

**IN SITU ОКИСЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРОШКА АСД-4****ВАНАДИЕВЫМ ГИДРОГЕЛЕМ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**Д.А. Еселевич, Н.А. Попов, З.С. Винокуров

Научный руководитель: д.х.н. В.Г. Шевченко

Институт химии твердого тела УрО РАН,

Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, 620990

E-mail: diablohulk@gmail.com

**IN SITU OXIDATION OF POWDER ASD-4 MODIFIED BY VANADIUM HYDROGEL V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**D.A. Eselevich, N.A. Popov, Z.S. Vinokurov

Scientific Supervisor: Dr. V.G. Shevcheko

Institute of Solid State Chemistry, Russia, Ekaterinburg, Pervomaiskaya str., 91, 620990

E-mail: diablohulk@gmail.com

**Abstract.** *In this work studied in detail the process of phase formation directly in the oxidation of the modified powder ASD-4 of vanadium hydrogel upon heating in air 3° increments in the range of 873–1073 K by X-ray diffraction method using synchrotron radiation. The evaluation of film thickness on the surface of the initial and the modified aluminum powder at temperatures up to 923 K. It is shown that the low-temperature destruction of Me oxide shell and a sharp acceleration of the modified powder of oxidation due to the formation of a large number of compounds in the whole area of active interaction by polyvalence vanadium.*

**Введение.** Порошки алюминия широко применяются в качестве горючих компонентов в энергетических конденсированных системах различного назначения. Поскольку оксидная пленка на их поверхности обладает высокими защитными свойствами, поиск эффективных способов активации дисперсного алюминия при его окислении является важной и актуальной задачей. В настоящей работе проведено комплексное изучение процесса окисления порошка алюминия, поверхность которого модифицирована ванадий содержащим гидрогелем V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O.

**Результаты и обсуждение.** В исследовании использовали порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом [1]. Удельная поверхность порошка составляла 0,4 м<sup>2</sup>/г, содержание активного металла 98,7 масс. %, при практически сферической форме частиц. Методика получения ванадиевого гидрогеля сводилась к синтезу V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O путем термогидролиза V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при выливании его расплава в интенсивно перемешиваемую дистиллированную воду [2]. Таким образом, были получены образцы с содержанием ванадия 0,8 масс. %.

По результатам дифракционных исследований на станции 4-го канала вывода СИ накопителя ВЭПП-3 на базе оборудования СЦСТИ ИЯФ СО РАН начальный фазовый состав (873 К) представлен в виде Al, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlVO<sub>4</sub> (рис. 1а). При 945 К возникают рефлексы, характерные для металлического ванадия, также наблюдается рост интенсивностей линий γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при одновременном исчезновении линий, соответствующих AlVO<sub>4</sub> (рис. 1а) и твердого металлического алюминия при температуре около 913–915 К. На следующем этапе при 981 К фиксируется α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 1017 К фазовый состав представлен в виде: γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V (рис. 1б).

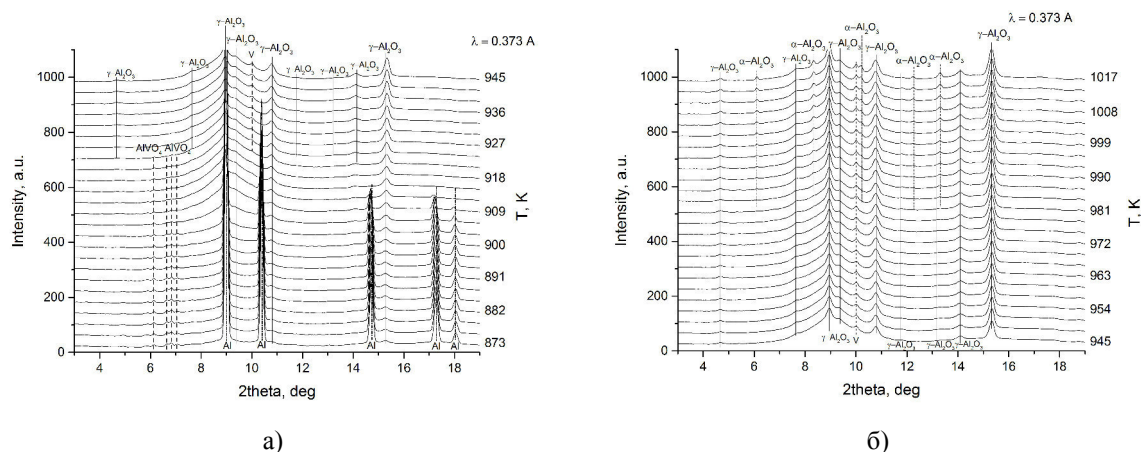


Рис. 1. Серия дифрактограмм системы  $Al-V_2O_5$  при: а) 873–945 К; б) 945–1017 К

При дальнейшем нагреве (рис. 2а) наблюдается рост количества  $\alpha-Al_2O_3$ , при уменьшении максимумов интенсивностей, соответствующих  $\gamma-Al_2O_3$ . При 1071 К исчезают максимумы, характерные для металлического V и появляется линия оксида ванадия VO. Дальнейший рост температуры вплоть до 1373 К приводит к появлению на дифрактограмме (рис. 2б) интенсивных максимумов, соответствующие  $\alpha-Al_2O_3$  и небольшого количества  $\theta-Al_2O_3$ . Отсутствие фаз, связанных с ванадием, объясняется тем, что при малом его количестве, выше температуры 1123 К он растворяется в алюминии.

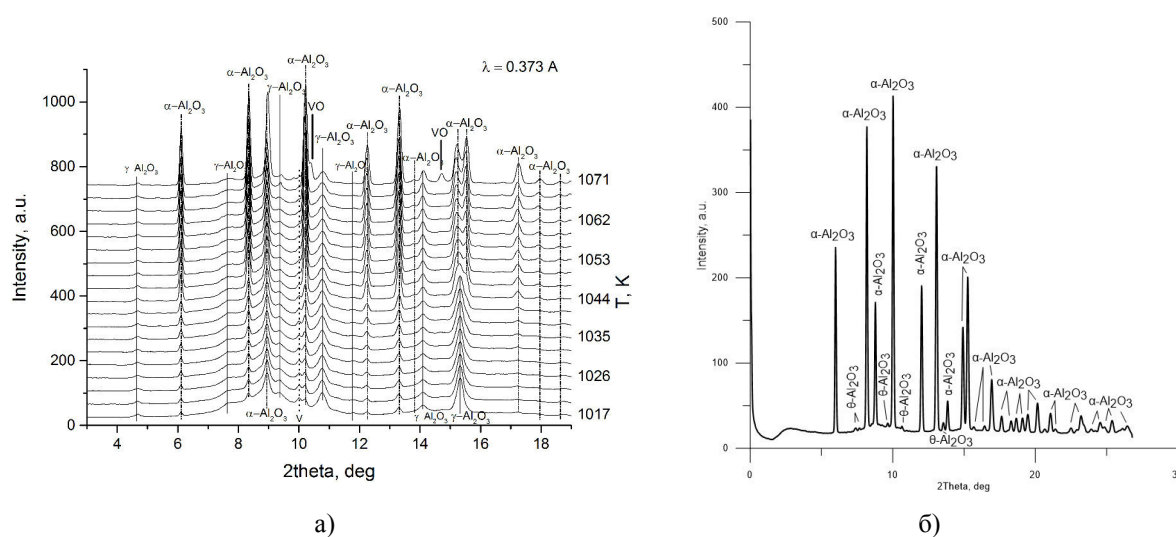


Рис. 2. Серия дифрактограмм системы  $Al-V_2O_5$  при: а) 1017–1071 К; б) 1373 К

Эллипсометрическое исследование окисления модифицированного порошка алюминия в интервале 298–873 К показало, что для исходного порошка АСД-4 средняя толщина оксидной пленки равна  $16 \pm 5$  нм при объемной доле алюминия  $q = 0,93$ . Для порошка АСД-4 +  $V_2O_5$  средняя толщина модифицированного слоя (оксид +  $V_2O_5$ ) составляла около  $24 \pm 5$  нм. Следовательно, толщина оксида ванадия составила около 8 нм. На рис. 3а приведены зависимости толщины поверхностных пленок, прессованных образцов от температуры, свидетельствующие о том, что во всем исследованном диапазоне 298–923 К порошки ведут себя одинаково. Значительные изменения на температурных

зависимостях наблюдаются при температурах выше 773 К, когда начинается формирование кристаллического оксида  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [3]. Эти данные согласуются и с термогравиметрией порошков АСД-4 [4]. Активный рост толщины пленки выше 773 К объясняется ускорением диффузии ионов кислорода в процессе перехода аморфной оксидной пленки в кристаллическое состояние.

С учетом полученных в настоящей работе экспериментальных результатов о процессах фазообразования в интервале активного окисления и полученных ранее данных об изменении массы в ходе окисления [5], на рис. 3б представлена кривая ТГ порошка АСД-4, модифицированного  $\text{V}_2\text{O}_5$ , на которой указаны температурные области зафиксированных дифракционным методом фаз и рефлексов, образующимся в ходе быстропротекающих реакций взаимодействия в ходе окислительного нагрева.

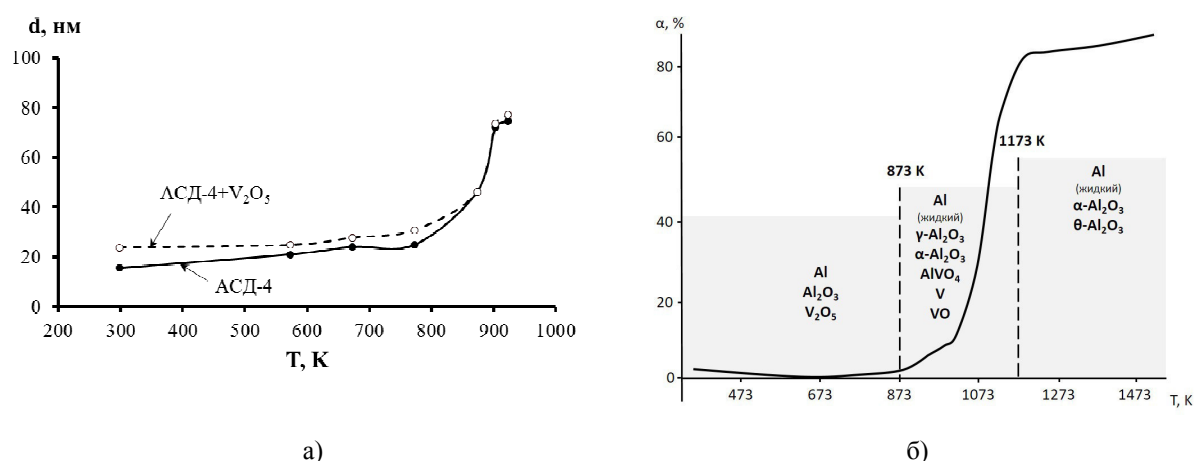


Рис. 3. Зависимость толщины оксидной пленки в порошках Al от T (а)  
и ТГ АСД-4, модифицированного  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (б)

Работа частично поддержана РФФИ № 16-32-00061 мол\_а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силаев В. А., Путимцев Б. Н. Получение легированных порошков распылением расплавов азотом. Получение, свойства и применение металлических порошков. - Киев: ИПМ АН СССР, 1976. – 144 с.
2. Пат. 2509790 РФ. МПК В22F 1/00. Способ активации порошка алюминия / В. Г. Шевченко, Д. А. Еселевич, А. В. Конюкова, В. Н. Красильников. Заявлено 05.12.12; Опубл. 20.03.2014, Бюл. № 8. – 10 с.
3. Акашев Л. А., Попов Н. А., Кузнецов М. В. [и др.]. Термическое окисление поверхности бинарных сплавов Al+PЗМ // Журнал физической химии. - 2015. – Т. 89. – № 5. – С. 287 - 291.
4. Кононенко В. И., Шевченко В. Г. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. - Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 238 с.
5. Шевченко В. Г., Красильников В. Н., Еселевич Д. А. [и др.]. Влияние  $\text{V}_2\text{O}_5$  на механизм окисления порошка АСД-4 // Физика горения и взрыва. – 2015. – № 5. – С. 70–76.