

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОАЛЮМИНИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПРОИЗВОДНЫМИ НИТРОТРИАЗОЛОВ

М.В. Комарова, Н.В. Козырев, Н.В. Бояринова, Ю.В. Передерин, А.Г. Вакутин

*Приведены результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств наноалюминия, покрытого трет-бутил-нитротриазолом. Рассмотрена возможность его применения в высокоэнергетических материалах.*

*Ключевые слова: нанопорошки алюминия, функциональные покрытия, высокоэнергетические композиции.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для создания новых взрывчатых веществ (ВВ) и высокоэнергетических материалов (ВЭМ) повышенной эффективности принято использовать энергетические компоненты (окислитель, металлическое горючее) в наноразмерном состоянии, что вызывает ряд специфических проблем требующих решения. Так, например, высокая химическая активность нанопорошков алюминия, по сравнению с микронными аналогами – штатными порошками марки «АСД», приводит к необходимости дополнительной защиты поверхности наноалюминия [1, 2].

Сегодня широко известны и применяются на практике различные химические реагенты и технические приёмы, дающие возможность создавать функциональные покрытия на поверхности металлов [3], в том числе и на частицах алюминиевых порошков [2]. Достаточно распространёнными являются «защитные» покрытия из органических и неорганических веществ или полимерных материалов, позволяющие не только продлевать сроки хранения металлических нанопорошков, но и придавать дополнительные свойства с целью улучшения основных характеристик высокоэнергетических композиций [4, 5].

Согласно современным представлениям о высокоэнергетических материалах, среди органических взрывчатых веществ особое положение занимают материалы на основе азотосодержащих гетероциклов [6]. Производные полиазотистых гетероциклических соединений являются веществами, для которых характерна высокая энтальпия образования при высокой плотности и большом содержании азота. Так, например, в работах Пятакова Д.А. и Чернышова В.М. доказано, что производные триазола, содержащие нитро- и нитроамино- энергетические группы, представляют несомненный

интерес в качестве компонентов порохов, топлив и взрывчатых составов [7], то есть, в качестве модифицирующих добавок. При определённых условиях и наличии необходимых физико-химических свойств, вещества указанного класса можно наносить непосредственно на поверхность металлического горючего. В данной статье приводится исследование в этом направлении.

Таким образом, целью работы является экспериментальное изучение свойств высокоэнергетического материала в составе которого присутствует наноалюминий, модифицированный трет-бутил-нитротриазолом, что позволит определить перспективность использования производных нитротриазолов в качестве функциональных покрытий нанопорошков металлов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовался наноразмерный порошок алюминия (Al) марки «Alex», изготовленный методом электрического взрыва проводников в инертной среде аргона, пассивированный медленным напуском воздуха [4]. Порошок состоял из агломерированных наночастиц алюминия, средне-счётный диаметр которых, согласно данным изготовителя, составлял 200 нм.

Реагент трет-бутил-нитротриазол – порошкообразный материал, состоящий из кристаллов 50 мкм ÷ 200 мкм; плавящихся при температуре 97 °С. Кристаллы трет-бутил-нитротриазола в лабораторных условиях при комнатной температуре не реагируют с водой, но хорошо растворяются в метиловом и этиловом спирте, а так же в ацетоне, что позволяет получать растворы различной концентрации и модифицирующие покрытия различной толщины методом микрокапсулирования [6].

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОАЛЮМИНИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПРОИЗВОДНЫМИ НИТРОТРИАЗОЛОВ

Тестирование эффективности полученных покрытий проводилось по методу предложенному авторами [8], согласно которому необходимо рассмотреть ряд физико-химических свойств модифицированного наноалюминия (взаимодействие с водой, дисперсность частиц, химическую совместимость с другими компонентами композиций и т.д.)

В настоящем исследовании использовался модульный термоанализатор TGA/SDTA 851<sup>е</sup> «Mettler Toledo» для получения термодинамических и кинетических данных наноалюминия (Al); наноалюминия модифицированного трет-бутил-нитро-триазолом – Al(m); высокоэнергетических композиций с «активным» связующим (15 % раствор тетраэзольного полимера в эвтектической смеси нитроэфиров с нитроаминами) – Al+св и Al(m)+св. Измерения проводились в воздушной атмосфере в диапазоне температур от 25 °С до 1200 °С со скоростью нагрева 0,8 К·с<sup>-1</sup>. Вычислялись значения параметров  $\Sigma Q$  (суммарное тепло),  $V_{max}$  (максимальная скорость тепловыделения) и  $T_{но}$  (температура начала окисления).

Размерность наночастиц в агломератах алюминия получена посредством анализа изображений электронной сканирующей микроскопии (РЭМ JSM-840 с разрешающей способностью 0,4 нм).

Химическая совместимость компонентов ВЭМ определялась по стандартной ампульно-хроматографическая методике согласно принятой для высокоэнергетических веществ процедуре [9].

Параметры чувствительности к удару и трению при ударном сдвиге получены на приборе К-44-III в соответствии с требованиями ГОСТ.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для микрокапсулирования частиц и отдельных агломератов нанопорошка алюминия использовался трет-бутил-нитротриазол, обладающий плёнкообразующими свойствами, позволяющий регулировать толщину оболочки капсулы. Образовавшееся таким образом покрытие является результатом адгезии, когда вещество «прилипает» непосредственно к поверхности твёрдого тела. Важно определить оптимальную концентрацию реагента в растворителе, чтобы после его удаления (например, сушки) получить равномерный слой на поверхности алюминия, достичь максимально возможного контакта между фазами и при этом избежать деформации и «склеивания» стенок внутренней поверхности агломератов наночастиц.

Наиболее приемлемые результаты были получены при обработке порошков алюминия «Alex» и «АСД-1» 0,5 % раствором трет-бутил-нитротриазола в ацетоне (фотография на рисунке 1 и гистограмма на рисунке 2).

Алюминий «АСД-1» использовался с целью визуализации получаемых покрытий, по методике, предложенной в работе [10].

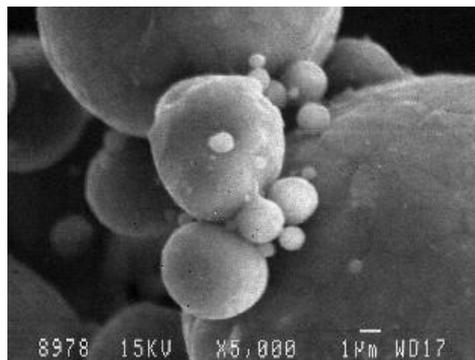


Рисунок 1 – Модифицированные частицы алюминия «АСД-1»

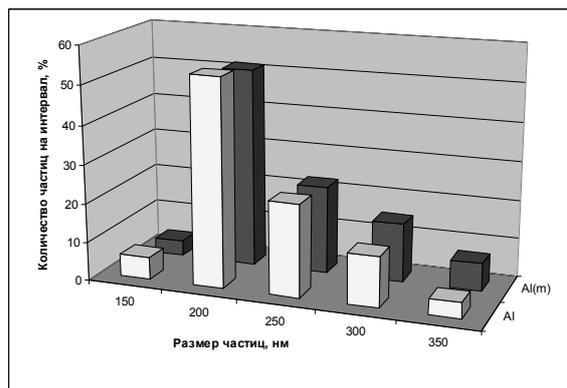


Рисунок 2 – Гистограмма распределения частиц Al и Al(m) по размерам

В среднем размерность модифицированных наночастиц алюминия осталась прежней (рисунок 2), а функциональная плёнка на поверхности получилась достаточно равномерной (рисунок 1). Результаты исследований так же показали, что полученная плёнка хорошо предохраняет наноалюминий от воздействия воды, поскольку слой адгезива имеет необходимую плотность и «защитные» свойства.

Известно, что результаты модификации поверхности металлических нанопорошков, осуществлённых различными способами могут существенно менять термохимические свойства материала в целом [2], поэтому важно оценить влияние функциональных

слоёв на кинетику исходного материала и высокоэнергетических композиций.

В таблицах 1 и 2 приведены данные обработки экспериментальных кривых (рисунок 3) средствами пакета «STAR<sup>e</sup> Software 8.0» (программное обеспечение термоаналитического комплекса) с расчётом наиболее значимых параметров процессов пиролиза связующего и окисления порошкообразного алюминия.

Таблица 1 – Местоположения пиков экзотермических эффектов на температурной шкале

Образец	Температура пика, °C				
	1	2	3	4	5
Связующее	210	310	401	619	–
Al	635	870	–	–	–
Al+св	216	314	401	621	852
Al(m)	633	871	–	–	–
Al(m)+св	212	311	398	619	846

Таблица 2 – Параметры  $\Sigma Q$ ,  $V_{max}$  и  $T_{но}$  для нанопорошков алюминия и композиций

Образец	$\Sigma Q$ , $10^4$ Дж/кг	$V_{max}$ , $кДж \cdot кг^{-1} \cdot c^{-1}$	$T_{но}$ , °C
Связующее	395,2	8,2	–
Al	692,1	27,6	460
Al+св	636,2	23,3	580
Al(m)	691,5	27,7	460
Al(m)+св	635,7	22,9	580

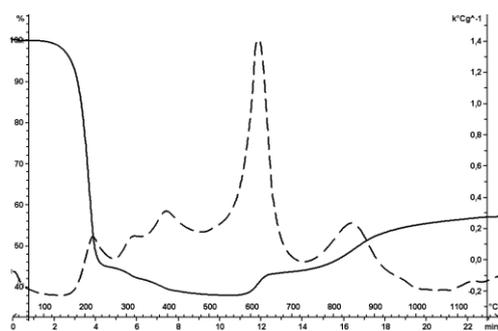


Рисунок 3 – Термограмма композиции Al(m)+св

Качественный анализ, включающий: сравнение форм кривых дифференциального термического анализа; термогравиметрического анализа; форм пиков тепловых эффектов; местоположений экстремумов на шкале температур и т.п., не выявил каких-либо значимых отличий для порошков Al(m) и Al, а также влияния модификации на кинетику со-

104

ставов (таблица 1, рисунок 3). Количественный анализ (таблица 2) свидетельствует о незначительных изменениях основных параметров (0,1 % ÷ 1,7 %), которые можно не учитывать.

Важнейшим свойством ВЭМ, определяющим принципиальную возможность практического использования, является чувствительность. От этой характеристики зависит безопасность транспортировки и работы с компонентами высокоэнергетических материалов.

Испытания модифицированного производными нитротриазолов наноалюминия позволили сделать вывод о низкой чувствительности Al(m) к механическим воздействиям (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты экспериментов по определению чувствительности

Образец	К удару, мм, $m_{груза}=10$ кг	К трению при ударном сдвиге (нижний предел, $кгс/см^2$ )
Al(m)	более 500	более 1200

Кроме безопасности в обращении, существует необходимость хранения высокоэнергетических композиций в течение продолжительного периода времени, что предполагает неизменность основных характеристик ВЭМ.

Химическая стойкость отдельных компонентов и композиций исследовалась на образцах массой 2 г ÷ 3 г в течение 24 часов при температуре 80 °C. Результаты перечислены в таблице 4.

Таблица 4 – Химическая совместимость компонентов

Образец	Объём газа, $см^3/г$	Состав газа, %			
		$N_2O$	$N_2$	NO	$CO_2$
Связка	0,010	–	6	19	75
Al+св	0,261	4	4	40	52
Al(m)+св	0,193	5	15	25	55

Согласно полученным результатам, можно предположить, что функциональное покрытие снижает уровень активности наноалюминия по отношению к компонентам тетраэдрического связующего, так как объём газа, выделившегося в ходе эксперимента, уменьшился на 26 %. Тем не менее показатель газовыделения композиции Al(m)+св несколько превышает рекомендуемый для высокоэнергетических материалов уровень (0,08  $см^3/г$  ÷

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОАЛЮМИНИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПРОИЗВОДНЫМИ НИТРОТРИАЗОЛОВ

0,10 см<sup>3</sup>/г) [9]. Следовательно, не смотря на выше перечисленные преимущества Al(m), вопросы химической стойкости композиций на основе «активного» связующего, содержащего нитроэфир и нитроамины, с включением в их состав порошков наноалюминия, требуют дальнейшей проработки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы нанопорошки алюминия, модифицированные производными нитротриазолов и свойства высокоэнергетических композиций, содержащих такие порошки.

Показано, что микрокапсуляция наночастиц алюминия производными нитротриазолов (трет-бутил-нитротриазолом) позволяет «защитить» поверхность нанопорошка от воздействия воды; не влияет на термодинамические характеристики высокоэнергетических составов и не отражается на среднесчётном диаметре частиц. Позволяет сохранить чувствительность к удару и трению при ударном сдвиге на уровне исходного материала.

Функциональное покрытие наноалюминия на основе производных нитротриазолов (трет-бутил-нитротриазола) можно рекомендовать к использованию в высокоэнергетических материалах, при условии снижения показателя уровня газовыделения до 0,10 см<sup>3</sup>/г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komarov, V. F. Stabilizing Coatings for Nanodimensional Aluminum / V. F. Komarov, M. V. Komarova, A. B. Vorozhtsov, M. I. Lerner // Russian Physics Journal. – 2013. – V. 55, № 10. – P. 1117–1122.
2. Громов, А. А. Пассивирующие покрытия на частицах электровзрывных нанопорошков алюминия (обзор) / А. А. Громов, А. Ю. Строкова, А. А. Дитц // Химическая физика. – 2010. – Т. 29, № 2. – С. 77–91.
3. Семёнова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семёнова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

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

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

6. Певзнер, М. С. Производные 1,2,4-триазола – высокоэнергетические соединения / М. С. Певзнер // Российский химический журнал. – 1997. – Т. XLI, № 2. – С. 73–83.

7. Пятаков, Д. А. Высокоэнергетические материалы на основе азотосодержащих гетероциклов / Д. А. Пятаков, В. М. Чернышев. – Новочеркасск : Изд-во «НОК», 2013. – 84 с.

8. 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. – № 3. – С. 82–85.

9. Корсунский, Б. Л. Методологические проблемы определения термической стабильности взрывчатых материалов / Б. Л. Корсунский, Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, П. Н. Столяров // Российский химический журнал. – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 37–50.

10. Chen, Y. K. Organosilane assisted Encapsulation of Aluminum Particles with GAP Polymer / Y. K. Chen, S. Pisharath, S. C. Ng, H. G. Ang // Energetic Materials 41<sup>th</sup> Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe. – 2010. – P. 23–1–12.

**Комарова М.В.**, к.ф.-м.н., м.н.с. ИПХЭТ СО РАН, e-mail: mv10mv@mail.ru.

**Козырев Н.В.**, д.т.н., зав. лаб. ИПХЭТ СО РАН, e-mail: kozyrev@ipcet.ru.

**Бояринова Н.В.**, м.н.с., ИПХЭТ СО РАН, e-mail: nat-boyarinova@yandex.ru.

**Передерин Ю.В.**, к.т.н., ассистент кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, м.н.с. ИПХЭТ СО РАН, e-mail: perederinyv@rambler.ru.

**Вакутин А.Г.**, м.н.с. ИПХЭТ СО РАН, e-mail: alex-wakutin@mail.ru.