

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОПОРОШКАМИ МЕТАЛЛОВ

В.Н. Попок, Н.П. Вдовина

В работе представлены результаты исследований химической совместимости нанопорошков металлов с энергетическими материалами. Выбраны базовые компоненты совместимые с нанопорошками металлов.

Ключевые слова: нанопорошки, энергетические материалы, оксиды, химическая совместимость

ВВЕДЕНИЕ

Применение наноразмерных порошков металлов, неметаллов и их оксидов в энергетических конденсированных системах (ЭКС) различного назначения имеет длительную историю [1]. Перспективы применения наноразмерных компонентов в смесевых ЭКС обусловлены возможностью реализации высокой скорости выделения энергии и снижения энергомассовых потерь в процессах горения, взрыва и термического разложения. Сопутствующим негативным элементом ЭКС с наноразмерными компонентами является низкая термическая стойкость смесей и неудовлетворительная химическая совместимость компонентов. Особое значение эти факторы имеют для порошков металлов и их оксидов, полученных в сильно неравновесных условиях- взрыв проводников в различных газовых средах, плазменно-химические методы и др. [2].

Проблемы пассивации наноразмерных порошков металлов и их оксидных слоев, стабилизации их характеристик до настоящего времени не нашли приемлемого решения. Так, например, хранение ультрадисперсных порошков алюминия в герметичных условиях сопровождается существенным изменением их активности [3], а высокотемпературная обработка γ -оксида алюминия, в том числе для ее пассивации, приводит к многоэкстремальной зависимости кислотности от температуры прокаливания (от 200 °С до 1000 °С с переходом при температуре от 800 °С до 1000 °С в неактивную по кислотности α -окись) и начального уровня кислотности [4]. Поэтому, применительно к вопросам разработки ЭКС различного назначения необходимо оценить характеристики взаимодействия базовых компонентов с используемыми добавками наноразмерных металлов и их оксидов. Это позволит наметить пути решения проблем совместимости компонентов и выбрать приемлемые по совместимости с

наноразмерными металлами и их оксидами базовые компоненты смесевых ЭКС.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для ограничения количества объектов анализа в работе рассмотрены наиболее широко применяемые в составах ЭКС окислители, энергетические добавки, пластификаторы и полимеры, содержащие различные реакционные группы: анионы хлорной, азотной, уксусной и других кислот, нитроэфирные, амино-, нитро- и нитраминные, нитрильные, углеводородные и др. (перхлораты и нитраты аммония и калия, нитраминны (циклические-гексоген (RDX) и октоген (HMX), линейный-динитразепентан (ДНП)), триацетин (ТАЦ-уксусный эфир глицерина), мочевины (UREA), нитропроизводные бензола (тринитробензол-ТНБ), толуола (тринитротолуол-ТНТ), нитраминопропионитрил (НАПН), каучуки СКН-40, СКД и полиуретановый каучук (ПУ) и их растворы в пластификаторах (горючесвязующие (ГСВ)), поливинилтетразол (ПВТ), нефтяное масло (НМ), нитроэфиры (НЭ), бензотриазол (БТЗ), 5-аминотетразол (АТЗ) и другие соединения триазолов и тетразолов). Из большой гаммы нанопорошков (НП) металлов (с характерным размером частиц в интервале 0,05-0,2 мкм производства ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск) для анализа выбраны наиболее широко исследуемые в составах ЭКС порошки Al, Fe, Cu, Ni, Zn и оксиды этих металлов.

Использование наноразмерных оксидов рассматриваемых металлов необходимо для оценки вклада оксидного слоя на поверхности частиц нанопорошков металлов на реакционную активность последних. Частицы промышленно выпускаемых оксидов металлов марок х.ч. и ч.д.а. имели характерный размер в интервале 0,1-0,3 мкм. Для оценки размерного эффекта использованы промышленные марки (марка и свойства порошка определяются аббревиатурой и соответст-

вующими ГОСТ или ТУ) крупнодисперсных порошков металлов: алюминий-АСД-6; медь-ПМС-1; железо-ПЖВ-1; никель-ПНЭ-1. Порошки железа и цинка имели характерный размер частиц в интервале 30-50 мкм, остальные порошки имели размер частиц в интервале 1-10 мкм.

Смеси компонентов готовились тщательным перемешиванием с последующим вакуумированием. Соотношение компонентов в смеси выбиралось постоянным и равным 2:1 по массе (одна часть порошка металла или его оксида).

В качестве методов испытаний компонентов и их смесей использовалась дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)- термоанализатор DuPont (скорость нагрева 10 °С/мин, масса навески образца ~2 мг) и ампульно-хроматографический метод испытаний образцов для определения уровня газовой выделенности при температуре 80 °С в течение 24 часов (навеска образца до 2 граммов в ампуле объемом 5 см³). Испытывались смеси как сразу после их изготовления, так и после длительного хранения (от 1 месяца до 1 года в герметичных условиях). Каталитический эффект оценивался по изменению ха-

рактера разложения смеси в сравнении с базовым компонентом, по смещению характерных температур взаимодействия. В качестве критерия несовместимости компонентов при испытаниях по ампульно-хроматографической методике выбран уровень газовой выделенности равный 0,2 см³/г- несколько более мягкий, чем требуется при разработке смесевых ЭКС. При длительном хранении образцов реакции взаимодействия некоторых компонентов с металлами и их оксидами наблюдались визуально по образованию, например, специфически окрашенных нитратов (нитритов) металлов или их аммиакатов (характерно для меди, никеля, менее ярко выражено для цинка и железа) [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведена выборка данных по уровню газовой выделенности некоторых соединений из различных классов, содержащих указанные выше активные фрагменты, и их смесей с металлами и γ -окисью алюминия.

Таблица 1

Результаты исследований смесей по ампульно-хроматографическому методу

| Образец | Объем газовой выделенности, см ³ /г | | | | | | | | |
|----------------------------------|--|-------|---------------------|-------------------------------|-------|------|------|--|--|
| | Без до- бавки | АСД-6 | Смеси с НП металлов | | | | | γ -Al ₂ O ₃ | |
| | | | Al | Fe | Cu | Ni | Zn | | |
| NH ₄ ClO ₄ | <0,01 | <0,01 | «0,20 | »0,20- реагируют при хранении | | | | | |
| NH ₄ NO ₃ | <0,01 | 0,05 | «0,20 | »0,20- реагируют при хранении | | | | | |
| НЭ | 0,03 | 0,07 | 0,53 | 1,27 | 8,60 | - | - | 9-10 | |
| НМ | 0,003 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,10 | - | 0,02 | - | |
| RDX, НМХ | 0,01 | 0,04 | 0,11 | 0,13 | 0,83 | 0,14 | 0,22 | - | |
| ДНП | 0,01 | 0,04 | 0,11 | 0,13 | 0,83 | 0,14 | 0,22 | - | |
| СКН-40,НАПН | 0,01 | 0,07 | 0,60 | 1,70 | 6,80 | - | - | - | |
| СКД | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 0,10 | - | 0,02 | - | |
| РУ | 0,01 | 0,04 | 0,17 | 1,20 | 6 | - | - | - | |
| ПВТ | 0,01 | 0,03 | 0,08 | 0,07 | 0,20 | 0,10 | 0,20 | - | |
| ГСВ ПВТ/НЭ | 0,01 | 0,03 | 0,12 | 3,23 | 26,50 | 1,45 | 4,68 | - | |
| ГСВ СКД/НМ | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,10 | | 0,02 | - | |
| ГСВ ПВТ/ДНП | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,03 | 0,12 | 0,03 | 0,06 | - | |
| ГСВ СКН/НЭ | 0,01 | 0,07 | 0,53 | 1,27 | 8,60 | - | - | - | |
| ГСВ РУ/НЭ | 0,03 | 0,05 | 1,03 | - | - | - | - | 8-9 | |
| БТЗ, АТЗ | 0,01 | 0,05 | 0,05 | 0,07 | 0,34 | 0,06 | 0,08 | 0,03 | |
| ГСВ РУ/ТАЦ | 0,001 | 0,07 | 0,60 | - | - | - | - | 2,15 | |
| ТАЦ | 0,01 | 0,02 | 0,50 | - | - | - | - | 0,90 | |
| ТНТ, ТНБ | 0,01 | 0,04 | 0,12 | 0,06 | 0,59 | - | - | - | |

Оксиды переходных металлов дают очень высокий уровень газовой выделенности, при-

водящий в большинстве случаев к разрыву ампул. Эксперименты в этом случае прово-

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОПОРОШКАМИ МЕТАЛЛОВ

дилься при уменьшенном значении массы навески смеси с пересчетом к стандартным условиям. Активность таких металлов как Cu, Ni, Zn в смесях слабо зависит от дисперсности порошков и близка для нитратов, перхлоратов, нитроэфиров, нитрамино в к активности оксидов этих металлов.

НП алюминия, НП Fe, Fe₂O₃ имеют критическую, требующую принятия дополнительных мер по стабилизации, совместимость с углеводородными соединениями (СКД, нефтяное масло), соединениями, имеющими в структуре фрагменты типа (C-NO₂), (N-NO₂), анионы азотной и хлорной кислот, пятичленные гетероциклы. НП Cu, Ni, Zn и их оксиды, за редким исключением, несовместимы с базовыми компонентами, имеющие в своей структуре нитроэфирные, нитрильные, уретановые, гидроксильные фрагменты, анионы динитразовой, уксусной, метакриловой кислот - уровень газовой выделения от нескольких до десятков см³. При длительном хранении смесей с этими металлами и их оксидами наблюдается интенсивное из-

менение цвета смесей, соответствующее образованию нитратов (нитритов) металлов и их оксидов.

В таблице 2 приведена выборка результатов оценки каталитической активности смесей некоторых базовых компонентов с порошками ряда рассматриваемых металлов и их оксидов в условиях ДСК. Из всего набора контролируемых параметров рассматривается смещение (ΔT_{max}) значения температуры основного пика разложения базового компонента. Наблюдается аналогия с результатами испытаний смесей по ампульно-хроматографической методике (таблица 1). Наибольшей каталитической активностью характеризуются порошки Cu, Ni, Zn и их оксиды. Для ряда базовых соединений, таких как нитроэфиры, соли азотной, динитразовой и хлорной кислот [6-11] величина смещения пика разложения смесей с перечисленными переходными металлами и их оксидами в низкотемпературную область может достигать 100-150 °С.

Таблица 2.

Результаты исследований смесей методом ДСК

| Добавка | Величина смещения в низкотемпературную область пика разложения базового компонента, ΔT_{max} , °С | | | | | | |
|--------------------------------|---|-----|--------|-----|--------|------------|--------|
| | NH ₄ NO ₃ | ПВТ | ТНТ | RDX | UREA | ГСВ СКН/НЭ | ДНП |
| Без добавки T _{max} | 295 | 255 | 268 | 226 | 227 | 204 | 238 |
| АСД-6 | 0 | 5 | 0-5 | 0-5 | 10 | 4 | 5 |
| НП Al | 30 | 7 | 15 | 15 | 90 | 5 | 30 |
| Cu (ПМС-1) | 50-100* | - | 30 | 25 | - | 40 | 30 |
| НП Cu | 50-100* | 10 | 20-50* | 30 | 30-80* | 40 | 20-50* |
| CuO | 40-50* | 8 | 20-50* | 30 | 50 | 40 | 20-50* |
| Fe (ПЖВ-1) | 10 | - | 15 | 15 | - | - | 15 |
| НП Fe | 20 | 15 | 25 | 15 | - | 8-10 | 15-20 |
| Fe ₂ O ₃ | 20 | - | 25 | 15 | - | 10 | 15 |
| Zn | 100-140 | - | 0-5 | - | - | - | 5 |
| НП Zn | 100-150 | 0 | 10 | 25 | 70 | - | 7 |
| ZnO | 100 | 0 | 10 | 25 | 70 | - | 5 |
| Ni (ПНЭ-1) | 50-140* | - | 20 | - | - | - | 10 |
| НП Ni | 50-140 | 0 | 30 | 30 | 25-40 | 30 | 15 |
| NiO | - | 0 | 30 | 25 | 30 | 30 | 15 |

Примечание: *-несколько локальных пиков разложения

Каталитическая активность порошков металлов Cu, Ni, Zn, Fe в смесях с солями азотной, хлорной, динитразовой кислот, НАПН и нитроэфирами слабо зависит от дисперсности частиц и практически эквивалентна каталитической активности оксидов этих металлов. В смесях с остальными базовыми

компонентами величина смещения пика разложения в низкотемпературную область находится в интервале 10-50 °С для всех порошков металлов и их оксидов за исключением АСД-6 и α -окси алюминия.

Практически все порошки металлов и их оксиды вступают в реакцию с базовыми ком-

понентами в конденсированной фазе. НП алюминия и γ -окись алюминия показывают близкую каталитическую активность по смещению пика разложения смесей. За исключением меди и ее оксида, порошки остальных использованных металлов и их оксиды показывают минимальную по величине ΔT_{max} и тепловым эффектам взаимодействия реакционную способность в смесях с циклическими и линейными нитраминами, ТНТ, ТНБ, БТЗ, АТЗ, ПВТ, СКД, в сравнении с нитроэфирами, мочевиной, соединениями, имеющими нитрильную группу, солями азотной, хлорной, динитразовой и уксусной кислот.

Каталитическая активность НП алюминия определяется, по-видимому, каталитической активностью γ -окиси алюминия [12, 13]. Слабое влияние дисперсности частиц металлов в смесях, например, с нитратами и перхлоратами определяется растворением металлов и их оксидов в расплаве базового компонента, [14], или образованием в результате твердофазных реакций промежуточных соединений, образующих эвтектические расплавы с базовым компонентом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При разработке рецептур ЭКС с НП металлов и их оксидами нецелесообразно использовать химические соединения, содержащие, прежде всего, нитроэфирные, нитрильные, гидроксильные и некоторые другие активные группы. Наиболее устойчивыми соединениями в смесях, по крайней мере с наиболее широко исследуемым НП алюминия, являются соединения азотной и хлорной кислот, вещества, включающие такие актив-

ные фрагменты как (C-NO₂), (N-NO₂), углеводородные соединения, производные триазолов, тетразолов, бензола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука. - 1972. - 294 с.
2. Попок В.Н., Вдовина Н.П. // Изв. вузов. Физика.– 2009.– № 12/2.– С. 73-75.
3. Беленький Е. Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Ленинград. - 1960. - 758 с.
4. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир. - 1973. - 184 с.
5. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. М.: Химия. – 1977. - 376 с.
6. Yanping Wanga, Junwu Zhua, Xujie Yanga et all. // *Thermochimica Acta*. - 2005. - V. 437. - № 1-2. - p. 106-109.
7. Leili Liu, Fengsheng Li, Linghua Tan, Yang Yi. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2004. – V. 29. - № 1. – p. 34-38.
8. Zhenye Ma, Fengsheng Li, Huaping Bai. // 2006. – V. 31. - № 6. – p. 447-451.
9. Zhenye Ma, Fengsheng Li, Aisi Chen. // *Nanoscience*. – 2006. – V. 11. - № 12. – p. 142-145.
10. Meirong Song, Miao Chen, Zhijun Zhang. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2008. – V. 33. - № 4. p. 261-265.
11. Wang J., He S., Li Z. et all. // *Materials Science-Poland*. – 2009. – V. 27. - № 2. – p. 501-507.
12. Попок В.Н. // *Успехи в химии и химической технологии: сб.науч.тр. Том.ХХI. № 9 (77)*. - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. - С. 114-119.
13. Архипов В.А., Попок В.Н., Савельева Л.А. // *Изв. вузов. Физика.– 2007.– № 9/2.– 17–24*.
14. Audrieth L. F., Schmidt M. T. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1934. - №4. - p.221-225.