

## О ВЛИЯНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НАНОАЛЮМИНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВНОЙ МАТРИЦЫ

М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, А.Г. Вакутин

*Экспериментально изучены высокоэнергетические материалы на основе «активного» тетраэдрического связующего и капсулированного полимера и органическими кислотами наноалюминия. Приведены результаты термогравиметрических исследований и измерений линейных скоростей горения неотверждённых составов – топливных матриц. Показана возможность регулирования скорости горения таких композиций за счет свойств материала покрытия.*

*Ключевые слова: наноразмерный алюминий, функциональные покрытия, высокоэнергетические материалы, скорость горения.*

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что использование порошков алюминия в составах смесевых конденсированных систем повышает их энергетические возможности [1]. Введение металлических порошков в высокоэнергетические материалы (ВЭМ) приводит к усложнению структуры топливных систем, к изменению процесса горения и воспламенения, к агломерации частиц на поверхности горящего топлива и в волне горения, накоплению конденсированных продуктов (например – шлаков в камере сгорания) и порче элементов двигателя [1, 2]. Часть указанных проблем связана с результатами окисления алюминия, т.е. процессом образования конденсированного оксида, на который можно влиять, используя методы модификации металлических частиц [2, 3].

Модификация микронного алюминия марок «АСД» методом капсулирования органическими веществами [4] позволяет за счет нанесенных на поверхность частиц покрытий интенсифицировать воспламенение и сдерживать рост оксидных плёнок, меняя, таким образом, условия сгорания металла на более благоприятные [5, 6]. Капсулирование органическими веществами наноразмерного алюминия не менее актуально, поскольку такое покрытие позволяет решать также проблемы связанные с его высокой химической активностью, образованием агломератов и гигроскопичностью [7, 8].

В работе Д.А. Ягодникова [2] на примере алюминия, капсулированного фторполимерами, приводится модель воспламенения частицы алюминия с разлагающимся органическим покрытием, в которой сам процесс нагрева корректируется за счет разложения материала покрытия. На основании этой модели

и результатах экспериментальных и теоретических исследований [2, 7, 9], можно сделать вывод, что любое органическое покрытие играет роль защиты от взаимодействия с кислородом до определенного момента (достижения температуры структурного разрушения или пиролиза) и должно способствовать улучшению окисления алюминия при нагреве. Тем не менее, имеются экспериментальные данные, иллюстрирующие снижение скорости горения высокоэнергетических материалов не смотря на присутствие в них модифицированных порошков, причиной которого является состав топлива и тип связующего [2, 10, 11]. Следовательно, необходимо учитывать эти определяющие факторы и при положительном результате капсулирования алюминиевых частиц, проверять пригодность порошка на топливной композиции с конкретным типом связующего.

Таким образом, целью данной работы является экспериментальное исследование влияния порошков наноалюминия, частицы которых покрыты органическими соединениями, на линейную скорость горения металлизированных ВЭМ (далее топливных матриц).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовались электровзрывные порошки алюминия (Al), капсулированные органическими веществами: стеариновой (октадекановой) кислотой, фтористым полимером марки «Viton», полиуретаном «Сурэл», оксихинолином и глиоксалем (дигидрат тримера глиоксала). Покрытия наносились из растворов соответствующей концентрации (таблица 1) методом обработки в ультразвуковом гомогенизаторе в течение двух часов, затем растворитель полностью

## О ВЛИЯНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НАНОАЛЮМИНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВНОЙ МАТРИЦЫ

удаляли с помощью центрифуги, а полученный порошок подвергали окончательной сушке в вакуумном шкафу при температуре 23 °С.

Таблица 1 – Химический состав растворов для капсулирования наноалюминия

	Реагент	Растворитель	%
Al(Ф)	фторполимер «Viton»	этилацетат C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1
Al(П)	полимер «Сурэл»	этилацетат C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1
Al(О)	оксихинолин C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO	ИПС C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1
Al(Г)	глиоксаль [(СНО) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (Н <sub>2</sub> О) <sub>2</sub>	ИПС C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	2,5
Al(С)	стеариновая кислота C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	петролейный эфир	1

\*ИПС – Изопропиловый спирт

В состав высокоэнергетических материалов входили капсулированные порошки алюминия (30 % масс.) и «активное» связующее на основе тетраэзоляного полимера (70 % масс.). Путем механического смешивания получали достаточно однородные композиции, которые, согласно определению элементов структуры смесевых топлив, являются «базовыми подсистемами компонентов» [12] или топливными матрицами [13].

Для исследования горения топливных матриц использовался метод визуализации, позволявший фиксировать весь процесс фотографическим способом посредством соответствующего оборудования (FUJIFILM FinePix HS50 EXR). Образцы сжигали в воздушной среде при комнатной температуре.

Физико-химические свойства отдельных компонентов энергетических материалов и готовых топливных матриц изучены в серии термоаналитических экспериментов (термогравиметрия/ дифференциальный термический анализ TGA/SDTA851<sup>е</sup> и дифференциальная сканирующая калориметрия DSC882<sup>е</sup>).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведена термограмма нанопорошка Al(O). Термогравиметрическая (TGA-кривая, —) и дифференциальная термическая (SDTA-кривая ----) линии получены линейным нагревом образцов массой 3,6 мг ÷ 3,8 мг в диапазоне температур от 25 °С до 900 °С со скоростью нагрева 40 °С/мин. в атмосфере воздуха. Согласно термограмме (рисунок 1), капсулиро-

ванный оксихинолином наноалюминий окисляется в указанном диапазоне в два этапа:

– Первоначальное изменение веса образца (прирост массы), определяемый по TGA-кривой [14] фиксируется при достижении температуры 408 °С; интенсификация процесса окисления наступает при 586,5 °С (начало первого экзотермического эффекта на SDTA-кривой) и достигает максимального значения при 629,7 °С (экзотермический пик). На этом этапе алюминий взаимодействует преимущественно с кислородом воздуха.

– Дальнейшее изменение веса образца, соответствующее второй ступени прироста массы на термогравиметрической кривой и второму экзотермическому пику (833,6 °С) иллюстрирует взаимодействие с азотом.

Термограмма, показанная на рисунке 1, является типичной для всех капсулированных нано-порошков, исследованных в данной работе.

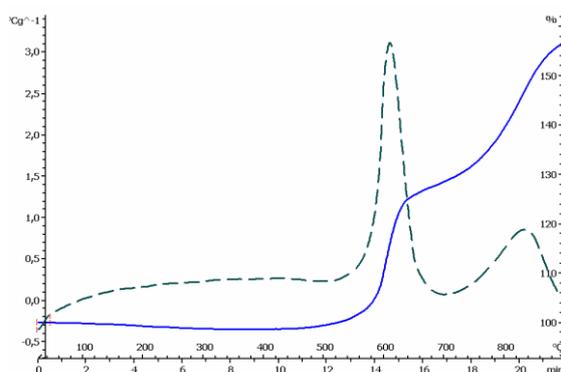


Рисунок 1 – Термограмма Al(O)

Все порошки взаимодействовали с воздухом аналогичным образом (два экзотермических пика, две ступени прироста массы), различались только численные значения основных параметров:  $T_n$  – температура первого экзотермического пика,  $\Sigma Q$  – суммарное количество тепла при окислении,  $V_{max}$  – максимальная скорость тепловыделения,  $\Delta m$  – полное изменение веса,  $T_{HO}$  – температура начала окисления (таблица 1).

Согласно результатам, перечисленным в таблице 1, очевидно, что капсулирование влияет на начало окисления наноалюминия. Модифицированные порошки реагируют при более высоких температурах ( $T_{HO}$ ), чем исходный Al, при этом выделяется больше тепла ( $\Sigma Q$ ) за счет повышения интенсивности процесса. В результате капсулированный наноалюминий подвергается более глубокому окислению в обозначенном температурном интервале.

Таблица 2 – Численные характеристики окисления модифицированных нанопорошков Al

Образец	$T_{пл}$ , °C	$\Sigma Q$ , кал/г	$V_{max}$ , кал/г·с	$\Delta m$ , %	$T_{но}$ , °C
Al	646	1732	11,7	43	323
Al(Ф)	625	1848	11,4	51	428
Al(П)	615	1917	10,8	50	415
Al(О)	630	2602	11,8	58	408
Al(Г)	634	2263	13,7	54	352
Al(С)	608	2314	12,1	52	420

Таким образом, несмотря на различие физико-химических свойств покрытий: оксидинолин, например, плавится уже при температуре 72,7 °C, как показано на термограмме дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC-кривая) на рисунке 2; полимеры «Viton» и «Сурэл» разлагаются без плавления при более высоких температурах с выделением тепла; стеариновая кислота ведёт себя аналогично оксидинолину (плавится при 59,7 °C и испаряется при 288,8 °C), материал капсулы во всех случаях благотворно сказался на окислении наноалюминия.

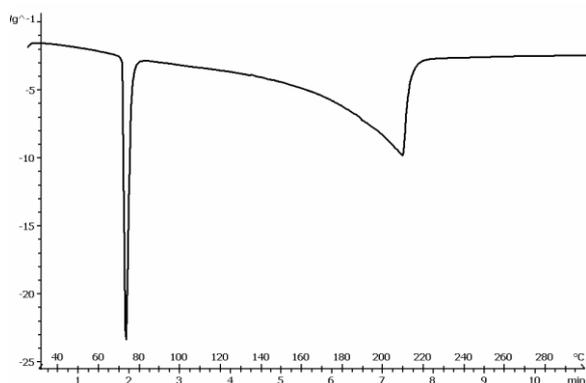


Рисунок 2 – DSC-кривая оксидинолина

Изучение поведения топливных матриц проводилось в проточной воздушной атмосфере печи термоанализатора. Диапазон линейного нагрева со скоростью 40 °C/мин. от 25 °C до 1200 °C позволил зарегистрировать пять экзотермических эффектов, максимальное значение из которых демонстрировал четвертый эффект (таблица 3). Исключение составила лишь сама основа топливной матрицы – тетраэдрическое связующее, деструкция которого проходила в четыре этапа, которым соответствовали четыре экзотермических пика с максимальным эффектом при 210 °C.

Из данных, перечисленных в таблице 4, видно, что окисление наноалюминия и его модифицированных аналогов в топливных

матрицах начинается позже и протекает менее интенсивно, чем в воздушной среде (таблица 2, параметры  $T_{но}$  и  $V_{max}$ ). При этом ранг характеристики  $\Sigma Q$  (общее количество тепла, выделившееся при нагреве) капсулированных порошков и соответствующих энергетических материалов сохраняется.

Таблица 3 – Температуры пиков экзотермических эффектов топливных матриц

Образец	Температура пика, °C				
	1	2	3	4	5
Связка	210	311	403	624	–
Al	218	316	396	625	846
Al(Ф)	220	316	565	654	926
Al(П)	218	318	397	628	847
Al(О)	218	319	396	625	840
Al(Г)	218	319	396	625	845
Al(С)	218	318	394	605	836

Таблица 4 – Параметры  $\Sigma Q$ ,  $V_{max}$  и  $T_{но}$  топливных матриц

Образец	$\Sigma Q$ , кал/г	$V_{max}$ , кал·г <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$T_{но}$ , °C
Связка	940	2,1	–
Al	1527	5,7	570
Al(Ф)	1534	7,5	620
Al(П)	1626	6,0	560
Al(О)	1907	7,1	570
Al(Г)	1762	5,9	565
Al(С)	1879	8,5	570

Поскольку именно тепло химических реакций, протекающих в ВЭМ, является определяющей характеристикой горения материала, влияние капсулированного Al на скорость горения проявится в аналогичной последовательности. Согласно значениям в таблице 4, топливная матрица с наноалюминием, покрытым оксидинолином должна гореть быстрее остальных, а скорость горения с Al(Ф), то есть с покрытием из фторполимера, будет близка к скорости горения топливной матрицы с немодифицированным наноалюминием.

Высокоэнергетические композиции цилиндрической формы объёмом 96 мм<sup>3</sup> каждая (высота образца = 8 мм, диаметр = 12 мм) сжигали без учета периода воспламенения. Результаты измерений перечислены в таблице 5. На рисунке 3 показаны значения скоростей и соответствующие им параметры  $\Sigma Q$ , полученные в ходе термогравиметрического анализа.

## О ВЛИЯНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НАНОАЛЮМИНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВНОЙ МАТРИЦЫ

Таблица 5 – Скорости горения топливных матриц с капсулированным наноалюминием

Алюминий	$V_{гор}$ , мм/с	Алюминий	$V_{гор}$ , мм/с
Al	1,21	Al(O)	1,81
Al(Ф)	1,27	Al(Г)	1,52
Al(П)	1,37	Al(С)	1,73

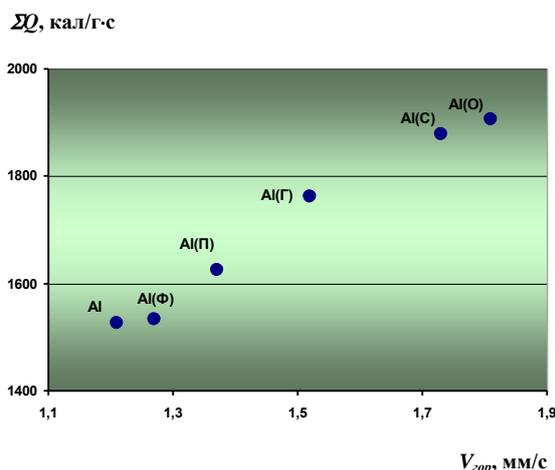


Рисунок 3 – Диаграмма значений  $\Sigma Q$  и  $V_{гор}$  топливных матриц

Рисунок 3 является графической иллюстрацией, подтверждающей ранее высказанное предположение о качественном влиянии материала покрытия на процесс окисления наноалюминия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены свойства топливных матриц на основе «активного» тетраэдрического связующего и модифицированных органическими соединениями наноалюминия. Показано, что любое из органических веществ, используемых в качестве покрытия (стеариновая кислота, оксидинолин, глиоксаль, полимеры «Viton» и «Су-рэл»), влияет на окислительный процесс капсулированных частиц и содержащих их топливных композиций.

Результаты экспериментов по горению ВЭМ подтвердили результаты и гипотезы других авторов [2] о возможности регулирования скорости горения высокоэнергетических материалов за счет корректировки «защитных» свойств покрытия алюминиевых частиц органическими реагентами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паушкин, Я. М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива / Я. М. Паушкин. – М. : Нау-

ка, 1987. – 192 с.

2. Ягодников, Д. А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов / Д. А. Ягодников. – М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 432 с.

3. Брейтер, А. Л. Пути модификации металлического горючего конденсированных систем / А. Л. Брейтер, В. М. Мальцев, Е. И. Попов // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 97–104.

4. Солодовник, И. Д. Микрокапсулирование / И. Д. Солодовник. – М. : Химия, 1980. – 292 с.

5. Похил, П. Ф. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов. – М. : Наука, 1972. – 294 с.

6. Глотов, О. Г. Экспериментально-теоретическое исследование воспламенения, горения и агломерации капсулированных частиц алюминия в составе смесового твердого топлива. II. Экспериментальные исследования / О. Г. Глотов, Д. А. Ягодников, В. С. Воробьев, В. Е. Зарко, В. Н. Симоненко // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 83–97.

7. Komarov, V. F. Stabilizing Coatings for Nano-dimensional Aluminum / V. F. Komarov, M. V. Komarova, A. B. Vorozhtsov, M. I. Lerner // Russian Physics Journal. – 2013. – Vol. 55, № 10. – P. 1117–1122.

8. Лернер, М. И. Пассивация наноразмерного порошка алюминия для применения в высокоэнергетических материалах / М. И. Лернер, Е. А. Глазкова, А. Б. Ворожцов, Н. Г. Родкевич, С. А. Волков, А. Н. Иванов // Химическая физика. – 2015. – Т. 34, № 1. – С. 46–51.

9. Громов, А. А. Пассивирующие покрытия на частицах электровзрывных нанопорошков алюминия (обзор) / А. А. Громов, Ю. И. Строкова, А. А. Дитц // Химическая физика. – 2010. – Т. 29, № 2. – С. 77–91.

10. Babuk, V. A. Propellant formulation factors and metal agglomeration in combustion of aluminized solid rocket propellant / V. A. Babuk, V. A. Vassiliev, V. V. Sviridov // Combustion Science and technology. – 2001. – Vol. 163. – P. 261–289.

11. Бабук, В. А. Исследование агломерации частиц алюминия при горении в составе смесовых конденсированных систем / В. А. Бабук, В. П. Белов, В. В. Ходосов, Г. Г. Шелухин // Физика горения и взрыва. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 20–25.

12. Чуйко, С. В. Взаимодействие подсистем компонентов в смесовых топливах / С. В. Чуйко, Ф. С. Соколовский, Г. В. Нечай // Химическая физика. – 2005. – Т. 24, № 9. – С. 59–67.

13. Соколовский, Ф. С. Взаимодействие компонентов смесового топлива с фронтом горения / Ф. С. Соколовский, Г. В. Нечай, С. В. Чуйко // Химическая физика. – 2007. – Т. 26, № 1. – С. 22–34.

14. Уэндлант, Т. Термические методы анализа / Т. Уэндлант – М. : Мир, 1978. – 407 с.

**Комарова Марина Витальевна**, к.ф.-м.н., н.с. ИПХЭТ СО РАН, тел.: (3854)305971, e-mail: mv10mv@mail.ru.

**Ворожцов Александр Борисович**, д.ф.-м.н., профессор, зам. директора по НР ИПХЭТ СО РАН, тел.: (3822)220567, e-mail: abv@mail.tomsknet.ru.

**Вакутин Алексей Геннадьевич**, к.т.н., м.н.с. ИПХЭТ СО РАН, тел.: (3854)301671, e-mail: alex-wakutin@mail.ru.