

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ: СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ГОРЕНИЕ

А. Н. Пивкина, Ю. В. Фролов, Д. А. Иванов

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, alla_pivkina@mail333.com

При разработке новых высокоэффективных твердых ракетных топлив ультра- и нанодисперсные порошки окислителей и металлов рассматриваются как перспективные ингредиенты. Ультрадисперсный порошок перхлората аммония (ПХА) и наноразмерный алюминий были получены методом механоактивации и исследованы методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового и термического анализов. Показано, что энергия активации процесса окисления наноалюминия значительно ниже, чем для порошка микронного размера, а энергия активации стадии высокотемпературного разложения для стандартного ПХА превышает таковую для ультрадисперсного ПХА. Показатель степени в законе скорости горения снижается, а скорость горения возрастает на порядок при полной замене алюминия микронного размера наноалюминием в стехиометрических составах с ультрадисперсным ПХА.

Ключевые слова: наноматериалы, горение, термический анализ, твердые ракетные топлива.

ВВЕДЕНИЕ

Ультрадисперсные компоненты с размерами от 100 нм до 1 мкм, как и наноразмерные ингредиенты (10 ÷ 100 нм), используются в твердых ракетных топливах для увеличения скорости горения, снижения потерь удельного импульса и снижения агломерации металлического горючего [1–4]. Считается, что основными причинами изменения свойств наноматериалов по сравнению с порошками микронного размера являются высокая удельная поверхность наноконструкций и высокая концентрация поверхностных дефектов [2]. Ранее была показана возможность получения нанопорошков нитрата аммония, перхлората аммония и гексогена методом вакуумного осаждения на охлаждаемую поверхность и представлены результаты исследования их структуры, химического состава и термического поведения [4–6]. Цель данной работы — экспериментальное определение параметров закона скорости горения модельных высокоэнергетических систем на основе наноразмерного порошка алюминия и ультрадисперсного перхлората аммония, полученных методом механоактивации. Проведено сравнение термического поведения и параметров горения с аналогичными по хими-

ческому составу системами, содержащими компоненты микронного размера.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материалы

Методом механической активации получен ультрадисперсный перхлорат аммония (ПХА) марки УДП. Фракция стандартного порошка ПХА (ТУ 6-02-736-73) с линейным диаметром частиц менее 10 мкм использована для сравнительного анализа. Наноконструктивный материал, содержащий 90 % наноалюминия и 10 % графита, синтезирован методом механохимической активации в ИХФ им. Н. Н. Семенова РАН (лаборатория профессора П. Ю. Бутягина), в качестве прекурсора служил стандартный порошок алюминия марки ПП-1 (ГОСТ 5592-71), средний линейный диаметр частиц которого составляет 97 мкм, а также графит марки МППГ, удельная поверхность которого равна 2 м²/г. Детали процесса механохимической активации алюминия и результаты исследования структуры порошка представлены в работах [7, 8].

Физические измерения

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков проведен при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku «Geigerflex»,

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32273а).

в качестве источника излучения использован медный катод $\text{CuK}\alpha$. Образцы тщательно растирались, угол дифракции 2θ сканировался со скоростью 2 град/мин. По формуле Шерера [9] рассчитывался средний размер кристаллитов. Морфология частиц исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000 EX-II при напряжении 200 кВ.

Топография поверхности нанопорошков исследована на атомно-силовом микроскопе SOLVER-P47 [10], использован кремниевый кантилевер с радиусом закругления иглы 10 нм.

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализы (ДТА) проведены на дериватографе марки MOM Q-1500. Образец порошка массой $100 \div 200$ мг насыпной плотности помещался в керамический держатель (Al_2O_3) и нагревался на воздухе со скоростями 2,5, 5 и 10 °С/мин. В качестве сравнительного материала использовался порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Линейная скорость горения u образцов модельных составов Al/ПХА/С измерялась при давлении азота $1 \div 6$ МПа. Образцы были изготовлены холодным изостатическим прессованием и представляли собой таблетки цилиндрической формы. Для повышения точности измерения скорости горения три таблетки цилиндрической формы ($d = 8$ мм, $h = 5$ мм) склеивались торцевыми поверхностями. Величина u оценивалась по результатам трех идентичных экспериментов. Образцы воспламенялись нагретой током спиралью из нихромовой проволоки, помещенной на торец образца в воспламенительный состав. Компьютерная регистрация изменения давления в бомбе постоянного объема осуществлялась через плату аналого-цифрового преобразователя L-1250. Через кварцевые окна в бомбе проводилась видеозапись процесса горения, которая впоследствии оцифровывалась. Скорость горения определяли двумя независимыми методами: по записи давления и по видеозаписи процесса горения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и размер частиц

Рентгенофазовый анализ подтвердил полную идентичность порошков ПХА микронного размера и ультрадисперсного ПХА марки УДП. Оптический анализ порошка ПХА

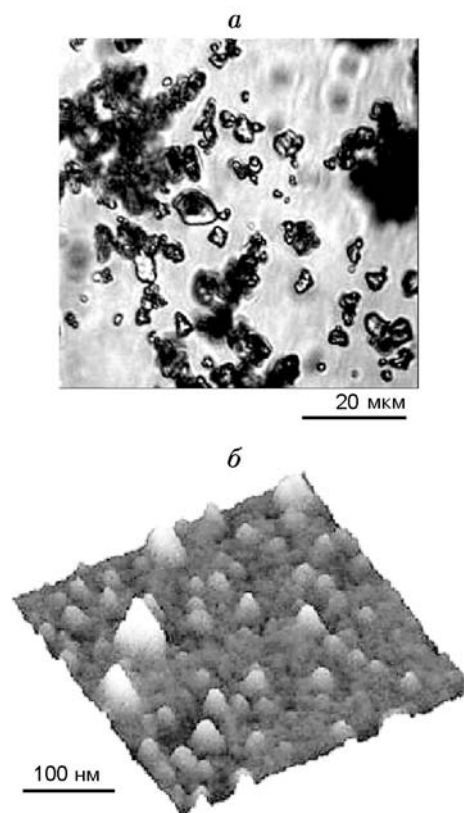


Рис. 1. Оптическое изображение порошка ПХА микронного размера (а), изображение частиц ультрадисперсного порошка ПХА (б), полученное методом атомно-силовой микроскопии

микронного размера показал (рис. 1,а), что средний линейный диаметр частиц не превышает 10 мкм. Средний размер кристаллитов УДП, рассчитанный по уширению пика $2\theta = 19.5^\circ$, составляет 35 нм, а по результатам атомно-силовой микроскопии — не более 100 нм (рис. 1,б).

Исходное распределение частиц по размерам порошка алюминия микронного размера, который использован в качестве прекурсора, является мультимодальным со средним линейным размером 97 мкм. Атомно-силовая микроскопия нанокompозита 90 % Al/10 % С, полученного в результате механоактивации, показала, что он образован частицами диаметром менее 50 нм. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии частицы nanoалюминия диаметром $20 \div 50$ нм случайным образом распределены среди графитовых «нитей», которые, в свою очередь, формируют достаточно крупные агрегаты размером $3 \div 5$ мкм (рис. 2).

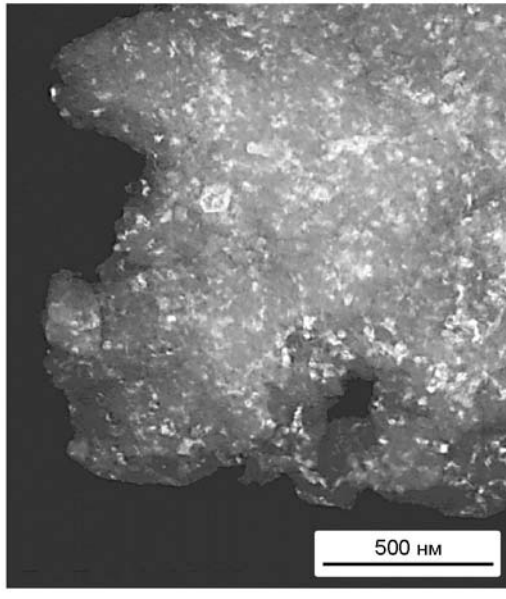


Рис. 2. Просвечивающая электронная микроскопия порошка наноалюминия:

агрегаты из наночастиц алюминия (светлые пятна), стабилизированных углеродными нитями

Таблица 1
Удельная поверхность и содержание активного алюминия в исследованных порошках ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Микроразмерный Al		Наноккомпозит 90 % наноAl + 10 % C	
$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$C, \%$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$C, \%$
3.5	76.1	15.6	56.7

Значения удельной поверхности S порошков алюминия (по низкотемпературной адсорбции аргона) и содержание C активного алюминия (вольмометрический метод) приведены в табл. 1. При уменьшении размера частиц алюминия наблюдается значительное увеличение удельной поверхности, сопровождаемое снижением содержания активного алюминия.

Термический анализ

Термический анализ ПХА выполнен для двух порошков, различающихся размером частиц. На рис. 3 приведены ТГ- и ДТА-кривые для обоих порошков при скоростях нагрева 2.5, 5.0 и 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Анализ ТГ-кривых показывает, что микроПХА постепенно разлагается, при этом на кривой ДТА регистрируются широкие пики тепловыделения: первый пик начи-

Таблица 2
Сравнение результатов термического анализа порошков ПХА

Образец ПХА	$T_1/T_2, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$E_1/E_2, \text{ кДж/моль}$
Микронный	250/350	163.0/91.0
Ультрадисперсный	310/400	173.6/75.8

нается при температуре 250 $^{\circ}\text{C}$, в то время как второй, более интенсивный, наблюдается при температуре 350 $^{\circ}\text{C}$. ТГ-кривые для ультрадисперсного ПХА представляют собой ярко выраженные, практически вертикальные «ступени» потери массы m , сопровождаемые двумя узкими пиками ДТА. Первый экзотермический пик при температуре 310 ÷ 350 $^{\circ}\text{C}$ соответствует снижению массы образца на 20 %, второй пик наблюдается при 400 $^{\circ}\text{C}$, при этом происходит разложение оставшейся части образца.

Анализ термического поведения порошков ПХА показывает существенные различия в температуре начала термического разложения, форме экзотермических пиков, скорости разложения и энергии активации процесса. В табл. 2 приведены температуры начала низкотемпературной (T_1) и высокотемпературной (T_2) фаз разложения ПХА и соответствующие им величины энергии активации (E_1 и E_2), рассчитанные по стандартным методикам [11, 12]. Энергия активации для стадии высокотемпературного разложения ультрадисперсного ПХА значительно ниже, чем в случае стандартного ПХА.

Процесс окисления сравниваемых порошков алюминия (микро- и наноразмерного) протекает в две стадии, первая из которых наблюдается при температуре 500 ÷ 740 $^{\circ}\text{C}$, вторая — при 740 ÷ 1000 $^{\circ}\text{C}$ [13]. Прирост массы образца наноалюминия за счет окисления в первой фазе в 3.5 раза превышает аналогичную величину для алюминия микронного размера. Проведенные расчеты [11, 12] также показали снижение энергии активации реакции окисления наноалюминия по сравнению с порошком микронного размера. При окислении наноалюминия основная часть металла реагирует при температуре ниже 740 $^{\circ}\text{C}$, при этом образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в то время как для микропорошка основная часть металла окисляется при $T = 740 \div 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием в основном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для порошка микронного размера при $T = 800 \div 880\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается эндотерми-

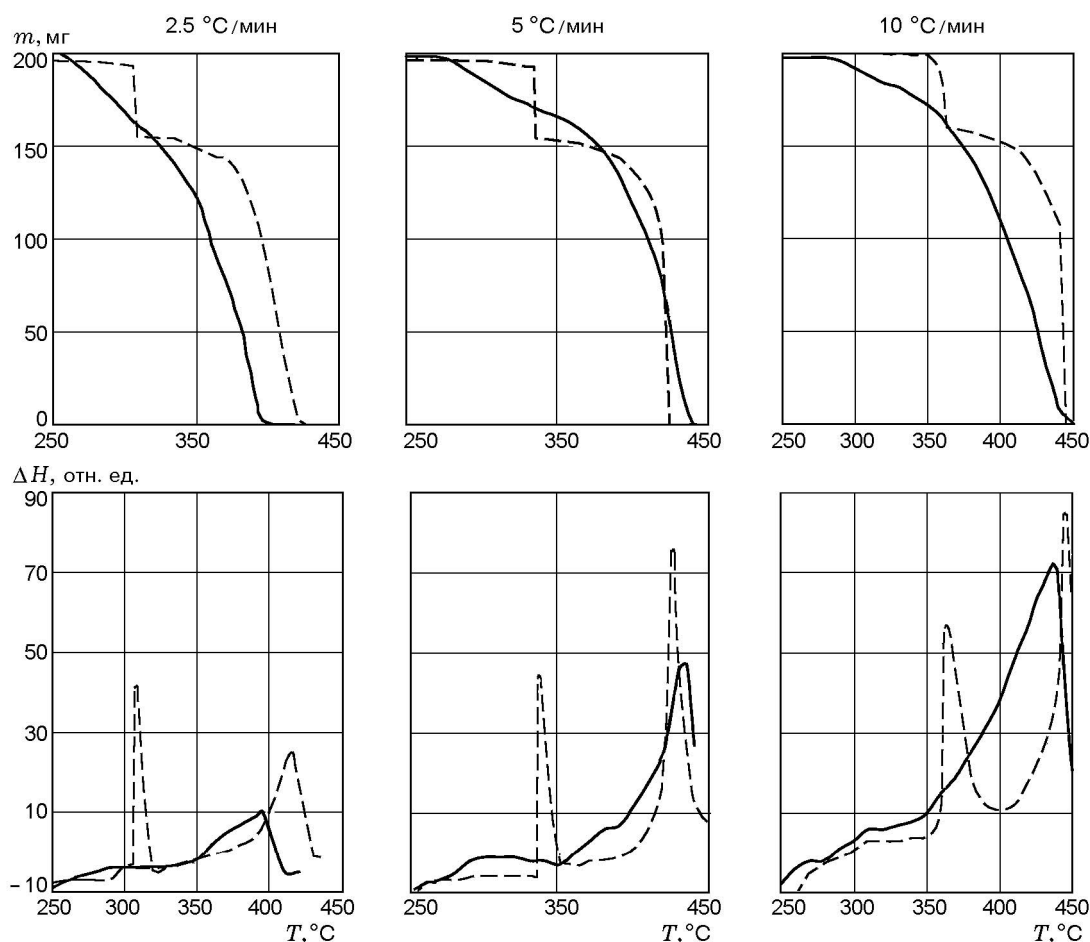


Рис. 3. ТГ- и ДТА-кривые для порошка ПХА микронного размера (сплошные линии) и ультрадисперсного порошка ПХА (штриховые линии):

эксперименты проведены на воздухе при скоростях нагрева 2.5, 5.0 и 10.0 °С/мин

ческий процесс фазового перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отметим, что подобный фазовый переход у наноалюминия отсутствует.

Рентгенофазовый анализ процесса окисления образцов до различных температур, подробно представленный в работе [8], показывает, что при нагреве до $T < 740$ °С в смеси 90 % микроалюминия с 10 % графита (состав, идентичный прекурсор для получения наноалюминия) имеются кристаллические фазы углерода, алюминия и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После нагрева до 1000 °С продукты окисления состоят из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, чистого Al, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с небольшим содержанием $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При нагреве наноалюминия до $T < 740$ °С образуется в основном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и присутствует чистый алюминий, после $T > 1000$ °С следов металла не обнаружено, а оксид алюминия состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Параметры горения

Скорость горения модельных составов, основу которых составляет стехиометрическая смесь ПХА/Al: 74 % ПХА + 23.4 % Al (микронного размера) + 2.6 % С и 76 % ПХА + 24 % нанокомпозита состава 90 % наноAl/10 % С, измерялась в среде азота при давлении 1 ÷ 6 МПа. В табл. 3 указаны средние линейные размеры частиц компонентов ($d_{\text{ПХА}}$ и d_{Al}), пористость ε исследованных модельных составов (определенная по отношению расчетной и реальной плотностей), осредненные значения u для исследованных образцов с указанием среднеквадратичного отклонения по трем измерениям; показатель степени ν в законе горения $u = Ap^\nu + B$ в диапазоне давлений 1 ÷ 6 МПа с указанием доверительного интервала. Поскольку давление в бомбе при горении значительно возрастает (рис. 4), для расчета ν

Таблица 3

Модельные составы и скорость горения

Номер образца	$d_{\text{ПХА}}$	d_{Al}	$\varepsilon, \%$	$u, \text{мм/с}$ ($p_0 = 1 \text{ МПа}$)	ν ($1 \div 6 \text{ МПа}$)
1	10 мкм	97 мкм	0.30	2.7 ± 0.1	0.70 ± 0.03
2	35 нм	97 мкм	2.65	2.5 ± 0.1	0.70 ± 0.03
3	10 мкм	10 ÷ 50 нм	5.20	13.5 ± 0.4	0.77 ± 0.05
4	35 нм	10 ÷ 50 нм	5.20	26.5 ± 0.8	0.37 ± 0.01

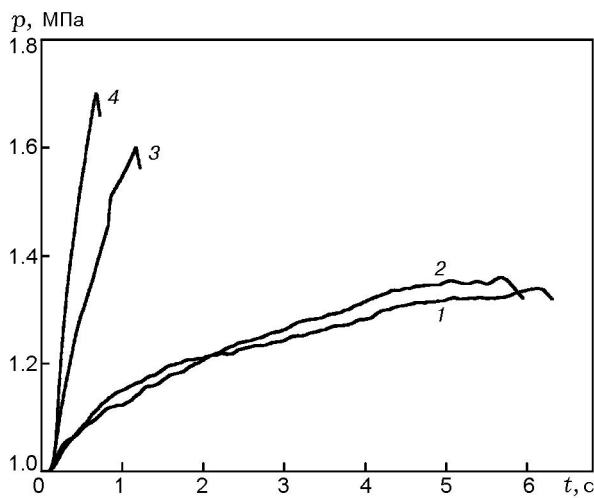


Рис. 4. Изменение давления при горении образцов при начальном давлении азота $p_0 = 1 \text{ МПа}$ (номера образцов соответствуют номерам в табл. 3)

использовались значения скорости горения при среднем уровне давления $p^* = (p_0 + p_{\text{max}})/2$. Пористость исследованных образцов лежит в пределах $0.3 \div 5.2 \%$.

На рис. 4 представлена запись давления при горении составов, указанных в табл. 3, при начальном давлении азота 1 МПа. Видно, что горение образцов 1, 2 протекает практически идентично, несмотря на то что дисперсность окислителя в образце 2 значительно выше. Для составов с ультрадисперсным ПХА полная замена алюминия микронного размера (образец 2) нанокомпозитом, содержащим эквивалентное количество наноалюминия (образец 4), приводит к увеличению скорости горения на порядок: от 2.5 до 26.5 мм/с, при этом показатель ν значительно снижается: с 0.70 до 0.37.

ВЫВОДЫ

Термический анализ порошков перхлората аммония микронного (10 мкм) и ультрадис-

персного (35 нм) размеров выявил значительные различия в протекании высокотемпературной стадии разложения образцов. Термический анализ также показал, что прирост массы образца наноалюминия на первой стадии окисления ($T < 740 \text{ }^\circ\text{C}$) в 3.5 раза превышает аналогичное значение для алюминия микронного размера и энергия активации процесса окисления наноалюминия существенно ниже соответствующих значений для порошка микронного размера. При полной замене алюминия микронного размера наноалюминием в стехиометрических составах с ультрадисперсным ПХА происходит увеличение скорости горения практически на порядок, при этом показатель степени ν снижается.

Проведенные исследования подтверждают перспективность использования нанокомпонентов в высокоэнергетических системах.

Авторы выражают благодарность А. Н. Стрелецкому (ИХФ РАН) за предоставленный порошок наноалюминия, определение удельной поверхности порошков алюминия и их активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Munch M. M., Yeh C. L., Kuo K. K. Propellant burning rate enhancement and thermal behavior of ultra-fine aluminum powders (Alex) // 29th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 1998. Paper 30.
2. Baudin G., Lefrancois A., Bergues D., Champion Y. Combustion of nanophase aluminum in the detonation products of nitro methane // 11th Symp. (Intern.) on Detonation, Snowmass Village, Colorado, August 31 — September 4, 1998.
3. Simonenko V. N., Zarko V. E., Kiskin A. B., et al. Effect of ALEX and boron additives on ignition and combustion of Al-KNO₃ mixture // 32nd Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, July 3–6, 2001. P. 122/1.

4. **Meda L., Marra G., Galfetti L., et al.** Nanocomposites for rocket solid propellants // Composites Sci. Technol. 2005. V. 65, N 5. P. 769–773.
5. **Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., et al.** Nanomaterials for heterogeneous combustion // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29, N 1. P. 39–48.
6. **Pivkina A., Zavyalov S., Ulyanova P., Frolov Yu.** Heterogeneous combustion with nanomaterials // 29th Intern. Pyrotechnics Seminar, 14–19 July 2002, Westminster, Colorado, USA, P. 97–116.
7. **Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Бо-рунова А. Б. и др.** Механическая активация алюминия: 1. Совместное измельчение алюминия и графита // Коллоид. журн. 2004. Т. 66, № 6. С. 811–818.
8. **Pivkina A., Streletskii A., Kolbanev I., et al.** Mechanochemically activated nano-aluminum: oxidation behaviour // J. Mater. Sci. 2004. V. 39, N 16–17. P. 5451–5453.
9. **Nanophase Materials, Synthesis — Properties — Applications /** К. Hajipanajis, R. Siegel (Eds). Kluwer Acad. Publ., 1994.
10. **Интернет-сайт «Устройства и материалы для нанотехнологий»:** <http://www.ntmdt.ru>
11. **ASTM E1641-94** (Reapproved 1999), Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry. Amer. Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.
12. **ASTM E698-79** (Reapproved 1993), Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials. Amer. Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.
13. **Pivkina A., Frolov Y., Zavyalov S., et al.** Thermal properties of nanosized energetic materials // Proc. of 30th Intern. Pyrotechnics Seminar, 23–27 June 2003, San Malo, France. P. 555–572.

*Поступила в редакцию 31/X 2005 г.,
в окончательном варианте — 15/III 2006 г.*