

## РАЗДЕЛ 2. МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ

УДК 544.77:532.584.22

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ОКСАЛАТОМ И ФОРМИАТОМ ЖЕЛЕЗА

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

*Приведены результаты экспериментальных исследований свойств высокоэнергетических композиций на основе активного тетраэдрического связующего, включающих электро-взрывной наноалюминий с добавками оксалата и формиата железа. Обоснована возможность использования солей железа в качестве модификаторов, позволяющих регулировать скорость горения топливной матрицы.*

*Ключевые слова: наноразмерные порошки металлов, железа оксалат, высокоэнергетические материалы, скорость горения.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Порошки металлов широко применяются для увеличения значимых характеристик высокоэнергетических материалов (ВЭМ). Использование их в составе высокоэнергетических систем обусловлено высокой теплотой реализации [1]. Наиболее распространенным является алюминий, полноты сгорания которого добиваются за счет других активных металлов, выступающих в качестве модификаторов [2]. При этом при уменьшении размера металлических частиц снижается температура воспламенения, топливо быстрее прогревается, в разы увеличивается скорость его горения [2–4].

Поскольку использование наноконпонентов, несомненно, является перспективным, то поиски и разработка компонентной базы для таких систем актуальны. Одним из наиболее освоенных направлений применения металлического горючего является традиционный метод внесения готового порошкообразного материала непосредственно в топливную матрицу. Используются в основном порошки алюминия с небольшими добавками (1 % ÷ 3 %) меди, никеля, титана, железа и др., предназначенными для регулирования скорости горения основного состава [5–8].

Применение нанопорошков железа в энергетических конденсированных системах сталкивается с такими проблемами как агломерация наночастиц в исходных порошках, агрегация отдельных частиц и агломератов при изготовлении топливной массы, высокая химическая активность наножелеза по отношению к другим компонентам ВЭМ [9]. Для

решения перечисленных проблем используются различные приемы и методы нанесения функциональных покрытий на поверхность наночастиц, либо изготовление с целью хранения и последующего внесения в композиции в виде специальных паст, что не всегда удобно [10–12]. Альтернативным методом смешивания нанопорошка со связующим можно считать получение наночастиц железа непосредственно в энергетической системе при прогреве слоя топлива – процесса предшествующего горению [13]. Образование наножелеза в топливной матрице возможно за счет термораспада таких неорганических солей как железо щавелевокислородное (оксалат железа) или железо муравьинокислородное (формиат железа) [14, 15].

Целью настоящего исследования является изучение физико-химических свойств и скоростей горения высокоэнергетических материалов, в состав которых включены соединения железа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовались нанопорошки алюминия (Al) и (Fe), полученные методом электрического взрыва проводников; кристаллические порошки оксалата железа (кристаллогидрат состава  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и формиата железа –  $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$ ; микронный алюминий марки «АСД-4» и карбонильное железо.

Топливные матрицы получали механическим смешиванием указанных порошков с активным тетраэдрическим связующим в соотношении 1 : 2 (т. е.  $\approx 33\%$  масс. твердой фа-

зы от общей массы композиции). Добавка железа к алюминию варьировалась в различных пропорциях (от 10 % масс. до 50 % масс.).

Для получения кинетических характеристик отдельных компонентов и энергетических составов проводились измерения термоаналитических и термогравиметрических кривых. Использовались термоанализаторы TGA/SDTA851<sup>e</sup> и DSC822<sup>e</sup> («Mettler Toledo», Швейцария). Измерения проводились в диапазонах температур 25 °С ÷ 700 °С, 25 °С ÷ 1000 °С и 25 °С ÷ 1200 °С со скоростями нагрева от 0,4 К·с<sup>-1</sup> до 0,8 К·с<sup>-1</sup>, в различных газовых средах (воздух, азот, аргон).

Результаты оцифровывались и обрабатывались стандартным программным обеспечением термоаналитического комплекса «STAR<sup>e</sup> Software 11.0», на основании которых вычислялись значимые характеристики энергетических конденсированных систем:  $\Sigma Q$  (суммарное тепло),  $V_{max}$  (максимальная скорость тепловыделения),  $\Delta t$  (изменение массы),  $T_{но}$  (температура начала окисления).

Процесс горения составов исследовали фотографическим методом (FUJIFILM FinePix HS50 EXR). Образцы топливных матриц сжигали на воздухе при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены результаты термогравиметрических исследований образцов топливных матриц с различным содержанием микронного алюминия марки «АСД-4» и оксалата железа (Fe(окс)).

Таблица 1 – Параметры  $\Sigma Q$ ,  $V_{max}$  и  $T_{но}$  композиций с микронным алюминием

С-ва	Добавка Fe(окс) к АСД-4, % масс.				
	13	17	25	33	50
$\Sigma Q$ , кал/г	1201	1331	1417	1515	1233
$V_{max}$ , кал/г·с	1,61	1,76	2,08	2,72	2,62
$T_{но}$ , °С	640	640	635	618	620

Составы с микронным алюминием АСД-4 использовались в качестве модельных для отработки метода определения оптимального соотношения алюминия и порошка железа или соли железа.

Согласно данным таблицы 1, композиция в составе твердой фазы которой содержится 33 % Fe(окс) имеет наилучшие характеристики по общему количеству выделяющегося

тепла ( $\Sigma Q = 1515$  кал/г) и максимальной скорости тепловыделения ( $V_{max} = 2,72$  кал/г·с). При этом прирост массы на шкале температур фиксируется раньше, чем для составов с иными соотношениями АСД-4 и Fe(окс). Правоммерно предположить, что линейная скорость горения топливной матрицы состоящей из 1/3 металлического порошка и 2/3 активного связующего вещества, будет иметь наибольшее значение при содержании в ней 11 % оксалата железа. С учетом, того что сама топливная матрица – это  $\approx 30$  % масс. от общей массы топлива, то для улучшения термических свойств достаточно добавки Fe(окс) в количестве 3,3 % масс., т.е. в качестве модифицирующей добавки способствующей более полному сгоранию алюминия. Справедливость сказанного иллюстрирует диаграмма на рисунке 1, на которой приведены  $\Sigma Q$  композиций связующего с Fe(окс), формиата железа (Fe(фор)), электровзрывного железа (Fe удп) и карбонильного (Fe(кар)) в сравнении с топливными матрицами содержащими также наноалюминий.

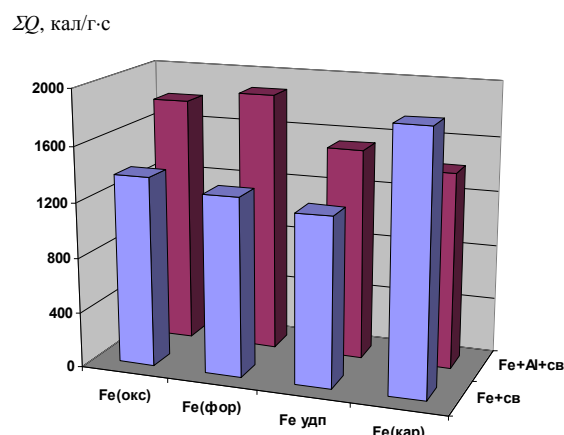


Рисунок 1 – Диаграмма  $\Sigma Q$  составов с железом и его солями

Все порошки железа в той или иной степени оказывают влияние на тепловые характеристики композиций. Так Fe(окс), Fe(фор) и Fe удп способствуют увеличению значения параметра  $\Sigma Q$ , в то время как добавка Fe(кар) приводит к обратному эффекту (рисунок 1).

Исследование составов на основе активного связующего и алюминия марки «Alex» с варьируемым количеством добавок оксалата и формиата железа (10 % ÷ 50 % от массы порошка алюминия) показало, что, как и в случае с АСД-4, основные термические параметры зависят от соотношения солей железа и наноалюминия. Как показано на ри-

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ОКСАЛАТОМ И ФОРМИАТОМ ЖЕЛЕЗА

сунке 2 и в таблице 2, получение максимального количества тепла в процессе химических реакций наиболее вероятно в случае добавки к «Алех» 25 % Fe(окс) либо Fe(фор). При этом кривая зависимости  $\Sigma Q$  от процентного содержания формиата железа лежит выше кривой зависимости от оксалата, что говорит о некотором преимуществе составов с Fe(фор).

На рисунке 3 также показаны кривые зависимости значимого параметра высокоэнергетических композиций  $V_{max}$  от количества солей железа.

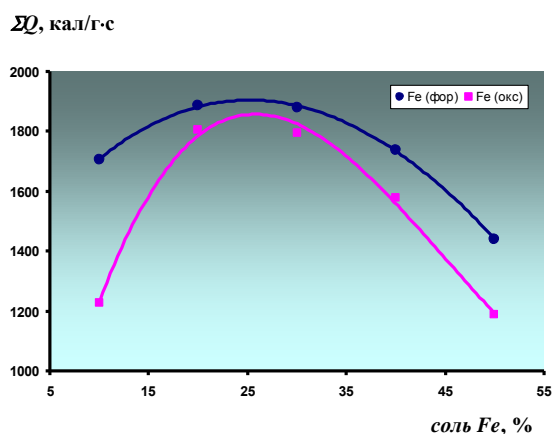


Рисунок 2 – Зависимости  $\Sigma Q$  от % содержания Fe(окс) и Fe(фор)

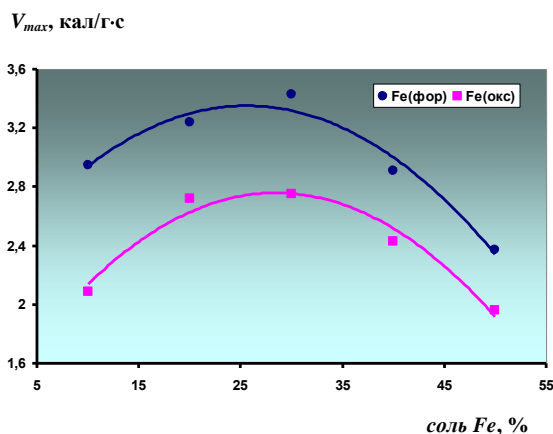


Рисунок 3 – Зависимости  $V_{max}$  от % содержания Fe(окс) и Fe(фор)

Согласно рисунку 3, интенсивность тепловыделения достигает максимального значения при содержании алюминия 70 %, соли железа 30 %. Величины параметра  $V_{max}$  для композиций с формиатом железа превышают значения композиций с оксалатом.

В таблице 2 приведены также значения температур начала увеличения массы образцов топливных матриц, соответствующие точке перегиба на термогравиметрической

кривой и относительные значения этого увеличения ( $\Delta m$ ) в процессе линейного нагрева в температурном промежутке от  $T_{HO}$  до 1000 °С.

Метод прогнозирования увеличения скорости горения при нормальном атмосферном давлении, основанный на экспериментальных данных термического анализа [7, 8], позволяет, варьируя количественное соотношение компонентов ВЭМ, определить оптимальный для данного типа топлива вариант. В данном исследовании увеличение скорости горения правомерно связать со следующими изменениями основных параметров:

- увеличение общего количества тепла (базовая характеристика [16]);
- увеличение значения интенсивности тепловыделения (актуально для данного типа топлива);
- температура  $T_{HO}$  (характеризует процесс подготовки к алюминия к взаимодействию с окружающей средой), чем она ниже тем активнее происходит окисление наноалюминия;
- прирост массы  $\Delta m$  (количественный показатель результата химических реакций в топливной матрице), чем больше значение, тем интенсивнее идёт процесс влияющий на воспламенение и горение топлива.

Таблица 2 – Термические параметры топливных матриц

	$\Sigma Q$ , кал/г	$V_{max}$ , кал/г-с	$T_{HO}$ , °С	$\Delta m$ , %
Fe(фор) + Al(Alex) + связующее				
10%Fe	1707	2,95	610	5
20%Fe	1887	3,24	570	7
30%Fe	1879	3,43	604	5
40%Fe	1739	2,91	620	4
50%Fe	1439	2,37	626	4
Fe(окс) + Al(Alex) + связующее				
10%Fe	1225	2,09	620	4
20%Fe	1804	2,72	600	5
30%Fe	1796	2,75	598	6
40%Fe	1578	2,43	610	4
50%Fe	1188	1,96	620	3

Анализ данных таблицы 2, позволяет сделать вывод о том, что для получения максимального значения скорости горения топливной матрицы, включающей 1/3 твердой фазы (наноалюминий + соль железа) и 2/3 активного тетраэдрического связующего, оптимальным соотношением алюминия и Fe(фор)

будет смесь 80 % – 75 % Al + 20 % ÷ 25 % формиата Fe, алюминия и оксалата железа – 75 % ÷ 70 % Al + 25 % ÷ 30 % Fe(окс).

В таблице 3 перечислены результаты экспериментов по измерению линейной скорости горения. Для наглядности данные таблицы отражены графически (рисунок 3).

Таблица 3 – Линейная скорость горения ВЭМ с добавками оксалата и формиата железа

Содержание добавки к Al, %	$V_{гор}$ , мм/с	
	Формиат Fe	Оксалат Fe
10	1,81	1,32
20	1,95	1,74
30	1,98	1,85
40	1,54	1,53
50	0,91	0,90

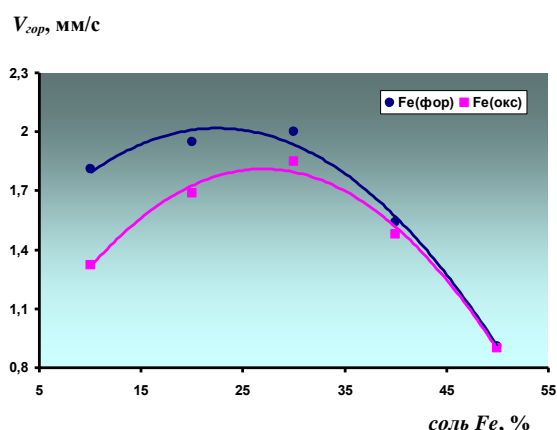


Рисунок 3 – Зависимости  $V_{гор}$  от % содержания Fe(окс) и Fe(фор)

Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются полиномами 2-ой степени ( $R = 0,98$ ). Согласно графикам (рисунок 3), иллюстрирующим не только табличные, но и промежуточные значения скоростей горения, можно уточнить оптимальные соотношения алюминия и солей железа для топливной матрицы.

Уравнение аппроксимирующей кривой для формиата железа имеет вид:

$$y = -0,0015 \cdot x^2 + 0,0658 \cdot x + 1,28, \quad (1)$$

где  $y$  – соответствует скорости горения ( $V_{гор}$ ),  $x$  – содержанию добавки Fe(фор) к алюминию.

Функция (1) достигает экстремального значения при обращении первой производной в ноль, то есть при  $x = 21,93333$ . Следовательно, при использовании в топливной матрице на основе тетраэдрического связующего

наноалюминия марки «Alex» и муравьинокислого железа, величина необходимой добавки Fe(фор) к алюминию составит  $\approx 21,9$  % масс., при которой скорость горения увеличится до 2,00 мм/с.

Часть графика зависимости скорости горения топливной матрицы с оксалатом железа располагается значительно ниже кривой зависимости скорости горения топливной матрицы с формиатом железа, а соответствующее уравнение аппроксимирующей кривой имеет вид:

$$y = -0,0018 \cdot x^2 + 0,0979 \cdot x + 0,518, \quad (2)$$

где  $y$  – скорость горения ( $V_{гор}$ ),  $x$  – содержание добавки Fe(окс) к алюминию.

Функция (2) достигает экстремального значения  $y = 1,84917$  при  $x = 27,19444$ . Это означает, что при использовании в топливной матрице щавелевокислого железа максимальная скорость горения составит 1,85 мм/с, для достижения которой необходимо 27,2 % масс. наноалюминия заменить Fe(окс).

Таким образом, подводя итог, можно отметить следующее:

- скорости горения топливных матриц с формиатом железа превышают скорости горения аналогичных составов с оксалатом железа при содержании добавки к алюминию от 10 % до 35 % (таблица 3, рисунок 3);
- для получения равных значений скоростей горения топливных матрицы с солями железа потребуется меньше Fe(фор), чем Fe(окс);
- добавки щавелевокислого и муравьинокислого железа правомерно считать модификаторами [2], поскольку для получения оптимального эффекта требуется малое количество соли железа от общей массы топлива (Fe(фор) – 2,4 %, Fe(окс) – 3,0 %).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы термические свойства высокоэнергетических материалов с оксалатом и формиатом железа. Определены значения линейных скоростей горения топливных матриц на основе активного связующего и наноалюминия с добавками Fe(окс) и Fe(фор).

Показано, что соли железа за счет модифицирующих свойств по отношению к наноалюминию позволяют регулировать скорость горения.

При использовании солей железа в высокоэнергетических составах с целью увеличения линейной скорости горения, муравьинокислое железо позволяет получить более высокие показатели.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ОКСАЛАТОМ И ФОРМИАТОМ ЖЕЛЕЗА

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паушкин, Я. М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива / Я. М. Паушкин. – М. : Наука, 1987. – 192 с.

2. Шевченко, В. Г. Перспективы применения УДП сплавов алюминия в энергетических конденсированных системах / В. Г. Шевченко, В. И. Кононенко, Г. Я. Павловец, А. Е. Салько // Материалы VI Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – М. : МИФИ, 2002. – С. 345–346.

3. Архипов, В. А. Применение ультрадисперсных металлических порошков в топливных композициях / В. А. Архипов, А. Г. Коротких, В. Т. Кузнецов, В. Г. Сурков // Материалы VI Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – М. : МИФИ, 2002. – С. 368–369.

4. Архипов, В. А. Влияние дисперсности добавок металлов на скорость горения смесевых композиций / В. А. Архипов, А. Г. Коротких, В. Т. Кузнецов, Л. А. Савельева // Химическая физика. – 2004. – Т. 23, № 9. – С. 18–21.

5. Павловец, Г. Я. Направленное формирование и способы регулирования баллистических характеристик твердых топлив пониженной стоимости / Г. Я. Павловец, В. Ю. Мелешко, В. А. Атаманюк, В. И. Цуцуран // Материалы докладов международной научно-технической конференции «Современные проблемы специальной технической химии». Казань, 2006. – С. 500–503.

6. Комарова, М. В. Влияние наноразмерных биметаллических частиц на характеристики горения смесевого топлива / М. В. Комарова, В. Ф. Комаров, А. Г. Вакутин, А. В. Яценко // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 112–116.

7. Комарова, М. В. Наносплавы для энергетических материалов / М. В. Комарова, А. Б. Ворожцов, М. И. Лернер // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4, Т. 1. – С. 136–140.

8. Комарова, М. В. Исследование скорости горения высокоэнергетических материалов, содержащих модифицированный алюминий / М. В. Комарова, А. Б. Ворожцов, А. Г. Вакутин // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4, Т. 1. – С. 88–91.

9. Комарова, М. В. Процессы, протекающие в высокоэнергетических системах, содержащих наноразмерные порошки металлов / М. В. Комарова,

В. Ф. Комаров, А. Б. Ворожцов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 12. – С. 107–111.

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

11. 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.

12. Павловец, Г. Я. Способы и технологические основы подготовки нанокомпонентов к применению в энергетических конденсированных системах / Г. Я. Павловец, В. Ю. Мелешко, Д. А. Микашкин, Л. А. Михайловская // Труды Всероссийской научно-технической конференции: Успехи в специальной химии и химической технологии. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – С. 265–269.

13. Степанов, Р. С. Влияние формиатов и оксалатов металлов на скорость распада октогена / Р. С. Степанов, Л. А. Круглякова, А. М. Астахов, К. В. Пехотин // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 86–90.

14. Платонов, Ф. П. Лекционные опыты и демонстрации по общей и неорганической химии / Ф. П. Платонов. – М. : Высшая школа, 1976. – 214 с.

15. Hermanek, M. Thermal behaviour of iron(II) oxalate dehydrate in the atmosphere of its conversion gases / M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss // Journal of Materials Chemistry. – 2006. – № 16. – P. 1273–1280.

16. Новожилов, Б. В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив / Б. В. Новожилов. – М. : Наука, 1973. – 176 с.

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

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