

# ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОГО ТОПЛИВА

М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, А.Г. Вакутин, А.В. Яценко

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

*Экспериментально исследовано влияние биметаллически частиц наноразмерного алюминия (Al) на линейную скорость горения смеси твердого топлива с «активным» связующим. Для сопоставления результатов гравиметрических исследований и результатов экспериментов по горению использована проективная методика «черный ящик».*

*Ключевые слова: нанометаллы, биметаллические частицы, энергетические конденсированные системы.*

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в области проектирования и создания топливных систем, с целью повышения их баллистической эффективности, лидируют исследования, направленные на разработку и модифицирование смесевых топлив. Такое топливо состоит из смеси кристаллов окислителя и частиц металлического горючего, распределенных в связующем. Перспективными окислителями принято считать гексоген, октоген, CL-20, АДНА и т.п., перспективными связующими – полимерные соединения, содержащие энергетические функциональные группы, такие как нитрогруппа (C–NO<sub>2</sub>), нитратная группа (O–NO<sub>2</sub>), нитраминная группа (N–NO<sub>2</sub>) и т.д. В отличие от традиционных композиций связующее принято дополнять энергетическими пластификаторами, имеющими в своем составе нитро- и нитратные группы [1].

В качестве металлического горючего используют частицы металлов, обладающие определенными физико-химическими свойствами, благоприятствующими сгоранию [2], в основном это дисперсные порошки алюминия, различной формы и размеров [3-5]. Перспективными считаются смеси алюминия различной дисперсности, смеси с ним наноразмерных порошков других металлов или их сплавов [5-10,17].

Из всего вышесказанного следует, что в составе современного перспективного смеси топлива могут присутствовать нанометаллы, высокоэнергетические взрывчатые вещества и «активные» связующие.

Построение моделей таких систем методами молекулярной физики и термодинамики сопряжено с рядом трудностей, например таких, как взаимодействие компонентов топлив при их изготовлении, выделение ведущих зон в процессе горения, учета химических

реакций в толще топлива и т.п. И хотя большинство предложенных моделей дают хорошую сходимость с экспериментальными данными за счет введения различных предположений о происходящих процессах или наложении ограничений на определенные параметры, в общем и целом сохраняются серьезные проблемы моделирования. В связи с этим, любые экспресс-методы исследования поведения топлив и их компонентов представляют интерес и практическое значение [1,11-13].

В представленной работе приведены результаты исследований линейной скорости горения смеси топлива на основе октогена (70 %), пластифицированного нитроэфиром тетраэтилового полимера (20 %), с наноразмерными порошками металлов (10 %).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовался наноразмерный порошок Al и его смеси с железом (Fe), никелем (Ni), цинком (Zn), титаном (Ti) и вольфрамом (W) (дисперсность первичных частиц до 400 нм) в массовом соотношении 7:1.

Все порошки изготовлены в инертной среде аргона методом электрического взрыва проводников. Порошки содержали 83 % ÷ 85 % соответствующего металла и 15 % ÷ 17 % оксидной и гидроксидной фазы и представляли собой агломераты размерностью до 200 мкм. Цифровая фотография агломерированных частиц порошка Ti представлена на рисунке 1.

В качестве «активного» связующего использовался 15 % – ный раствор метилполивинилтетразола в эвтектической смеси нитроэфиров с нитроаминами, вязкостью  $\eta = 18,8$  Па·с при 20 °С, в качестве окислителя – окто-

## ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОГО ТОПЛИВА

ген, имевший средний размер кристаллов 120 мкм.

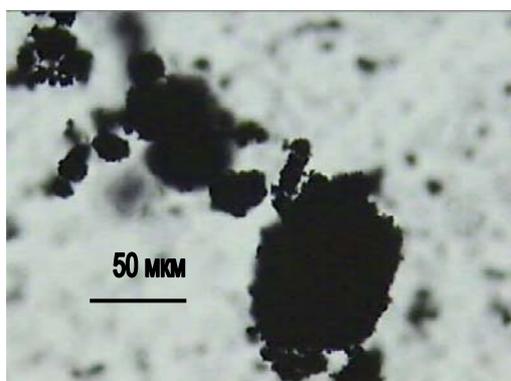


Рисунок 1. Агломераты частиц Ti

Процесс приготовления зарядов проводился в три стадии: смешивание связующего и металлических частиц, добавление к смеси октогена, заполнение зарядов.

Скорость горения при атмосферном давлении определяли с помощью ионизационных датчиков, при давлении 4 МПа и 10 МПа в приборе постоянного давления.

Термоаналитические исследования процессов взаимодействия «активного» связующего и металлических порошков проводились в условиях программируемого линейного нагрева на термоанализаторе TGA/SDTA 851<sup>e</sup> фирмы «METTLER TOLEDO» со скоростью 50 град·мин<sup>-1</sup> в диапазоне температур от 25 °С до 1200 °С, в атмосфере воздуха. Результаты измерений приводились к виду, удобному для интерпретации, программным обеспечением системы «STAR<sup>e</sup> Software 8.0». Полученные графические данные анализировались методами функционального анализа [14].

Для интерпретации результатов гравиметрических исследований использована сравнительная методика термогравиметрических кривых [15], для сопоставления с результатами экспериментов по горению – корреляционный анализ (модель «черный ящик») [16].

Визуальная информация регистрировалась растровым электронным микроскопом (РЭМ) и цифровым микроскопом «Motic DMBA 300», полученные изображения обрабатывались программными средствами системы «Motic Images Plus 2.0».

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании предыдущих исследований [17] отметим, что агломераты порошков ЭВП легко разрушаются в растворах полиме-

ров при перемешивании до агрегатов, которые вначале равномерно распределяются по всему объему смеси, за тем объединяются в качественно новые структуры (рисунки 2, 3).



Рисунок 2. Частицы порошка Ti после перемешивания в связующем (проходящий свет)

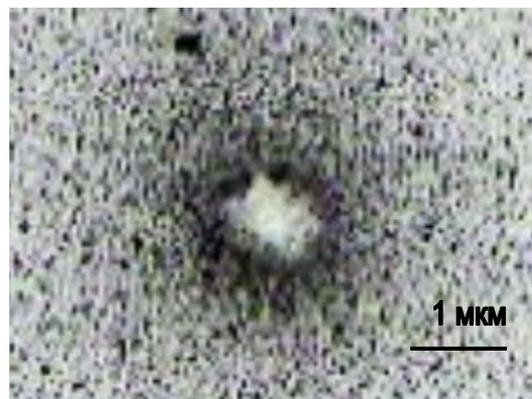


Рисунок 3. Частицы порошка Ti после перемешивания в связующем (отраженный свет)

При смешении двух наноразмерных металлов с тетразольным полимером пластифицированным нитросоединениями также происходят изменения в структуре металлических порошков, в результате которых в топливной смеси формируются двойные частицы. Так в процессе перемешивания связующего с наноразмерными порошками Al и Fe, частицы Al начнут покрываться пленкой Fe, а при перемешивании Al и Ti будут формироваться частицы титана, покрытые пленкой из алюминия. Рентгеновские спектры таких частиц, электронные и оптические изображения подтверждают это [17,19]. По мнению авторов [2,20] такие частицы следует считать «капсулированными» или «биметаллическими».

Таким образом, уже на начальном этапе приготовления топливной массы, в результате смешения компонентов, вместо исходных

порошков, получаем металлические частицы иной формы и содержания.

Это означает, что в экспериментах по измерению линейных скоростей горения зарядов и исследованиях взаимодействия металлов со связующим в режиме программируемого нагрева использовались частицы алюминия и биметаллические частицы следующей структуры: алюминиевые, покрытые пленкой Fe (Al+Fe), пленкой Zn (Al+Zn), пленкой W (Al+W), и титановые, покрытые пленкой Al (Al+Ti).

Построение физико-математических моделей таких систем, даже при большом количестве экспериментального материала, представляется весьма затруднительным. В этом случае наиболее оптимальным вариантом являются статистические модели, позволяющие исследовать наличие взаимосвязи между отдельными группами переменных. Наиболее общей моделью для реальных систем считается модель «черного ящика» [15], основанная на принципах отображения набора данных на входе в данные на выходе. Результаты отображения оцениваются в рамках положений корреляционного анализа.

Входными параметрами «черного ящика» можно считать результаты термогравиметрических исследований, параметрами на выходе результаты экспериментов по горению зарядов.

На рисунке 4 представлена типичная термограмма (ТГ и ДТГ кривые) для смеси двух металлов со связующим.

Все термограммы, использовавшихся в экспериментах металлов, имеют аналогичный вид: на ТГ кривых регистрируется сначала разложение (потеря массы), затем два этапа окисления (набор массы). ДТГ-кривые имеют множество экзотермических пиков, экстремальные значения которых соответствуют примерно одному и тому же положению ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) на температурной шкале.

Согласно [8] наиболее значимыми параметрами, характеризующими тепловые процессы, происходящие в системе нанометалл – связующее, во время экспериментов в режиме программируемого нагрева образцов можно считать:

- $Q_{1100}$  - суммарное тепло, выделившееся в системе в процессе взаимодействия металла с продуктами распада связующего,
- $V_{max}$  - максимальную скорость тепловыделения,
- $T_{но}$  - температуру начала окисления.

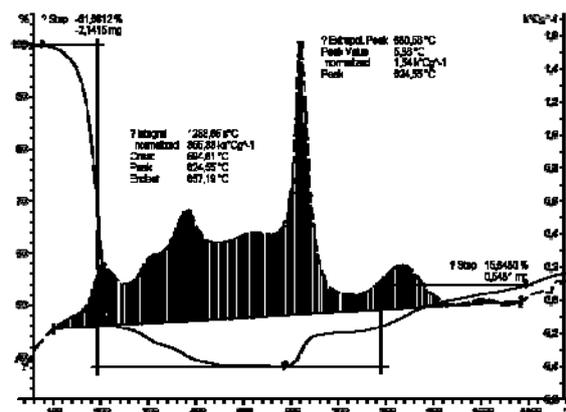


Рисунок 4. ТГ и ДТГ кривые взаимодействия частиц Al + Fe со связующим

Результаты расчета параметров  $Q_{1100}$ ,  $V_{max}$  и  $T_{но}$  приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики процесса взаимодействия металлов с продуктами распада связующего

Металл	$Q_{1100}$ , кал/г	$V_{max}$ , кал/г·с	$T_{но}$ , °C
Al	1299	4,92	560
Al+Ti	1585	4,53	570
Al+Fe	1388	5,54	560
Al+W	1224	5,15	600
Al+Zn	1212	4,29	600

Учитывая сложность протекающих физико-химических процессов уместно ввести дополнительные параметры, характеризующие поведение таких систем:

- $Q_{580-1100}$  - суммарное тепло, выделившееся в системе при нагреве образца в температурном интервале от  $580^\circ\text{C}$  до  $1100^\circ\text{C}$ ,
- $Q_{580}$  - суммарное тепло, выделившееся в системе при нагреве образца до  $580^\circ\text{C}$ ,
- $Q_{735}$  - суммарное тепло, выделившееся в системе при нагреве образца до  $735^\circ\text{C}$ ,
- $Q_{440-720}$  - суммарное тепло, выделившееся в системе при нагреве образца в температурном интервале от  $440^\circ\text{C}$  до  $720^\circ\text{C}$ ,
- $V_{ок}$  средняя скорость окисления (набор массы)
- $V_{ок 1}$  - средняя скорость окисления в интервале температур от  $580^\circ\text{C}$  до  $613^\circ\text{C}$ .

В таблице 2 приведены характеристики горения зарядов, в таблице 3 – коэффициенты корреляции, в таблице 4 – численные значения параметров, имеющих влияние на скорость горения.

Согласно полученным результатам, скорость горения при атмосферном давлении зависит от количества тепла, выделившегося в системе до момента начала интенсивного тепловыделения, то есть до  $580^\circ\text{C}$ . В этом

## ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОГО ТОПЛИВА

температурном промежутке частицы алюминия увеличиваются в размерах, нарастает процесс разрушения пленок.

Таблица 2

Линейные скорости горения зарядов при различных значениях давления

Металл	U, мм/с		
	0,1 МПа	4 МПа	10 МПа
Al	0,52	7,00	15,97
Al+Ti	0,60	7,23	15,49
Al+Fe	0,59	7,55	15,25
Al+W	0,35	6,87	15,79
Al+Zn	0,40	6,82	15,35

Таблица 3

Коэффициенты корреляции

Параметры	Коэфф. корреляции		
	0,1 МПа	4 МПа	10 МПа
Q1100	0,7849	0,5367	-0,1791
V <sub>max</sub>	0,1971	0,5899	0,0367
T <sub>но</sub>	-0,8973	-0,7541	-0,0322
Q735	0,8032	0,6021	-0,2642
Q580	<b>0,9762</b>	0,7947	-0,3886
Q580-1100	0,8396	0,7116	-0,2430
Q440-720	0,9054	<b>0,9699</b>	-0,4151
V <sub>ок</sub>	0,2393	0,6124	0,5885
V <sub>ок I</sub>	-0,2178	-0,4970	<b>0,9844</b>

Таблица 4

Характеристики Q580, V<sub>ок I</sub> и Q440-720 процесса взаимодействия металлов с продуктами распада связующего

Металл	Q580, кал/г	V <sub>ок I</sub> , мг/мин	Q440-720, кал/г
Al	698	0,106	513
Al+Ti	775	0,091	571
Al+Fe	744	0,084	593
A+W	621	0,097	488
Al+Zn	659	0,088	471

При давлении 4 МПа скорость горения зарядов зависит от количества тепла выделившегося в системе в интервале температур от 440°C до 720 °С. Этот интервал находится между двумя тепловыми экстремумами и соответствует на кривой ТГ окончанию процесса разложения (потере веса), переходу алюминия в жидкую фазу и интенсивному окислению кислородом (первая ступень на кривой ТГ) [21].

Величина скорости горения зарядов при 10 МПа не зависит от количества тепла, выделяющегося в системе металл - связующее, его в любом случае хватит, чтобы разрушить пленки и расплавить частицы алюминия. Скорость горения зависит от скорости окисления на первом этапе (первая ступень на ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4-1 2010

кривой ТГ), то есть от скорости взаимодействия с кислородом.

Таким образом, изменение количества тепла в температурном промежутке от 100°C до 580 °С позволит корректировать изменение линейной скорости горения заряда при давлении 0,1 МПа, изменение количества тепла в интервале 440°C – 720 °С приведет к изменению скорости горения при 4 МПа, при давлении 10 МПа для изменения скорости горения необходимо изменить скорость окисления металлических частиц.

Следует заметить, что найденные зависимости относятся исключительно к тем компонентам, из которых было сделано топливо, изменение состава может дать и другой результат.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена скорость горения топлива с добавками биметаллических частиц наноразмерных металлов и «активным» связующим в диапазоне давлений 0,1 МПа ÷ 10 МПа.

В режиме программируемого линейного нагрева определены тепловые эффекты и скорость окисления биметаллических частиц продуктами распада «активного» связующего в диапазоне температур 100 °С ÷ 1100 °С.

Статистическими методами при использовании приема детализации термогравиметрических кривых установлена связь тепловых эффектов, проявляющихся при окислении металлов в различных температурных областях, со скоростью горения топлива при определенном давлении.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Талавар М.Б., Сиваблан Р., Аннияппан М., Горе Г.М., Астана С.Н., Гандхе Б. Р. // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 72 – 85.
2. Брейтер А.Л., Мальцев В.М., Попов Е.И. // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 97–104.
3. P. Lessard. // Energetic Materials 37<sup>th</sup> Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe. – 2006. – Pp. (P09)
4. Ritter H., Braun S. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2001. – V. 26, № 6 – P. 311 – 314.
5. L.Galfetti, L.T. DeLuka, F. Severini, F. Maggi, L. Meda end el. // International Workshop HEMs-2004. Russia, Biysk. – 2004. – P. 198 – 207.
6. Queenie S.M. Kwok, Robert C. Fouchard, A.-M. Turcotte. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2002. – V. 27, № 4. – P. 229 – 240.
7. A.Gromov, Yu. Strokova, A. Vorozhtsov, U. Teipel. // Energetic Materials 39<sup>th</sup> Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe. – 2008. – Pp. (P128)

8. Вакутин А.Г., Комарова М.В., Комаров В.Ф., Воронцов А.Б., Сакович Г.В. // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 57 – 60.
9. М.Ф. Гоголя, М.Н. Махов, М.А. Бражников, А.Ю. Долгобородов, В.А. Архипов и др. // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44, № 2. – С. 85 – 100.
10. М.Ф. Гоголя, М.А. Бражников. // Химическая физика – 2010. – Т.29, № 4, С. 33 – 50.
11. Гусаченко Л.К., Зарко В.Е. // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 24 – 40.
12. J. Zhi, L. Shu-Fen, Z. Feng-Qi, L. Zi-Ru, Y. Cui-Mei, L. Yang, L. Shang-Wen. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2006. – V. 31, № 2. – P. 139 – 147.
13. Сакович Г.В., Комаров В.Ф. // Ползуновский вестник. – 2007. – №3. – С. 105 – 108.
14. Гусак А.А., Гусак Г.М., Бричикова Е.А. Справочник по высшей математике. Минск.: Тетра Системс, 1999. – 640 с.
15. Уэндланд У. Термические методы анализа / Пер. с англ., под. ред. Степанова В.А. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
16. Математическая статистика / Под ред. Зарубина В.С. – М.: Изд-во МГТУ, 2001. – 424 с.
17. Комарова М.В., Комаров В.Ф. // Труды Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». Москва. – 2010. – С. 260 – 264.
18. A.Gromov, Yu. Strokov, A. Vorozhtsov, U. Teipel. // Energetic Materials 39<sup>th</sup> Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe. – 2008. – Pp. (P128)
19. Komarova M.V., Komarov V.F. // V International Workshop HEMs-2010. Russia, Biysk. – 2010. – P. 120 – 123.
20. Ягодников Д.А., Андреев Е.А., Воробьев В.С., Глотов О.Г. // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 46 – 55.
21. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2002. – 154 с.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СОЛЕЙ БИС(НИТРОСЕМИКАРБАЗОН)ГЛИОКСАЛЯ

А.В. Поздняков<sup>1</sup>, В.С. Глухачева<sup>2</sup>, С.Г. Ильясов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»,

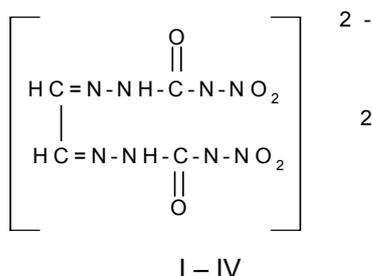
<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий  
отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН).

*Исследован процесс термического разложения гидразиниевой, аммониевой и калиевой солей бис(нитросемикарбазон)глиоксаля. Определены кинетические параметры и предложен вероятный механизм термораспада.*

*Ключевые слова: гидразиниевая, аммониевая и калиевая соли бис(нитросемикарбазон)глиоксаля, механизм термораспада.*

### ВВЕДЕНИЕ

В работе были использованы гидразиниевая, аммониевая и калиевая соли бис(нитросемикарбазон)глиоксаля общей формулы:



где I – гидразиниевая соль ( $M = \text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ ), II – аммониевая соль ( $M = \text{NH}_4^+$ ), III – калиевая соль ( $M = \text{K}^+$ ), IV – индивидуальный нитрамин ( $M = \text{H}^+$ ).

Ранее нами были опубликованы методы синтеза и взрывчатые характеристики данных соединений [1]. В настоящее время соли бис(нитросемикарбазон)глиоксаля (I-III) рассматриваются как компоненты взрывчатых составов и газогенерирующих невзрывчатых зарядов, а также как биологически активные вещества. Закономерен интерес в изучении их термической стойкости и механизме разложения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическую стойкость производных солей (I – III): исследовали методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциально-термического анализа (ДТГ) в поли-термическом режиме, в атмосфере азота при скорости нагрева 10 °С/мин. Было установле-