

На правах рукописи



Комарова Марина Витальевна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ  
ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ  
В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ**

Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика  
экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск – 2014

2

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном  
Учреждении науки Институте проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН) и  
Федеральном государственном автономном образовательном учреждении  
высшего образования Национальном исследовательском Томском  
государственном университете

Научный руководитель      Ворожцов Александр Борисович,  
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты      Павловец Георгий Яковлевич,  
доктор технических наук, профессор  
Военная академия ВВСН им. Петра Великого,  
г. Москва,  
старший научный сотрудник

Максимов Юрий Михайлович,  
доктор технических наук, профессор  
Томский научный центр СО РАН,  
зав. отделом структурной макрокинетики

Ведущая организация      Открытое акционерное общество  
«Федеральный научно-производственный центр  
«Алтай», г. Бийск

Защита состоится « 24 » декабря 2014 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.269.13 при ФГАОУВО «Национальный  
исследовательский Томский политехнический университет» по адресу:  
634050, г. Томск, ул. Усова, 7, корпус 8, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУВО  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»  
по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55  
и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/2803/worklist>

Автореферат разослан «23» октября 2014 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,  
Кандидат технических наук, доцент



А.С. Матвеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В 70-х годах прошлого столетия впервые в нашей стране томскими физиками методом электрического взрыва проводников (ЭВП) получены наноразмерные порошки металлов, высокая активность которых позволила позиционировать их в качестве перспективных компонентов высокоэнергетических материалов (ВЭМ).

Индивидуальные свойства нанометаллов, их окисляемость в различных газовых атмосферах хорошо изучены и исчерпывающе описаны в работах Г.В. Иванова, А.П. Ильина, А.А. Громова, Н.А. Яворского и М.И. Лернера. Влияние наноразмерности металлического горючего на характеристики ВЭМ исследовалось отечественными учёными В.А. Архиповым, А.Б. Ворожцовым, Г.Я. Павловцом, В.Ю. Мелешко, В.И. Цуцураном, А.М. Липановым, М.Ф. Гогулей, М.А. Бражниковым, В.А. Бабуком, Ш.Л. Гусейновым, В.Н. Попком и их зарубежными коллегами Л.Т. Де Лука, Л. Глафетти, Ф. Северини, П. Бруссо, П. Лессард, Ф. Билюр, в том числе - в теоретических и численных экспериментах по моделированию быстропротекающих процессов; основной акцент при этом был направлен на прогнозирование специфических особенностей воспламенения и горения частиц малого размера относительно равномерно распределённых в объёме композиции или в полимерной матрице. Однако результаты экспериментальных исследований не позволяют однозначно судить о целесообразности такого подхода.

Такая ситуация связана, с тем, что в работах касающихся полимерных композитов слишком упрощённо описано поведение нанопорошков при изготовлении композиций; предлагаемые варианты моделирования структуры, от которой зависят процессы горения и воспламенения, как правило, базируются на свойствах ВЭМ с микронными порошками и строятся по аналогии. В результате не учитывается агломерация частиц, представляющих собой дисперсную систему, способную менять свои свойства, а также «активность» современных связующих (ГСВ), взаимодействующих с нанометаллами, которые за счёт развитой поверхности сами проявляют высокую химическую активность.

На протяжении последних двух десятилетий учёными, в том числе и нашими соотечественниками М.И. Лернером, А.Б. Ворожцовым, А.А. Грозовым и др. предпринимались попытки устранения этого недостатка для наиболее часто используемых нанопорошков Al марки «Alex». Был предложен ряд покрытий наносимых в качестве «защитных» слоёв на поверхность наноалюминия. Предлагаемые покрытия эффективно замедляют процесс «старения» и позволяют сохранить высокий уровень содержания металла, но, к сожалению бесполезны в «активных» ГСВ. Такое положение связано с традиционным в антикоррозионной практике выбором химических реагентов и методами их нанесения.

Таким образом, несмотря на большое количество работ в области применения нанопорошков в ВЭМ, имеющихся в настоящее время

экспериментальных данных недостаточно для построения близкой к действительности физической модели, учитывающей характерные особенности динамики поведения нанопорошков в растворах полимеров.

Получение «защитного» покрытия Al, необходимого для использования вместе с нитроэфирами, входящими в «активные» ГСВ остаётся актуальным и требует иного, отличного от общепринятого решения проблемы.

**Целью диссертационной работы** является разработка концептуальных моделей физико-химических процессов в высокоэнергетических материалах, содержащих электровзрывные наноразмерные порошки металлов и «активные» горючие-связующие вещества.

Для достижения этой цели решаются следующие **задачи**:

- постановка и проведение физического эксперимента по выявлению основных закономерностей динамики поведения наноразмерных порошков и их смесей в «активных» и «инертных» ГСВ;
- разработка и реализация метода проведения термического анализа композиций ВЭМ для определения закономерностей структурных изменений металлической фазы в процессе окисления;
- проведение экспериментального исследования продуктов окисления;
- проведение экспериментального исследования по оценке свойств «защитных» покрытий наноалюминия;
- разработка и реализация метода нанесения эффективного «защитного» покрытия для Al марки «Alex».

**Объектом исследования** в данной работе являются металлические нанопорошки – компоненты ВЭМ на основе полимерного связующего.

**Предметом исследования** являются физико-химические процессы, протекающие в ВЭМ при изготовлении и реализации.

**Методы исследования** включают в себя общепринятые методы определения физико-химических свойств материалов и композитов (оптическая и электронная микроскопия, термогравиметрия, рентгеноспектральный анализ и т.д.)

**На защиту выносятся:**

- результаты изучения поведения нанопорошков Al, Cu, Zn, Fe, Ti, Ni и их смесей в «активном» и «инертном» ГСВ в процессе изготовления композиций;
- результаты исследования продуктов окисления Al, Cu, Zn, Fe, Ti, Ni в композициях с «активным» и «инертным» ГСВ;
- основные положения концептуальных моделей, сформированных на основе экспериментальных исследований физико-химических процессов, протекающих в ВЭМ при изготовлении и реализации;
- результаты тестирования «защитных» покрытий Al, с целью использования в ВЭМ на основе «активного» ГСВ с МПВТ-А;

**Научная новизна** работы заключается в том, что на основе анализа результатов экспериментальных исследований:

– разработана концептуальная модель формирования структуры высокоэнергетических материалов, содержащих электровзрывные нанопорошки металлов Al, Cu, Fe, Ni, Ti, Zn и «активные» ГСВ;  
 – предложена модель образования «биметаллических» частиц в ВЭМ и интерметаллических соединений в продуктах окисления;  
 – предложен оптимальный способ получения «защитного» покрытия для наноразмерного Al марки «Аlex», заключающийся в блокировании кислотно-основных центров на его поверхности полярными ионами (цвиттерионами).

**Теоретическая значимость работы** заключается в формировании нового подхода к пониманию физико-химических процессов, протекающих в ВЭМ на основе полимерного связующего и электровзрывных наноразмерных металлических порошков. Предложенные в работе концептуальные физические модели могут быть использованы на начальном этапе математического моделирования структуры композитов.

#### **Практическая ценность работы:**

Согласно полученным данным экспериментальных исследований рекомендована методика определения пригодности нанопорошков в качестве компонентов ЭКС. Методика используется в работе ИПХЭТ СО РАН для тестирования исходного материала, входящего в композиционные составы.

Полученные результаты по модифицированию поверхности нанопорошка Al полярными ионами (цвиттерионами) позволяют сохранить физико-химические свойства наноалюминия и обеспечить совместимость «защищённого» таким образом металлического порошка с «активными» компонентами ГСВ.

Работа проведена в рамках государственных заданий по программам V.40.1 «Исследование механизма горения и взрыва высокоэнергетических веществ и разработка путей целевого управления ими» и V.49 «Фундаментальные исследования в области химии и материаловедения в интересах обороны и безопасности страны». Результаты исследований использованы в отчётах по госбюджетной тематике ФГБУН ИПХЭТ СО РАН.

**Достоверность** научных положений и выводов, полученных в работе, следует из строгого физического обоснования проведённых экспериментов, использования классических экспериментальных методов и апробированных методик, согласования с результатами, полученными другими авторами в смежных областях исследований, а также из проведения статистического анализа экспериментальных данных по стандартным методикам.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции «Полифункциональные наноматериалы и технологии» (Томск, 2008), Научно-технической конференции молодых учёных «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов» (Бийск, 2008), Всероссийской конференции молодых учёных «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2009), Всероссийской научно-технической и методической конференции «Современные проблемы технической химии» (Казань, 2009), Всероссийской научно-технической

конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии» (Москва, 2010), Всероссийской конференции «Химия, технология и применение высокоэнергетических соединений» (Бийск, 2011), Inter. Annual Conf. of ICT «Energetic Materials» (Karlsruhe, 2009), Inter.Symp. on Special Topics in Chemical Propulsion «Advancements in Energetic Materials & Chemical Propulsion» (Cape Town, 2009 and Québec, 2012), Международных конференциях «HEMs-2010» (Бийск, 2010) и «HEMs-2012» (Горный Алтай, 2012), Inter. Annual Conf. of «HEMs» (La Rachele, 2011).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 10 статей – в журналах, рекомендованных ВАК. Список основных публикаций представлен в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, основных результатов работы, списка использованной литературы из 167 наименований и 2 приложений; содержит 127 страниц, 53 рисунка и 24 таблицы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, практическая и теоретическая значимость выбранного направления. Сформулированы и обоснованы цель и задачи исследований.

**В первой главе** на основе литературных данных приводится анализ физико-химических свойств нанопорошков металлов и свойств композиций, содержащих такие порошки. Рассматривается состояние работ в области применения нанометаллов в составах ВЭМ, обсуждаются проблемы и рассматриваются пути их решения.

**Вторая глава** посвящена описанию материалов и методов исследования.

Приведены характеристики сертифицированных промышленных порошков Al, Cu, Ni, Fe, Zn и Ti (содержание металла 85 % ÷ 92%, средний диаметр частиц 80 нм ÷ 200 нм, насыпная плотность, удельная поверхность и т.п.), партий ГСВ и октогена.

Из «активных» ГСВ использовался 15 % раствор метилполивинилтетразольного сополимера МПВТ-А (поли-N-метил-5-винилтетразол аллилированный), пластифицированного эвтектической смесью нитроаминов с нитроэфирами, в качестве «инертного» – 10 % раствор углеводородного дивинильного каучука СКД в трансформаторном масле.

Тестировались порошки Al, обработанные нанесением суспензии стеариновой кислоты (октадекановая кислота,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ), фтористого полимера «Viton» и полиэфируретана «Сурэл», глиоксаля (диальдегид щавелевой кислоты,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) и оксихинолина (8-оксихинолин, оксин,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ ), а также с покрытиями из глицина (аминоуксусная кислота, аминоктановая кислота,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) и оксихинолина, наносившиеся адсорбцией из растворов. Из растворителей применялись: вода, изопропиловый спирт (ИПС), петролейный эфир (легкий бензин) и этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ). Типы обработки указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Типы обработки и химический состав пассивирующих растворов нанопорошков «Аlex»

| №  | Код образца | Химический реагент  | Растворитель     | Типы пассивации |            |
|----|-------------|---------------------|------------------|-----------------|------------|
|    |             |                     |                  | Воздух, ч       | Раствор, % |
| 1  | n-Al        | -                   | -                | 72              | –          |
| 2  | Al(ГлВ)     | глицин              | вода             | 72              | 1          |
| 3  | Al(ГлС)     | глицин              | ИПС              | 72              | 0,05       |
| 4  | Al(ОкХ)     | оксихинолин         | ИПС              | 72              | 1          |
| 5  | Al(Vit)     | «Viton»             | этилацетат       | 2               | 1          |
| 6  | Al(СурР)    | «Сурэл»             | этилацетат       | 2               | 1          |
| 7  | Al(ГкС)     | глиоксаль           | ИПС              | 2               | 2,5        |
| 8  | Al(СтК)     | стеариновая кислота | петролейный эфир | 2               | 1          |
| 9  | Al(ОкН)     | оксихинолин         | ИПС              | 2               | 0,5        |
| 10 | Al(ОкВ)     | оксихинолин         | Вода             | 72              | 1          |

Для визуализации структуры композитов, морфологии отдельных компонентов мезоструктуры и наблюдения изменений в двухфазных системах использовалась просвечивающая оптическая микроскопия (цифровой Motic-DMBA 300 Professional). Изображения обрабатывались средствами программного обеспечения Motic Images Plus 2.0. Сканирующая электронная микроскопия (РЭМ JSM-840 с возможностями рентгеновского микроанализа, разрешающей способностью 0,4 нм и  $3,5 \cdot 10^4$  кратным увеличением) использовалась для исследования особенностей поверхности композитов, металлической фазы и продуктов окисления.

Изучение пиролиза ГСВ и окисления нанопорошков проводилось методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) композиций связующего и нанопорошков (массовое соотношение 2:1). Вес испытуемых образцов составлял  $3,7 \text{ мг} \pm 0,1 \text{ мг}$ . Измерения проводились на термоанализаторе TGA/SDTA851° «Mettler Toledo» в температурном диапазоне  $25^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$  со скоростями нагрева  $0,8 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $1,7 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ . Температурный интервал позволял охватить процесс разложения ГСВ, разогрев и окисление нанопорошков. В качестве рабочего газа, использовался воздух либо азот. Относительная погрешность измерений комплекса составляет менее 1 %. Результаты измерений приводились к удобному для анализа виду средствами программного обеспечения ОС STAR° 8.1.

Совместимость компонентов ВЭМ определялась согласно стандартной ампульно-хроматографической методике: образцы выдерживались в течение суток при температуре  $80^\circ\text{C}$ , затем с помощью хроматографа Кристалл – 2000 М определялся состав выделившихся газов. В качестве критерия несовместимости выбран уровень, соответствующий газовой выделению

композиции «активного» ГСВ с МПВТ-А с Al марки «АСД-4» ( $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$ ). Погрешность метода  $\leq 10\%$ .

Скорость горения при давлении 0,1 МПа определялась ионизационным методом. Для регистрации импульсов тока использовался четырёхканальный цифровой запоминающий осциллограф АСК-3107 и программное обеспечение АКТАКОМ Oscilloscope Pro multichannel. Погрешность измерений лежит в пределах  $\leq 1\%$ . Общая длина базы составляла  $12 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ , расстояние от воспламенителя до первого датчика  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Скорость горения при давлении 4 МПа определяли в приборе постоянного давления в атмосфере азота. Изготовление модельных образцов осуществлялось перемешиванием нанопорошка со связующим с последующим введением в состав октогена. Изготавливались цилиндрические заряды высотой  $20 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  и диаметром  $9 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ , которые помещались в полиэтиленовую оболочку. Компонентный состав модельных зарядов включал: октоген – 70 % масс., «активное» ГСВ – 20 % масс., наноалюминий – 10 % масс., либо смесь Al с Fe, Ni, Ti, Zn (9 % масс. и 1 % масс. соответственно). Исследовались также аналогичные составы с использованием наноалюминия, поверхность которого стабилизирована глицином – Al (ГлС).

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований поведения нанопорошков в ГСВ, термического анализа композиций, анализа продуктов окисления, химической совместимости компонентов, эффективности «защитных» покрытий Al, скоростей горения модельных составов.

Показано, что при внесении любого нанометалла в ГСВ, наблюдаются сходные изменения, которые визуально воспринимаются как «движение» твёрдой фазы. Выявлена неравномерность такого «движения» и его направленность: мелкие агломераты, как правило, перемещаются с определённого расстояния  $L_M$  в сторону более крупных – «центральных» или группы агломератов. Значения скоростей увеличиваются до максимального ( $V_{max}$ ), затем происходит уменьшение скорости и прекращение «движения». При использовании различных нанометаллов и «активного» ГСВ агломераты Cu, Fe, Ni и Zn преимущественно «двигались» к Al; в присутствии титана к агломератам Ti. В процессе «движения» часть агломератов разрушалась.

В экспериментах с обособленными агломератами выявлено: при заполнении связующим внутреннего пространства агломерата меняются внешние размеры. Может происходить «набухание», разрушение или «сжатие». В частности, агломератам  $18 \div 20 \text{ мкм}$  в «активном» ГСВ свойственно «набухание», затем «сжатие».

Показано, что структура агломератов при перемешивании композиции приводит к переформированию и перестройке металлической фазы. В системе происходят качественные изменения – образуются «новые» агломераты (рисунки 1 а – в). В случае использования «активного» ГСВ с МПВТ-А и смеси двух различных нанопорошков происходит формирование «биметаллических» структур (таблица 2).

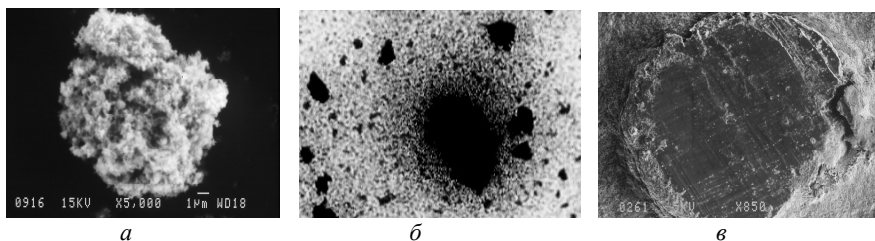


Рисунок 1 – «Alex»: а – исходный порошок, б – Al в ГСВ, в – «новый» агломерат

Таблица 2 – Результаты микроанализа «биметаллических» частиц

| Металл | Состав, %                                                     |
|--------|---------------------------------------------------------------|
| Al+Cu  | Al – 47,5 Cu – 52,5; Al – 49,2 Cu – 50,8; Al – 63,6 Cu – 36,4 |
| Al+Ni  | Al – 56,5 Ni – 43,5; Al – 79,4 Ni – 20,6; Al – 83,1 Ni – 16,9 |
| Ti+Cu  | Ti – 24,5 Cu – 75,5; Ti – 45,1 Cu – 55,9; Ti – 81,7 Cu – 18,3 |
| Ti+Ni  | Ti – 57,5 Ni – 42,5; Ti – 74,2 Ni – 25,8; Ti – 80,8 Ni – 19,2 |

Далее приводятся результаты ТГА/ДТА измерений. При нагреве «активного» ГСВ с МПВТ-А на термограмме присутствуют четыре экзотермических пика, первый из которых (210 °С) имеет максимальное значение. Для композиций с нанометаллами отмечено тоже количество экстремумов (кроме Al), из которых максимума достигает четвертый, соответствующий максимальному выделению тепла  $V_Q^{max}$  (таблица 3). При окислении «биметаллических» частиц отмечено увеличение скорости тепловыделения  $V_Q$  и общего количества тепла  $\Sigma Q$ .

Таблица 3 – Характеристики взаимодействия нанометаллов с продуктами распада «активного» ГСВ с МПВТ-А

| Металл      | $\Sigma Q, 10^4 \text{ Дж/кг}$ | $V_Q, \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ | $V_Q^{max}, \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ | $T_{но}, ^\circ\text{C}$ |
|-------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Без металла | 393,3                          | 3,20                                                    | 2,06                                                          | –                        |
| Al          | 642,7                          | 5,23                                                    | 5,67                                                          | 580                      |
| Ti          | 824,3                          | 6,70                                                    | 4,69                                                          | 470                      |
| Fe          | 610,9                          | 4,97                                                    | 4,75                                                          | 460                      |
| Ni          | 596,2                          | 4,85                                                    | 3,67                                                          | 480                      |
| Cu          | 585,7                          | 4,76                                                    | 5,78                                                          | 460                      |
| Zn          | 455,6                          | 3,70                                                    | 3,45                                                          | 510                      |

Анализ электронных снимков композиций нагретых до различных температур (240 °С, 420 °С, 620 °С, 820 °С, 1020 °С и 1220 °С) показал, что результатом окисления нанометаллов с «активным» или «инертным» ГСВ являются «сферические» частицы, дисперсность которых близка к исходной и зависит от температуры. Продукты окисления «биметаллических» частиц имеют другую структуру (рисунки 2 а – в): при 420 °С в композициях присутствуют блочные структуры неправильной формы; при 820 °С – «шары» и бесформенные «расплавы»; при 1220 °С – «шары» с хорошо

выраженной кристаллической структурой, тип которой соответствует определённой металлической добавке. Рентгеноспектральный анализ таких частиц выявил присутствие двух металлов, рентгеноструктурный анализ – наличие интерметаллических соединений.

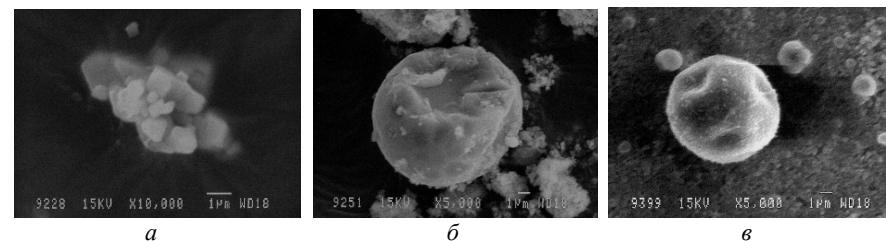


Рисунок 2 – Продукты окисления «активного» ГСВ со смесью нанопорошков Al и Ni: а – при 420 °С, б – при 820 °С, в – при 1220 °С

Результаты исследования химической стабильности композиций показали, что нанопорошки Al, Ni, Zn, Fe, Cu и Ti взаимодействуют с компонентами «активного» ГСВ. Объём газовыделения композиций (67 % ГСВ и 33 % Me) в несколько раз превышает допустимый для ВЭМ уровень ( $1,0\cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$ ). Минимальное значение получено для Al –  $2,6\cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$ , максимальное для Cu –  $265,7\cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Отмечено окрашивание композиций с Cu, Fe и Ni. Спектрофотометром UV-2450 (PC) зарегистрировано присутствие нитрат-ионов и  $\text{Cu}^+$  ( $\lambda_{max}=208,5 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{max}=397,5 \text{ нм}$ ).

Далее приводятся данные тестирования модифицированных нанопорошков Al. Проверялось: взаимодействие с водой, структура агломератов, термические характеристики композиций, дисперсность «новых» агломератов, химическая совместимость с компонентами «активного» ГСВ. Показано, что пористую структуру утратили Al(ViT) и Al(CuP). В агломератах Al(OkB) и Al(ГкС) изменилась дисперсность наночастиц и геометрия внутреннего пространства. В композициях с Al(CuP), Al(ViT), Al(ГкС) и Al(СтК) зафиксировано взаимодействие покрытия с ГСВ. Образцы Al(ViT), Al(CuP), Al(ГкС), Al(OkH), Al(OkB), Al, Al(ГлВ) реагировали с водой, выбранному критерию химической совместимости соответствовали две композиции: с Al(OkX) –  $0,4\cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$  (газовый состав: NO-16 %, N<sub>2</sub>-8 %, CO<sub>2</sub>-76 %) и Al(ГлС) –  $0,1\cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$  (газовый состав: NO-22 %, N<sub>2</sub>-12 %, CO<sub>2</sub>-66 %). Анализ ТГА/ДТА измерений показал, что ряд покрытий способствует изменению параметров  $\Sigma Q$ ,  $V_Q^{max}$ ,  $T_{но}$ . Сделан вывод, что оптимальными свойствами обладает Al(ГлС).

В конце главы приведены результаты измерений линейных скоростей горения модельных составов, содержащих Al, Al(ГлС) и смеси нанопорошков. Показано, что замена части Al или Al(ГлС) нанопорошками Fe, Zn, Ti и Ni оказывает влияние на скорость горения составов.

По мере изложения материала приводятся значения коэффициентов вариации:  $T_{но} \leq 0,4 \%$ ;  $\Sigma Q$ ,  $V_Q$ ,  $V_Q^{max} \leq 5,1 \%$ ;  $L_M$ ,  $V_{max}$ ,  $U \leq 5,3 \%$ .

В четвертой главе обсуждаются результаты исследований, объясняются основные закономерности структурных преобразований металлической фазы при изготовлении и реализации ВЭМ, обосновывается способ получения оптимального «защитного» покрытия для Al.

Процесс «движения» металлической фазы в ГСВ можно схематично представить следующим образом: при размещении некоторого количества порошка в жидкости происходит его пропитка, т.е. одновременное погружение агломератов в дисперсионную среду, затекание и капиллярное поднятие жидкости, что приводит к формированию гидродинамических потоков. Движение дисперсных частиц в жидкости, движущейся относительно неподвижных границ согласно Х. Раузу упрощённо описывается функцией:

$$f(L, V, \rho, \mu, d, \sigma_d, \Delta\gamma, c) = 0 \quad (1)$$

где,  $L$  – геометрическая, а  $V$  – кинематическая характеристики основного потока,  $\rho$  (плотность) и  $\mu$  (вязкость) определяют свойства потока,  $d$  (размер),  $\sigma_d$  (стандартное отклонение от размера) и  $\Delta\gamma$  (удельный вес) характеризуют транспортируемый материал,  $c$  – концентрация транспортируемой фазы.

Считая концентрацию твёрдой фазы в ГСВ достаточно низкой и соприкосновения между частицами редкими, при том, что сами частицы имеют приблизительно одинаковый размер, можно параметры, определяющие гидравлическую крупность ( $d$ ,  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\Delta\gamma$ ) заменить одной переменной  $\omega$ , а  $\sigma_d$  исключить. При этом если считать, что геометрические характеристики потока (форма, длина, объём и т.д.) на исследуемом участке «движения» металлической частицы не изменяются, то  $L$  и  $c$  можно не учитывать. Выражение (1) примет вид:

$$f(V, \omega) = 0 \quad (2)$$

где,  $\omega$  – гидравлическая крупность, параметр, который в случае использования одной и той же жидкости и различных по своей химической природе металлических частиц одинакового размера будет определяться плотностью твёрдой фазы  $\rho_T$ . Если пренебречь седиментацией частиц во время движения несущего потока, то частицы будут двигаться со скоростью этого потока. Следовательно «движение» металлических частиц в ГСВ иллюстрирует возникновение и перемещение потоков жидкости, кинематические параметры которых можно считать близкими к параметрам «движения» агломератов.

В процессе пропитки происходит селективное заполнение внутреннего пространства агломератов, которое согласно анализу электронных изображений включает в основном мезопоры (2 ÷ 200 нм) и макропоры (свыше 200 нм) сложной конфигурации, соизмеримые с молекулами полимера. Это приводит к тому, что вязкость жидкой среды во внешнем слое постепенно изменяется и скорость несущего твёрдую фазу потока сначала

увеличивается в результате действия сил ответственных за пропитку пористой системы, затем за счёт увеличения концентрации полимера и повышения вязкости уменьшается. Анализ значений параметров  $L_M$  и  $V_{max}$  указывает на связь с плотностью металла (рисунки 3, а, б).

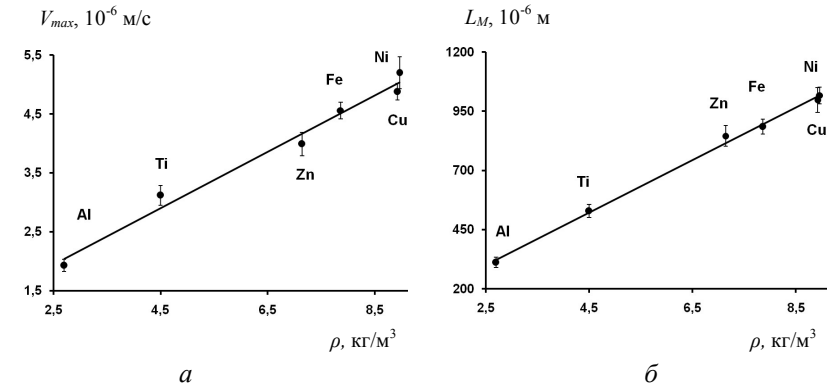


Рисунок 3 – Параметры «движения» в ГСВ с МПВТ-А: а –  $V_{max}$ ; б –  $L_M$

Поскольку именно механические возмущения жидкой среды, возникающие при проникновении раствора полимера в поры и капилляры приводят к формированию внешних гидродинамических потоков, то очевидно, что скорость впитывания, будет влиять на скорость внешнего течения. Тогда согласно уравнению Пуазейля для вязкого течения в горизонтальном капилляре уравнение пропитки будет иметь вид:

$$v = \frac{r \cdot \sigma \cos \theta_d}{4\eta \cdot l} \quad (3)$$

где  $r$  – радиус капилляра,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\theta_d$  – динамическое значение краевого угла, имеющее постоянное значение  $\theta_0$ , при скорости впитывания менее  $10^{-3}$  см/с,  $\eta$  – вязкость,  $l$  – длина капилляра.

Величина  $\sigma$  для исследуемых металлов и раствора полимера меняется незначительно по сравнению с параметром  $D_n$ , характеризующим размерность пор. Поэтому в уравнении (3) в случае агломератов одной размерности, переменной величиной, от которой зависит скорость пропитки достаточно считать радиус капилляров. Согласно результатам анализа электронных изображений пористой структуры агломератов, скорость впитывания должна иметь наибольшие значения для Cu и Ni, а наименьшее – для Al, т.е. зависеть от плотности металла. Кроме того, сравнительный анализ контрастных изображений агломератов показал, что изменения площадей проекций ( $\Delta S^+$ ) происходят в соответствии с плотностью металлов. Экспериментальные значения  $L_M$ , соответствующие протяжённости предполагаемых внешних гидродинамических потоков являются косвенным

подтверждением различия геометрических характеристик внутреннего пространства, поскольку характеризуют его вместимость.

Значения ( $\Delta S^\ddagger$ ) в «активном» и «инертном» ГСВ различны, что объясняется адсорбцией перемещающейся жидкости на поверхности «скелета» пористого тела, степень влияния которой на деформацию контактов наночастиц зависит от состава жидкости и материала стенок. Адсорбция компонентов «активного» ГСВ с МПВТ-А на внутренней поверхности агломератов может приводить к фракционированию макромолекул полимера, к избирательной адсорбции на особенностях рельефа, изменению ориентации в пространстве поры, возникновению эффекта расклинивающего давления даже в макропорах, разрушению контактов между наночастицами за счёт химических реакций. Нарушение контактов и изменение соотношений сил, действующих на внешнюю и внутреннюю поверхности (давления, поверхностного натяжения и т.д.) приводит к сокращению внутреннего пространства и возникновению другой структуры – «новых» агломератов. Процесс интенсифицируется при внешнем механическом воздействии (перемешивании). Агломераты с нарушенными контактами между наночастицами не только разрушаются, но и слипаются, образуя под действием дисперсионных сил новые – коагуляционные контакты. Однако, независимо от формы и структуры «новых» агломератов, их внутреннее пространство заполнено связующим с различным содержанием полимера. При нагреве «новые» агломераты Cu, Fe, Ni, Zn, Al и Ti разрушаются в процессе термораспада ГСВ, при этом дисперсность продуктов окисления «новых» агломератов сравнима с дисперсностью наночастиц исходного порошка.

В композициях с двумя различными нанопорошками, параметры «движения» агломератов в «активном» ГСВ согласуются с разностью стандартных электродных потенциалов пар металлов  $\Delta\epsilon^\circ$  (рисунки 4 а, б и 5 а, б), при этом «движение» агломератов направлено в сторону металла, имеющего большее отрицательное значение  $\epsilon^\circ$ .

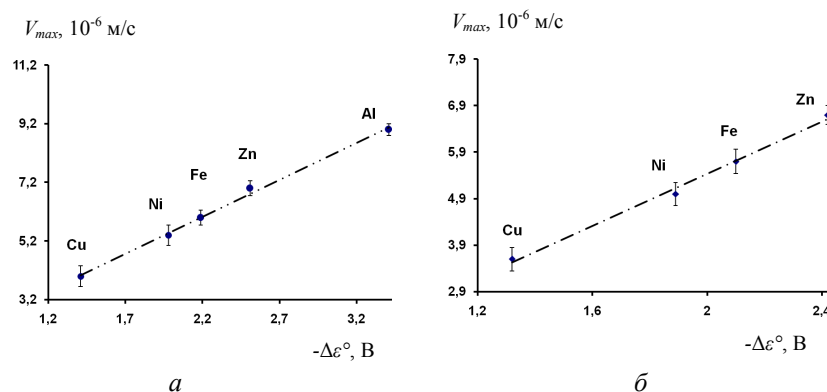


Рисунок 4 – Зависимость  $V_{max}$  от  $-\Delta\epsilon^\circ$  при «движении» агломератов в ГСВ с МПВТ-А: а – к титану; б – к алюминию

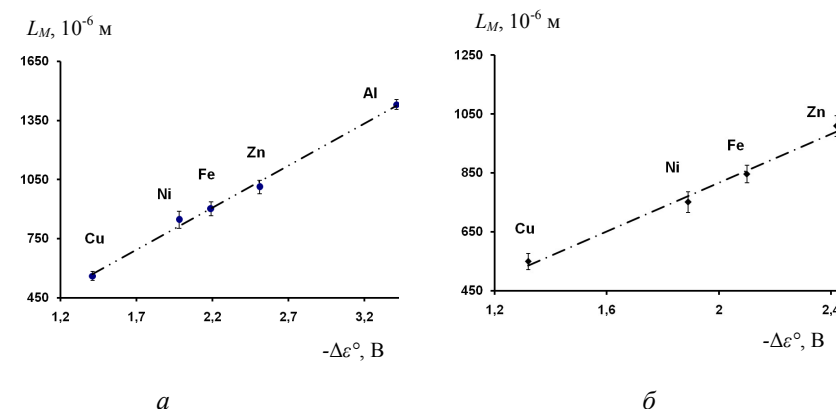


Рисунок 5 – Зависимость  $L_M$  от  $-\Delta\epsilon^\circ$  при «движении» агломератов в ГСВ с МПВТ-А: а – к титану; б – к алюминию

Этот процесс свидетельствует о преобладании в системе электрокинетических явлений. Массоперенос жидкости способствует интенсификации процесса, и агломерат, находясь в «активном» ГСВ, испытывая разрыв двойного электрического слоя, получает определённый заряд и способность перемещаться в соответствии с разностью потенциалов (электрофорез). Согласно уравнению Гельмгольца линейная скорость таких частиц пропорциональна разности потенциалов:

$$V_{эф} = \frac{\epsilon_0 \epsilon E \xi}{\eta} \quad (4)$$

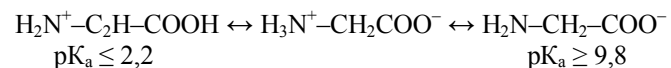
где  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф·м<sup>-1</sup>,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\xi$  – электрокинетический (дзета-) потенциал,  $E$  – напряжённость,  $\eta$  – коэффициент вязкости.

Появление электролитических плёнок на частицах объясняется наличием электрохимических взаимодействий. Дальнейший нагрев приводит к образованию интерметаллидов, образование которых протекает с выделением тепла. Варьирование соотношения Al и добавки приводит к изменению  $\Sigma Q$  и изменению количества интерметаллической фазы.

Общепринятый способ получения «защитных» покрытий на Al основан на адгезии плёнообразующих веществ. Прочность и толщина такого покрытия, зависят от типа взаимодействия реагента и поверхности, химическая активность модифицированной поверхности – от состава адгезива. Покрытие должно обеспечивать химическую инертность и быть как можно более тонким, поэтому необходимо учитывать состав поверхностных плёнок при выборе реагента и способ его нанесения.

Поверхностный слой «Алех» изначально состоит из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Под воздействием влаги воздуха аморфный оксид гидролизуетс

AlO(OH), который содержит кислотно-основные центры, способные принимать электрон или отдавать протон сорбирующимся на поверхности молекулам других веществ. Из-за одновременного присутствия на поверхности наноалюминия как кислотных, так и основных центров, необходимо, чтобы адсорбтив был представлен в растворе биполярными ионами (цвиттерионами), позволяющими блокировать указанные активные центры. Такими свойствами обладает аминокислота (глицин), которая в сильноокислой среде существует целиком в форме катиона (до  $pK_a = 2,2$ ), в сильно щелочной – в форме аниона (при  $pK_a = 9,8$  и более), и в довольно широкой промежуточной области - в форме биполярного иона:



где  $pK_a$  – отрицательный логарифм константы ионизации.

Аналогичные свойства имеет оксихинолин в промежутке значений  $pK_a$  от 5,1 до 9,9. Согласно значениям  $pK_a$  для получения цвиттерионов глицина и оксихинолина можно использовать воду или изопропиловый спирт. Поскольку наноалюминий активно взаимодействует с водой, в качестве растворителя лучше использовать ИПС.

Для применения Al(ГлС) в составах необходимо определить, насколько модификация поверхности Al влияет на одну из основных характеристик применимости ВЭМ – скорость горения. Результаты измерений показали, что скорости горения ( $U$ ) составов с Al(ГлС) и составов с Al при одном и том же давлении практически совпадают. При замене части наноалюминия Fe, Ni, Zn или Ti, полученные значения близки к показателям Al. Наибольшие различия получены для Zn (рисунок 6 а) и Ti (рисунок 6 б).

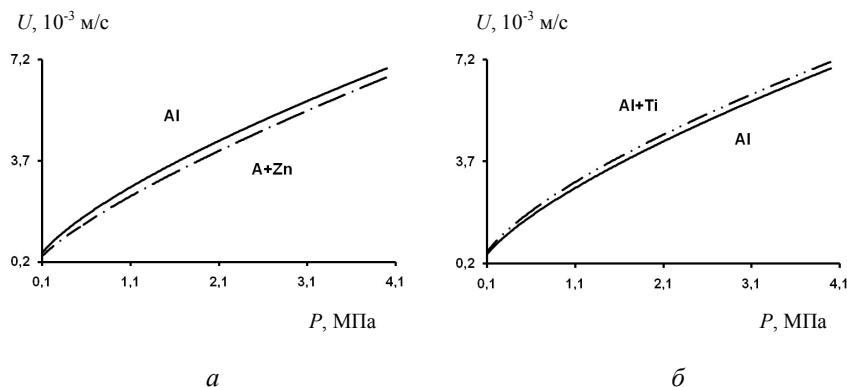


Рисунок 6 – Зависимость  $U$  от  $P$  составов с нанопорошками: а – Al и Al+Zn; б – Al и Al+Ti

Рисунки 7 (а, б) иллюстрируют изменение скорости горения составов в зависимости от добавленного к Al металла, добавка которого сказывается и на  $\Sigma Q$ . В целом составы с Al(ГлС), согласно полученным значениям скоростей, горят также активно, как составы с непокрытым Al.

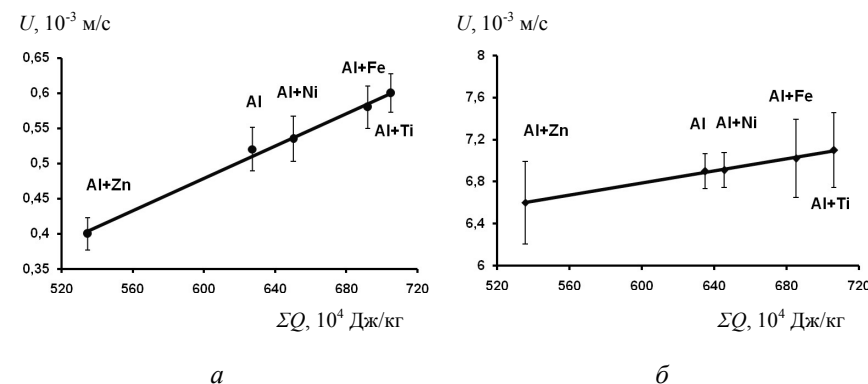


Рисунок 7 – Зависимости  $U$  от  $\Sigma Q$ : а – при  $P = 0,1$  МПа; б – при  $P = 4$  МПа

**В заключении** приводятся основные положения концептуальных моделей физико-химических процессов в ВЭМ, содержащих ЭВП металлы и «активные» ГСВ. Акцентируются следующие закономерности:

- При изготовлении топливных композиций с применением наноразмерных порошков и растворов полимеров окончательное формирование структуры композиционного материала сопровождается перестройкой и изменением структуры агломератов, в соответствии с пикнометрической плотностью металлов, а также, разностью стандартных электродных потенциалов пар металлов (для композиций, содержащих «активное» ГСВ и различные по своей химической природе нанопорошки).
- Конечным результатом перестройки и механического воздействия технологического оборудования является присутствие в готовой композиции металлической фазы микронного размера, состоящей из уплотнённых образований, деформированные поры которых заполнены пластификатором и включениями полимерной составляющей ВЭМ.
- Термический распад ГСВ приводит к диспергированию таких образований и к последующей агломерации в процессе окисления.

Кроме того, взаимодействие растворов полимеров, пластифицированных нитросоединениями, с нанометаллами приводит к формированию «биметаллических» структур, нагрев которых в процессе реализации ВЭМ способствует дополнительному выделению тепла за счёт образования интерметаллических соединений, что в свою очередь ведёт к интенсификации процессов горения и взрыва.

Отмечено, что наиболее оптимальным методом нанесения «защитных» покрытий является способ хемсорбционного блокирования активных центров оксидно-гидроксидной поверхности наноалюминия цвиттерионами глицина.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. На основе анализа экспериментальных исследований разработана концептуальная модель формирования структуры высокоэнергетических материалов, содержащих электровзрывные нанопорошки металлов Al, Cu, Fe, Ni, Ti, Zn и полимерные связующие, показывающая необходимость учёта влияния физико-химических свойств среды на структурные изменения в композиции.

2. Предложена модель образования «биметаллических» частиц в ВЭМ на основе «активного» ГСВ и интерметаллических соединений в продуктах окисления, описывающая согласно анализу экспериментальных данных возникающие электрохимические взаимодействия при использовании в композициях различных по своей химической природе нанопорошков металлов.

3. Предложен оптимальный способ получения «защитного» покрытия для наноразмерного Al марки «Аlex», заключающийся в блокировании кислотно-основных центров на его поверхности полярными ионами (цвиттерионами), позволяющий сохранить пористую структуру агломератов металлических частиц, повысить сопротивление воздействию кислых сред и влаги, улучшить химическую совместимость с «активными» компонентами ВЭМ.

4. Показано, что покрытие наноалюминия, полученное адсорбцией полярных ионов из раствора аминокислотной кислоты в изопропиловом спирте является вариантом эффективного «защитного» покрытия для составов на основе содержащего нитроэфир и нитроамины «активного» ГСВ, позволяющим понизить химическую активность наноалюминия до уровня микронных порошков «АСД» и сохранить преимущества наноразмерности в процессах горения.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Вакутин, А.Г. Взаимодействие металлов с продуктами разложения пластифицированного нитроэфирнитроаминными соединениями тетраэльного полимера / А.Г. Вакутин, М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, А.Б. Ворожцов, Г.В. Сакович // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 57–60.

2. Комаров, В.Ф. Зависимость металлизационной способности металлизированных композиционных взрывчатых веществ от химической природы металлов / В.Ф. Комаров, Г.В. Сакович, А.Б. Ворожцов, А.Г. Вакутин, М.В. Комарова // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 2. – С. 106–109.

3. Комарова, М.В. Поведение наноразмерных металлических порошков в вязком электролите / М.В. Комарова, В.Ф. Комаров // Успехи в специальной химии и химической технологии: Сб. докл. Всероссийской научно-технической конф. – Москва: РХТУ, 2010. – С. 260–264.

4. Комарова, М.В. Динамика взаимодействия наноразмерных металлических порошков в вязких средах / М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, С.Н. Цуканов // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4–1. – С. 106–111.

5. Комарова, М.В. Лабораторные методы исследования процесса окисления УДП металлов / М.В. Комарова, А.Г. Вакутин, Н.В. Бычин // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4–1. – С. 131–137.

6. Комарова, М.В. Влияние наноразмерных биметаллических частиц на характеристики горения смесового топлива / М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, А.Г. Вакутин, А.В. Яценко // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4–1. – С. 112–115.

7. Комарова, М.В. Процессы, протекающие в высокоэнергетических системах, содержащих наноразмерные порошки металлов / М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, А.Б. Ворожцов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 12. – С. 107–111.

8. Комаров, В.Ф. Влияние тепловыделения в К-фазе на скорость горения ЭКС на основе октогена / В.Ф. Комаров, М.В. Комарова, А.Г. Вакутин, А.Б. Ворожцов // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия, технология и применение высокоэнергетических соединений». – Бийск, 2011 – С. 72–73.

9. Комаров, В.Ф. Процессы, протекающие в высокоэнергетических системах, содержащих наноразмерный алюминий и другие нанометаллы / В.Ф. Комаров, М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, М. И. Лернер, В.В. Домашенко // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55 – № 10. – С. 13–18.

10. Vorozhtsov, A. Composite Metal Nanoparticles for High Energy Materials (HEMs) / A. Vorozhtsov, V. Komarov, M. Komarova, M. Lerner, V. Domashenko, A. Pervikov, N. Rodkevich // 9<sup>th</sup> Inter.Symp. on Special Topics in Chemical Propulsion. – Canada (Québec), 2012. – P. 161.

11. Комаров, В.Ф. Стабилизирующие покрытия для наноразмерного алюминия / В.Ф. Комаров, М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, М. И. Лернер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56 – № 4. – С. 3–7.

12. Комарова, М.В. Эффективность защитных покрытий наноразмерного алюминия в ЭКС с активным связующим / М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, Н.В. Бычин // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 160–165.

13. Комаров, В.Ф. Электровзрывной наноразмерный алюминий в составах высокоэнергетических материалов / В.Ф. Комаров, М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, М.И. Лернер, М.В. Тильзо // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 82–85.