

НАНОСПЛАВЫ ДЛЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, М.И. Лернер

Приведены результаты термогравиметрических исследований высокоэнергетических материалов, содержащих нанопорошки Al, Cu, Fe, Ni их смесей и сплавов. Рассмотрены преимущества использования композиционных наночастиц и возможность применения в высокоэнергетических композициях.

Ключевые слова: нанопорошки металлов, сплавы, высокоэнергетические материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование металлических наночастиц мотивировано их применением для улучшения баллистических и термодинамических свойств разнообразных импульсных систем, включая твёрдые, жидкие, гибридные химические ракетные двигатели и гелиевые системы. Результаты исследований, проведенных в различных лабораториях, показали, что добавление наночастиц алюминия (а также других металлов) способствует увеличению скорости горения ракетного топлива [1–6] и повышению эффективности взрывчатых композиций [5–8].

Процессы взрыва и горения высокоэнергетических материалов (ВЭМ) поддерживаются выделением тепла в конденсированной фазе и за счёт окисления добавок металлов, вносимых в композицию [3, 9]. Реактивность металлов при других равных условиях определена их химической природой [10, 11]. В случае преобладающей роли показателя тепловыделения, баланс выделившегося тепла может не совпадать с термодинамическими свойствами металлов, а системы, содержащие два металла, могут иметь более высокие параметры [12–14].

На протяжении последних десятилетий были подробно изучены ВЭМ, содержащие различные окислители, «инертные» и «активные» связующие, наноразмерные частицы алюминия (Al), меди (Cu), никеля (Ni), титана (Ti), железа (Fe) и т.п. [8, 10, 15–17]. Согласно экспериментальным исследованиям, частичная замена наноалюминия на нанопорошки Fe, Cu, Ni и Ti помогает улучшить термодинамические параметры окисления [13, 14, 18], а использование композиционных наночастиц – объединить наилучшие свойства разных металлов [19]. Следовательно, можно предположить, что нанопорошки сплавов (наносплавы) также должны благоприятно влиять на термические характеристики высокоэнергетических композиций.

Таким образом, целью настоящего исследования является экспериментальное изучение термического мультипликативного эффекта наносплавов, имеющего место в высокоэнергетических композициях на основе «активного» связующего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовались электровзрывные индивидуальные нанопорошки Al, Fe, Ni, Cu [20] и композиционные Fe-Cu, Al-Cu, Al-Fe и Al-Ni. Получение двухкомпонентных порошков проводилось при электрическом взрыве двух свитых между собой проволок. Содержание алюминия в продуктах взрыва варьировалось путем изменения диаметра проводника. Порошки Fe-Cu и Al-Fe содержали 80 масс. % Fe; Al-Cu – 80 масс. % Al; Al-Ni – 90 масс. % Al; Cu-Al – 20 масс. % Al. Размерность частиц 100 нм. Удельную поверхность порошков определяли по тепловой десорбции азота с помощью анализатора «Сорптомер М».

Морфологию композиционных частиц исследовали с помощью электронного микроскопа JEM-2100 («JEOL», Япония) методом просвечивающей электронной микроскопии. Детектор рентгеновского излучения «Х-Мах», установленный на микроскопе позволил определить качественный и количественный элементный состав таких частиц.

Для получения термодинамических и кинетических данных высокоэнергетических материалов использовался модульный термоанализатор TGA/SDTA 851^e («METTLER TOLEDO», Швейцария). Измерения проводились в воздушной атмосфере в диапазоне температур от 25 °С до 1200 °С, со скоростью нагрева 0,8 К·с⁻¹. Вычислялись значения параметров ΣQ (суммарное тепло), V_{max} (максимальная скорость тепловыделения) и $T_{но}$ (температура начала окисления).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что металлические наночастицы, полученные методом электрического взрыва проводников, имеют форму близкую к сферической и полидисперсное распределение по размерам [1]. Любая такая частица состоит из «ядра» соответствующего металла, покрытого пассивационной плёнкой. При изготовлении композиционных нанопорошков два проводника взрываются одновременно. В результате такого диспергирования образуются частицы, «ядро» которых содержит оба металла (рисунки 1–3).

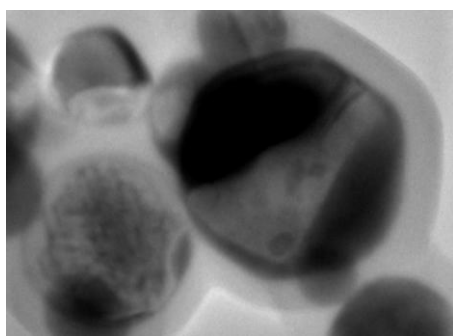


Рисунок 1 – Наночастицы Al-Cu

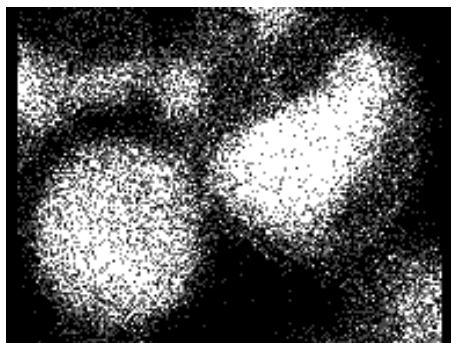


Рисунок 2 – Алюминий в частицах Al-Cu

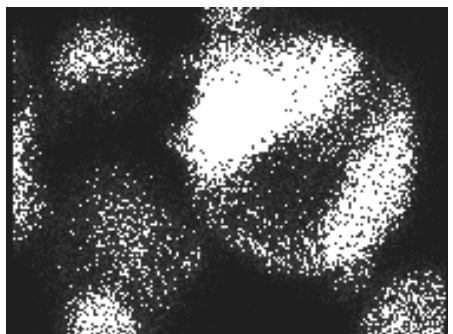


Рисунок 3 – Медь в частицах Al-Cu

Относительное содержание меди в нанопорошке, частицы которого показаны на рисунке 1, составляло 20 масс. %, на алюми-

ний приходилось 80 %. Для отдельных наночастиц это соотношение было различным (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание химических элементов в наночастицах Al-Cu

Спектр	Содержание, %		
	Al	Cu	O
Спектр 1	68,14	24,13	7,73
Спектр 2	57,41	17,15	25,44
Спектр 3	58,79	18,80	22,41
Спектр 4	46,36	24,35	29,29

Таким образом, во всех частицах имеются оба металла в различных соотношениях. Полученные композиционные частицы представляют собой сплавы, соответствующие так называемым механическим смесям (эвтектикам), в которых в процессе охлаждения жидкой фазы компоненты не вступают в химическое взаимодействие и сохраняют свои кристаллические решётки. Кроме того, весьма вероятно присутствие в частицах и некоторого количества интерметаллических соединений, образующихся в результате высокотемпературного синтеза в процессе взрыва [21]. В дальнейшем нагрев таких частиц выше температуры плавления алюминия должен привести к растворению Cu в Al и выделению тепла, сопутствующего реакции образования интерметаллидов [22].

Рентгеновский анализ других композиционных частиц показал, что «ядра» наночастиц, полученных при диспергировании других пар металлов (Fe-Cu, Al-Fe, Cu-Al и Al-Ni) также включают две металлические фазы. Во всех случаях «ядра» покрыты окисной плёнкой, как показано на рисунке 1, толщина которой была различной для разных типов сплавов.

Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) высокоэнергетических систем, включавших «активное» полимерное связующее (15 % раствор тетраэзоляного полимера в эвтектической смеси нитроэфиров с нитроаминами), нанопорошки Al, Fe, Ni, Cu, их смеси (Al+Cu, Al+Fe, Al+Ni, Fe+Cu) и сплавы (Fe-Cu, Al-Fe, Al-Ni, Al-Cu, Cu-Al), приведены в таблицах 2 и 3.

Массовое содержание нанопорошков Al, Fe, Ni, Cu в смесях соответствовало содержанию в сплавах (кроме Cu-Al). Соотношение в ВЭМ порошков и связующего – 33 масс. % и 67 масс. % соответственно. В ходе экспериментов фиксировали изменение веса и тепловые эффекты. Процесс характеризовался происходящим одновременно пиролизом

связующего и взаимодействием металла с продуктами разложения (до 850 °С); дальнейшим окислением нанопорошка в атмосфере печи (до 1200 °С).

Таблица 2 – Местоположения пиков экзотермических эффектов на температурной шкале

Образец	Температура пика, °С				
	1	2	3	4	5
Связующее	210	311	403	624	–
Al	219	316	402	628	852
Cu	192	336	–	–	–
Fe	219	317	385	490	–
Ni	217	314	395	504	–
Al+Cu	216	317	398	617	836
Al-Cu	217	319	398	608	818
Cu-Al	198	340	–	–	–
Al+Fe	219	320	392	620	849
Al-Fe	216	312	378	480	–
Al+Ni	217	317	396	619	830
Al-Ni	218	318	392	574	–
Fe+Cu	213	313	383	514	–
Fe-Cu	200	236	313	506	–

Таблица 3 – Параметры ΣQ , V_{max} и $T_{но}$ композиций

Образец	ΣQ , кал/г	V_{max} , кал·г ⁻¹ ·с ⁻¹	$T_{но}$, °С
Связующее	940	2,1	–
Al	1514	5,7	580
Cu	1269	15,5	298
Fe	1355	3,7	460
Ni	1425	4,5	480
Al+Cu	1640	5,3	570
Al-Cu	1878	3,7	550
Cu-Al	1860	13,2	320
Al+Fe	1619	5,9	480
Al-Fe	1720	4,6	470
Al+Ni	1546	6,4	580
Al-Ni	1635	3,4	540
Fe+Cu	1702	4,9	520
Fe-Cu	2235	8,4	495

В таблице 2 указаны температуры, соответствующие пиковым значениям экзотермических эффектов на кривых ДТА. Анализ экспериментальных кривых показал, что ДТА всех исследуемых ВЭМ имеют 2 ÷ 5 экзотермических экстремумов в температурном диапазоне от 100 °С до 1100 °С; максимальное значение, как правило, соответствует четвертому пику. Исключением являются высокоэнергетические композиции с Cu и Cu-Al, для которых характерны только два экзотермических пика, первый из которых имеет наи-

большую величину (15,5 кал·г⁻¹·с⁻¹ при $T_1=192$ °С и 13,2 кал·г⁻¹·с⁻¹ при $T_1=198$ °С). Существенное отличие численных величин экзоэффектов свидетельствует об интенсификации каталитического воздействия меди на декомпозицию нитратов. Практически мгновенная потеря массы (рисунок 4, кривая ТГА) иллюстрирует взрывной характер этого воздействия. Уменьшение содержания меди в композиционных частицах позволяет снизить этот показатель (Al-Cu, Fe-Cu).

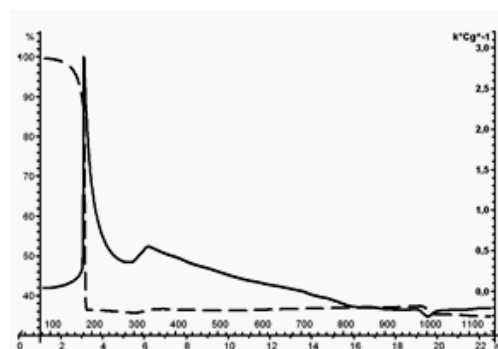


Рисунок 4 – Термограмма ВЭМ с Cu

Сравнительный анализ ТГА кривых всех образцов показал, что значимыми характеристиками являются температура начала окисления ($T_{но}$), т.е. увеличения массы и общее количество выделившегося тепла (ΣQ) [23].

Добавление к алюминию других металлов приводит к количественному изменению указанных характеристик, что позволяет оценить влияние добавок [13, 14]. Так смесь связующего с порошками Al и Cu (Al+Cu) выделяет тепла больше, чем было рассчитано, и связано с увеличением количества тепла получаемого алюминием от взаимодействия компонентов связующего с Cu. Добавление Fe и Ni (таблица 3) приводит к аналогичному результату. Таким образом можно лучше подготавливать алюминий к окислению с помощью металла, имеющего меньшее значение $T_{но}$ [21].

Высокоэнергетическим композициям, содержащим наносплавы, соответствует большее значение параметра ΣQ и меньшее $T_{но}$, чем содержащим смеси индивидуальных металлов, что прежде всего связано со структурой частиц наносплавов. Следовательно, использование в высокоэнергетических материалах двух различных металлов в виде композиционных частиц (наносплавов) является наиболее перспективным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы свойства высокоэнергетических материалов, со-

держающих смеси нанопорошков алюминия, Fe, Ni, Cu и их наносплавы.

Использование смесей различных нанопорошков или наносплавов повышает тепловую реализацию высокоэнергетических материалов с «активным» связующим, на основе тетраэольного полимера. Композиционные порошки позволяют получить более высокие термодинамические параметры по сравнению со смесями индивидуальных порошков.

Процесс окисления нанопорошков Cu и Cu-Al начинается при более низких температурах и связан с каталитическим влиянием меди на декомпозицию нитратов. При уменьшении содержания Cu (наносплавы Al-Cu и Fe-Cu) указанный эффект практически исчезает.

Применение наносплавов, имеющих различное содержание металлов, позволяет корректировать тепловые характеристики высокоэнергетических материалов, и следовательно является перспективным методом регулирования параметров реализации ВЭМ (скорость горения, работа взрыва и т.д.).

Синтез и исследования морфологии, дисперсного и фазового состава наночастиц были выполнены при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований (ФНИ) государственных академий наук на 2013-2020 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanov, Yu. F. Production of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions / Yu. F. Ivanov, M. N. Osmonoliev, V. S. Sedoi, A. B. Vorozhtsov et al. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2003. – V. 28, 6. – P. 319–333.
2. Tepper, F. Energetic formulation from nanosize metal powders / F. Tepper, G. Ivanov, M. Lerner, V. Davidovich // *Intern. Pyrotechn. Seminars: Proceedings (US)*. Chicago. – 1998. – № 24. – P. 519–530.
3. Mench, M. M. Propellant Burning Rate Enhancement and Thermal Behavior of Ultra-Fine Aluminum Powders (Alex) / M. M. Mench, C. L. Yeh, K. K. Kuo // *29th Int. Annual Conference of ICT*. Germany (Karlsruhe). – 1998. – P. 30–1–7.
4. De Luca, L. T. Burning of Nano-Aluminized Composite Rocket / L. T. De Luca, L. Galfetti, F. Severini, L. Meda and et al. // *Propellants Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2005. – V. 30, № 6. – P. 680–692.
5. Сакович, Г. В. Изучение процессов горения энергетических конденсированных систем с нанопорошками Al / Г. В. Сакович, В. А. Архипов, А. Б. Ворожцов, С. С. Бондарчук, Б. В. Певченко // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4. – № 1–2. – С. 89–101.
6. Федотов, С. Г. Нанодисперсные металлические порошки в энергетических конденсированных системах / С. Г. Федотов, С. Л. Гусейнов,

П. А. Стороженко. // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – Т. 5, № 9. – С. 27–39.

7. Brousseau, P., Cliff M.D. The Effect of Ultrafine Aluminum Powder on the Detonation Properties of Various Explosives // *32nd Int. Annual Conference of ICT*. Germany (Karlsruhe). – 2001. – P. 37.

8. Brousseau, P. Nanometric Aluminum in Explosives / P. Brousseau, C. J. Anderson // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2002. – V. 27, № 6. – P. 300–306.

9. Komarov, V. F. The Role of Nanometals in Enhancing the Explosion Performance of Composite Explosives / V. F. Komarov, G. V. Sakovich, A. B. Vorozhtsov, A. G. Vakutin and et al. // *Energetic Materials*. *40th Inter. Annual Conf. of ICT*. Karlsruhe. – 2009. – P. 108.

10. Gromov, A. Experimental Study of Metal Nanopowders Effect on HMX, AP and AN Decomposition / A. Gromov, A. Vorozhtsov, Yu. Stro-kova, U. Teipel // *Propellants, Explosives, Pyro-technics*. – 2009. – V. 34, № 6. – P. 506–512.

11. Leili Liu, Fengsheng Li, Linghua Tan, Li Ming, Yang Yi. Effects of Nanometer Ni, Cu, Al and NiCu Powders on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2004. – V. 29, № 1. – P. 34–39.

12. Комарова, М. В. Влияние наноразмерных биметаллических частиц на характеристики горения смесевоего топлива / М. В. Комарова, В. Ф. Комаров, А. Г. Вакутин, А. В. Ященко // *Ползуновский вестник*. – 2010. – № 4/1. – С. 112–115.

13. Komarov, V. F. Processes proceeding in high-energy systems comprising nanodimensional aluminum and other nanometals / V. F. Komarov, M. V. Komarova A. B. Vorozhtsov, M. I. Lerner, V. V. Domashenco // *Russian Physics Journal*. – 2013. – V. 56, Is. 4. – P. 365–369.

14. Комарова, М. В. Особенности окисления смесей наноразмерных порошков металлов с активным связующим / М. В. Комарова, В. Ф. Комаров, Н. В. Бычин // *Ползуновский вестник*. – 2013. – № 3. – С. 89–94.

15. Queenie S.M. Kwok, Robert C. Fouchard, Anne-Marie Turcotte, Phillip D. Lightfoot and et al. Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2002. – V. 27, № 4. – P. 229–240.

16. David E.G. Jones, Richard Turcotte, Robert C. Fouchard, Queenie S.M. Kwok and et al. Hazard Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2003. – V. 28, № 3. – P. 120–131.

17. J. Zhi, L. Shu-Fen, Z. Feng-Qi, L. Zi-Ru and et al. Research on the Combustion Properties of Propellants with Low Content of Nano Metal Powders // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2006. – V. 31, № 2. – P. 139–147.

18. Komarov, V. F. The Mutual Influence of Nanometal additives on Heat Release Rate in Condensed Systems / V. F. Komarov, A. B., Vorozhtsov, G. V. Sakovich, A. G. Vakutin and et al. // *Proceedings of 8-ISISIP, Eight International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion. Advancements in Energetic Materials & Chemical Propulsion, South Africa (Cape Town)*. – 2009. – P. 62–66.

19. Edward, L. Dreizin Metal-based reactive nanomaterials / L. Edward // Progress in Energy and Combustion Science. – 2009. – V. 35. – P. 141–167.

20. Лернер, М. И. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электро-взрывных нанопорошков металлов / М. И. Лернер, Н. В. Сваровская, С. Г. Псахье, О. В. Бакина // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 11–12. – С. 54–68.

21. Громов, А. А. Горение нанопорошков металлов / А. А. Громов, Т. А. Хабас, А. П. Ильин и др. – Томск : Дельтаплан, 2008. – 382 с.

22. Мондельфо, Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л. Ф. Мондельфо. – пер. с англ. – М. : «Металлургия», 1979. – 640 с.

23. Уэндланд, Т. Термические методы анализа / Т. Уэндланд. – пер. с англ. – М. : Мир, 1978. – 407 с.

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

Ворожцов А.Б. – д.ф.-м.н., профессор, зам. директора по НР ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск, e-mail: abv@mail.tomsknet.ru.

Лернер М.И. – д.т.н., профессор НИ ТПУ, зав. лаб. ИФПМ СО РАН, г. Томск, e-mail: lerner@ispms.tsc.ru