

ДИНАМИКА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В ВЯЗКИХ СРЕДАХ

М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, С.Н. Цуканов

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

Экспериментально изучено движение наноразмерных порошков Al, Ti, Zn, Fe, Cu и Ni и их смесей в пластифицированном нитросоединениями тетраэзольном полимере. Для каждого металла определены параметры: скорость V мелких агломератов и расстояние L_{MIN} , соответствующее началу движения. Построены зависимости этих параметров от физических и электрохимических характеристик ρ и $\Delta\varepsilon^\circ$. Обсуждается влияние нанометаллов на характеристики энергетических конденсированных систем.

Ключевые слова: нанометаллы, энергетические конденсированные системы.

ВВЕДЕНИЕ

В публикациях последних лет в качестве перспективных компонентов взрывчатых композиций и ракетных топлив рассматриваются наноразмерные порошки металлов [1-9], интерес к которым мотивируется их высокой реакционной способностью в реакциях окисления [9-13]. Такие композиции в качестве одной из составляющих содержат пластифицированные нитросоединениями (нитроэффирами, нитроаминами, нитротриазолами) полимер. Раствор полимера в нитросоединениях является вязким электролитом. Вязкость раствору придает полимер, а кислотность является остаточной, то есть результатом современной технологии процесса нитрования.

Коммерчески доступными и поэтому часто используемыми в композиционных материалах являются порошки наноразмерных металлов, получаемые методом электрического взрыва проволоки (ЭВП). Эти порошки отличаются, от полученных другими технологиями, не только своей дисперсностью, но и рядом физико-химических свойств. Наиболее значимые из этих свойств, которые могут оказать, в том числе и нежелательное, влияние на процесс компоновки смесевых топлив, следующие:

— индивидуальные частицы находятся в неравновесном состоянии, имеют избыточную энергию, природа которой многообразна и не сводится к вкладу лишь поверхностной энергии [9, 14, 15];

— порошки металлов адсорбируют большое количество газов. Несут на своих поверхностях разнородные по знаку заряды статического электричества, в силу чего склонны к агломерации [9];

— порошки подвержены медленному окислению при хранении даже в закрытой емкости с образованием на поверхности частиц оксидно-гидроксидных пленок [9].

Совмещение таких порошков с вязкими жидкостями, обладающими электролитическими свойствами, отразится на поведении всей системы. Изучению особенностей этого поведения посвящено настоящее сообщение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве вязкого электролита использовался 15 % раствор метилполивинилтетразола в эвтектической смеси нитроэфиров с нитроаминами, вязкостью $\eta = 18,8$ Па·с при 20 °С. Присутствие остатков азотной кислоты в электролите проверялось методами спектрометрии, с использованием спектрофотометра UV-2450 (РС), интерфейса и программного обеспечения UV Probe 2.0. Регистрация полосы поглощения $\lambda_{max} = 208,5$ нм в спиртовом экстракте смеси свидетельствует о присутствии в нём тех же ионов, что и в эталонном растворе: подкисленном слабой азотной кислотой этиловом спирте ($\lambda_{max} = 211,0$ нм).

В качестве нейтральной вязкой жидкости использовался 10 % раствор углеводородного дивинильного каучука в нефтяном (трансформаторном) масле. Вязкость этого раствора составляла $\eta = 20,0$ Па·с при 20 °С.

В экспериментах применялись порошки Ti, Al, Fe, Zn, Cu и Ni (средний размер частиц 100 нм), изготовленные в НИИ высоких напряжений при ТПУ (г.Томск) в 2008 году. Проверка порошков на наличие примесей показала 83 % ÷ 85 % соответствующего металла и 15 % ÷ 17 % оксидной и гидроксидной фазы, образовавшейся при контакте с воздухом в ходе изготовления и хранения.

ДИНАМИКА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В ВЯЗКИХ СРЕДАХ

Порошки представляли собой агломераты $1\div 200$ мкм с пористой структурой, механически легко разрушаемые на воздухе или в растворах полимеров (при перемешивании) на более мелкие агломераты и агрегаты. Электронная фотография фрагмента агломерата представлена на рисунке 1.

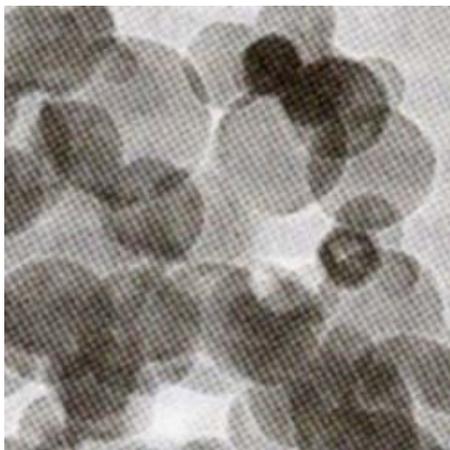


Рисунок 1. Фрагмент агломерата порошка Al. Увеличение в 35000 раз

Согласно фотографии, отдельные агломераты порошка представляют собой наборы сфер размерностью от 2 нм до 200 нм. Частицы произвольно расположены относительно друг друга и частично скреплены между собой.

Все порошки, использовавшиеся в экспериментах, имеют аналогичную структуру и размерность.

Эксперименты проводились следующим образом: на предметном столике оптического микроскопа размещали кювету из прозрачного стекла с жидкостью, затем насыпали порошок металла. Дальнейший процесс фиксировался цифровой видеокамерой, встроенной в микроскоп Motic DMBA 300, оцифровывался с помощью соответствующего интерфейса и программного обеспечения Motic Images Plus 2.0. Вся полученная численная информация анализировалась методами математической статистики [20,21]. Для идентификации визуальных изображений применялся метод сравнений цифровых изображений предложенный авторами [22,23].

Как уже было сказано, для регистрации визуальных изменений в системе «жидкость – порошок» на протяжении всего эксперимента использовалась фото-видеосъемка. Типичная фотография результата представлена на рисунке 2. Стрелками показаны направления движения мелких агломератов, в том числе и образовавшихся в ходе эксперимента, при

саморазрушении более крупных агломератов (отмечены окружностями).

Подобный тип движения агломератов в вязких средах зарегистрирован для всех металлов принимавших участие в экспериментах.

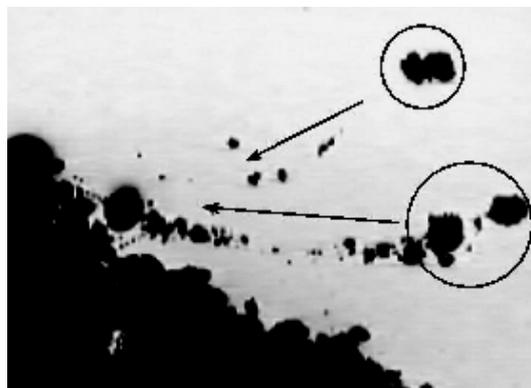


Рисунок 2. Движение агломератов в вязкой среде

Следует отметить, что подобное явление присутствует и в низковязких средах, таких как вода, толуол и глицерин. Поэтому, допустимо считать, что процесс движения и разрушения агломератов имеет общие закономерности для всех наноразмерных металлических порошков полученных методом ЭВП. Кроме движения агломератов регистрировались изменения их размеров. Эксперименты проведены при комнатной температуре $20\div 22$ °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

При наблюдении за отдельным агломератом, помещённым в вязкий электролит, регистрировалось изменение его контурной площади. Уже с первой минуты эта площадь непрерывно увеличивается, затем, через $10\div 12$ минут, постепенно в течение $1,5\div 2$ часов, уменьшается. При этом скорость изменения контурной площади меняется не равномерно. Размеры агломерата становятся меньше исходного.

Для наглядности и удобства расчёта параметров изменения контурной площади отдельного агломерата использован математический анализ изображений «промежутков», заполненных электролитом для группы частиц (рисунок 3). Наблюдение за тонким слоем порошка и определение свободной суммарной площади электролита между агломератами, показало, что изменения контурной площади отдельного агломерата и суммар-

ной площади между агломератами в группе аналогичны.

Результаты расчёта скорости изменения межагломератных промежутков U_S вместе с данными по пикнометрической плотности ρ металлов [17] приведены в таблице 1.

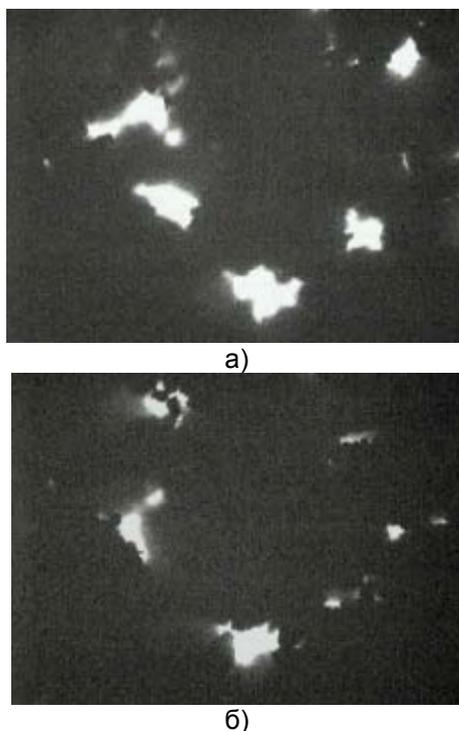


Рисунок 3. Межагломератные контурные площади (светлые пятна) в порошке Ti в вязкой жидкости: а) исходное состояние; б) через 7 минут

Согласно данным таблицы 1, скорость изменения контурной площади межагломератных промежутков имеет максимальное значение U_S и оно тем больше, чем больше плотность металла.

Аналогичной оказалась картина для скорости V , разрушающихся мелких агломератов, плывущих в сторону более крупных.

Этот процесс можно так же характеризовать параметром L_{MIN} , минимальным расстоянием, с которого движение становится возможным. Результаты измерений приведены в таблице 2. Как и для параметра U_S , наблюдается максимальное во времени значение V , а L_{MIN} тем больше, чем выше ρ металла. Между максимальными значениями U_S и V имеется линейная связь (рисунок 4).

Наблюдения за поведением пористых агломератов порошков металлов в растворе дивинильного каучука выявили некоторые отличия от поведения в вязком электролите. Так, например, сжатия агломерата после его увеличения не было зафиксировано, хотя

мелкие агломераты так же разрушаются и с определённого L_{MIN} со скоростью V движутся в сторону крупного агломерата, то есть картина подобна приведённой на рисунке 1. Однако это движение имеет уменьшающуюся со временем скорость, а параметры V и L_{MIN} тем больше, чем выше ρ металла (таблица 3).

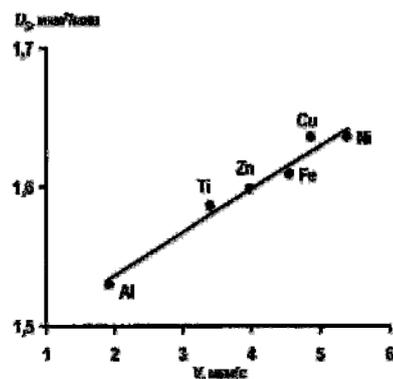


Рисунок 4. Связь между максимальными скоростями увеличения размеров агломерата и движением частиц

Полученные связи между максимальными значениями U_S и V с L_{MIN} позволяют объяснить закономерности увеличения размеров отдельных агломератов с позиции теории устойчивости коллоидов и тонких плёнок, известной как теория ДЛФО [17, 18].

Пористые агломераты за счет молекулярной адсорбции дисперсионной среды в порах испытывают расклинивающее воздействие, мобилизуя в свой объем все больше жидкой фазы. Такой процесс происходит в основном за счет пор малого диаметра, где возможно перекрытие адсорбционных слоев. Молекулы полимера в такие поры из-за своих размеров не проникают, и воздействие осуществляется адсорбцией низкомолекулярного пластификатора. Нитропластификатор несет с собой ионы азотной кислоты, адсорбция которых на поверхности твердой фазы приводит к образованию двойного электрического слоя. Хотя избирательность адсорбции в такой системе неизвестна, направление действия в обоих случаях имеют один вектор направленности.

Таким образом, крупный агломерат приводит в движение электролит, а вязкая среда увлекает с собой и мелкие агломераты, которые под воздействием сил сопротивления среды разрушаются на все более мелкие. На периферии крупного агломерата из-за сепарации полимера от пластификатора со временем возникает повышенная вязкость дисперсионной среды, что приводит к снижению скорости движения частиц твердой фазы.

ДИНАМИКА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В
ВЯЗКИХ СРЕДАХ

Таблица 1

Скорость изменения контурных площадей между агломератами в вязком электролите

Металл	U_s , мкм ² /мин ко времени			ρ , г/см ³
	2 мин	4 мин	9 мин	
Al	1,48	1,53	1,38	2,71
Ti	1,52	1,59	1,41	4,50
Zn	1,45	1,60	1,34	7,14
Fe	1,57	1,61	1,45	7,86
Ni	1,49	1,64	1,37	8,92
Cu	1,49	1,64	1,37	8,96

Таблица 2

Скорости движения частиц металлов и минимальные расстояния, с которого движение становится возможным в вязком электролите

Металл	V , мкм/с ко времени				L_{MIN} , мкм
	1 мин	3 мин	5 мин	10 мин	
Al	1,60	1,93	0,71	0,24	312
Ti	3,19	3,42	1,33	0,21	529
Zn	1,45	3,99	1,60	0,00	846
Fe	3,99	4,56	1,77	0,39	885
Ni	1,73	5,40	3,99	0,55	998
Cu	2,00	4,88	2,99	0,87	1017

Таблица 3

Скорости движения частиц металлов и минимальные расстояния, с которого движение становится возможным в нейтральной вязкой среде

Металл	V , мкм/с ко времени				L_{MIN} , мкм	ρ , г/см ³
	1 мин	3 мин	5 мин	10 мин		
Al	0,76	0,56	0,37	0,13	277	2,71
Ti	1,29	0,73	0,48	0,19	462	4,50
Zn	1,53	0,98	0,67	0,34	744	7,14
Fe	1,87	1,12	0,80	0,43	791	7,86
Ni	2,10	1,24	0,88	0,47	882	8,92
Cu	1,98	1,20	0,86	0,45	897	8,96

Таблица 4

Скорости движения V и L_{MIN} порошков металлов в вязком электролите к агломерату титана

Металл	V , мкм/с ко времени				L_{MIN} , мкм	$\Delta\epsilon^\circ$, В
	1 мин	3 мин	5 мин	10 мин		
Al	2,82	3,99	8,98	2,13	1421	-3,41
Zn	2,13	4,56	6,89	1,60	1042	-2,51
Fe	2,39	3,87	5,91	1,39	915	-2,19
Ni	1,70	3,42	5,39	1,25	826	-1,98
Cu	1,82	2,40	3,89	0,90	590	-1,41

Таблица 5

Скорости движения V и L_{MIN} порошков металлов в вязком электролите к алюминию

Металл	V , мкм/с ко времени				L_{MIN} , мкм	$\Delta\epsilon^\circ$, В
	1мин	3мин	5мин	10мин		
Zn	2,00	3,19	6,58	1,53	1009	-2,42
Fe	2,13	3,59	5,72	1,34	876	-2,10
Ni	1,51	3,19	5,11	1,19	781	-1,89
Cu	1,60	2,13	3,55	0,83	549	-1,32

Дальнейшее уменьшение размеров отдельного агломерата, связано с уже произошедшими изменениями в системе металл – электролит. О причинах медленного сжатия

будет сказано ниже, после обсуждения поведения двух разных по химической природе порошков наноразмерных металлов.

При внесении в вязкий электролит порошков двух разных по химической природе металлов происходит следующее: крупный агломерат, по-прежнему, тянет к себе более мелкие частицы с определенного расстояния L_{MIN} , а скорость V , с которой плывут агломераты, достигает максимального значения к третьей минуте от начала движения.

Важно отметить, что движение агломератов, если вторым металлом является титан, осуществляется в сторону титана. Если вторым металлом будет алюминий, то в сторону алюминия. При этом очевидна связь V и L_{MIN} с разницей стандартных электродных потенциалов пар металлов $\Delta\varepsilon^\circ$. Результаты измерений приведены в таблицах 4 и 5 вместе со значениями $\Delta\varepsilon^\circ$ по данным [16] и на рисунке 5.

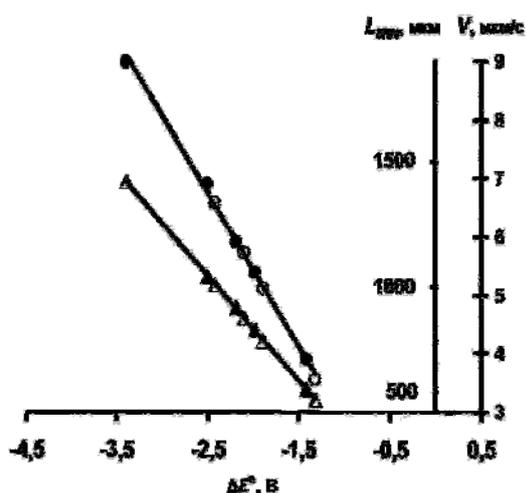


Рисунок 5. Зависимость максимальной V и L_{MIN} от $\Delta\varepsilon^\circ$ при движении частиц металлов к агломерату титана (● и ▲) и алюминия (○ и △) в электролите

Увеличение максимального значения V и L_{MIN} , смена их зависимости от ρ металла на зависимость от $\Delta\varepsilon^\circ$, свидетельствует о появлении в системе новых более сильных взаимодействий, на фоне которых влияние гидродинамических невозможно выявить, основываясь только на экспериментальных данных. Эти преобладающие взаимодействия обусловлены электродвижущей силой (ЭДС) пар металлов, подобной ЭДС гальванического элемента. Для ее реализации в электролите должны присутствовать ионы металлов. Анализ спиртового экстракта смеси порошка алюминия и меди в электролите дал полосу поглощения $\lambda_{max}=397,5$ нм, что соответствует окраске иона меди в растворе. Рентгеновский микроанализ агломератов после проведения эксперимента пока-

зал присутствие Al и Cu в каждой частице. Через 12 часов, в поле оптического микроскопа, в отраженном свете частицы имеют характерный медный цвет и блеск. Образование на агломератах алюминия медного покрытия, подтверждает предположение, что в системе протекает электрохимический процесс.

В рамках термодинамического подхода, такие процессы, как адсорбция, растворение и электрохимическое взаимодействие, связаны с выделением и поглощением тепла в системе. Интенсификации этих процессов способствует развитая поверхность металлических порошков, их повышенная химическая активность.

Перенос заряженного иона под воздействием ЭДС является самопроизвольным и идет с уменьшением энергии Гиббса ΔG , что в терминах электродных процессов [19] запишется как:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta\varepsilon^\circ, \quad (1)$$

где z – число зарядов, участвующих в электрохимической реакции, F – число Фарадея, а $(z \cdot F)$ – количество электричества переносимого при разности электродных потенциалов $\Delta\varepsilon^\circ$. При наличии внешней цепи совершающаяся таким образом работа превращается в электрическую, а при ее отсутствии – в изменение энтальпии системы ΔH , в соответствии со вторым законом термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2)$$

Изменение энтропии ΔS гальванического элемента при постоянном давлении в системе записывается [20] как:

$$\Delta S = z \cdot F \cdot \left(\frac{d\Delta\varepsilon^\circ}{dT} \right)_p \quad (3)$$

При подстановке уравнений (1) и (3) в уравнение (2) получаем выражение, характеризующее тепловой эффект электрохимической реакции:

$$\Delta H = -z \cdot F \cdot \left[\Delta\varepsilon^\circ + T \cdot \left(\frac{d\Delta\varepsilon^\circ}{dT} \right)_p \right],$$

величина которого определяется разностью электродных потенциалов металлических пар.

В рассматриваемом вязком электролите, в отличие от нейтральной вязкой жидкости, расклинивающее давление, кроме гидростатической составляющей имеет и электростатическую составляющую [17,18], которая влияет на процесс сжатия агломератов. Под воздействием гидростатических сил внешней среды по мере расходования кислоты на рас-

творение оксидно-гидроксидных плёнок на поверхности пор. Снижение концентрации кислоты ведёт к уменьшению потенциала поверхности пор, сокращению диффузной части двойного электрического слоя, что способствует сжатию агломерата.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что используемые в практике создания взрывчатых материалов, пастообразных и твердых ракетных топлив пластифицированные нитросоединениями полимеры являются вязкими электролитами. Применяемые для этих целей наноразмерные порошки металлов являются пористыми системами с размером пор от единиц до десятков нанометров. При совмещении вязкого электролита с такими порошками образуются системы, в которых протекает ряд трудно учитываемых физико-химических процессов. Такого рода системы при изготовлении и эксплуатации готового топлива могут привести к ряду нежелательных последствий, а именно:

1. Изменению размеров агломератов, и соответственно гетерогенности в создаваемом композиционном материале. Заполнение пористой структуры агломератов пластификатором с последующим участием такого образования в реакциях окисления. Следствием должно стать изменение скорости окисления металла, состава первичных продуктов его окисления и температуры первичного пламени.

2. Образование в объеме композиционного материала цепочечных металлических структур, способных изменить скорость теплопередачи в конденсированную фазу при его горении.

3. Образование в композиционном материале локальных гальванических пар, приводящих к перераспределению металлических составляющих, вплоть до образования пленок покрытия одного металла другим, что будет соответствовать в процессе взрыва и горения наличию новых по свойствам компонентов.

4. Выделение в композиционном материале тепла, не учитываемого при его проектировании, способное интенсифицировать физико-химические процессы в топливной массе, требует тщательного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Ritter, S. Braun // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2001. – V. 26, № 6. – P. 311 – 314.
2. P. Brousseau, C.J. Anderson // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2002. – V. 27, № 5. – P. 300 – 306.
3. Michael N. Makhov // *Energetic Materials 40th Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe*. – 2009. – 105 Pp.
4. Комаров В.Ф., Сакович Г.В., Ворожцов А.Б., Вакутин А.Г., Комарова М.В. // *Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы*. – 2009. – № 2. – С.106 – 109.
5. Архипов В.А., Коротких А.Г., Кузнецов В.Т., Савельева Л.А. // *Химическая физика*. – 2004. – Т. 23, № 9. – С.18 – 21.
6. Л.Т. Де Лука, Л. Галфетти, Ф. Северини и др. // *Физика горения и взрыва*. – 2005. – Т. 41, № 6. – С.80. – 94.
7. Шандаков В.А., Комаров В.Ф. // *Химическая физика*. – 2006. – Т. 25, № 10. – С.62 – 65.
8. J.Zhi, L. Shu-Fen, Z. Feng-Oi. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2006. – V.31. – № 2. – P.139 – 147.
9. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. *Горение нанопорошков металлов / Томск: Дельтаплан*, 2008. – 381 с.
10. В.Г. Иванов, О.В. Гаврилюк // *Физика горения и взрыва*. – 1999. – Т. 35, – № 6. – С.53 – 60.
11. N. Eisenrech, H. Fietzek, M. Juez-Lorenzo. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2004. – V. 29, № 3. – P. 137 – 145.
12. Вакутин А.Г., Комарова М.В., Комаров В.Ф., Ворожцов А.Б., Сакович Г.В. // *Ползуновский вестник*. – 2008. – № 3. – С. 57– 60.
13. V.F. Komarov, G.V. Sakovich, A.B. Vorozhtsov, A.G. Vakutin, M.V. Komarova // *8th Inter.Symp. on Special Topics in Chemical Propulsion. Cape-Town*. – 2009. – Pp. 110.
14. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
15. Суздаев И.П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. М.: URSS, 2008. – 589 с.
16. *Свойства элементов. Справочник / Под ред. Самсонова Г.В.* М.: Металлургиздат, 1976. – Ч.1. – 600 с. – Ч.2. – 384 с.
17. Дерягин Б.В. *Теория устойчивости коллоидов и тонких плёнок*. М.: Наука, 1986. – 206 с.
18. Ралдугин В.И. *Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект*, 2008. – 565 с.
19. Даниэльс Ф., Олберти Р. *Физическая химия / Пер. с англ., под ред. Топчиевой К.В.* – М.: Мир, 1978. – 645 с.
20. Андронов А.М., Копытов Е.А., Гринглаз Л.Я. *Теория вероятности и математическая статистика*. СПб.: Питер, 2004. – 461 с.
21. Сквайрс Д. *Практическая физика / Пер. с англ., под ред. Лейкина Е.М.* М.: Мир, 1971. – 248 с.
22. Тарасова Н.В., Салтыков С.Н., Ведищев В.В. // *Физика поверхности и защита материалов*. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 220 – 224.
23. Пантелеев В.Г., Егорова О.В., Клыкова Е.И. *Компьютерная микроскопия*. М.: Техносфера, 2005. – 305 с.