31 May 2002, and published in RTO-EN-023.
2. Рогов Н. Г., Ищенко М. А. Смесевые ракетные твердые топлива: Компоненты. Требования. Свойства: учеб. пособие. — СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2005.
3. Гоппенко В. Г. и др. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения /под ред. А. И. Рудского. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012.
4. Федоров С. Г., Гусейнов Ш. Л., Стороженко П. А. Нанодисперсные порошки металлов в энергетических конденсированных системах // Рос. нанотехнологии. — 2010. — Т. 5. — С. 27–39.
5. Levitas V. I. Mechanochemical mechanism for reaction of aluminium nano- and micrometer-scale particles // Roy. Soc. J. — 2013. — P. 1–14.
6. Пат. № 2509790 РФ. Способ активизации порошка алюминия / Шевченко В. Г., Еселевич Д. А., Конюкова А. В., Красильников В. Н. — Оpubл. 20.03.2014. — Бюл. № 8.
7. 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.
8. Шевченко В. Г., Красильников В. Н., Еселевич Д. А., Конюкова А. В., Анчаров А. И., Толочко Б. П. Влияние V_2O_5 на кинетику и механизм окисления порошка АСД-4 // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 70–76.
9. Шевченко В. Г., Красильников В. Н., Еселевич Д. А., Конюкова А. В. Влияние Са, Ва и V_2O_5 на стабильность оксидной пленки и механизм окисления дисперсного алюминия // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2017. — Т. 53. — С. 508–513.
10. Шевченко В. Г., Еселевич Д. А., Попов Н. А., Красильников В. Н., Винокуров З. С., Анчаров А. И., Толочко Б. П. Окисление порошка АСД-4, модифицированного V_2O_5 // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 1. — С. 65–71.
11. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: учебник / Д. А. Франк-Каменецкий. — 4-е изд. — Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2008.
12. Шмаков А. Н. Комплексная диагностика структуры материалов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении: дис. д-ра физ.-мат. наук: 02.00.04 / Институт катализа им. Г. К. Борескова. — Новосибирск, 2014.
13. Aulchenko V. M., Evdokov O. V., Kutovenko V. D., et al. One-coordinate X-ray detector OD-3M // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. — 2009. — V. 603. — P. 76–79.
14. Ancharov A. I., Manakov A. Yu., Mezentsev N. A., et al. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storage ring // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. — 2001. — V. 470, N 12. — P. 80–83.

15. **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).
16. **Brian H. T.** *R*-factors in Rietveld analysis: How good is good enough // *Power Diffraction*. — 2006. — V. 21, N 1. — P. 67–70.
17. **Fargeot D., Mercurio D., Dauger A.** Structural characterization of aluminum metastable phases in plasma sprayed deposits // *Mater. Chem. Phys.* — 1990. — V. 24. — P. 299–314.
18. **Кононенко В. И., Шевченко В. Г.** Физико-химия активации дисперсных систем на основе алюминия. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006.

Поступила в редакцию 02.04.2018.

После доработки 22.05.2018.

Принята к публикации 11.07.2018.
