

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCES

Сатывалдиев А.С., Мадиярова А.М., Аскенова Н.К.

**ДИФФЕРЕНЦИАЛДЫК ТЕРМИКАЛЫК АНАЛИЗ
МЕТОДУ МЕНЕН АЛЮМИНИЙДИ ГЕКСАНДА ЭЛЕКТР УЧКУНДУК
ДИСПЕРСТӨӨ ПРОДУКТЫСЫН ИЗИЛДӨӨ**

Сатывалдиев А.С., Мадиярова А.М., Аскенова Н.К.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В ГЕКСАНЕ МЕТОДОМ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

A.S. Satyvaldiev, A.M. Madiyarova, N.K. Askenova

**THE STUDY OF THE PRODUCT OF THE ELECTRICAL
DISPERSION OF ALUMINUM IN HEXANE BY THE METHOD
OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS**

УДК: 621.762: 546.62

Алюминийди гександа электр учкундук дисперстөө продуктысынын дериватограммасынын DTA-ийри сызыгында продуктынын компоненттеринин десорбция, балкып эрүү жана кычкылдануу процесстери менен байланышкан бир нече эндотермикалык жана экзотермикалык эффектилердин болушу дифференциалдык термикалык анализ методу менен аныкталган. 20-200°C температуралык интервалда алюминийдин, алюминийдин карбидинин жана ыштын бөлүкчөлөрүндө адсорбцияланган суюк чөйрөнүн молекуларынын жана гександын молекулаларынын термикалык ажыроо бөлүкчөлөрүнүн десорбциясы жүрөт. Бги түрүндөгү көмүртектин кычкылдануусуна 500°C дагы анчалык чоң эмес экзотермикалык пик туура келет. Массивдүү алюминийдин балкып эрүү температурасынан бир топ айырмаланган нанодисперстүү алюминийдин балкып эрүү температурасы аныкталды. Электр учкундук дисперстөө продуктысынын курамындагы нанодисперстүү алюминий, анын бетиндеги алюминийдин карбидинен жана ыш түрүндөгү көмүртектен турган коргоочу катмардын эсебинен, 900°C чейин кычкылданууга туруктуу келет, ал эми нанодисперстүү алюминийдин кычкылдануусуна туура келген экзотермикалык пик 950°C байкалат.

Негизги сөздөр: дифференциалдык термикалык анализ, электр учкундук дисперстөө, продукт, алюминий, балкып эрүү, кычкылдануу.

Методом дифференциально-термического анализа установлено, что на DTA-кривой дериватограммы продукта электроискрового диспергирования алюминия в

гексане наблюдаются несколько эндотермических и экзотермических эффектов, связанных с процессами десорбции, плавления и окисления компонентов продукта. В интервале температуры 20-200°C происходит десорбция адсорбированных на частицах алюминия, карбида алюминия и на саже молекул жидкой среды и частиц термического разложения молекул гексана. К окислению углерода в виде сажи соответствует слабый экзотермический пик в области 500°C. Установлено, что температура плавления нанодисперсного алюминия значительно отличается от температуры плавления массивного алюминия. Нанодисперсный алюминий, находящийся в составе продукта электроискрового диспергирования, устойчив к окислению до 900°C за счет защитной оболочки, состоящей из карбида алюминия и углерода в виде сажи, а экзотермический пик, соответствующий окислению нанодисперсного алюминия, наблюдается при 950°C.

Ключевые слова: дифференциально-термический анализ, электроискровое диспергирование, продукт, алюминий, плавление, окисление.

By the method of differential thermal analysis, it was found that the DTA-curve of the derivatogram of the product of the electric-dispersion dispersion of aluminum in hexane exhibits several endothermic and exothermic effects associated with the processes of desorption, melting and oxidation of the product components. In the temperature range 20–200 °C, desorption of molecules of a liquid medium and particles of thermal decomposition of hexane molecules adsorbed on aluminum, aluminum carbide and carbon black particles

occurs. A weak exothermic peak in the region of 500 °C corresponds to the oxidation of carbon in the form of soot. The melting point of nanodispersed aluminum, which is quite different from the melting point of bulk aluminum, has been established. Nanodispersed aluminum, which is part of the product of electrospark dispersion, is resistant to oxidation up to 900°C due to a protective sheath consisting of aluminum carbide and carbon in the form of soot, and an exothermic peak corresponding to oxidation of nanodispersed aluminum is observed at 950 °C.

Key words: differential thermal analysis, electric dispersion dispersion, product, aluminum, melting, oxidation.

Для создания эффективных взрывчатых веществ и высокоэнергетических материалов широко используют нанодисперсный алюминий, т.к. нанопорошок алюминия обладает высокой химической активностью [1].

Авторы [2] для тестирования устойчивости нанопорошков к окислению и химическому взаимодействию предлагают использовать дифференциально-термический анализ. Поэтому для изучения химической активности продукта электроискрового диспергирования алюминия в гексане использован метод дифференциально-термического анализа.

Термический анализ продукта выполнялся на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey фирмы «МОН» (Будапешт). Метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны при его нагревании. Термохимическое состояние пробы описывается кривыми: Т (температурной), DTA (дифференциальной термоаналитической), TG (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической). Съемка дериватограммы осуществлялась в воздушной среде и в диапазоне температур 20-1000°C. Нагревание образца проводилось в динамическом режиме ($dT/dt = 10$ град/мин). В качестве эталонного вещества использован прокаленный Al_2O_3 . Масса образца составила 50 мг при чувствительности весов 50 мг.

Дериватограмма продукта электроискрового диспергирования алюминия в гексане представлена на рисунке 1.

При динамическом нагревании продукта электроискрового диспергирования алюминия в гексане на DTA-кривой дериватограммы наблюдаются несколько эндотермических и экзотермических эффектов, связанных с процессами

десорбции, плавления и окисления компонентов продукта. Согласно данным рентгенофазового анализа [3] продукт электроискрового диспергирования алюминия в гексане состоит из металлического алюминия, карбида алюминия. Кроме того в составе данного продукта имеется свободный углерод в виде сажи, которая образуется при разложении молекул гексана.

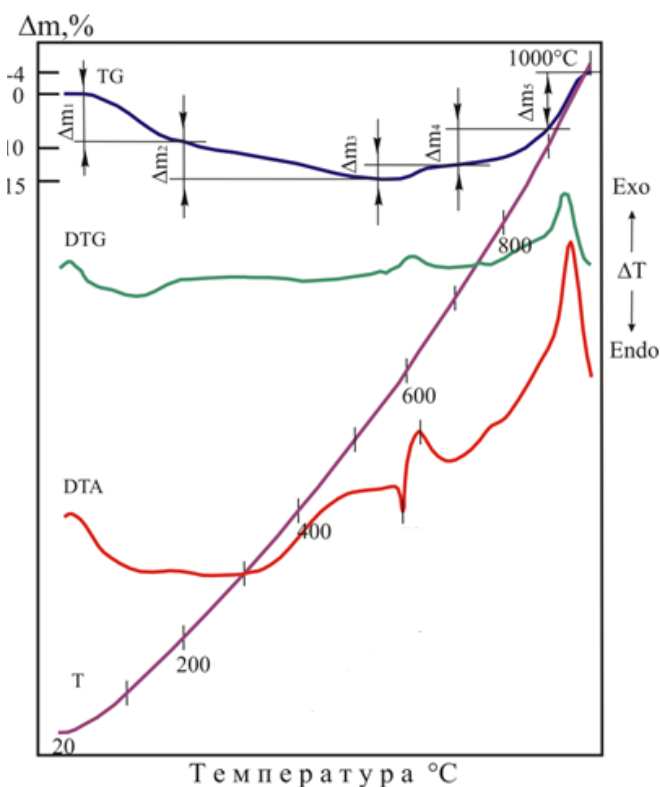


Рис. 1. Дериватограмма продукта электроискрового диспергирования алюминия в гексане.

Результаты анализа дериватограммы представлены в таблице 1.

В интервале температуры 20-200°C продукт теряет 8.75% массы, что связано с десорбцией адсорбированных на частицах алюминия, карбида алюминия и на саже молекул жидкой среды и частиц термического разложения молекул гексана (рис. 1, табл. 1). Дальнейшее нагревание печи до 500°C приводит к снижению веса образца еще на 6,75%, а на DTA-кривой в области 500°C наблюдается слабый экзотермический пик, который по всей вероятности относится к окислению сажи (рис. 1, табл. 1):

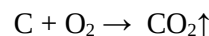


Таблица 1

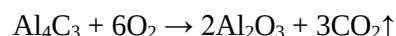
Результаты анализа дериватограммы продукта электронского диспергирования алюминия в гексане

№	Термоэффекты			Термохимические процессы	Δm образца, %	Продукт термолитиза
	Тип	Интенсив.	t макс, °C			
1.	Эндо.	Сред., широк.	Интер. 20-200	Десорб.	- 8,75%	Гексан, H ₂ , O ₂
2.	Экзо.	Слаб.	500	Окис. св. C	- 6,75%	CO ₂
3.	Эндо.	Сред.	595	Плав. Al	-	-
4.	Экзо.	Сред.	630	Окис. Al ₄ C ₃	+ 2,5%	Al ₂ O ₃ , CO ₂
5.	Экзо.	Силь.	950	Al	+ 17,0%	Al ₂ O ₃

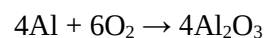
При окислении сажи образуется диоксид углерода, который улетучивается. При температуре 590°C на кривой DTA наблюдается достаточно интенсивный эндотермический пик, который, по всей вероятности, относится к процессу плавления алюминия (рис. 1, табл. 1). Известно, что температура плавления массивного алюминия составляет 660°C [4], а установленная из дериватограммы температура плавления имеет значительно меньшее значение. Согласно литературным [5] данным температура плавления наночастиц алюминия зависит от их размера. Чем меньше размеры наночастиц, тем значительно отличается их температуры плавления от температуры плавления массивного алюминия. Резкое уменьшение температуры плавления наночастиц алюминия наблюдается для частиц с размерами менее 10 нм. Отсюда можно предположить о том, что составе продукта электронского диспергирования алюминий находится в виде наночастиц с размерами менее 10 нм. Поэтому температура плавления порошка алюминия, находящегося в составе продукта электронского диспергирования значительно отличается от температуры плавления массивного алюминия.

На кривой DTA имеются экзотермические эффекты при температурах 630°C и 950°C, которые можно отнести к процессам окисления соответственно карбида алюминия и алюминия (рис., табл.). В результате экзотермического эффекта при 630°C масса образца увеличивается на 2,5%. Что соответствует примерному количественному содержанию карбида алюминия в составе продукта электронского диспергирования алюминия в гексане. Ранее [3] установлено, что в

составе продукта электронского диспергирования карбид алюминия содержится в небольшом количестве. При окислении карбида алюминия образуются оксид алюминия и диоксид углерода (рис. 1, табл. 1):



Повышение температуры до 800°C не приводит к изменению массы образца. При дальнейшем повышении температуры сначала масса образца увеличивается незначительно и начиная с 870°C наблюдается достаточно интенсивное увеличение массы образца. К конечной температуре (1000°C) масса образца возрастает на 17% (рис., табл.). Можно предположить, что при этой температуре происходит окисление металлического алюминия и этот процесс связан значительным увеличением массы образца:



Порошковый алюминий воспламеняется при температуре близкой к температуре его плавления (660°C), а интенсивное окисление нанопорошков алюминия протекает в интервале 500-550°C [6]. Согласно дериватограмме экзотермический пик, соответствующий окислению алюминия, находящегося в составе продукта, наблюдается при 950°C. Данная температура значительно выше температуры окисления нанопорошков алюминия. Отсюда можно предположить, что частицы алюминия имеют защитный слой, препятствующий взаимодействию алюминия с кислородом. Такой защитный слой может состоять из карбида алюминия и свободного углерода.

Ранее [7] установлено, что алюминий, находящийся в составе продукта электроискрового диспергирования алюминия в гексане, при нагревании в атмосфере воздуха до 900°C устойчив и это согласуется с результатами дифференциально-термического анализа.

Таким образом, методом дифференциально-термического анализа установлено, что высокодисперсный порошок алюминия, находящийся в составе продукта электроискрового диспергирования алюминия в гексане, обладает более низкой температурой плавления по сравнению с температурой плавления массивного алюминия и за счет защитной оболочки, состоящей из карбида алюминия и углерода в виде сажи, устойчив против окисления до 900°C.

Литература:

1. Комарова М.В., Козырев Н.В., Бояринова Н.В., Пердерин Ю.В., Вакутин А.Г. Исследование свойств высокоэнергетических композиций, содержащих наноалюминий, модифицированный производным нитротриализолов. // Ползуновский вестник, 2015. - Т.1. - №4. - С. 102-105.
2. Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова А.О. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов // Известия Томского политехнического университета, 2009. - Т.314. - №3. - С. 35-40.
3. Мадиярова А.М., Сатывалдиев А.С. Зависимость фазового состава продуктов электроискрового диспергирования алюминия от природы жидкой среды. / Республиканский научно-теоретический журнал «Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана», №4. - Бишкек, 2017. - С. 40-42.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - М.: Химия, 1977. - 376 с.
5. Коршунов А.В. Параметры плавления порошков алюминия с различной дисперсностью. / Известия Томского политехнического университета, 2013. - Т.323. - №3. - С. 96-103.
6. Бернер М.К., Зарко В.Е., Талавар М.Б. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор). // Физика горения и взрыва, 2013. - Т.49. - №6. - С.3-30.
7. Мадиярова А.М., Сатывалдиев А.С. Термические свойства продукта электроискрового диспергирования алюминия в гексане. / Республиканский научно-теоретический журнал «Известия вузов Кыргызстана», №8. - Бишкек, 2017. - С.37-39.

Рецензент: к.хим.н., профессор Молдошев А.М.