

Установлено, что направленное изменение поверхностных свойств порошков циркония и титана модификацией их поверхности, в том числе обработка порошков титана низкотемпературной плазмой, позволяет увеличивать в 1,2 – 1,4 раза силу тока и напряжение тонкослойных элементов на их основе, регулировать время работы в оптимальном режиме и ряд других характеристик горения.

Впервые показано, что использование ультра и наноразмерных порошков алюминия, бора, оксидов меди и железа в тонкослойных элементах для ПМС увеличивает напряжение и силу тока в 1,2 – 1,6 раза, скорость горения и нарастания напряжения в 2,3 – 2,8 раза по сравнению с элементом на основе исходных компонентов.

Литература

1. Демяненко Д.Б., Дударев А.С. Пиротехнические генераторы электрического тока в автоматизированных системах управления и аварийной защиты// Современные проблемы пиротехники: Материалы 2-ой Всеросс. конф., С.Посад, 2003.-с. 56 – 57.
2. Коробков А.М., Бурдикова Т.В., Присянюк В.В., Евсюкова О.В.. Влияние содержания циркония на характеристики пиротехнических источников тока// Современные проблемы технической химии: Матер. докл. науч.-техн. конф. /КГТУ, Казань 2003.- с. 312 – 313.
3. Бурдикова Т.В., А.М.Коробков и др., Резервные источники электрического тока на основе модифицированных металлов // Вестник Казан. технол. ун-та. –Казань, 2008. №11 – 12. с. 266 – 275.
4. Бурдикова Т.В., Павловец Г.Я., Бабушкина О.В. Разработка электродных составов для пиротехнических источников тока на основе модифицированных компонентов // В Сб. тезисов докладов НТК «Байкальские чтения: наноструктурированные системы и актуальные проблемы механики сплошной среды». –Ижевск, ИПМ УрО РАН, 2010. с. 65 – 68.
5. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С. Применение ВЧ плазмы пониженного давления для газонасыщения поверхности металлов //Вестник Казанского технологического университета, Казань, 2003, №1. С. 172-179.
6. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Сагбиев И.Р., Шаехов М.Ф. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления. –Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2007. –356 с.

Методика определения массовой доли активного вещества в ультра- и нанодисперсных металлических горючих методом калориметрии сжигания

Д.т.н. проф. Романов П.С.¹, д.т.н. проф. Павловец Г.Я.², д.т.н., проф. Мелешко В.Ю.²,
к.т.н. Романова И.П.², к.х.н. Златкина В.Л.², Куликова Т.Л.², Михайловская Л.А.²

¹Университет машиностроения, Коломенский институт (филиал)

8-916-584-91-65, romanov_p_s@mail.ru

²Военная академия РВСН имени Петра Великого

8-926-792-43-39, irom84@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрена возможность применения метода калориметрии сжигания для определения массовой доли основного вещества в металлическом горючем и указаны недостатки методов, установленных нормативной документацией. Отработана методика подготовки проб, проведения эксперимента и математической обработки результатов измерений. Работоспособность указанной методики подтверждена экспериментальными результатами анализа ультра- и нанодисперсных металлических горючих.

Ключевые слова: ультра- и нанодисперсные металлические горючие, диагностика, массовая доля активного вещества, калориметрия сжигания

Введение

Повышение эффективности применения энергоёмких композиций (ЭК) в системах различного функционального назначения может быть обеспечено не только за счёт использования вновь синтезируемых соединений с высокой энергетической плотностью, но и путём модификации свойств известных компонентов, например, переводом металлических горючих в наноразмерное состояние. Наиболее значимыми при этом являются такие характеристики ультра- и нанодисперсных металлических горючих (УНДМГ), как среднемассовый размер частиц, распределение по дисперсности, содержание основного вещества, которые определяют эффективность их применения в ЭК [1, 2]. УНДМГ обладают пирофорностью (способностью к самовозгоранию на воздухе), могут образовывать пожаро- и взрывоопасные аэрозоли, склонны к окислению и агрегации, что затрудняет возможность их диагностики традиционными методами. В связи с этим возникает необходимость в разработке комплекса средств диагностики УНДМГ для использования в качестве компонентов ЭК, исключающих изменение характеристик порошков в процессе анализа их характеристик. Для их создания требуется, прежде всего, обосновать выбор методик аттестации наноконструктивных материалов применительно к нанопорошкам для энергоёмких композиций.

Постановка задачи

Традиционные методы определения массовой доли металлического горючего, установленные нормативной документацией [3], такие как газовалюметрия или комплексонометрическое титрование, непригодны для реакционноактивных УНДМГ, так как предполагают контакт не только с воздухом, но и с водными растворами различных реагентов, что ведет к потере качества исследуемого образца. Кроме того, погрешность этих методов составляет 0,5...1%, что не удовлетворяет современным требованиям. Поэтому для определения массовой доли основного вещества в металлических горючих предлагается метод, основанный на измерении при помощи калориметра тепловыделения при окислении металла.

Бомбовые калориметры сжигания представлены рядом приборов, как отечественного, так и зарубежного (США, Германия, Казахстан) производства [4]. Преимуществами калориметрического метода являются высокая точность (до 0,1%) и простота выполнения анализа.

Возможность использования калориметрии для определения массовой доли неокисленного металла в порошке обусловлена следующим. Известно, что теплота $-dQ_V$, подводимая к закрытой термодинамической системе при постоянном объеме, равна увеличению внутренней энергии $-(dQ)_{V,n}$ системы.

Количество теплоты, которое должно быть отнесено на счет процесса сгорания исследуемого образца, вычисляется как разность количества теплоты Q и количеством теплоты, внесенным другими процессами – энергией зажигания, сгоранием вспомогательных веществ и образованием некоторого количества раствора азотной кислоты [5].

Теплота сгорания исследуемого вещества в условиях процесса, протекающего в бомбе, должна быть отнесена к единице массы – грамму (обозначается $-\Delta U'_B$) или молю (обозначается $-\Delta U_B$).

В термодинамическом смысле величина $-\Delta U_B$ есть изменение внутренней энергии (объем бомбы можно считать постоянным), изотермически протекающий в бомбе реакции полного сгорания одного моля или одного грамма данного образца в кислороде в конкретных условиях [6].

Величина $-\Delta U_B$, полученная как результат эксперимента, относится к изотермической реакции сгорания данного вещества при условиях, имеющих в бомбе, т.е. отличающихся от принятых в термодинамике за стандартные (т.е. когда начальные (сжигаемый образец и $O_{2(r)}$) и конечные ($CO_{2(r)}$, $N_{2(r)}$, $H_2O_{(ж)}$, оксиды металлов) вещества находятся при давлении

0,1 МПа и температуре 25 °С). Различие величин изменения внутренней энергии вещества при реакции сгорания в стандартных условиях ΔU° и в условиях бомбы ΔU_B , при той высокой точности, с которой определяются теплоты сгорания, часто оказывается заметным. Для проведения конкретных расчетов необходимо располагать многими величинами, в частности: величинами $(\partial U/\partial p)$, для сжигаемого вещества, кислорода и его смесей с CO_2 и для водных растворов кислорода, CO_2 и HNO_3 соответствующих концентраций; величинами ΔU при растворении в воде кислорода, CO_2 и HNO_3 при разных концентрациях и при совместном присутствии. Поэтому на практике пользуются поправкой Уошберна, она имеет приближенный характер и иногда дает величину поправки лишь с точностью до 15% ее величины, однако такая точность является уже достаточной, так как сама поправка очень мала и составляет, как правило, сотые доли процента от измеренной величины. Поправка Уошберна π позволяет привести величины $-\Delta U_B'$ к величинам $-\Delta U^\circ$ для органических и металлоорганических соединений и выражается в процентах от найденной величины ΔU_B :

$$\pi = \frac{0,30P}{-\Delta U_B'/a} \left[-1 + 1,1 \left(\frac{-\Delta n}{a} \right) - \frac{2}{P} \right], \quad (1)$$

где P – начальное давление кислорода в бомбе, атм;

$-\Delta U_B'/a$ – теплота сгорания, ккал/г (в расчёте на 1 атом углерода, содержащегося в молекуле сжигаемого вещества);

a – индекс при атоме углерода в условной химической формуле сжигаемого соединения или смеси;

Δn – разность количества молей газа, соответственно, в правой и левой частях химического уравнения, выражающего процесс сгорания одного килограмма вещества.

Вычисленную в процентах от ΔU_B величину поправки надо прибавить к величине $-\Delta U_B'$, чтобы получить величину $-\Delta U^\circ$:

$$\Delta U^\circ = -\Delta U_B' - \pi. \quad (2)$$

Величина ΔU° является изменением внутренней энергии (а не энтальпии) в процессе, поскольку в нее входит работа, связанная с изменением объема системы. Для вычисления энтальпии используют уравнение состояния идеального газа и считают, что все участвующие в реакции газы при давлении 0,1 МПа достаточно точно ему подчиняются:

$$\Delta H_{\text{сгор}}^\circ = \Delta U^\circ + \Delta nRT. \quad (3)$$

При термодинамических расчетах нередко пользуются стандартными энтальпиями образования и сгорания смеси. Они рассчитываются в тех случаях, когда взаимодействием компонентов смеси между собой можно пренебречь. Стандартную энтальпию образования смеси можно вычислить исходя из стандартных энтальпий образования отдельных компонентов и их массовых долей по формуле (4):

$$\Delta H_f^\circ = \sum_{i=1}^k \Delta H_f^\circ(i) g_i, \quad (4)$$

где k – количество компонентов, входящих в состав смеси;

$\Delta H_f^\circ(i)$ – стандартная энтальпия образования i -го компонента топлива;

g_i – его массовая доля.

Стандартную энтальпию сгорания смеси можно найти по формуле (5):

$$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} = \sum_{i=1}^k \Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(i) g_i \quad (5)$$

где k – количество компонентов, входящих в состав смеси;

$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(i)$ – стандартная энтальпия сгорания i -го компонента топлива;

g_i – его массовая доля.

Эти уравнения позволяют вычислить реальную массовую долю одного из компонентов, если известны массовые доли остальных и энтальпии образования или сгорания всех компонентов и смеси. Например, массовая доля основного вещества в компоненте k может быть вычислена по формуле (6):

$$g_k = \frac{\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} - \sum_{i=1}^k \Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(i) g_i}{\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(k)} \quad (6)$$

Поскольку горение происходит в кислородной среде, то окисление начнется сразу после загрузки образца в бомбу калориметра, т.е. еще до начала измерений. Поэтому для анализа этим методом пригодны только предварительно подготовленные образцы, например, пасты УНДМГ на основе штатных пластификаторов и поверхностно-активных веществ. Пасты готовят в инертной газовой среде по ранее разработанной технологии [7], что позволяет сохранить качество металлического горючего.

Для термодинамических расчетов характеристик многокомпонентных смесей, например топлив, пользуются, как правило, условными формулами 1 кг, то есть записью, представляющей все химические элементы компонентов смеси с указанием суммы грамм-атомов этих элементов по всем компонентам.

Условную формулу находят по химическому составу смеси для 1 кг и задают в виде $C_a H_b O_c N_d Al_e$ (набор и количество элементов определяется составом энергоёмкой композиции), где С – углерод, Н – водород, О – кислород, N – азот, Al – алюминий; a, b, c, d, e – количества атомов этих элементов.

По данным об энтальпиях сгорания соответствующих веществ или смесей (в случае, если взаимодействием компонентов смеси между собой можно пренебречь) можно вычислить стандартные энтальпии образования, а также стандартные энтальпии различных реакций.

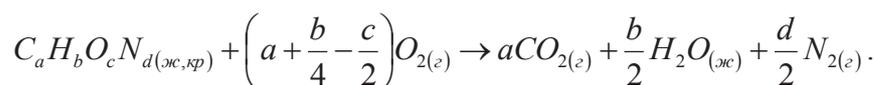
Зная формулу вещества (или условную формулу смеси) и его стандартную энтальпию образования, а также стандартные энтальпии образования продуктов сгорания, можно, пользуясь уравнением реакции, по закону Гесса рассчитать стандартную энтальпию сгорания смеси:

$$\Delta H_{\text{сгорания}} = \sum \Delta H_f^{\text{продукты}} - \sum \Delta H_f^{\text{исходные}}, \quad (7)$$

где $\sum \Delta H_f^{\text{продукты}}$ – сумма энтальпий образования продуктов реакции;

$\sum \Delta H_f^{\text{исходные}}$ – сумма энтальпий образования исходных веществ.

Общий вид уравнения реакции сгорания органического соединения состава $C_a H_b O_c N_d$ имеет вид:



По закону Гесса теоретическое значение стандартной энтальпии сгорания исходного вещества $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(C_a H_b O_c N_{d(\text{ж,кп})})$ рассчитывается по формуле (8):

$$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(C_a H_b O_c N_{d(\text{ж,кп})}) = a \Delta H_f^{\circ}(CO_{2(\text{г})}) + \frac{b}{2} \Delta H_f^{\circ}(H_2 O_{(\text{ж})}) - \Delta H_f^{\circ}(C_a H_b O_c N_{d(\text{ж,кп})}), \quad (8)$$

где $\Delta H_f^{\circ}(CO_{2(\text{г})}) = -94,051 \pm 0,031$ ккал/моль;

$$\Delta H_f^\circ(H_2O_{(ж)}) = -68,315 \pm 0,010 \text{ ккал/моль.}$$

Аналогично проводится и расчет стандартной энтальпии сгорания и для составов, содержащих металлическое горючее, например алюминий:

$$C_a H_b O_c N_d Al_{e(ж,кп)} + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3e}{4} \right) O_{2(z)} \rightarrow a CO_{2(z)} + \frac{b}{2} H_2O_{(ж)} + \frac{d}{2} N_{2(z)} + \frac{e}{2} Al_2O_{3(кп)}$$

$$\Delta H_{сгор}^\circ(C_a H_b O_c N_d Al_{e(ж,кп)}) = a \Delta H_f^\circ(CO_{2(z)}) + \frac{b}{2} \Delta H_f^\circ(H_2O_{(ж)}) + \frac{e}{2} \Delta H_f^\circ(Al_2O_{3(кп)}) - \Delta H_f^\circ(C_a H_b O_c N_d Al_{e(ж,кп)}) \quad (9)$$

где $H_f^\circ(Al_2O_{3(кп)}) = -400,50 \pm 0,12$ ккал/моль.

Результаты

По описанной схеме было проведено исследование ряда стандартных образцов с известным содержанием алюминия.

Предварительно по технологии [7] были приготовлены коллоидные пасты металлического горючего алюминия (как наиболее широко используемого в ЭК) на основе различных дисперсионных сред (трансформаторного масла, полиуретанового каучука с добавками пластификаторов). Для анализа были выбраны образцы алюминия различной дисперсности.

Массовая доля алюминия в анализируемых образцах, значения стандартных энтальпий сгорания, полученные экспериментально и рассчитанные по формуле (9), а также массовая доля неокисленного алюминия, рассчитанная из экспериментальных данных по формуле (6), представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты расчета содержания алюминия в исследуемых образцах

Массовая доля Al, %	$\Delta H_{сгор}^\circ \pm \Delta(\Delta H_{сгор}^\circ)$, ккал/г	$\Delta H_{сгор}^\circ$, ккал/г (расчет)	Массовая доля неокисленного Al в пасте g(Al), %	Массовая доля неокисленного Al в металлическом горючем, %
55,92	-5076±10	-5366,2	52,25	93,44±0,13
25	-3827±6	-3924,3	24,08	96,33±0,09
75	-7625±10	-8310,4	65,99	87,99±0,13

Полученная массовая доля неокисленного алюминия соответствует норме, что подтверждает работоспособность предложенного метода.

Заключение

По результатам расчетно-экспериментальных исследований разработана методика определения массовой доли основного вещества в металлических горючих калориметрическим методом, основанная на определении теплоты сгорания исследуемого образца при помощи калориметра сжигания. Методика позволяет проводить определение массовой доли основного вещества как в индивидуальных УНДМГ, так и в смесях на их основе, что позволяет контролировать качество компонентов с повышенной реакционной активностью. Методика обеспечивает погрешность измерений не более 0,13% в серии из 6 наблюдений при доверительной вероятности $P=0,95$.

Литература

1. Павловец Г.Я., Романов П.С., Романова И.П. Определение среднемассового размера пиррофорных металлических наночастиц методом диффузионной аэрозольной спектроскопии // III международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии и наноматериалы». 28-30 ноября 2011 г. Секция №8. с. 298.

2. Павловец Г.Я., Романов П.С., Романова И.П. Методика определения размера реакционно-активных наноконпонентов энергоемких композитов методом диффузионной аэрозольной спектроскопии// Всероссийская молодежная конференция, посвященная 80-летию Московского государственного открытого университета им. В.С. Черномырдина «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы». 2 – 3 октября 2012 г. с.94.
3. ТУ 48-5-226-87. Порошок алюминиевый сферический дисперсный, марки АСД-1, АСД-4. Технические условия. Государственный стандарт СССР. –М.: Изд-во стандартов, 1987. 37 с. (Государственная система обеспечения единства измерений).
4. Ермакова Е.В., Корчагина Е.Н., Беляков В.И. Сравнительный анализ технических и метрологических характеристик бомбовых калориметров, применяемых в России//Измерительная техника. 2011. №2. с. 51 – 57.
5. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Учеб. для ВУЗов // Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др.; под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. –М: Высш. шк., 2001. 512 с.
6. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. I и II. –М.: МГУ, 1964. 966 с.
7. Павловец Г.Я. Научно-технические основы получения и применения ультрадисперсных металлических порошков в высокоэнергетических композициях //Научно-методические материалы. –М.: Секция прикладных проблем при Президиуме РАН, 1998. Выпуск 6. с. 1 – 70.

Влияние солености на биоконцентрацию и генотоксичность тяжелых металлов для морских звезд *Asterias rubens* L.

Поромов А.А.¹, Перетыкин А.А.², д.б.н. проф. Смуров А.В.²

¹Университет машиностроения,

²МГУ им. М.В.Ломоносова

8 (910) 480-38-80, aap1309@gmail.com

Аннотация. В работе проведен сравнительный анализ уровней биоконцентрации металлов в теле и образования микроядер в клетках целомической жидкости морских звезд *Asterias rubens* L. при воздействии смеси железа, свинца, меди и кадмия в условиях нормальной (25,7‰) и низкой солености (21‰), так как соленость может значительно влиять на проявление токсических свойств веществ. Низкая соленость увеличивает генотоксичность металлов и нарушает иммунный ответ. Значимых различий в уровне биоконцентрации в условиях разной солености не наблюдалось.

Ключевые слова: *Asterias rubens*, тяжелые металлы, соленость, амебоциты, биоконцентрация

Введение

Загрязнение тяжелыми металлами является одной из самых распространенных форм загрязнения морской среды [10]. Морская вода, обладая особыми физико-химическими свойствами, влияет на проявление токсических эффектов многих веществ, в том числе и тяжелых металлов. Множество факторов определяют биологическую активность содержащихся в морской воде веществ и условия существования морских организмов: соленость (S), pH, растворенный кислород, температура, содержание питательных веществ и твердых частиц [14]. При этом, pH и соленость являются основными переменными, которые определяют биодоступность и токсичность веществ, в том числе и тяжелых металлов, связанных с донными осадками и растворенными в морской воде. Изменения солености может влиять как на биологические эффекты токсикантов, так и на ответные реакции организмов [12]. Например, Cd становится более токсичным при снижении солености, в связи с переходом в форму свобод-