

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НАНОАЛЮМИНИЯ НА ОСНОВЕ НИТРОТРИАЗОЛОНА

М.В. Комарова, Н.В. Козырев, Г.Т. Суханов, И.А. Крупнова, Н.В. Бычин

*Приведены результаты термических и термогравиметрических исследований физико-химических свойств наноалюминия, покрытого методом капсулирования малочувствительными взрывчатыми веществами. Рассмотрена возможность применения N-замещенных-3-нитро-1,2,4-триазол-5-ОН в качестве функциональных энергетических покрытий порошков алюминия.*

*Ключевые слова: нанопорошки алюминия, функциональные покрытия, энергетические конденсированные системы.*

### ВВЕДЕНИЕ

Настоящее исследование является продолжением экспериментальных работ в области получения функциональных покрытий наноалюминия, предназначенного для применения в энергетических конденсированных системах (ЭКС) повышенной мощности и пониженной чувствительности [1], поскольку вопросы безопасности эксплуатации военной и гражданской техники, предусматривающей использование ЭКС, приобретают все большую актуальность. Необходимость сочетания безопасности в обращении и повышения работоспособности таких материалов предполагает поиск нетривиальных решений при конструировании энергетических композиций.

Присутствие в современных высокоэнергетических материалах наноразмерных компонентов требует специальной обработки окислителя (флегматизации), защиты металлического горючего, подавления агломерации наночастиц. На протяжении последних двух десятилетий основное внимание при применении металлических нанопорошков в энергетических системах уделялось практической задаче модификации поверхности наноалюминия, с целью понижения активного окисления (старения) и воздействия влажности при хранении [2–4]. В этом случае в качестве «защитных» покрытий чаще других используются химические вещества, обладающие водоотталкивающими свойствами, и полимеры [5–7]. В данной работе предлагается исследовать возможность совмещения защитных свойств покрытий и увеличения за их счет энергетических показателей алюминиевых порошков. В связи с этим целесообразен выбор веществ из соответствующей компонентной базы, например, взрывчатых веществ, обладающих высокой мощностью и низкой чувствительностью.

Одним из наиболее известных, устойчивых к случайному инициированию, является так называемое малочувствительное взрывчатое вещество – нитротриазолон, который используется как компонент энергетических материалов и как самостоятельное взрывчатое вещество [8]. Представляют интерес и его производные – N-замещенные-3-нитро-1,2,4-триазол-5-ОН.

Таким образом, целью исследования является изучение свойств высокоэнергетических систем, содержащих наноалюминий, покрытый производными нитротриазолон.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения покрытий были выбраны три варианта N-замещенных-3-нитро-1,2,4-триазол-5-ОН: 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-ОН (метилнитротриазолон, 4-Me-НТО), 1-изопропил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-ОН (изопронитротриазолон, 1-iPr-НТО) и 1-вторбутил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-ОН (вторбутилнитротриазолон, 2-sBu-НТО). Контрольная партия порошка покрывалась нитротриазолоном (НТО).

Все реагенты, кроме нитротриазолон, представляли собой порошки, состоящие из бесцветных кристаллов 20 мкм ÷ 800 мкм, плавящихся при различных значениях температур от 150 °С до 200 °С. Кристаллы при комнатной температуре достаточно хорошо растворяются в изопропиловом спирте и ацетоне, что позволяет применять растворы различной концентрации и получать функциональные покрытия различной толщины методом микрокапсулирования [1] на отдельных частицах порошкообразных материалов.

Покрытия наносились на микронные частицы «АСД-4» и наноразмерный порошок алюминия марки «Alex», полученный мето-

дом электрического взрыва проволок. Порошок «Alex» состоял из агломерированных наночастиц алюминия, среднесчётный диаметр которых около 200 нм.

Тестирование эффективности полученных покрытий проводилось методом сравнительного анализа ряда физико-химических свойств покрытого энергетическими реагентами наноалюминия (взаимодействие с водой и связующим, дисперсность частиц и агломератов, изменения термических характеристик и т.п.), для определения которых в настоящем исследовании использовались:

- модульные термоанализаторы «Mettler Toledo» TGA/SDTA 851<sup>e</sup> и DSC822<sup>e</sup> для получения термодинамических и кинетических данных алюминия; микронных частиц и наноалюминия покрытых нитротриазолоном (АСД4-НТО, Alex-НТО) и N-замещенными-3-нитро-1,2,4-триазол-5-ОНми (метилнитротриазолоном – АСД4-Ме, Alex-Ме; изопропилнитротриазолоном – АСД4-iPr, Alex-iPr; вторбутилнитротриазолоном – АСД4-sBu, Alex-sBu); а также энергетических конденсированных систем, содержащих модифицированные порошки алюминия и «активное» тетразольное связующее. Термогравиметрические исследования проводились в воздушной атмосфере в режиме линейного нагрева образцов в диапазонах температур от 25 °С до 450 °С и от 25 °С до 900 °С со скоростью 0,7 К·с<sup>-1</sup>; для дифференциальной сканирующей калориметрии использовался азот. Вычислялись значения параметров:  $\Sigma Q$  (суммарное тепло),  $V_{max}$  (максимальная скорость тепловыделения),  $T_{но}$  (температура начала окисления) и  $\Delta m$  (изменение массы);

- электронная сканирующая микроскопия (РЭМ JSM-840 с разрешающей способностью 0,4 нм) для определения качественного характера энергетического покрытия и размерности наночастиц в агломератах алюминия посредством анализа электронных изображений исследуемого материала с  $0,5 \cdot 10^4 \div 2,5 \cdot 10^4$  кратным увеличением;

- оптическая просвечивающая микроскопия (Motic DMBA-300 Professional Series) с возможностью цифровой видеосъемки объекта наблюдения для визуализации процессов взаимодействия отдельных компонентов и определения влияния функционального покрытия на изменение размерности агломератов в энергетических конденсированных системах;

- комплексное программное обеспечение обработки цифровых изображений «Images Plus» и «Olimpus analysis».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термических исследований N-замещенных-3-нитро-1,2,4-триазол-5-ОНов приведены в таблице 1. Знаки «+» и «-» обозначают соответственно экзотермические и эндотермические эффекты.

Таблица 1 – Величины и местоположения термических эффектов НТО и его производных

Образец	Параметры эффекта, °С			$\Sigma Q$ , Дж/г
	Начало	Окончание	Пик	
НТО	279,1	287,4	284,4	+1207
1-iPr-НТО	158,6 229,5	163,8 342,2	159,5 295,4	-145,0 +242,7
2-sBu-НТО	150,4 233,7	156,5 346,5	152,1 293,9	-147,9 +340,2
4-Ме-НТО	197,2 227,0	202,1 235,7	197,9 234,5	-198,1 +933,3

Согласно полученным данным, каждое из веществ (кроме НТО) имеет четко дифференцируемый отрицательный тепловой эффект – плавление. В связи с этим, следует отметить, что температурный диапазон, соответствующий эндотермическому эффекту, позволяет наносить энергетические покрытия на порошки алюминия не только из растворов, но и из расплавов. Сложность при таком способе микрокапсулирования заключается в регулировании толщины и равномерности плёнки, а также повышении прочности агломератов наночастиц алюминия.

Все указанные в таблице 1 реагенты обладали плёнкообразующими свойствами и наносились на порошки из 5 % растворов в ацетоне. Несмотря на то, что производные нитротриазолона являются ограниченно растворимыми в воде веществами, полученные пленки предохраняли алюминий от воздействия воды.

Анализ размерности обработанных микронных частиц «АСД-4» показал, что в среднем она осталась прежней, а для алюминия «Alex» сместилась в сторону увеличения содержания наночастиц более 200 нм, при максимальном количестве частиц диаметром 250 нм (рисунок 1). Величины агломератов при диспергировании в процессе изготовления высокоэнергетических композиций существенных отличий не показали, их распределение по размерам фактически совпало с распределением исходного наноалюминия в связующем

(рисунок 2). Следовательно, физические структуры топливных систем будут идентичными, независимо от модификаций поверхности металлических порошков.

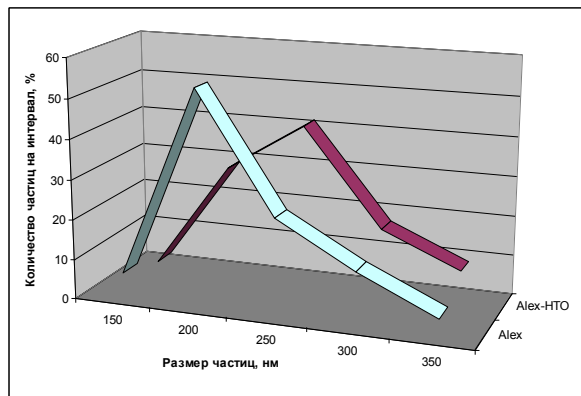


Рисунок 1 – Графики распределения частиц Alex и Alex-HTO по размерам

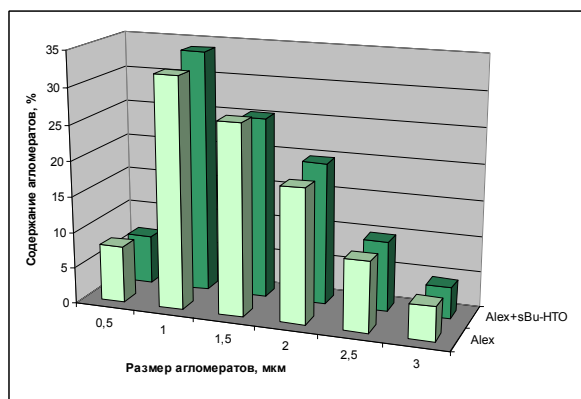


Рисунок 2 – Гистограмма распределения агломератов Alex и Alex+sBu-HTO по размерам

На рисунке 3 показана термограмма наноалюминия, покрытого изопропилнитротриазолоном. Термограммы остальных модифицированных порошков алюминия «Alex» выглядят аналогичным образом:

- На термогравиметрической кривой (ТГ) выделяются три участка, первый из которых соответствует процессам деструкции покрытия и удаления адсорбированной воды и газов (уменьшение массы образца); второй – окислению наноалюминия кислородом воздуха (первая ступень увеличения массы образца); третий – взаимодействию алюминия с азотом (вторая ступень увеличения массы).

- На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) выделяются два экзотермических эффекта, сопутствующих окислительным реакциям.

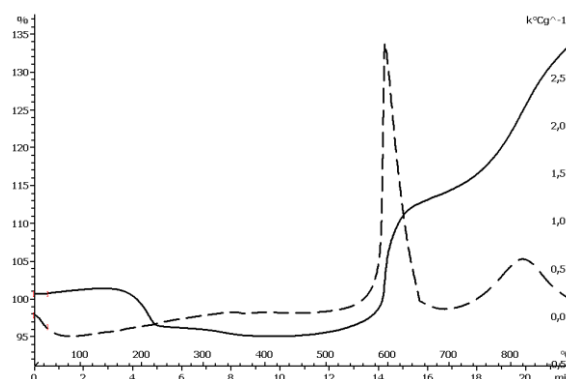


Рисунок 3 – Термограмма нанопорошка Alex+iPr-HTO

Термограммы модифицированных порошков «АСД-4» также практически одинаковы, но заметно отличаются от термограмм «Alex». Для «АСД-4» характерно присутствие на кривой ДТА двух эндотермических эффектов, соответствующих фазовому переходу в оксидной плёнке алюминия (пик  $\approx 260$  °C) и плавлению алюминия (пик 660 °C).

В таблице 2 приведены основные кинетические параметры для порошков «Alex» и «АСД-4».

Таблица 2 – Термические характеристики покрытых порошков алюминия

Образец	$\Sigma Q$ , кал/г	$V_{max}$ , кал·г <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\Delta m$ , %	$T_{но}$ , °C
Alex	1257	11,8	43,0	420
АСД4	180	0,8	4,8	500
Alex-HTO	1485	11,4	47,1	450
Alex-iPr	1283	11,4	40,1	440
Alex-sBu	1425	11,6	36,9	455
Alex-Me	1311	12,5	40,5	460
АСД4-HTO	221	0,8	4,6	520
АСД4-iPr	185	0,8	4,4	530
АСД4-sBu	190	0,7	4,4	550
АСД4-Me	220	0,7	4,2	560

Согласно данным таблиц 1 и 2 очевидно, что энергетические покрытия микронного алюминия оказывают слабое влияние на термические свойства порошка. Ранжирование «+» тепловых эффектов из таблицы 1 соответствует следующей последовательности:

HTO > 4-Me-HTO > 2-sBu-HTO > 1-iPr-HTO.

Сравнивая значения параметра  $\Sigma Q$  из таблицы 2, для АСД4-HTO, АСД4-iPr-HTO, АСД4-sBu-HTO и АСД4-Me-HTO получим по-

хожие соотношения. Этот факт говорит о том, что покрытия в рассматриваемом случае представляют собой небольшие «тепловые» добавки, мощности которых недостаточно для интенсификации разогрева микронных частиц. Исходя из вышесказанного, напрашивается вывод о неэффективности использования покрытий данного типа для алюминия «АСД-4».

Иначе обстоит дело в случае наноалюминия. Из таблицы 2 следует, что наибольшее количества тепла выделяется при нагреве «Alex» капсулированного нитротриазолоном (1485 кал/г), и хотя расчеты доказывают наличие максимального выигрыша по тепловой добавке для «Alex» покрытого вторбутилнитротриазолоном –  $\Delta Q = 214$  кал/г, все покрытия можно считать эффективными.

В энергетических композициях также лучше всего зарекомендовал себя Alex-sBu (таблица 3). По количеству выделившегося тепла, эта система превзошла остальные.

Таблица 3 – Параметры  $\Sigma Q$ ,  $V_{max}$  и  $T_{но}$  композиций покрытого наноалюминия со связующим

Образец	$\Sigma Q$ , кал/г	$V_{max}$ , кал·г <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$T_{но}$ , °С
Связующее	920	2,1	–
Alex	1237	5,1	570
Alex-НТО	1386	4,4	550
Alex-iPr	1372	4,6	570
Alex-sBu	1780	2,5	610
Alex-Me	1365	3,8	550

Для всех ЭКС с производными нитротриазолона соответствующие параметры  $\Sigma Q$  выше, чем в контрольной – с исходным наноалюминием, и превышают расчетные значения на 315 ÷ 692 кал/г.

Таким образом, подводя итог можно сделать вывод о перспективности использования метилнитротриазолона, изопропилнитротриазолона и вторбутилнитротриазолона в качестве функциональных энергетических покрытий наноалюминия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы микронные и нанопорошки алюминия, модифицированные N-замещенными-3-нитро-1,2,4-триазол-5-Онами и свойства высокоэнергетических систем, содержащих такие порошки.

Показано, что энергетические покрытия наноалюминия на основе нитротриазолона

влияют на кинетику высокоэнергетических материалов, увеличивая выделение тепла системой, повышая тем самым её эффективность.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комарова, М. В. Исследование свойств высокоэнергетических композиций, содержащих наноалюминий, модифицированный производными нитротриазолов / М. В. Комарова, В. Н. Козырев, Н. В. Бояринова, Ю. В. Передерин, А. Г. Вакутин // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4. – С. 102–105.
2. 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.
3. Лернер, М. И. Пассивация наноразмерного порошка алюминия для применения в высокоэнергетических материалах / М. И. Лернер, Е. А. Глазков, А. Б. Ворожцов, Н. Г. Родкевич, С. А. Волков, А. Н. Иванов // Химическая физика. – 2015. – Т. 34, № 1. – С. 46–51.
4. Громов, А. А. Пассивирующие покрытия на частицах взрывчатых нанопорошков алюминия (обзор) / А. А. Громов, А. Ю. Строкова, А. А. Дитц // Химическая физика. – 2010. – Т. 29, № 2. – С. 77–91.
5. Dubois, Ch. In Situ Polymer Grafting on Ultrafine Aluminum Powders / Ch. Dubois, P. Brousseau, C. Roy, P. Lafleur // Energetic Materials. 35<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT. Germany. – 2004. – P. – 12 – 1 – 9.
6. 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.
7. Ильин, А. П. Защитные покрытия и термическая устойчивость нанопорошков алюминия, полученных в условиях электрического взрыва / А. П. Ильин, Д. В. Тихонов, О. Б. Назаренко // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 5–10.
8. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / под ред. Б. П. Жукова. – М.: Янус. – 2009. – 316 с.

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

**Козырев Николай Владимирович**, д.т.н., зав. лаб. ИПХЭТ СО РАН, тел.: (3854)305805, e-mail: kozyrev@ipcet.ru.

**Суханов Геннадий Тимофеевич**, д.х.н., зав. лаб. ИПХЭТ СО РАН, тел.: (3854)301976, e-mail: ipcet@mail.ru.

**Крупнова Ирина Александровна**, м.н.с., ИПХЭТ СО РАН, тел.: (3854)301976, e-mail: ipcet@mail.ru.

**Бычин Николай Валерьевич**, с.н.с. ИПХЭТ СО РАН, тел.: (3854)301671, e-mail: ipcet@mail.ru.