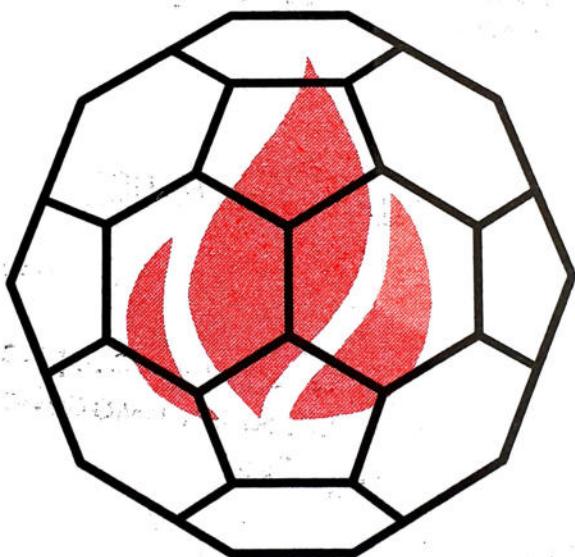


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ



Том 1, № 2

ИЖЕВСК – 1999

**Главный редактор: чл.-корр. РАН А.М. ЛИПАНОВ.**

Члены редакционной коллегии:

проф. РАН В.П. Бегишев (Пермь)

чл.-корр. РАН А.А. Берлин (Москва),

акад.. А.Л. Бучаченко (Москва),

проф. В.А. Журавлёв (Ижевск),

д.ф.-м.н. Ю.Ф. Кисаров (Ижевск),

чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкин (Пермь),

проф. В.И. Кодолов (зам. гл. ред.-Ижевск),

проф. А.В. Косточки (Казань),

проф. В.И. Корнев (Ижевск),

проф. А.А.Малыгин (С.-Петербург),

чл.-корр. РАН В.И. Нефёдов (Москва),

доц. С.С.Савинский (отв. секретарь-Ижевск),

проф. В.А.Трапезников (Ижевск),

проф. И.Н. Шабанова (Ижевск),

проф. Н.А. Халтуринский (Москва),

чл.-корр. РАН А.И. Холькин (Москва),

акад. РАН О.Н. Чупахин (Екатеринбург),

проф. Ю.В. Фролов (Москва),

проф. С.А. Цыганов (Москва).

**Журнал издается Удмуртским научным центром  
Уральского отделения Российской академии наук.**

**Тематика журнала:**

- 1. Процессы горения и взрыва.**
- 2. Математическое моделирование физико-химических процессов.**
- 3. Кластеры, кластерные системы и материалы.**
- 4. Межфазные слои и процессы взаимодействия в них.**
- 5. Квантово-химические расчёты.**
- 6. Нелинейные кинетические явления.**
- 7. Наноэлектронные приборы и устройства.**

## **СОДЕРЖАНИЕ**

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА .....	144
<b>ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА</b>	
Липанов А.М., Кодолов В.И.	
ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ .....	145
Frolov Yu.V., Pivkina A.N.	
COMBUSTION OF HIGH ENERGY HETEROGENEOUS SYSTEM .....	202
<b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ</b>	
Болденков О.Ю.	
ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ОТ ИХ ПРОТЯЖЁННОСТИ .....	224
<b>КЛАСТЕРЫ, КЛАСТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ</b>	
Бабушкина С.Н., Чиркова Е.И., Бондарь А.Ю., Кодолов В.И.	
СИНТЕЗ МЕДЬ И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....	231
Хохряков Н.В. , Melchor S.	
ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИХ СОЕДИНЕНИЙ..	242
Перевощикова Н.Б. , Корнев В.И., Трубачев А.В.	
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С МОНОАМИННЫМИ КАРБОКСИМЕТИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ И ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ .....	257
<b>МЕЖФАЗНЫЕ СЛОИ И ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НИХ</b>	
Яковлев Г.И., Крутиков В.А., Кодолов В.И.	
ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ ФТОРАНГИДРИТА .....	261
РЕФЕРАТЫ .....	272
УСЛОВИЯ ПРИЁМА СТАТЕЙ .....	274

## **ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА**

*Редколлегия журнала "Химическая физика и мезоскопия" выражает признательность всем авторам статей, приславшим свои работы. Для оперативной публикации и в связи с поступившими в редакцию материалами по решению редколлегии введены изменения в правила для авторов. Редколлегия не исключает, что в период становления в 2000 г., в №1 журнала, который предполагается выпустить в свет в первом полугодии 2000г., могут быть внесены еще изменения в правила для авторов.*

*Данный номер посвящен работам исследователей Москвы и Ижевска постановочного, расчетного и экспериментального характеров. Эти работы выполнены в Институте химической физики РАН, Научно-образовательном центре химической физики и мезоскопии Удмуртского научного центра УрО РАН, Институте прикладной механики УрО РАН, Вузовско-академическом отделе физико-химии и механики полимеров УдНЦ УрО РАН, Удмуртском государственном университете и Ижевском государственном техническом университете.*

*Редколлегия журнала отмечает, что без финансовой поддержки Центра "Интеграция" осуществление выпуска журнала едва ли было бы возможным.*

# ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 536.46 + 662.23

## ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

А.М. ЛИПАНОВ, В.И. КОДОЛОВ\*

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск, Россия

\*НОЦ химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН, Ижевск, Россия

**АННОТАЦИЯ.** Статья посвящена анализу вероятных процессов, протекающих при горении баллиститных и смесевых твердых топлив, и постановке задачи математического моделирования совокупности процессов в интервалах температур от 333 до 1073К на примерах разложения смеси нитроцеллюлозы и тринитроглицерина (баллиститное топливо, БТ) и твердого смесевого топлива (ТСТ), содержащего перхлорат аммония, алюминий и бутадиенакриловый каучук. Наряду с разложением высоконергетических веществ, определена вероятность протекания конкурентных процессов образования углеродных и металлоглеродных веществ при соответствующих давлениях и температурах. Представлены картина стадий разложения и горения твердых топлив и математическое описание протекающих в отдельных стадиях процессов. Предложенная модель физико-химических процессов объясняет все известные экспериментальные явления, наблюдающиеся при горении твердых топлив.

### ВВЕДЕНИЕ

В XX - ом веке вопросам исследования закономерностей горения, установлению механизмов явлений, протекающих при горении твердых топлив (ТТ) уделялось большое внимание.

Экспериментально-теоретические исследования активно развивались и в нашей стране, и за рубежом.

В работе [42] проф. А.Д. Беляева по исследованию процесса горения жидкых взрывчатых веществ было показано, что нитрогликоль сначала испаряется, а потом уже горит в газовой фазе.

В работе [4] академика Б.П. Жукова было показано, что ТТ на поверхности раздела фаз (ПРФ) - конденсированной и газовой имеет жидкко-вязкий слой (ЖВС), то есть, в конечном счете, тоже испаряется, хотя для ТТ процесс горения носит более сложный характер. Еще в 30-ые годы академиком Зельдовичем Я.Б. [2] была разработана математическая модель физико-химических процессов, происходящих в газовой фазе при горении ТТ. В предположении, что химические реакции, в основном, совершаются в узком температурном интервале, академику Я.Б. Зельдовичу удалось найти аналитическое решение задачи и сформулировать основные положения теории горения ТТ.

Проф. Б.В. Новожилов [3] вслед за академиком Я.Б. Зельдовичем разработал оригинальную модель физико-химических процессов, имеющих место при нестационарном горении ТТ.

В те же годы экспериментальными методами, были исследованы: эрозионное горение [42], зависимости скорости горения ТТ от начальной температуры [4], от давления [2, 4], состава продуктов сгорания [4, 17].

В последующем большое внимание уделялось исследованию процессов горения твердых смесевых топлив (ТСТ) и в том числе ТСТ, содержащих металл.

Усилиями отечественных и зарубежных ученых был развит так называемый "карманненный" механизм формирования агломератов [28-30] на основе частиц металла, содержащихся в топливе и на ПРФ становящихся жидкими, экспериментально был установлен факт разогрева агломератов [37] наличие углеродного каркаса при горение ТСТ [32] трехмодальность поступающих в свободный объем частиц металла [8] соответствующих карманному, докарманному и межкарманному механизмам их эволюционирования.

Хорошее соответствие между теоретическими результатами по влиянию на скорость горения ТТ напряженно-деформированного состояния и экспериментальными данными было показано в работе [36].

Большой комплекс работ был выполнен в связи с исследованием влияния технологий переработки топливных масс и уменьшения разбросов выходных параметров (скорости горения ТТ, его плотности, физико-механических характеристик).

На основе выполненных прежде всего экспериментальных исследований, а также теоретических обобщений были созданы предпосылки для дальнейшего более точного описания физико-химических процессов.

Дело в том, что если в газовой фазе к настоящему времени по изучению кинетики химических реакций накоплен определенный опыт [6, 7, 34], то в конденсированной фазе (К-фазе) обобщений сделано было очень мало.

Такие процессы, как гетерогенные реакции, протекающие на ПРФ, вообще во внимание не принимались, а об экзотермических реакциях, протекающих в ЖВС, было только известно, что они есть и как брутто процесс учитывались и Я.Б. Зельдовичем [2], и Р.Е. Соркиным [22], и Б.В. Новожиловым [3].

В целом же современную теорию горения твердых топлив (ТТ) можно назвать качественной и полуэмпирической. Дело в том, что в известных работах по теории горения ТТ не рассматриваются ни реальные химические реакции, происходящие в конденсированной фазе (К-фазе), ни структурные химические и физические превращения [1-3]. Совокупность химических реакций заменяется одной брутто-реакцией, относящейся к жидкко-вязкому слою (ЖВС). В тоже время для выполнения тепловых расчетов в К-фазе необходимо иметь найденные экспериментально скорость горения твердого топлива и тепловой поток.

В данной работе излагается модель физико-химических процессов, в которой учитываются реальные химические реакции, протекающие как в газовой и конденсированной фазах, так и на поверхности раздела фаз, учитываются структурные превращения, происходящие в прогретом слое твердого топлива, для расчета величины скорости горения твердого

топлива выводится аналитическое выражение. Задача о горении твердого топлива решается как сопряженная для газовой и конденсированной фаз.

В основу модели физических и химических процессов, происходящих в газовой и конденсированной фазах, положены экспериментальные данные отечественных и зарубежных исследователей [4-12].

Рассматриваются "однородные" и гетерогенные ТТ. "Однородными" будем называть баллиститные топлива и пироксилиновые пороха. Гетерогенными - смесевые топлива или топлива гетерогенной структуры, в том числе содержащие металл.

При горении топлив, не содержащих металла, образуются гомогенные продукты сгорания (ПС). В противном случае ПС будут гетерогенными.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Этапы разложения и горения твердых топлив рассмотрены на примере баллиститного топлива (БТ) и твердого смесевого топлива (ТСТ). В качестве БТ взята смесь нитроглицерина и нитроцеллюлозы в соотношении 1: 4, представляющая собой гелеподобное вещество («набухшую» нитроцеллюлозу в нитроглицерине). При смешении с нитроглицерином нитроцеллюлоза рекристаллизуется, при этом уменьшается содержание кристаллической фазы. Для исследования принимается, что средняя молекулярная масса нитроцеллюлозы соответствует 165 тыс. ед. и структура макромолекулы близка к следующей:

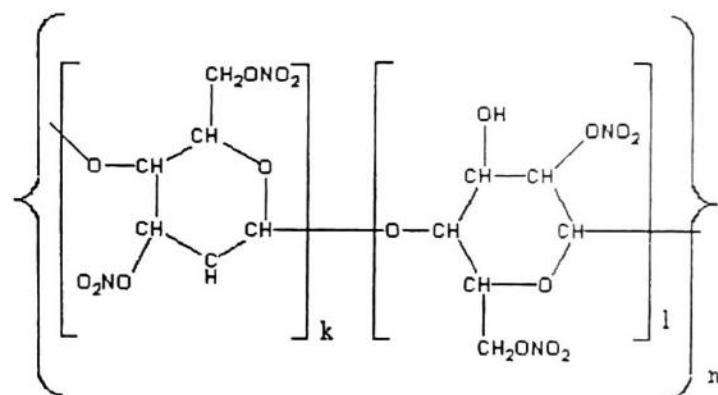


Рис. 1. Структурная формула нитроцеллюлозы, где  $k = 2,4$  (а);  $l = 1$  (б);  $n = 171$

Естественно полагать, что смешение нитроцеллюлозы (НЦ) с нитроглицерином (НГ) приведет к нарушению имеющихся в НЦ водородных связей  $-OH..O=N-$  и образованию аналогичных новых связей, в которых нитро- группы НЦ заменены на нитро- группы НГ. Поскольку молекулы НГ имеют подвижность большую по сравнению с сегментами НЦ, подвижность протонов в кристаллах НЦ увеличивается, приводя к частичной аморфизации, что, в свою очередь, облегчает разрушение связей N-O или C-O с выделением  $NO_3$  или  $NO_2$  - групп. Однако, согласно справочным данным [13-16], предпочтителен разрыв связи N-O: энергия диссоциации связи N-O с образованием  $NO_2$  или  $HNO_2$  частиц равна 160 кДж/моль, тогда как деструкция по C-O связи должна проходить с большей затратой энергии (в сред-

нем в 1,5 раза). Вероятность сохранения микрокристаллов в гомогенизированном БТ способствует разрушению макромолекул НЦ в граничных слоях кристаллической и аморфной фаз, что может обуславливаться снижением энергий диссоциации С-О связей в макромолекулах НЦ. Следует отметить, что в БТ нужно учитывать также граничные слои между жидким фазой НГ и раствором низкомолекулярных фракций НЦ в НГ, наряду с переходными состояниями НЦ<sub>а</sub> и НЦ<sub>к</sub>. Во всех этих фазах и граничных слоях есть агрегаты, образованные за счет взаимодействий  $-NO_2$  групп и СН (HO-) связей.

В качестве ТСТ использовали модельное топливо [17], которое содержит 70% перхлората аммония и 16% алюминия, связанных между собой 11% акрилатного каучука (состоящего из сополимера бутадиена и акриловой кислоты с соотношением звеньев 3:1 и пластификатора трикрезилфосфата) и 2,5% эпоксидной смолы (диановая смола с полиэтиленполиамином), а также 0,5% катализатора горения (оксида железа). По данным [17] частицы перхлората аммония имеют линейный размер 200 мкм, а частицы алюминия, покрытые оксидом алюминия - 30 мкм. В модельном варианте предположим, что частицы окислителя, металлической фазы и катализатора имеют сферическую форму, тогда схема элемента структуры ТСТ может выглядеть следующим образом:

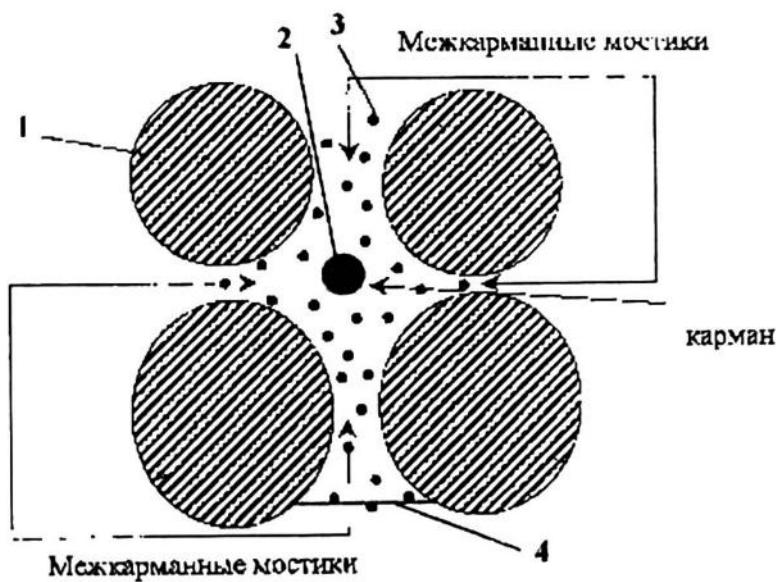
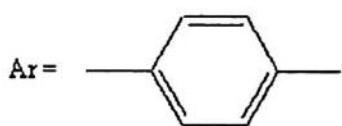
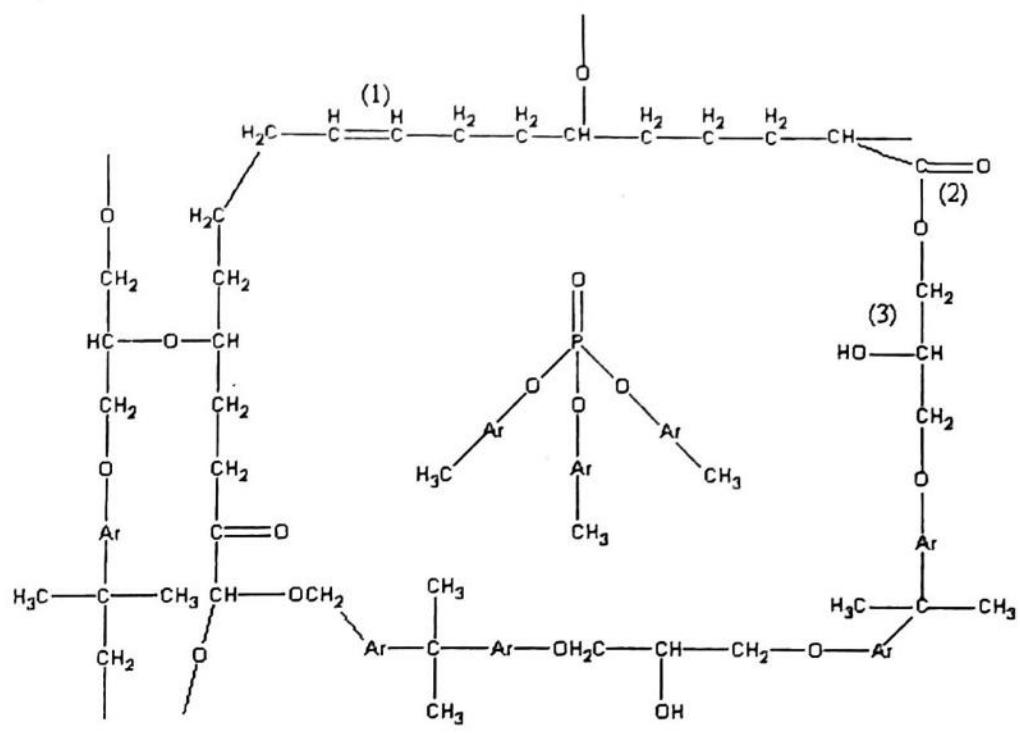


Рис.2. Схема элемента структуры твердого смесевого топлива.

1-частицы окислителя (перхлорат аммония), 2-частица металлической фазы (алюминий, покрытый оксидом), 3-частицы катализатора (оксид железа), 4-связующее (акрилатный каучук с эпоксидной смолой).

При вулканизации при 75-80°C на границе раздела фаз вероятно образование связей между компонентами композиции с образованием сетчатых структур в связующем

А)



Б)

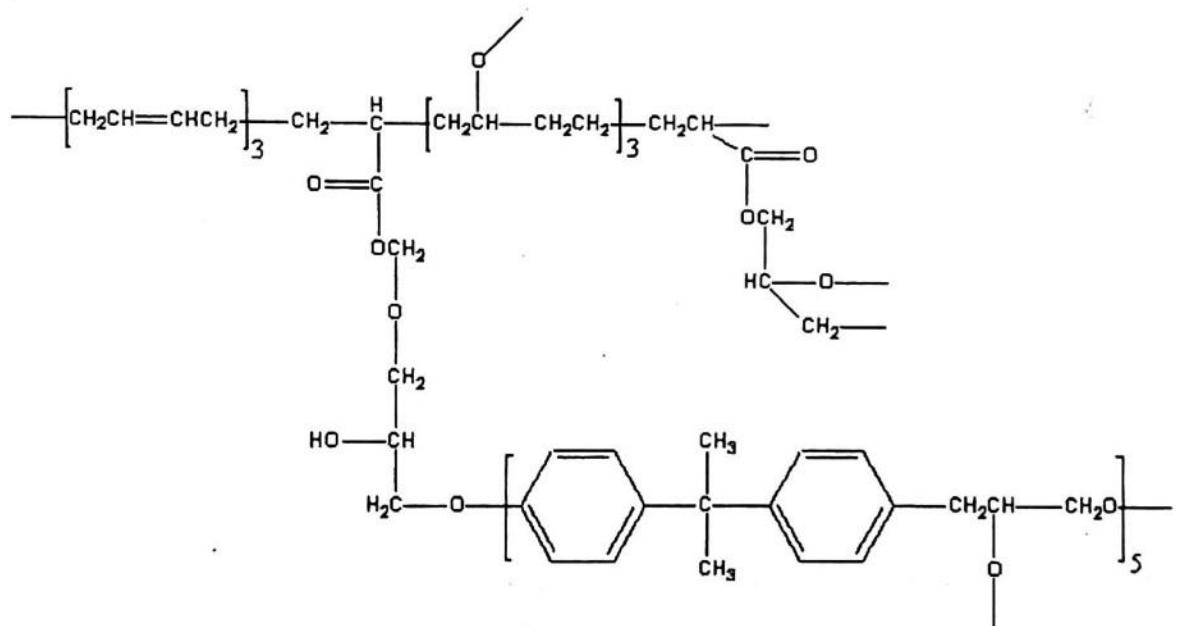


Рис.3. Сетчатые структуры в бутадиен-акрилатном каучуке, сшитом эпоксидной смолой, с пластификатором в сетке (А) и без него (Б). 1,2,3,4,5 – активные функциональные группы, по которым возможно взаимодействие

Адгезия связующего к частицам окислителя, металлической фазы и катализатора обусловлена, по-видимому, следующими взаимодействиями:

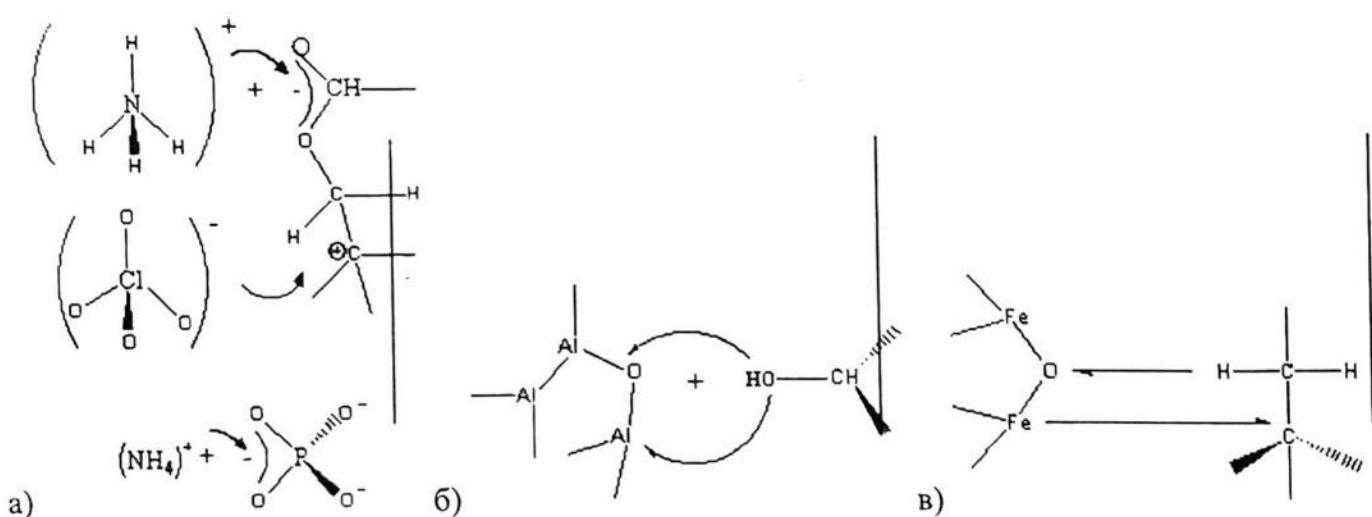


Рис.4. Схемы взаимодействий: а) окислителя и связующего, б) металлической фазы, покрытой оксидной плёнкой и связующего, в) катализатора и связующего

Наличие химических связей в межфазных слоях обуславливает не только адгезионные связи между фазами, но и первичные процессы разложения ТСТ при их воспламенении. При наличии довольно прочных связей в граничных слоях происходит ослабление связей аналогичного характера в "приграничных" слоях соответствующих фаз. При этом может быть запаздывание разложения граничного слоя. Тогда скорость превращений связующего и окислителя может быть выше, чем скорость разложения граничного слоя. Появляется определенное "запаздывание" разложения окислителя (рис. 5):

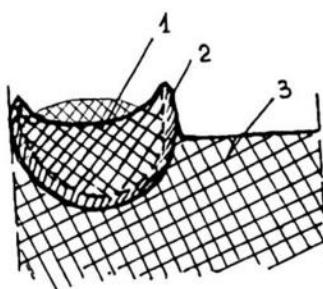


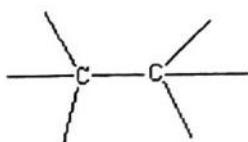
Рис. 5. Схема разложения окислителя и связующего с учетом граничного слоя "окислитель - связующее" 1 – ПХА; 2 – граничный слой; 3 – связующее

С развитием процесса возможно изменение его характера, что в конечном итоге может привести к уравниванию скоростей разложения.

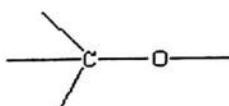
## ВЕРОЯТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Для баллистных топлив процессы разложения с одновременным структурированием (процессы деструкции-реструктуризации, или процессы др.) происходят в довольно узкой темпе-

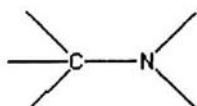
ратурной области: разложение НЦ происходит при  $100\text{-}140^{\circ}\text{C}$ , а с участием нитроглицерина может развиваться взрывной процесс при  $260^{\circ}\text{C}$ . Образование более стабильных окисленных и циклических структур сопровождается увеличением температуры реагирующей смеси и последующим развитием разложения. Согласно справочным данным [13-17], наиболее предпочтительным при деструкции нитросоединений будет разрушение (С) O-N связей, потому что энергия их диссоциации почти в два раза меньше энергий C-O и C-C связей. Вместе с тем энергия диссоциации связи меняется в зависимости от окружения, однако, это изменение не может превышать 5-10% (при условии отсутствия делокализации электронных облаков связи за счет индукционных или мезомерных эффектов). Ниже приведены средние энергии диссоциаций связей, которые есть в НЦ и НГ и энергии деструкции некоторых нитроалканов:



(для алканов – 332 кДж/моль, для альдегидов и кетонов ~ 351 кДж/моль), принимаем ~ 350 кДж/моль (по Мелвин-Хьюзу)

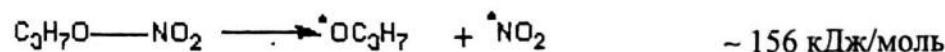
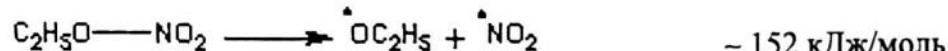
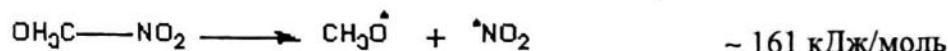


(для эфиров и спиртов) ~ 333 кДж/моль  
(спирты) ~ 333 кДж/моль



(нитроалканы) ~ 276 кДж/моль

C—H (алканы, циклоалканы) ~ 333 кДж/моль



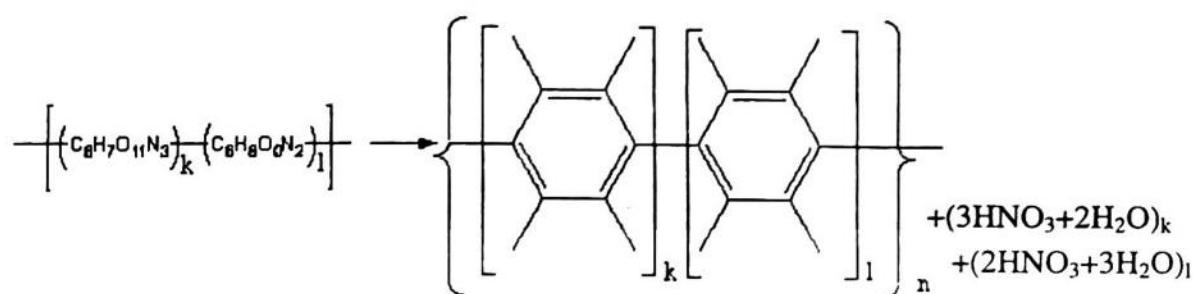
Здесь следует отметить, что образование водородных связей с ионизацией атома водорода и формированием общего отрицательного заряда на  $\text{NO}_2$  снижает энергию связи  $-\text{O-H}$ . Поэтому возможны две конкурирующие реакции с разрушением ( $\text{C}\text{O-H}$  и  $\text{C-O(H)}$  связей. Считаем, что при повышении температуры происходит разрушение в первую очередь более слабых связей с частичной реструктуризацией в более стабильные формы химических частиц, которые затем разрушаются при росте температуры за счет экзотермических реакций реструктуризации. Поскольку НЦ разлагается в области температур 343-413 К, а взрывной процесс разложения НГ происходит при 533 К, рассмотрим переход от гелеподобного состояния баллиститного топлива в жидкоквазкое состояние с интервалом температур 40 и 20 градусов (табл.1).

**Таблица 1.** Возможные стадии перехода БТ в жидкоквазкое состояние и газопаровую фазу.

Агрегатное со- стояние	Молекулярные массы	Состав модельного БТ	Температура $T, \text{К}$	Номера возмож- ных реакций
твердые фазы	165000 (НЦ) (по лит. данным 38-500 тыс. ед.) 227 (НГ)	исходное БТ: НЦ (2,7 N на 6С), набухшая в НГ	293	-
Первая стадия деструкции				
первый этап				
твердые фазы ви- доизменяются	средняя ~ 50000	продукты разложе- ния нитроглицерина и НЦ на границе аморфной и кри- сталлической фаз	333	реакции с 1 по 5
второй этап				
твердые фазы пе- реходят в жидко- вязкое состояние	средняя ~ 25000	продукты разложе- ния НЦ и структу- рированных остат- ков	373	реакции с 6 по 19
вторая стадия деструкции				
жидковязкие фа- зы, снижение вяз- кости	20000-10000	продукты разложе- ния структуриро- ванных фрагментов и НГ	393	реакции с 20 по 31
третья стадия деструкции				
жидковязкие фа- зы с переходом в га- зопаровую фазу	5000-1000	продукты разложе- ния низкомолеку- лярных фрагментов	413	реакции с 32 по 40

Для постановки задачи моделирования процесса разложения смеси НЦ и НГ полагаем, что в указанных температурных интервалах протекают последовательно-параллельные реакции, которые можно представить разрушением одних связей и образованием новых связей.

Из экспериментальных данных [4-12] известны продукты разложения БТ в газовой фазе и некоторые факты о промежуточных устойчивых углеродных образованиях при погасаниях БТ. Чтобы образовались соответствующие структуры, нужно выделить из сегмента (а) 3 моля  $\text{HNO}_3$  и 2 моля  $\text{H}_2\text{O}$ , а из сегмента (б) – 2 моля  $\text{HNO}_3$  и 3 моля  $\text{H}_2\text{O}$ :

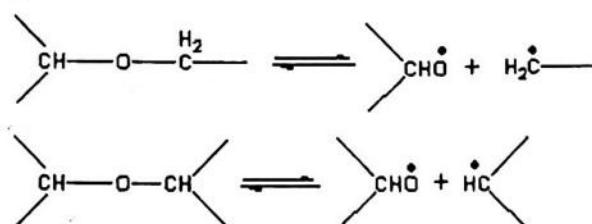


Естественно при этом окислитель должен выводиться быстро из сферы реакции (близко к взрывному процессу).

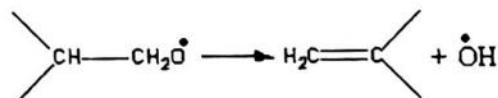
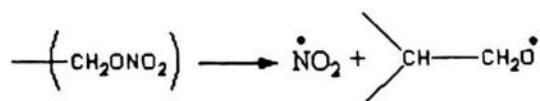
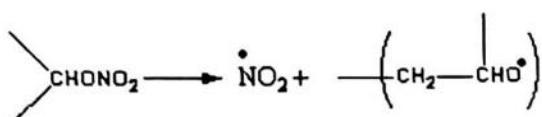
Соответствующий набор систем реакций, точнее разрушений и образований связей, записан на основе экспериментальных данных, полученных при исследовании модельных соединений (в том числе на основании исследования состава и структуры межфазных слоёв с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии), а также с использованием возможностей расчётных методов квантовой химии для вероятных взаимодействий (применён пакет GAMESS) [45]. Параметры некоторых процессов, такие как энタルпийный и энтропийный члены уравнения Аррениуса, приблизительно рассчитывались по разности энергий диссоциации образующихся и разрушающихся связей (энталпийный член) и по отношению статистических сумм фрагментов частиц, включающих разрушающиеся и образующиеся связи в реакциях (энтропийный член). Эти операции производятся с целью сужения сектора поиска реальных параметров в ходе вычислительного эксперимента.

Ниже приведены системы реакций с символикой, принятой в химии [16] (1-5) на границе компонентов НЦ и НГ, а также кристаллической и аморфной фаз без существенного выделения активных низкомолекулярных частиц:

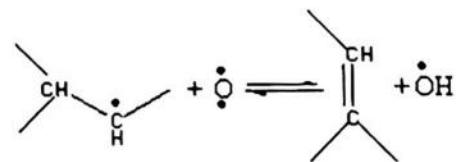
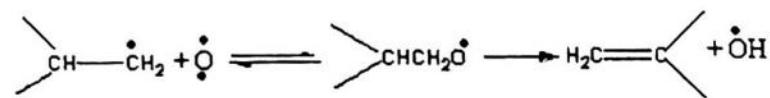
1.



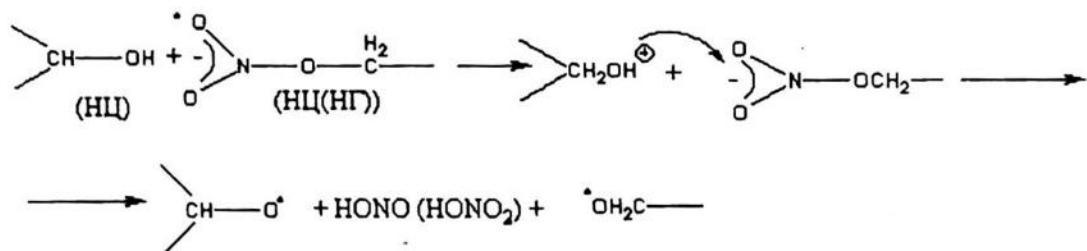
2.



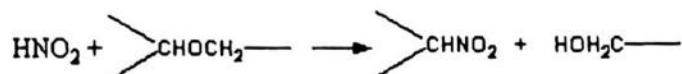
3.



4.



5.

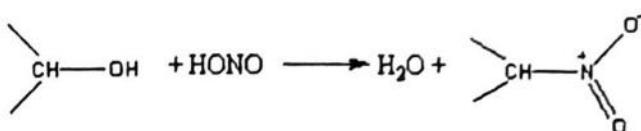


В начальной стадии образующиеся низкомолекулярные химические частицы расходуются в процессах изменения (в основном уменьшения) молекулярных масс компонентов БТ, в том числе в начальных этапах реструктуризации. В дальнейшем число низкомолекулярных компонент, в том числе парогазообразных, возрастает и на этапе 2 первой стадии (А) они в основном тут же расходуются на снижение средней молекулярной массы реагирующей системы и образование новых более устойчивых систем с выделением значительного количества тепла. На второй стадии (Б) деструкции (процессы 13-22) можно говорить о разложении уже отдельных структурированных фрагментов, остатков НЦ и НГ. В конечных продуктах газовой фазы полного сгорания БТ обнаружен углекислый газ, вода, азот и кислород. Этот результат достигается при переходе с участием гетерогенных реакций от жидкоквазикого

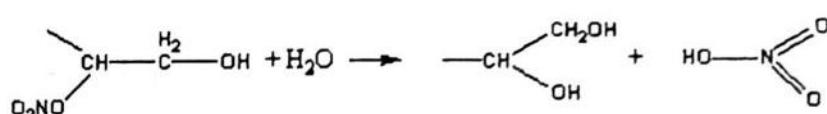
слоя к газопаровой фазе. Последовательно-параллельные реакции, ориентировано отнесенные к указанным стадиям приведены ниже:

(А) Второй этап первой стадии деструкции ориентировано включает системы реакций между продуктами разложения НЦ и НГ с образованием структурированных фрагментов, молекулярная масса которых остаётся ещё достаточно высокой (процессы 6-19).

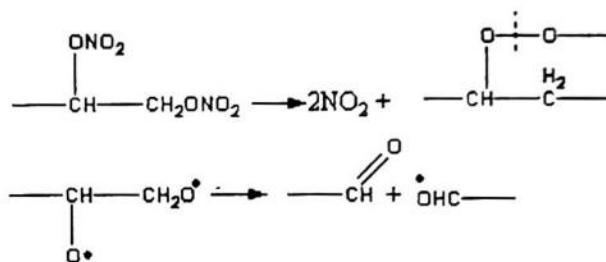
6.



7.



8.



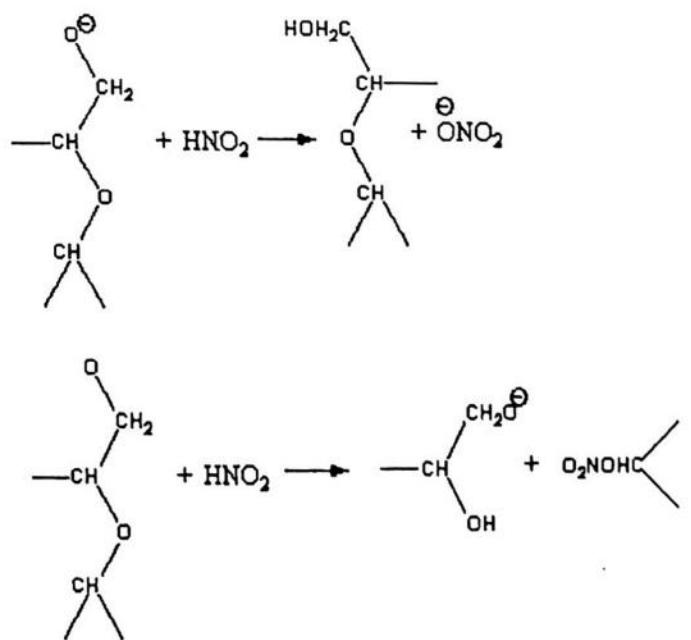
9.



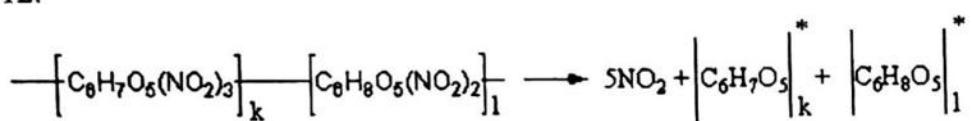
10.



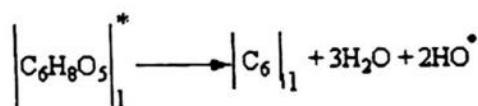
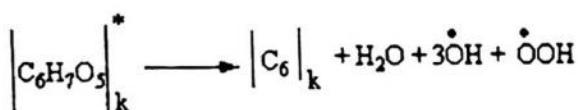
11.



12.

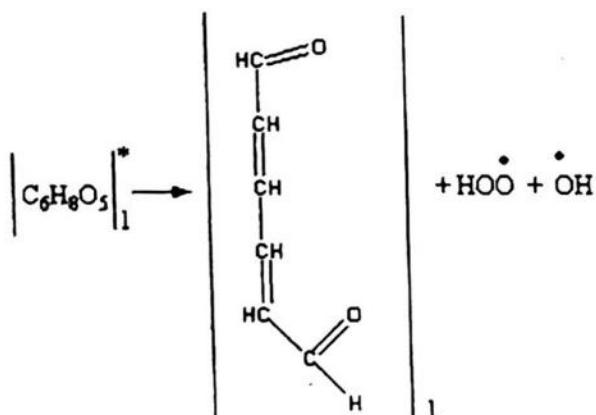


\* - Возбуждённое состояние

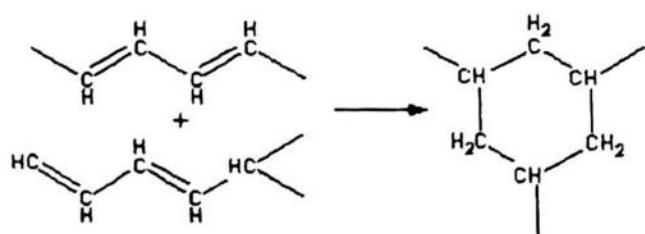


Возможно образование углеродных нанотрубок (условия: ~ 2-3 МПа, 400-500К)

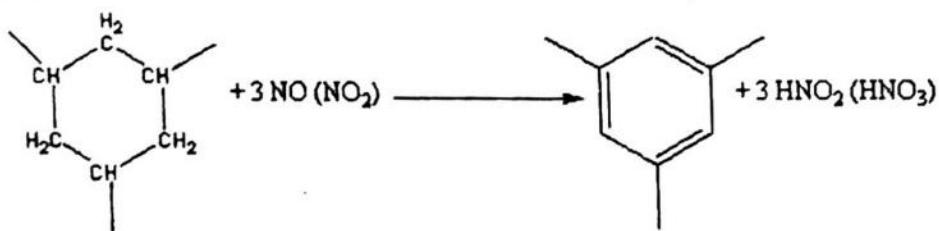
13.



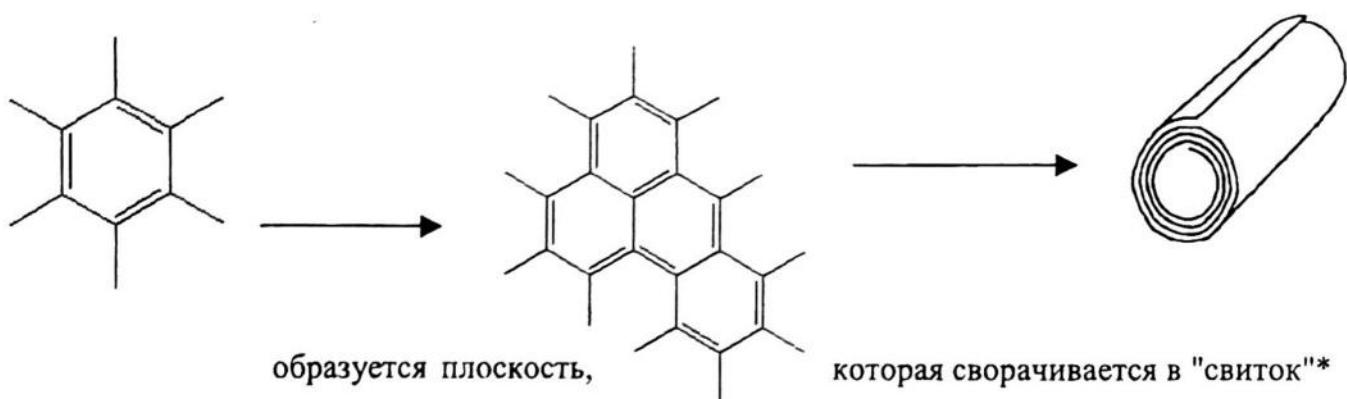
14.



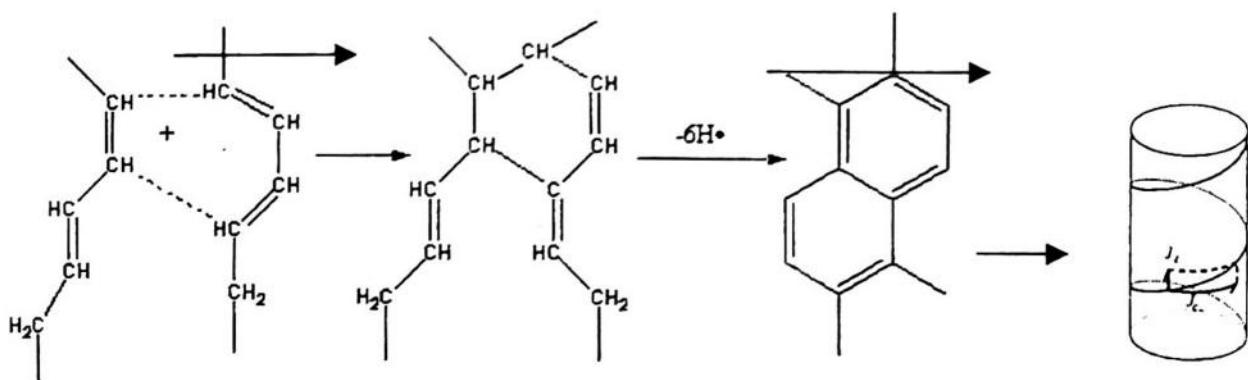
15.



16.

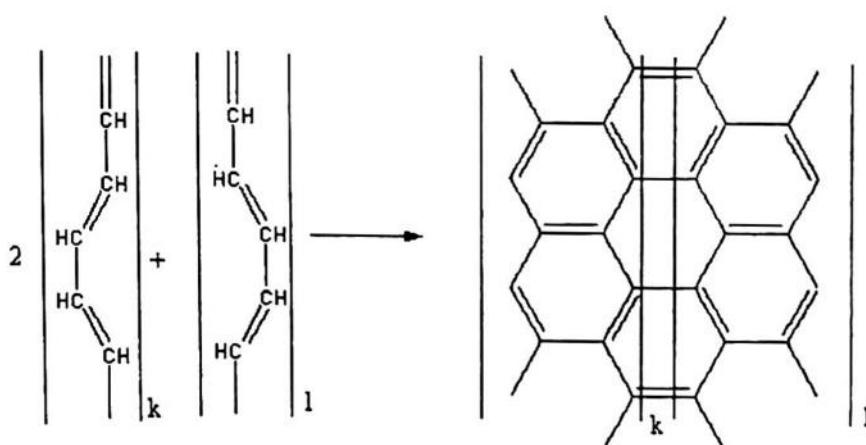


17.



переход в спираль или двойные спирали → одиночные нанотрубки\*

18.

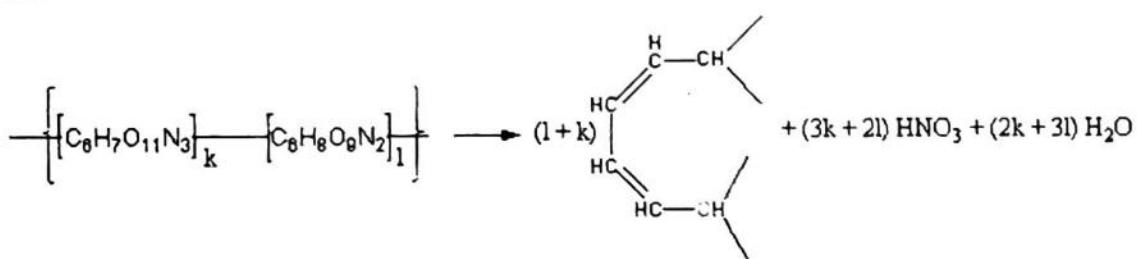


возможно возникновение углеродных образований, напоминающих канаты

\* - все приведенные углеродные образования находятся у поверхности металлической фазы и разрушаются с окислением до низкомолекулярных продуктов и выделением тепла через излучение.

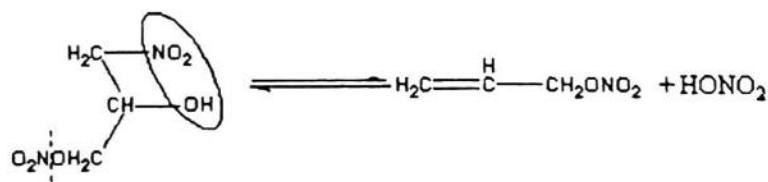
Процесс образования сопряженных связей, типа:

19.

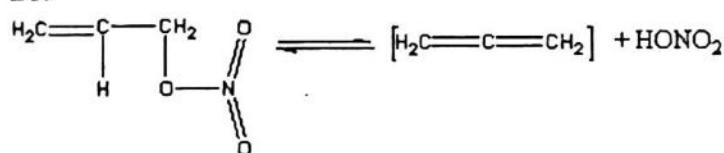


Б. Вторая стадия деструкции включает большое число химических частиц, которые могут быть радикального, ионного и молекулярного типов, но почти мгновенно модифицируются в более простые низкомолекулярные продукты (этот вариант следует оценивать с помощью различных квантово химических методов).

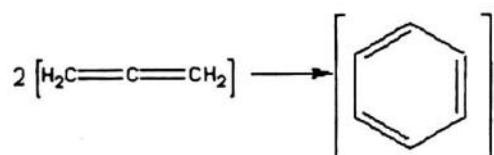
20.



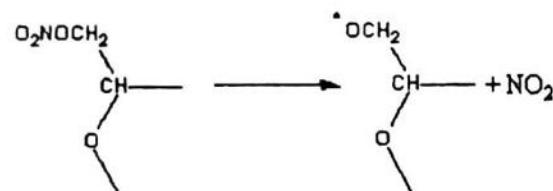
21.



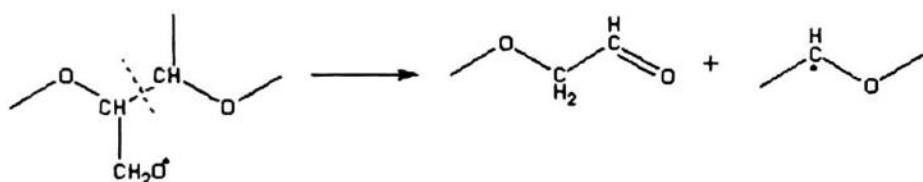
22.



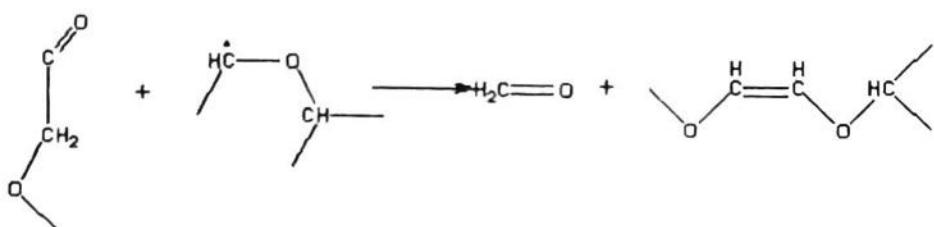
23.



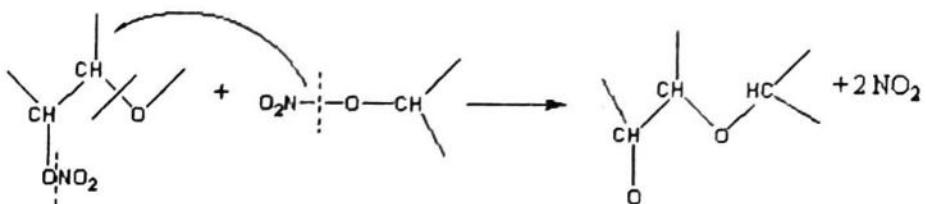
24.



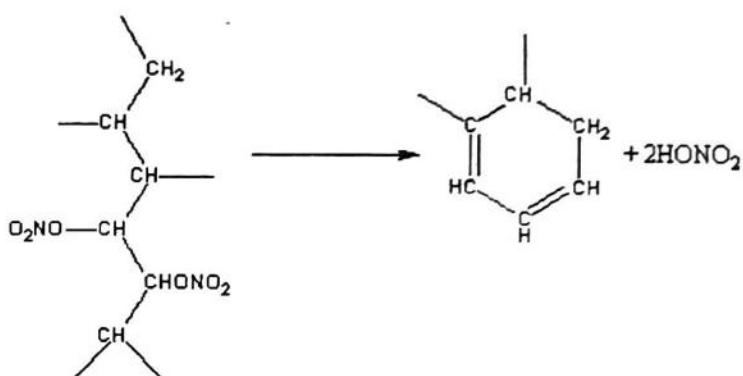
25.



26.



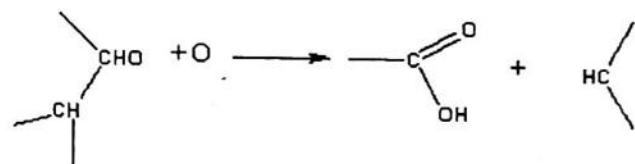
27.



28.



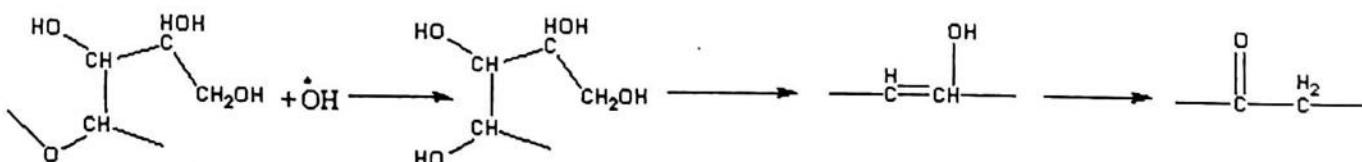
29.



30.



31.

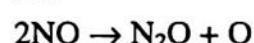


В. Третья стадия деструкции включает большое число последовательно-параллельных процессов с образованием низкомолекулярных, в том числе газообразных продуктов (приведена только часть из реакций).

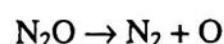
32.



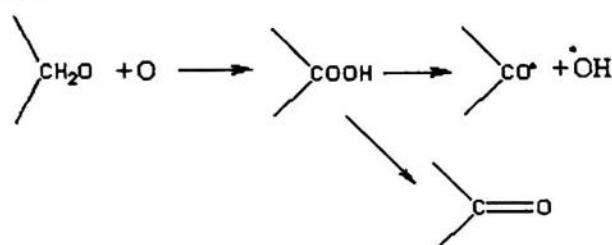
33.



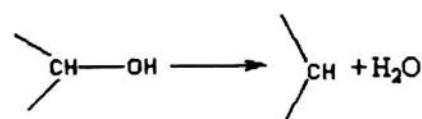
34.



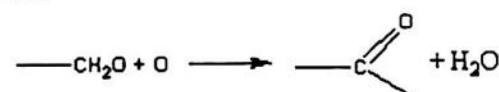
35.



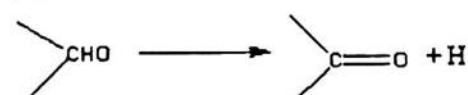
36.



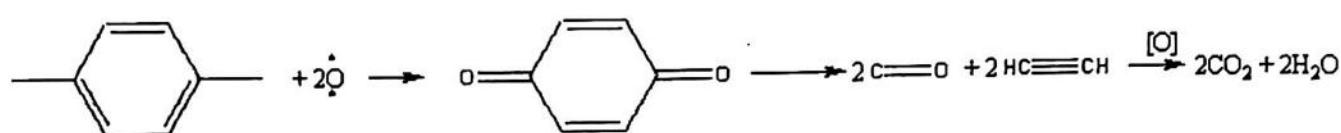
37.



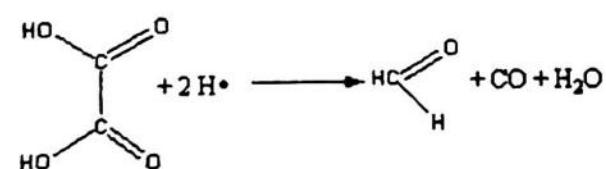
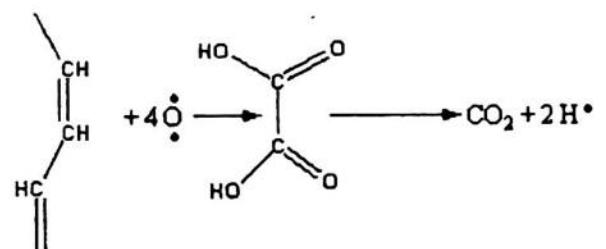
38.



39.



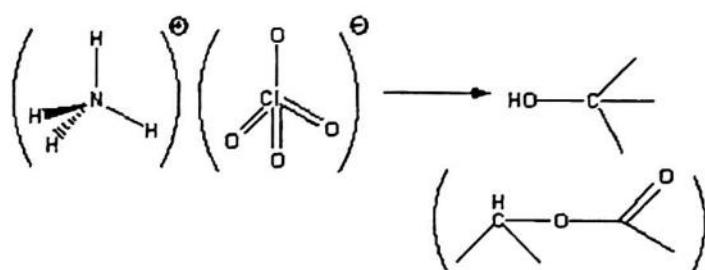
40.



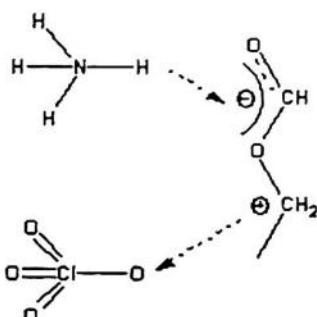
Конечно, перечень реакций, которые протекают в определенных зонах и в течение выделенных стадий (температурных интервалах), далеко неполный. В данной статье приведены только примеры химических процессов в граничных слоях, которые могут объяснить некоторые аномалии горения БТ.

Аналогичный подход и описание можно применить к ТСТ. При вулканизации и изготовлении ТСТ следует отметить, что количество эпоксидных групп соответствует количеству кислотных групп в акрилатном каучуке. Кроме того, согласно [19], при этих условиях возможно присоединение  $-OH$  групп к ненасыщенным группам каучука, что приводит к увеличению степени сшивки. Наряду с образованием сетчатых структур, возникают связи между функциональными группами связующего и активными центрами наполнителей, в основном, перхлората аммония и алюминия (оксида алюминия) (рис. 6):

а)



или



б)

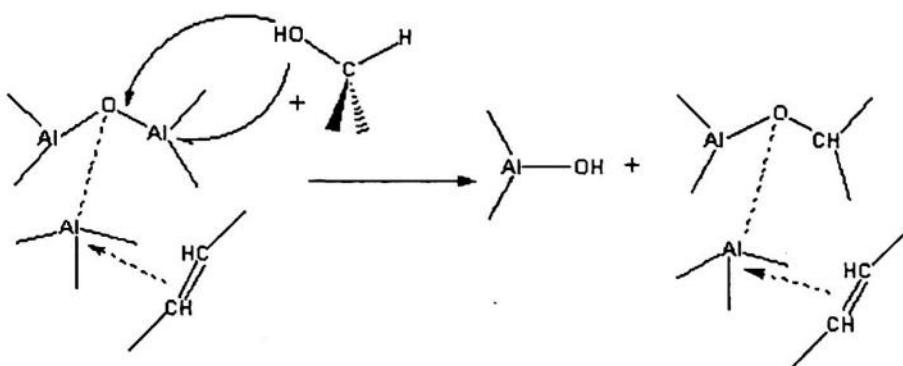


Рис. 6. Схемы взаимодействия функциональных групп связующего с перхлоратом аммония (а) и оксидом алюминия (на поверхности алюминия) (б)

При зажигании ТСТ рассматриваем окислительно - восстановительные реакции, сопровождающиеся разрушением в первую очередь слабых связей. При этом образующиеся низкомолекулярные продукты тут же расходуются на уменьшение средней молекулярной

массы реагирующей системы, переходящей через ряд стадий в жидкоквазкое состояние. Поскольку говорить о существовании жидкой и твердой фаз при температурах зажигания и горения ТСТ можно лишь весьма предположительно, считаем, что образующиеся фазы и вещества находятся в метастабильном состоянии при повышении температуры в слоях прогревающегося ТСТ в температурных зонах 400-533 К (первая стадия уменьшения средней молекулярной массы реагирующей смеси), 573-773 К (вторая стадия) и 873-1073 (третья стадия) (табл. 2).

**Таблица 2.** Возможные стадии перехода ТСТ в жидкко – вязкий слой.

Агрегатное со- стояние	Средняя молеку- лярная масса	Состав ТСТ и изменение его в стадиях	Средняя температура в этапах, К	Номера реакций
Исходное состояние				
твердые фазы	~ 250000 (НЦ) (подвиж- ные фраг- менты сет- ки)	отверженная компо- зция, содержащая фраг- менты бутадиенакрилат- ного каучука, эпоксидной смолы, трикрезилфосфат, алюминий и перхлорат аммония	293	-
Первая стадия				
переход твердых фаз в пластическое со- стояние	125000	<u>Первый этап</u> Разрушение сеток и циклов	400	1-3
	50000	<u>Второй этап</u> Начало окисления	533	4-10
Вторая стадия				
переход пластического состояния в вяз- ко-текущее со- стояние	30000	<u>Первый этап</u> Продукты разложения ПХА и связующего и взаимодействия с метал- лической фазой	573	11-14
	15000	<u>Второй этап</u> интенсивная олигоме- ризация и реструктуриза- ция	773	15-23

Третья стадия				
переход вязко-текучего состояния в газопаровую фа- зу	5000	Первый этап деструкция продуктов жидкой фазы	873	24-26
	1000	Второй этап разложение продуктов деструкции до простых веществ и низкомолеку- лярных газовых молекул	1073	27-32

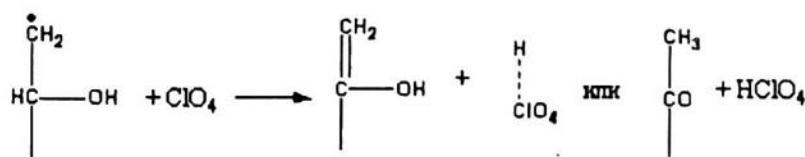
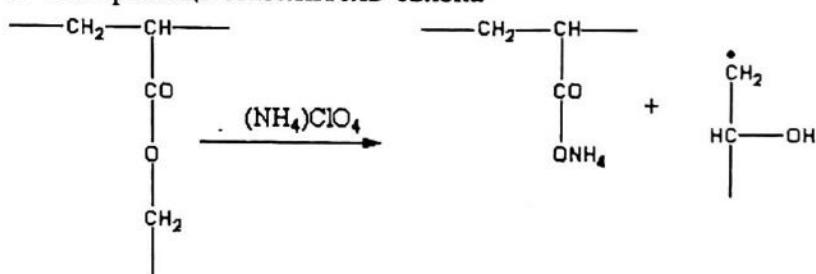
В отличие от процессов в однородных твердых топливах (баллиститах, БТ) в гетерогенных топливах (твердых смесевых топливах, ТСТ) предлагается временно (температурно) – пространственное деление на первых стадиях процесса с учетом межфазных взаимодействий. При этом следует указать, что увеличение адгезионных взаимодействий между компонентами может привести к снижению когезионной устойчивости "пограничных" слоев компонентов.

Рассматриваем зоны, соответствующие граничным слоям "ПХА – связующее (фрагменты каучука или эпоксидной смолы ЭД)", "металлическая фаза (оксид металла или металл, высокоэнергетического компонента или катализатора) – связующее (фрагменты каучука или ЭД)" и фазам таким, как связующее (различные фрагменты с наиболее уязвимыми связями, по которым возможно разрушение), ПХА и металлическая фаза, а также стадии, отвечающие температурным интервалам, приведенным в табл. 2. Ниже приведены примеры взаимодействий с разрушением и образованием связей в твердом смесевом топливе (в действительности этих взаимодействий значительно больше).

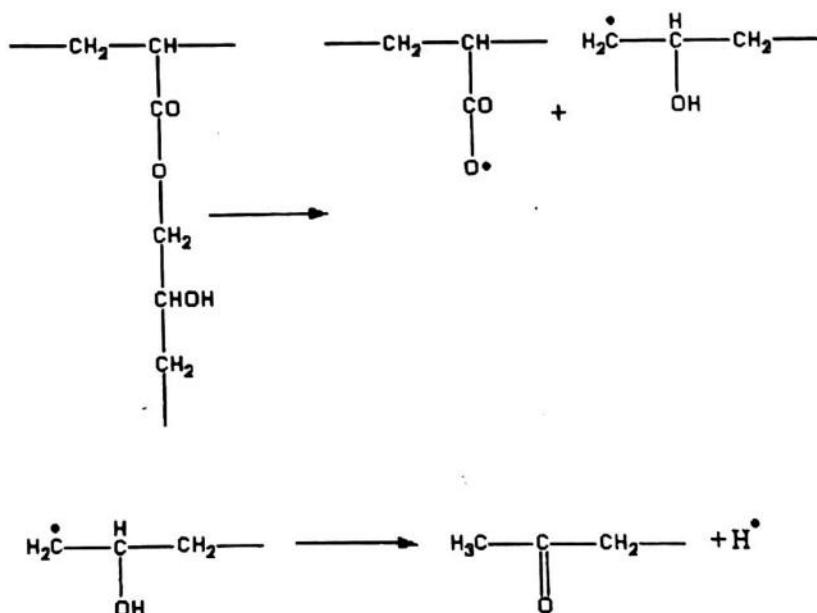
#### Реакции в твердом смесевом топливе.

Первая стадия процесса. Первый этап (разрушение сеток и циклов)

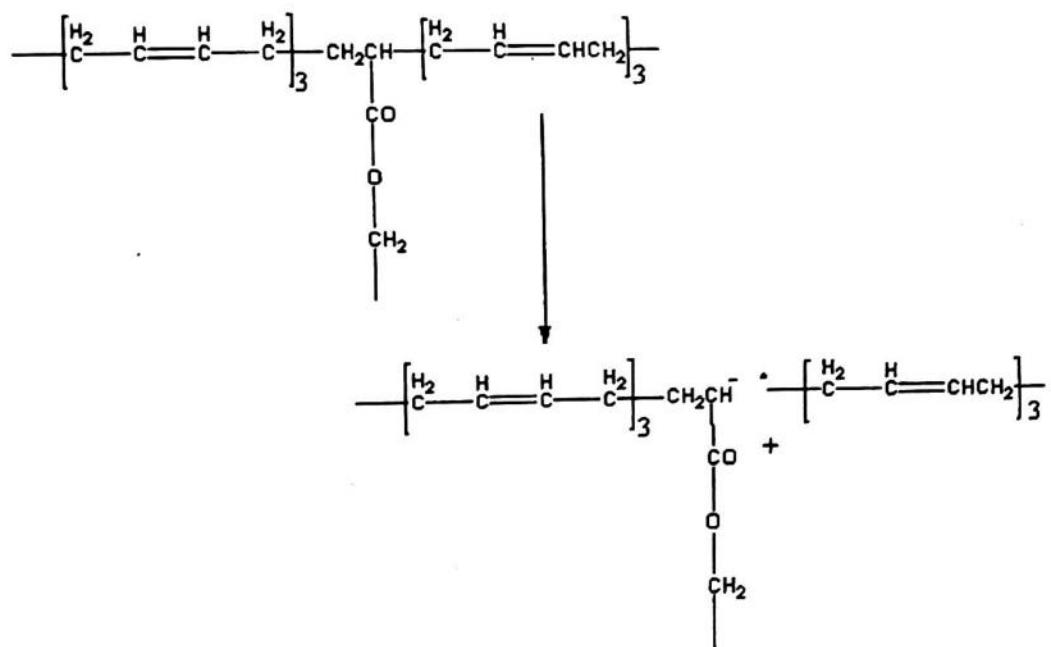
1. На границе окислитель-связка



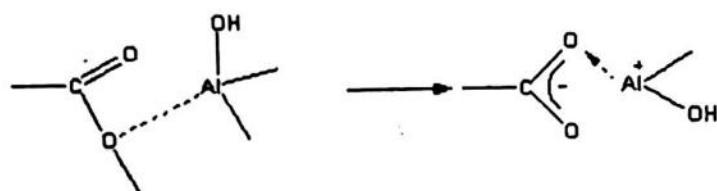
## 2. Термический распад



## 3. Термический распад связующего (реагирующие связи отмечены выше)

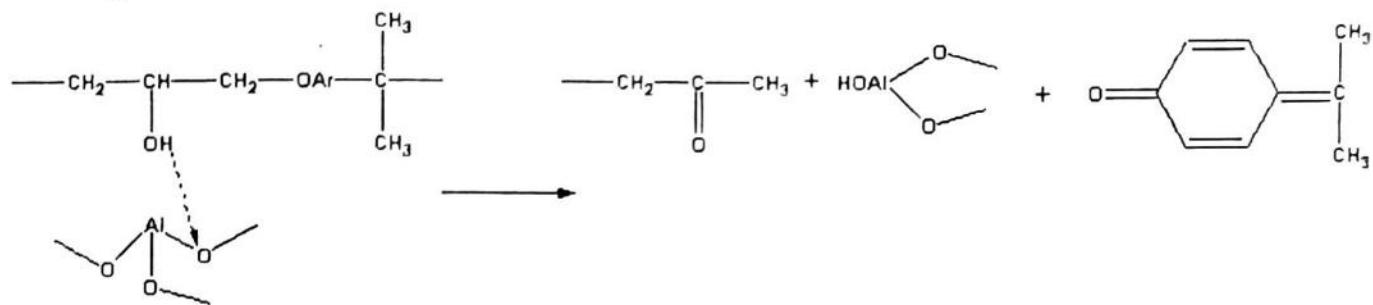


## 4. На границе металл-связка

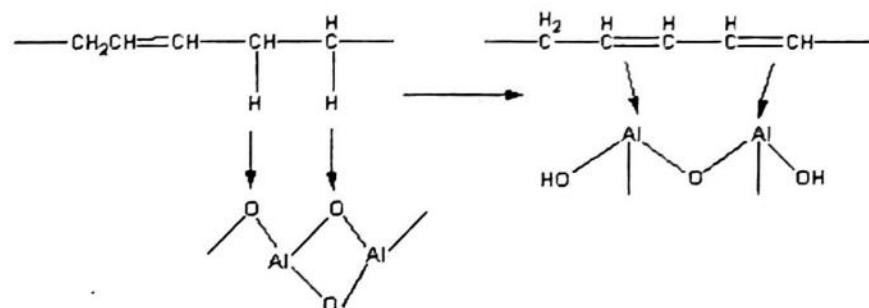


Первая стадия. Второй этап. Окисление.

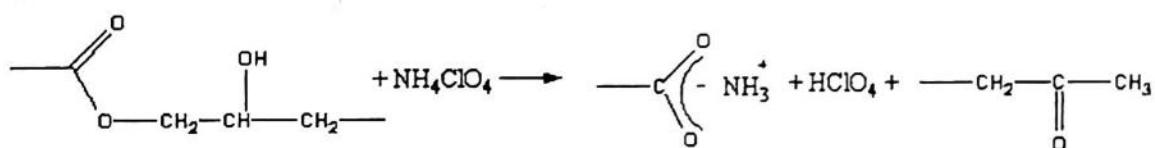
5.



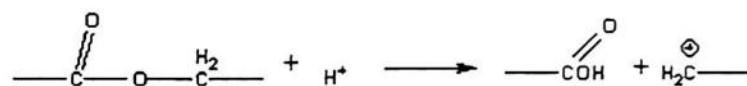
6.



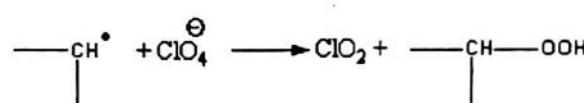
7.



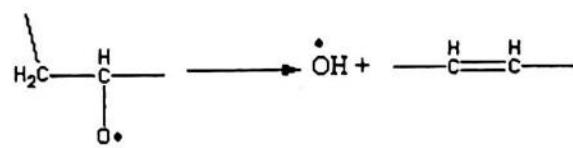
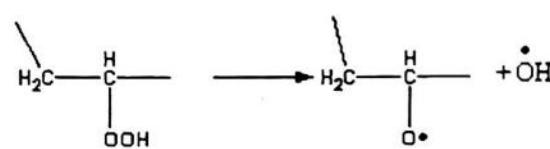
8.



9.

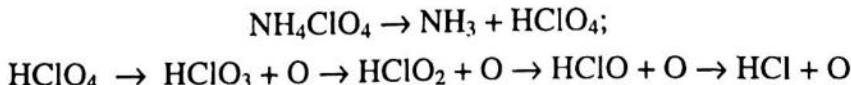


10.

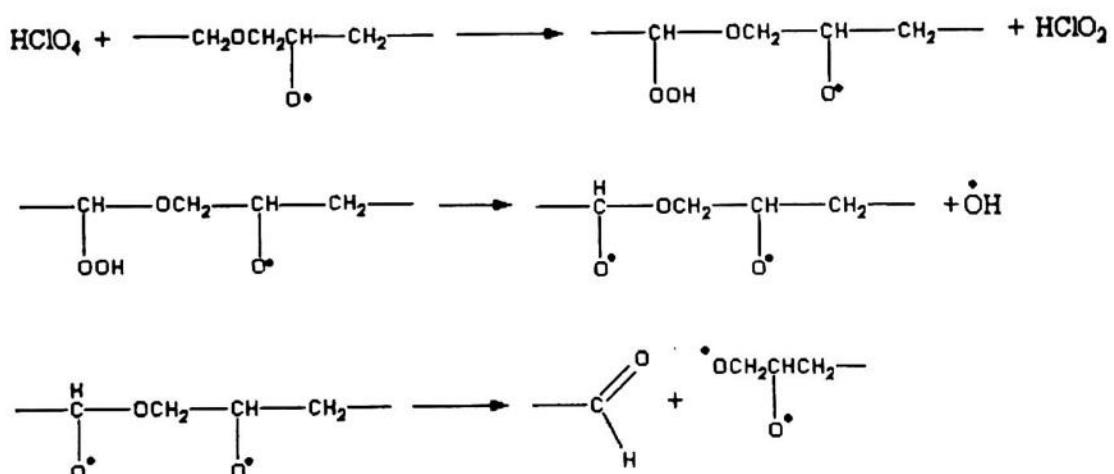


Вторая стадия. Первый этап. Продукты разложения ПХА. Взаимодействие окислителя с металлической и органической фазами.

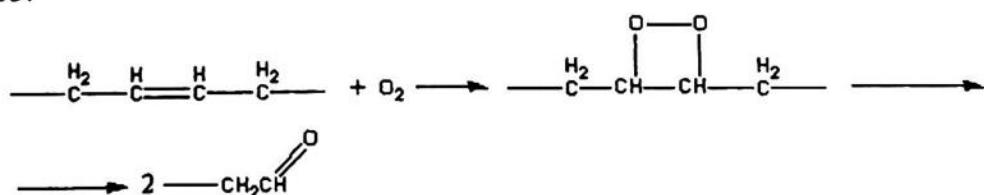
11.



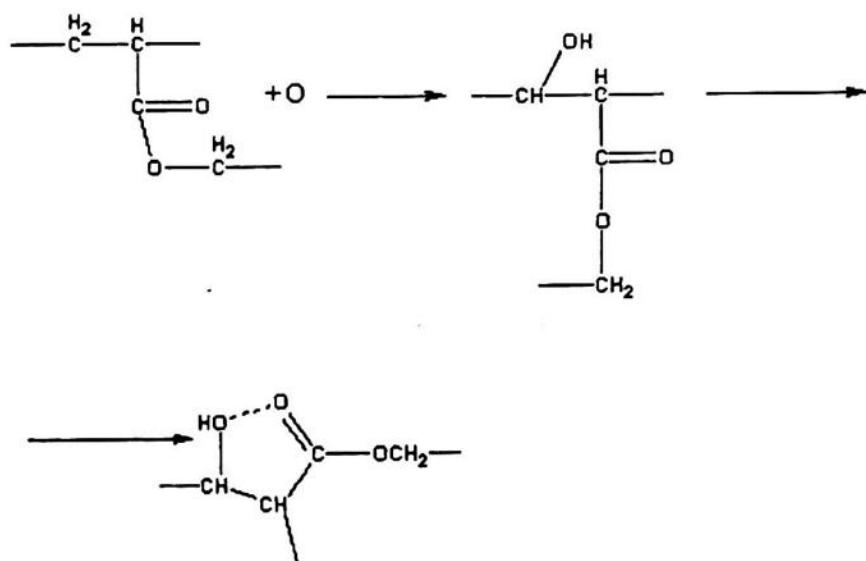
12.



13.

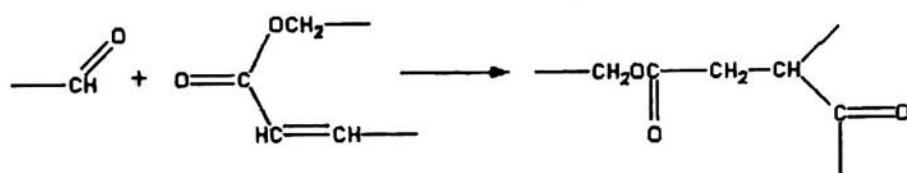


14.

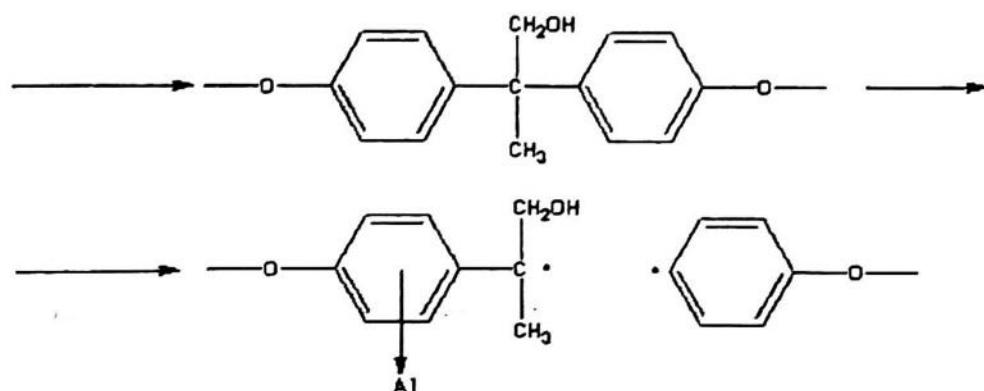
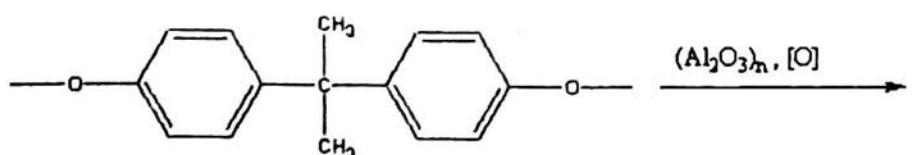


Вторая стадия. Второй этап. Олигомеризация и реструктуризация.

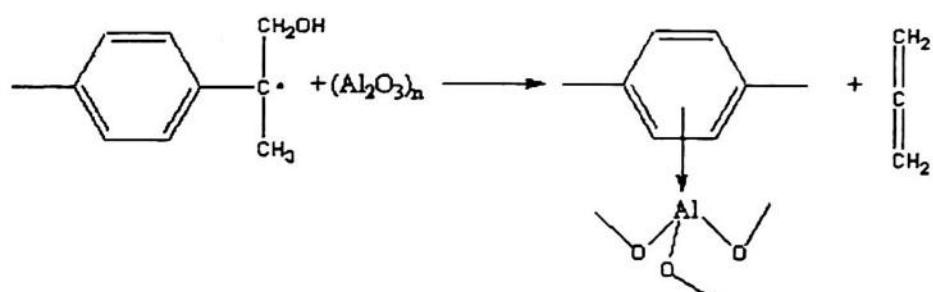
15.



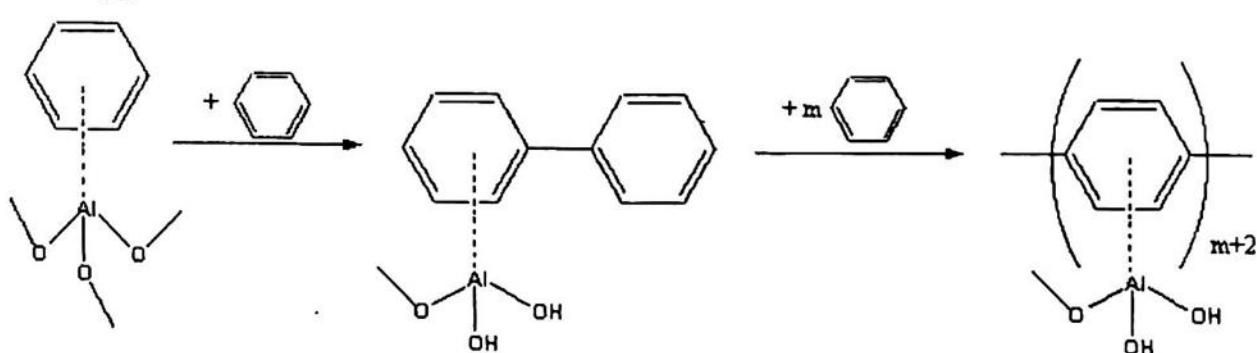
16.



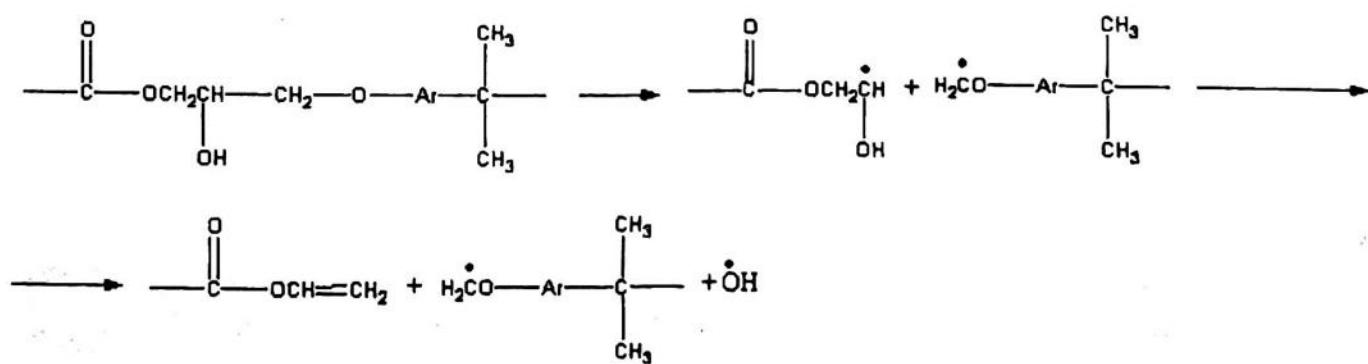
17.



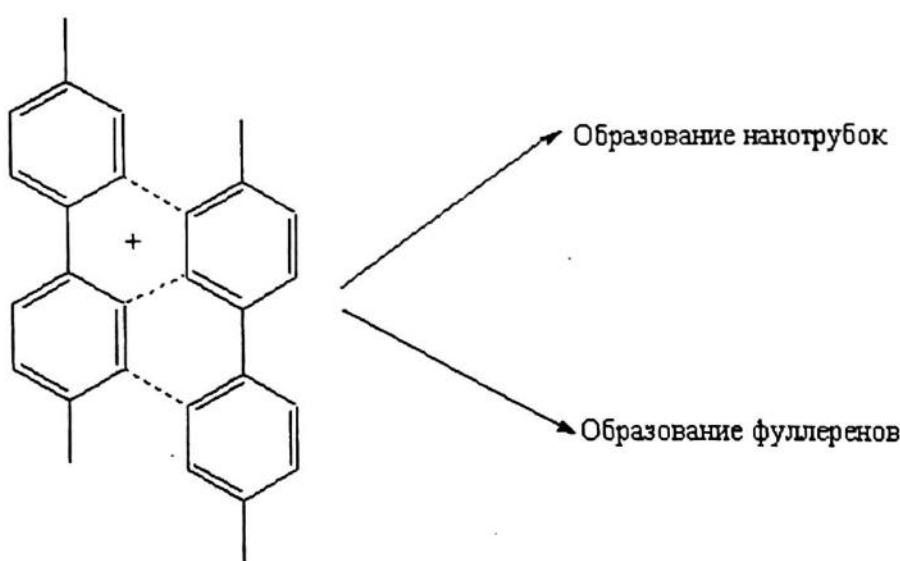
18.



19.

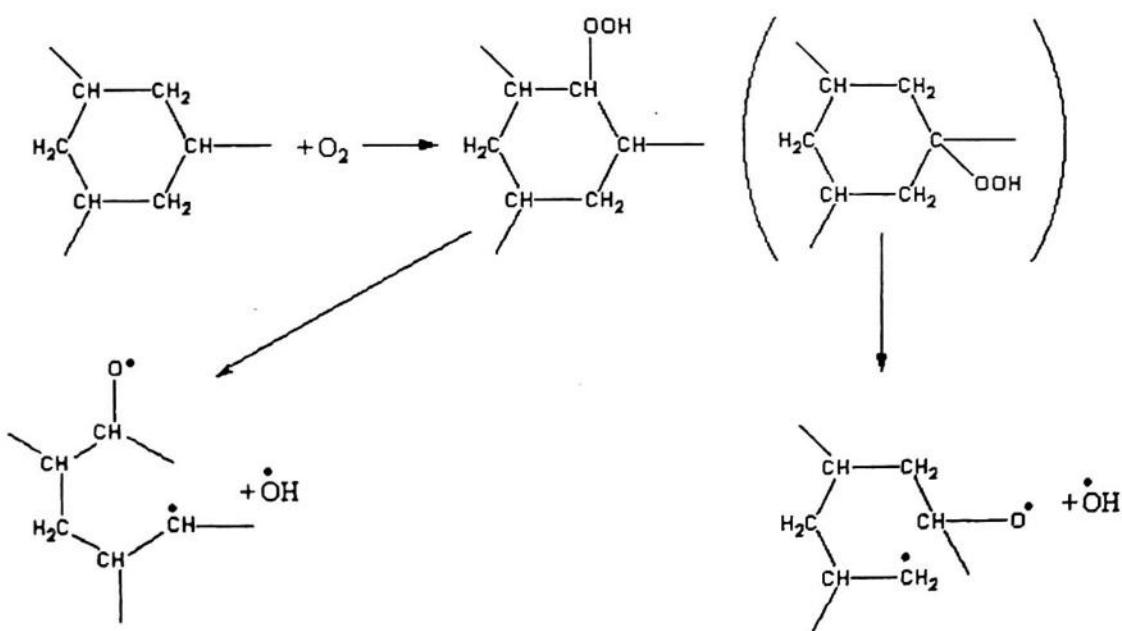


20.

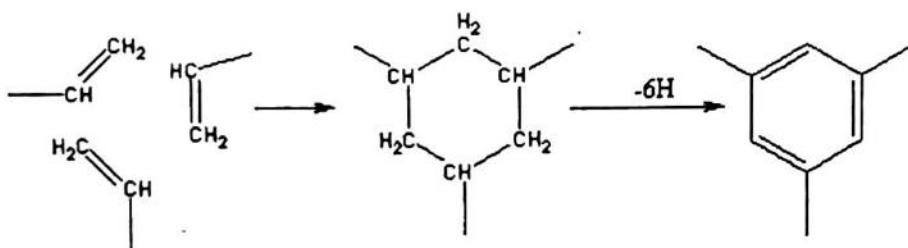


Образование углеродных наноструктур цилиндрического и сферического типа

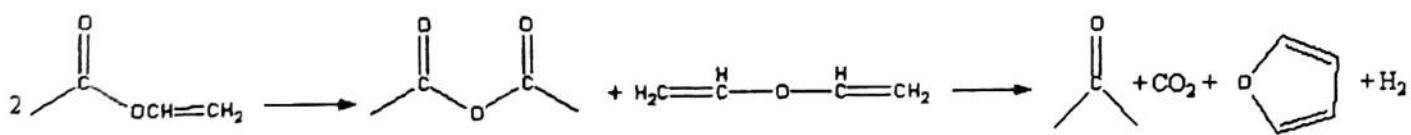
21.



22.

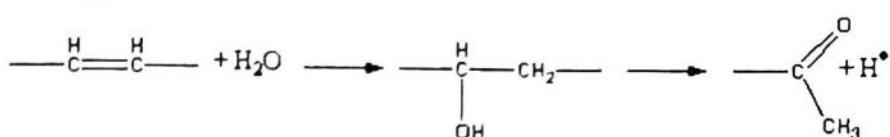


23.

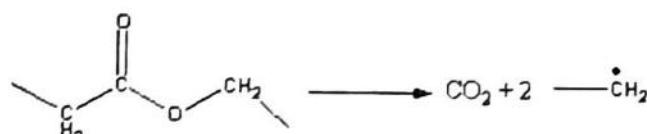


Третья стадия. Первый этап. Деструкция остатков (олигомеров). Жидкая фаза.

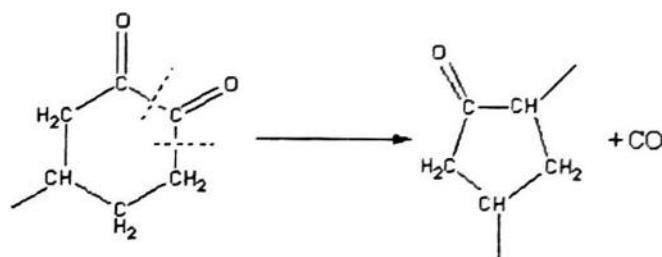
24.



25.



26.

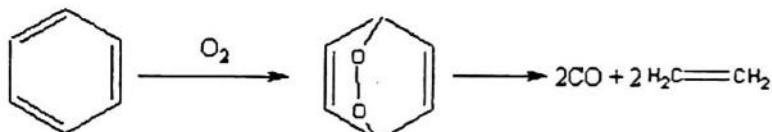


Третья стадия – разложение (второй этап)

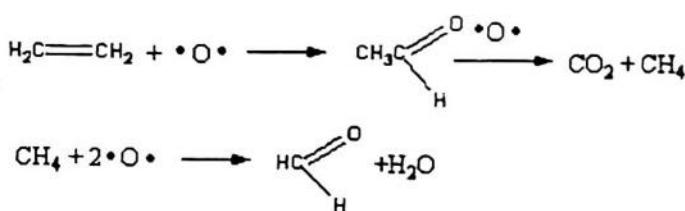
27. Брутто-процесс разложения образовавшегося углерода



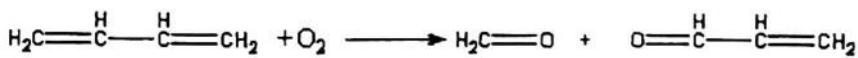
28.



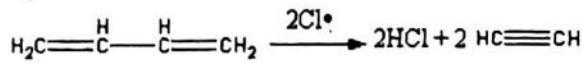
29.



30.



31.



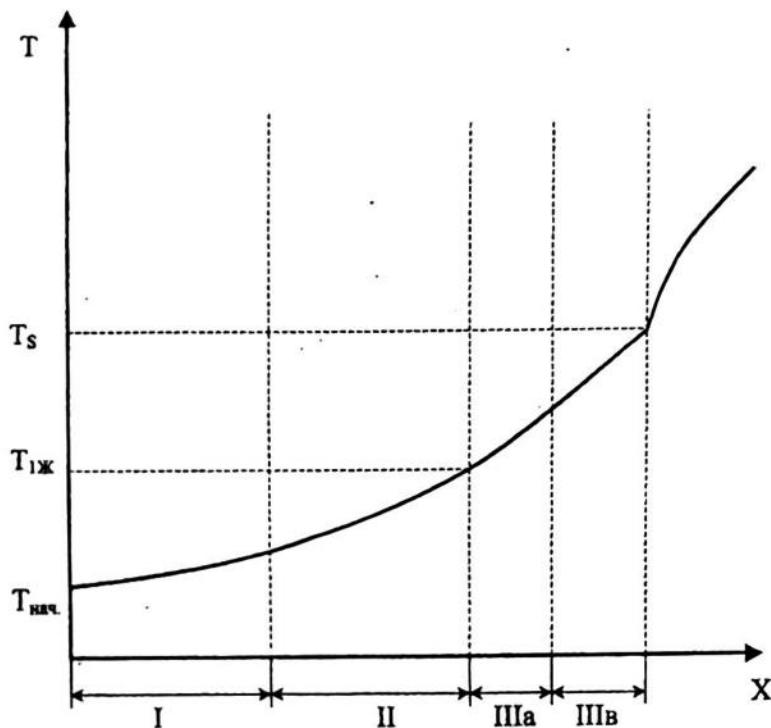
32. Брутто-процесс взаимодействия трех компонентов



Проще представить процесс горения как фронтальный процесс, при котором тепловой эффект реакции стимулирует развитие химических реакций в следующих слоях за фронтом распространения процесса. Оценка энергетических параметров составляющих компонентов (по энергиям диссоциации связей и тепловым эффектам элементарных реакций) дает основание предположить, что жидкотекущий слой (слой, находящийся в вязко-текущем состоянии) образуется за счет термической деструкции связующего и продуктов его взаимодействия с окислителем и оксидами металлов в граничных слоях. Поэтому этапы в стадиях процесса будем рассматривать в трех зонах: зона реакций в связующем, зона взаимодействий на границе связующее - окислитель и зона взаимодействий на границе связующее - металлическая фаза (оксид алюминия - алюминий).

### МОДЕЛЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОГРЕТОМ СЛОЕ ОДНОРОДНЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ (БТ)

Рассмотрим прогретый слой К-фазы твердого топлива и примыкающую к нему окрестность газовой фазы (рис.7). Начало пространственной системы координат совместим с поверхностью раздела фаз, поверхностью заряда, которая перемещается в направлении местной внутренней нормали со скоростью  $U_T$  — скоростью горения ТТ. Сначала рассмотрим случай, ко-



**Рис. 7.** Изменение температуры в прогретом слое однородного твердого топлива  
 I – начальная стадия; II – стадия деструкции – реструктуризации;  
 III – стадия Жукова или жидкотекущий слой;  
 III<sub>a</sub> – инертная часть стадии Жукова;  
 III<sub>b</sub> – реакционная часть стадии Жукова

гда процессы в К-фазе являются одномерными. Такая ситуация будет иметь место при горении однородного топлива в двигателе с зарядом торцового горения, при выгорании соплового торца заряда или при горении образца твердого топлива в приборе постоянного давления. Близким к таковому будет и горение переднего торца заряда.

Одномерный случай удобен для наглядного представления протекающих в К-фазе явлений, хотя в общем случае необходимо рассматривать двумерные и трехмерные расчетные ситуации. Примеры с пространственным распределением параметров в ЖВС будут рассмотрены в конце данного параграфа. Решая одномерную задачу, в газовой фазе будем рассматривать пространство от поверхности раздела фаз и до такого расстояния, где достигается равновесное состояние продуктов сгорания и выполняется условие

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \text{ при } x \rightarrow \infty. \quad (1)$$

В прогретом слое К-фазы будем выделять начальную стадию, стадию деструкции — реструктуризации (др-стадию) и стадию Жукова. Последняя соответствует жидкко-вязкому слою (ЖВС) и названа в честь академика Б.П. Жукова, открывшего ЖВС экспериментально в 1949 году [20].

Начальная стадия в глубине заряда твердого топлива тоже соответствует выполнению условия (1), но при  $x \rightarrow -\infty$  и простирается до границы с др-стадией. Ее граница в глубине прогретого слоя соответствует температуре

$$T = T_1, \quad (2)$$

являющейся температурой начала деструкции. Этим понятием будем охватывать как начало процесса деления исходных больших молекул на две первые части, так и разрушение исходной молекулы путем отрыва низкомолекулярных частей. Считаем, что при делении исходной молекулы на большие (не обязательно равные) части последние могут структурировать [18]. Что касается низкомолекулярных частей, то они будут взаимодействовать с другими фрагментами молекул исходного вещества и растворяться. Этому будет способствовать двигающаяся в направлении внутренней нормали поверхность раздела фаз. Растворение может завершиться образованием пузырьков, как только концентрация достигнет критической величины. Для каждого вида образующихся частей исходной молекулы твердого топлива будет своя величина критической концентрации. С ростом температуры интенсивность взаимодействия низкомолекулярных фрагментов исходной молекулы между собой и растворимость будут возрастать.

Процесс отделения низкомолекулярных фрагментов исходной молекулы будет протекать с определенной скоростью, также как и дробление исходной молекулы.

Проструктурированные крупные части исходной молекулы на определенном температурном интервале не разрушаются. А потом вновь делятся на более мелкие, но достаточно высокомолекулярные части.

Процессу деления крупных частей исходной молекулы могут предшествовать или совпадать с ним реакции отделения низкомолекулярных компонентов.

В итоге можно говорить о нескольких уровнях разложения исходных молекул и их фрагментов на большие части, сопровождаемые отрывом низкомолекулярных частей.

В табл. 1 для баллиститного топлива приведен пример такого процесса. Здесь в колонке второй указана молекулярная масса образующихся крупных фрагментов. Это начальные величины молекулярной массы фрагментов после деления. Их материнский фрагмент наряду с делением на крупные частицы будет терять молекулярную массу из-за отрывов низкомолекулярных частей. Уменьшение массы делящегося фрагмента должно интенсифицировать процесс его деления на крупные части и, в принципе, может явиться причиной реструктуризации уже начавшего делиться фрагмента. Если такой фрагмент прореструктурирует, то для определенного температурного интервала он не будет ни делиться, ни терять низкомолекулярные части.

В первой колонке табл. 1 указано агрегатное состояние крупных фрагментов. При деструкции осуществляется переход в жидкое состояние. Температуру, при которой начинает образовываться первый жидкий компонент, обозначим:

$$T = T_2 \quad (3)$$

Равенство (3) будет условием, выполняющимся на границе между др-стадией и стадией Жукова.

В последней колонке табл. 1 приведены номера реакций, которые выполняются на различных стадиях процесса распада, включая ЖВС.

Для 1-ой стадии будем решать только тепловую задачу в соответствии с уравнением

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -U_T \frac{\partial T}{\partial x} c\rho + \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4)$$

При  $t = 0$ ,  $T = T_{\text{нач}}$

$$\text{При } t > 0 \text{ и } x \rightarrow -\infty, \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

Второе граничное условие при  $t > 0$ , если решается задача о воспламенении твердого топлива, задается при  $X = 0$ . Это одно из двух равенств

$$\begin{aligned} T_s &= T_r \\ -\lambda_T \frac{\partial T_s}{\partial x} &= -\lambda_r \frac{\partial T_r}{\partial x} \end{aligned} \quad (5)$$

где  $T_s$ ,  $T_r$  — температуры на поверхности раздела фаз со стороны ЖВС и газа

$\lambda_T$ ,  $\lambda_r$  — коэффициенты теплопроводности топлива и газа тоже на поверхности раздела фаз.

Равенства (5) используются как для решения уравнения (4), так и уравнения энергии в газовой фазе.

Как только температура  $T_s$  станет больше  $T_1$ , начнет формироваться др-стадия, а первая стадия окажется в глубине прогретого слоя. Ее вторым граничным условием со стороны поверхности раздела фаз будет равенство (2).

Одновременно при  $T = T_1$  будет выполняться равенство

$$-\lambda_{\text{нач}} \frac{\partial T''}{\partial x} = -\lambda_1 \frac{\partial T_{1''}}{\partial x} + q_1, \quad (6)$$

$$\text{где } q_1 = U_1 \left[ \rho_u Q_1 \chi + T_1 \left( c_u \rho_{1cp} - (\rho_1 c_1)_{cp} \frac{\rho_u}{\rho_{1cp}} \right) \right]$$

Здесь  $c$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $Q$  — теплоемкость, плотность, температура и количество тепла, которое затрачивается при осуществлении первого структурного превращения.

Индексом "Н" обозначены параметры до первого структурного превращения (ПСП), индексом "1" — после него. Индекс "CP" относится к взвешенным величинам. Предполагаем, что образующиеся фрагменты имеют различные теплофизические характеристики. Относительную массовую долю первого из них оцениваем величиной  $\chi$ . Поэтому

$$\rho_{1cp} = \rho_{11}\chi + \rho_{12}(1-\chi)$$

$$c_{1cp} = c_{11}\chi + c_{12}(1-\chi)$$

$$(\rho_1 c_1)_{cp} = \rho_{11} c_{11}\chi + \rho_{12} c_{12}(1-\chi)$$

Из последних равенств следует, что

$$\rho_{1cp} c_{1cp} \neq (\rho_1 c_1)_{cp}$$

Скорость  $U_1$ , с которой ПСП распространяются по твердому топливу, обозначена тоже индексом "1".

Уравнение (6) получается на основе законов сохранения энергии и массы, примененных к неподвижному элементарному объему  $\delta W = U_1 dt dS$  ( $dS$  — площадь его поперечного сечения). Объем  $\delta W$  выбран так, что в момент времени  $t$  его сечение  $I$  (рис.6) совпадает с границей между начальной и др-стадиями, а сам объем полностью находится в пределах начальной стадии.

В момент  $t+dt$  его сечение  $II$  совпадает с границей между начальной и др стадиями, а сам он оказывается в пределах др-стадии (структурное превращение "пробежало" через элементарный неподвижный объем  $\delta W$ ).

Применяя законы сохранения массы и энергии получим:

$$(\rho_{1cp} - \rho_u) U_1 dt dS = -\rho_{1cp} V_1 dt dS$$

$$(\rho_1 c_1)_{cp} T_1 U_1 dt dS - c_u T_1 \rho_{1cp} U_1 dt dS = \lambda_u \frac{\partial T_u}{\partial x} dt dS - \lambda_1 \frac{\partial T_{1u}}{\partial x} dt dS + \rho_u Q_1 U_1 dt dS \chi - (\rho_1 c_1)_{cp} V_1 T_1 dt dS$$

Сокращая полученные уравнения на  $dt dS$  и исключая  $\rho_{1cp} V_1$  во втором из них с помощью первого, найдем равенство (6). Физический смысл равенства (6) состоит в том, что не все тепло, подводимое со стороны др-стадии к границе с начальной стадией, проходит через границу: часть его затрачивается на структурные превращения, часть возвращается обратно в др-стадию, если  $\rho_{1cp} < \rho_u$ , или расходуется на уплотнение материала др-стадии и компенсацию разности теплофизических характеристик. Если вслед на процессом деструкции практически при той же температуре будет происходить процесс реструктуризации образовавшихся крупных фрагментов, то соответствующие этому явлению тепловые потоки будут удовлетворять равенству

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_{1u}}{\partial x} = -\lambda_2 \frac{\partial T_1}{\partial x} + q_2 \quad (7)$$

Просуммировав левые и правые части равенств (6) и (7), получим результирующий тепловой поток через границу между начальной и др-стадиями с учетом явлений деструкции и реструктуризации:

$$-\lambda'' \frac{\partial T''}{\partial x} = -\lambda_2 \frac{\partial T_1}{\partial x} + q_1 + q_2 \quad (8)$$

Здесь

$$\lambda_2 = \lambda_{21}\chi + \lambda_{22}(1-\chi); \quad (9)$$

$$q_1 + q_2 = U_1 \left\{ \left( Q_1 \rho'' + Q_2 \rho_{1cp} \right) \chi + T_1 \left[ c'' \rho_{1cp} + (\rho_1 c_1)_{cp} \left( 1 - \frac{\rho''}{\rho_{1cp}} \right) - (\rho_2 c_2)_{cp} \frac{\rho_{1cp}}{\rho_{2cp}} \right] \right\} \quad (10)$$

где

$$\rho_{2cp} = \rho_{21}\chi + \rho_{22}(1-\chi)$$

$$(\rho_2 c_2)_{cp} = \rho_{21}c_{21}\chi + \rho_{22}c_{22}(1-\chi)$$

Аналогичное выражение для тепловых потоков будет иметь место и на границе стадий др и Жукова

$$-\lambda_{op} \frac{\partial T_{op}}{\partial x} = -\lambda_{\infty} \frac{\partial T_{\infty}}{\partial x} + q_o + q_p \quad (11)$$

где  $\lambda_{op}$  — коэффициент теплопроводности, относящийся к др-стадии. Величину коэффициента  $\lambda_{op}$  приближенно будем определять выражением

$$\lambda_{op} = \sum_{i=1}^N \chi_i \lambda_i \quad (12)$$

$\chi_i$ ,  $\lambda_i$  — концентрации и коэффициенты теплопроводности компонентов, находящихся в др-стадии и соответствующих ее границе со стадией Жукова

$\lambda_{\infty}$  — коэффициент теплопроводности, соответствующий началу стадии Жукова

Отличие  $\lambda_{\infty}$  от  $\lambda_{op}$  будет в том, что одна из компонент, входящих в выражение для  $\lambda_{op}$ , распадается на две части, то есть  $\lambda_{\infty}$  можно рассчитывать по той же формуле (12), в которой необходимо  $N$  увеличить на два, т.к. будет присутствовать и распадающаяся компонента, и две ее составные части как отдельные компоненты. Следует отметить, что после распада одной из компонент при реструктуризации ее частей жидким окажется только одна из двух компонент и обе они в течение некоторого температурного интервала будут оставаться устойчивыми к дальнейшему нагреванию, то есть не будут распадаться, пока температура не превысит определенный уровень.

Для расчета суммы  $q_o + q_p$  запишем выражение, аналогичные (10).

$$q_o + q_p = U_o \left\{ \left( \rho_o Q_o + Q_p \rho_{op} \right) \chi_{\infty} + T_o \left[ c_o \rho_{op} + (c_o \rho_o)_{cp} \left( 1 - \frac{\rho_o}{\rho_{op}} \right) - (\rho_p c_p)_{cp} \frac{\rho_{op}}{\rho_{pcp}} \right] \right\} \quad (13)$$

где параметры с индексами  $o$  и  $p$  соответствуют процессам деструкции и реструктуризации, соответственно.

Для параметров с индексом  $cp$  используем выражения:

$$\rho_{\partial cp} = \rho_{\partial 1} \chi_{\infty} + \rho_{\partial 2} (1 - \chi_{\infty})$$

$$\rho_{pcp} = \rho_{p1} \chi_{\infty} + \rho_{p2} (1 - \chi_{\infty})$$

$$(\rho_{\partial} c_{\partial})_{cp} = (\rho_{\partial} c_{\partial})_1 \chi_{\infty} + (\rho_{\partial} c_{\partial})_2 (1 - \chi_{\infty})$$

$$(\rho_p c_p)_{cp} = (\rho_p c_p)_1 \chi_{\infty} + (\rho_p c_p)_2 (1 - \chi_{\infty})$$

В пределах др-стадии возможные изломы на кривой температуры не выделяем.

Для расчета температуры имеем уравнение

$$\frac{dc\rho T}{dt} = -U_T \frac{dc\rho T}{dx} + \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \rho \sum_{i=1}^N Q_i \varphi_i(\alpha_i) K_i(T) \quad (14)$$

где  $K_i(T)$  — функция Аррениуса, соответствующая  $i$ -ой реакции;  $\varphi_i(\alpha_i)$  — функция, зависящая от концентрации  $\alpha_i$   $i$ -ой компоненты

Количество реакций распада  $N$  с ростом  $\chi$  тоже растет. Начальной при интегрировании уравнения (14) будет температура  $T = T_1$ , а граничными (после достижения температуры  $T = T_2$ ) будут равенства (8) и (3). Если же решается нестационарная задача и  $T_1 < T_s \leq T_2$ , то стадии Жукова еще нет и вместо условия (3) используем условия (5). Для расчета величин концентраций  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) записываем серию уравнений

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} = -U_T \frac{\partial \alpha_i}{\partial x} + \sum_{j=1}^{n_i} \varphi_j(\alpha_j) K_j(T), \quad (15)$$

где  $n_i$  — количество др-реакций, в которых участвует  $i$ -ая компонента.

Это гиперболические уравнения с общим характеристическим направлением

$$\frac{dx}{dt} = U_T,$$

имеющим положительный наклон.

Это значит, что для всех уравнений (15) граничные условия должны быть заданы в глубине др-стадии или на ее границе с начальной стадией.

При этом вновь образующиеся компоненты (в том числе крупные фрагменты при распаде молекулы) имеют начальную концентрацию, равной нолю.

Компоненты, являющиеся исходными в топливе, имеют начальную концентрацию, равную их доле в составе топлива.

После возникновения ЖВС процессы распада будут продолжаться.

Количество компонент, которые будут оставаться твердыми, будет стремиться к нолю, а в пределах ЖВС начнутся интенсивные диффузионные процессы.

Возможность вступить в контакт при соответствующем уменьшении молекулярных масс в результате распада и отрывов низкомолекулярных частей приведет к тому, что в ЖВС начнутся экзотермические химические реакции.

В ЖВС необходимо записывать уравнения неразрывности и импульсов. Если реализуется одномерный процесс, то давление в ЖВС будет равно давлению в газовой фазе. Что касается скорости движения жидкости в ЖВС, то она должна удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial}{\partial x} \rho V = 0 \quad (16)$$

где  $V$  — скорость расширения ЖВС

С гидродинамической точки зрения плотность будет постоянной. Это значит, что и  $V$  будет константой.

Плотность может меняться из-за структурных превращений, это повлечет изменение величины скорости расширения жидкости в ЖВС, но это не из-за гидромеханики.

Для нахождения величины скорости жидкости в ЖВС в результате любого структурного превращения (в том числе и при первом ожигании) рассматриваем объем  $\delta W$ , показанный на рис.8, и рассматриваем только ту компоненту, которая ожигается. Её объемную долю обозначим  $\beta_{\infty}$ . Тогда на основе закона сохранения массы получаем:

$$\rho_{\infty} \beta_{\infty} U_{\infty} dS dt - \rho_{\delta} \beta_{\infty} U_{\infty} dS dt = \rho_{\infty} V \beta_{\infty} dS dt$$

Сокращая на  $\beta_{\infty} dS dt$ , найдем

$$V = U_{\infty} \frac{\rho_{\infty} - \rho_{\delta}}{\rho_{\infty}} \quad (17)$$

Для стадии Жукова имеем следующее уравнение теплопроводности, которое записываем одновременно и для твердых компонент, и для жидких, принимая их температуру одинаковой:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c \rho T = & -U_T \frac{\partial}{\partial x} c \rho T - \frac{\partial}{\partial x} V \rho E \beta_{\infty} + \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{i=1}^{N_s} \rho_{\infty} \beta_{\infty} \varphi_i(\alpha_i) Q_i K_i(T) + \\ & + \sum_{j=1}^{N_T} \rho_T (1 - \beta_{\infty}) \varphi_j(\alpha_j) Q_j K_j(T) + \sum_{v=1}^m \sum_{k=1}^{m_v} \rho_{\infty} \beta_{\infty} \varphi_{kv}(\alpha_k, \alpha_v) Q_{kv} K_{kv}(T) \end{aligned} \quad (18)$$

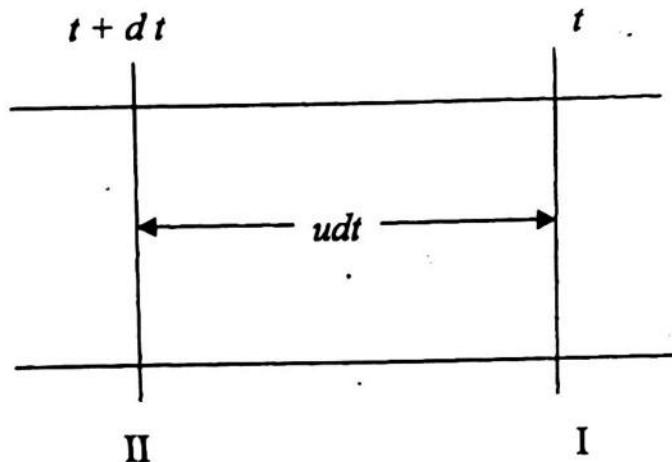


Рис. 8. Продольное сечение неподвижного элементарного объема  $\delta W = U dt dS$  ( $dS$  — площадь поперечного сечения объема  $\delta W$ ). I, II — поперечные сечения объема  $\delta W$ ;  $U$  — скорость, с которой фронт структурного превращения "пробегает" через элементарный объем от сечения I к сечению II

Произведение  $c\rho$  и коэффициент теплопроводности  $\lambda$  определяем как средневзвешенные в зависимости от объемной доли жидких компонент  $\beta_{\text{ж}}$ :

$$c\rho = (c\rho)_T(1 - \beta_{\text{ж}}) + (c\rho)_{\text{ж}}\beta_{\text{ж}}$$

$$\lambda = \lambda_T(1 - \beta_{\text{ж}}) + \lambda_{\text{ж}}\beta_{\text{ж}}$$

По сравнению с др-стадией здесь учитываем конвективный перенос и три группы химических реакций: распада в жидкой среде, распада в твердой среде, экзотермические объемные в жидкой среде. Начальным условием при интегрировании уравнения (18) будет равенство  $T = T_{\text{ж}}$ . Одно из граничных условий (на границе с др-стадией) — это равенство (11). Другим граничным условием, если гетерогенные реакции еще не начались, будет одно из условий (5). На этом этапе развития процесса, когда гетерогенные реакции на ПРФ еще не начались, она неподвижна.

Контрольным условием, определяющим начало протекания гетерогенных химических реакций, (при наличии окисляющих реагентов) будет такая величина молекулярной массы хотя бы одной из компонент ЖВС, при которой она может вступать в химическое взаимодействие с окисляющими реагентами диффундирующими из газовой фазы.

Можно предположить, что гетерогенные реакции начнутся позднее объемных экзотермических в ЖВС. Более того, экзотермические реакции в ЖВС являются источником пополнения низкомолекулярных компонент, которые в свою очередь вступают в химическое взаимодействие с продуктами деструкции, что в конечном итоге приводит к стабилизации молекулярной массы находящихся в ЖВС компонент в окрестности ПРФ на некотором минимальном уровне.

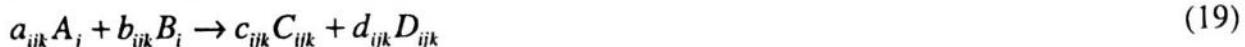
Присутствующие в пределах стадии Жукова твердые компоненты могут выходить на ПРФ, но она в этом случае будет иметь сложный (выпукло-вогнутый) характер, а процессы в ЖВС перестанут быть одномерными.

Доля  $1 - \beta_{\text{ж}}$  твердых компонент определяется в процессе решения задачи, и они не должны участвовать в гетерогенных химических реакциях (очаговое горение). При определенных условиях вся ПРФ может быть заполнена жидкими компонентами. Случай очагового горения в данной работе не рассматриваем.

На этапе, пока топливо еще не горит, поставщиком газообразных реагентов может быть только воспламенитель, а процесс гетерогенного взаимодействия будет развиваться во времени, хотя и достаточно интенсивно.

В получаемом ниже выражении для линейной скорости горения число ( $ijk$ )-ых реакций  $i$ -го газообразного реагента с  $j$ -ой компонентой стадии Жукова, но соответствующей ПРФ, так же как количество компонент, способных реагировать с газообразными реагентами на начальной стадии развития гетерогенного химического взаимодействия будет эволюционировать во времени с определенной степенью интенсивности. Поэтому скорость горения для этого этапа развития процесса горения будет зависеть не только от внешних факторов (волновые процессы в газовой фазе, количество газообразных реагентов, интенсивность прогрева и т.д.), но и от внутренних: готовности соответствующего количества компонент стадии Жукова, находящихся на ПРФ, взаимодействовать с газообразными реагентами.

Для получения выражения для линейной скорости горения твердого топлива будем рассматривать необратимые реакции вида:



Здесь  $a, b, c, d$  с индексами  $ijk$  — стехиометрические коэффициенты.

Продукты взаимодействия  $C_{ijk}$  и  $D_{ijk}$  могут быть оба газообразными или один из них, например,  $C_{ijk}$  газообразный, а другой  $D_{ijk}$  твердый.

В качестве твердого вещества может образовываться углерод в виде волокон. Поэтому образование твердого продукта взаимодействия не будем увязывать с замедлением процесса перемещения ПРФ.

Не будем здесь рассматривать и возможную обратимость реакций (19), т.к. по сути развития процесса он очень сильно сдвинут в сторону образования продуктов взаимодействия. Обозначим  $\dot{m}_i, \dot{m}_j$  — секундные расходы  $i$ -ой и  $j$ -ой компонент, участвующих в  $(ijk)$ -ой реакции.

Тогда, используя уравнение необратимой химической реакции (19), можно написать следующую пропорцию

$$\dot{m}_j = \frac{a_{ijk}\mu_j}{b_{ijk}\mu_i} \dot{m}_i, \quad (20)$$

где  $\mu_i, \mu_j$  — молекулярные массы компонент  $B_i$  и  $A_j$

С другой стороны сумма  $\dot{m}_i + \dot{m}_j$  равна общему количеству вещества, участвующему в  $(ijk)$ -ой реакции, то есть

$$\dot{m}_i + \dot{m}_j = \dot{m}_{ijk} = \rho_{\infty} \varphi_{ijk} (\alpha_i) K_{ijk} (T_s) \quad (21)$$

Ввиду гетерогенности процесса рассматриваем зависимость скорости химической реакции только от концентрации газообразного реагента. Наличие реагента в К-фазе предполагается. Явный учет величины концентрации  $\alpha_j$  будет осуществлен ниже. Решая два линейных уравнения, получим

$$\dot{m}_i = \dot{m}_{ijk} \left( 1 + \frac{a_{ijk}\mu_j}{b_{ijk}\mu_i} \right)^{-1} \quad (22)$$

$$\dot{m}_j = \dot{m}_{ijk} \left( 1 + \frac{b_{ijk}\mu_i}{a_{ijk}\mu_j} \right)^{-1} \quad (23)$$

Если число реакций между  $i$ -ым и  $j$ -ым реагентами равно  $L_{ij}$ , то расход конденсированного  $j$ -го реагента в единицу времени составит

$$\sum_{k=1}^{L_{ij}} \dot{m}_{ijk} \left( 1 + \frac{b_{ijk}\mu_i}{a_{ijk}\mu_j} \right)^{-1}.$$

Суммируя по всем  $M_i$   $j$ -ым компонентам, с которыми  $i$ -ый газообразный реагент может вступать в химическое взаимодействие, найдем:

$$\sum_{j=1}^{M_i} \alpha_j \sum_{k=1}^{L_j} \dot{m}_{ijk} \left( 1 + \frac{b_{ijk} \mu_i}{a_{ijk} \mu_j} \right)^{-1}$$

где  $\alpha_j$  — концентрация любой  $j$ -ой компоненты в ЖВС на ПРФ, так как вклад каждой  $j$ -ой компоненты в расходование К-фазы осуществляется пропорционально ее концентрации в ЖВС.

Количество  $M_i$ , числа компонент ЖВС, с которыми  $i$ -ый газообразный реагент вступает в химическое взаимодействие, присваиваем индекс  $i$ , так как разные  $i$ -ые реагенты обладают неодинаковой способностью к химическому взаимодействию.

Просуммировав, наконец, по всем  $N$   $i$ -ым реагентам, найдем

$$\rho_{\infty} U_{\infty} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \alpha_j \sum_{k=1}^{L_j} \dot{m}_{ijk} \left( 1 + \frac{b_{ijk} \mu_i}{a_{ijk} \mu_j} \right)^{-1} \quad (24)$$

Поскольку  $\dot{m}_{ijk}$  пропорционально  $\rho_{\infty}$ , то из последнего равенства получим

$$U_{\infty} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \sum_{k=1}^{L_j} S_{ijk}, \quad (25)$$

где

$$S_{ijk} = \alpha_j \phi_{ijk}(\alpha_i) K_{ijk}(T_s) \left( 1 + \frac{b_{ijk} \mu_i}{a_{ijk} \mu_j} \right)^{-1} \quad (26)$$

Выражение (25) позволяет определить перемещение ПРФ за счет протекания гетерогенных химических реакций (19).

Но на процесс перемещения ПРФ будут оказывать влияние еще два физических фактора: испарение и конденсация.

Оценим величины их массовых скоростей приближенно формулами [21]:

$$(\dot{m}_\ell)_{исп} = \left( \frac{\mu_\ell}{2\pi k T_s} \right)^{0.5} P_{\ell} \exp \left( -\frac{H_\ell}{RT_s} \right) \quad (27)$$

$$(\dot{m}_\ell)_{конд} = \left( \frac{\mu_\ell}{2\pi k T_s} \right)^{0.5} P \alpha_{\ell s} \quad (28)$$

Здесь

$P_\ell$  — концентрация насыщенных паров  $\ell$ -го вещества (известная функция температуры)

$k$  — постоянная Больцмана

$H_\ell$  — теплота испарения

$R$  — универсальная газовая постоянная

$\mu_\ell$  — молекулярная масса испаряющегося или конденсирующегося вещества

$\alpha_\ell$  — концентрация в газовой фазе конденсирующегося вещества.

Испаряются и конденсируются непосредственно компоненты ЖВС, находящиеся при температуре  $T_s$  в жидким состоянии.

Будут испаряться и растворенные в ЖВС газы. Последние конденсироваться не будут. Поэтому количество  $M_{\text{исп}}$  испарившихся компонент будет превышать количество  $M_{\text{конд}}$  конденсирующихся.

В результате для линейной скорости перемещения ПРФ получим следующее выражение

$$U_T = U_{\infty} + \frac{1}{\rho_{\infty}} \left[ \sum_{t=1}^{M_{\text{исп}}} (\dot{m}_t)_{\text{исп}} - \sum_{t=1}^{M_{\text{конд}}} (\dot{m}_t)_{\text{конд}} \right] \quad (29)$$

Скорость перемещения ПРФ обычно называют скоростью горения твердого топлива.

Как видим, она прежде всего зависит от температуры  $T_s$  ПРФ и концентраций  $\alpha_i$  газообразных реагентов и  $\alpha_j$  конденсированных компонент ЖВС.

Определенное влияние будут оказывать концентрации  $\alpha_t$  испарившихся, но не успевших разложиться в газовой фазе, а потому конденсирующихся компонент ЖВС. Влияние температуры заряда ( $T_{\text{зар}}$ ) и давления на величину  $U_T$  определится в результате решения сопряженной задачи. Найдя выражение для  $U_T$ , запишем второе граничное условие для решения уравнения (18).

Для этого рассмотрим вновь неподвижный объем  $\delta W$  (рис.8). и применим к нему законы сохранения массы и энергии.

Общий расход массы вещества будет удовлетворять уравнению

$$\rho_r V_r = U_T (\rho_{\infty} - \rho_r) \quad (30)$$

Это так называемое баллистическое уравнение, хорошо известное во внутренней баллистике [22].

Используя затем закон сохранения энергии, будем иметь:

$$\begin{aligned} \rho_r E_r U_T dt dS - \rho_{\infty} c_{\infty} T_S U_T dt dS &= \lambda_{\infty} \frac{\partial T_s}{\partial x} dt dS - \lambda_r \frac{\partial T_r}{\partial x} dt dS - \\ - \rho_r V_r H_r dt dS + \sum_{t=1}^{M_{\text{исп}}} (\dot{m}_t)_{\text{исп}} H_t dt dS - \sum_{t=1}^{M_{\text{конд}}} (\dot{m}_t)_{\text{конд}} (\tilde{H}_t)_{\text{конд}} dt dS + \\ + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \sum_{k=1}^{L_{ij}} \rho_{\infty} Q_{ijk} \varphi_{ijk}(\alpha_i) \alpha_j K_{ijk}(T_s) U_T dt dS \end{aligned}$$

Отсюда

$$-\lambda_{\infty} \frac{\partial T_s}{\partial x} = -\lambda_r \frac{\partial T_r}{\partial x} + q_s, \quad (31)$$

где

$$\begin{aligned} q_s &= \rho_{\infty} U_T \left[ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \sum_{k=1}^{L_{ij}} \alpha_j \varphi_{ijk}(\alpha_i) Q_{ijk} K_{ijk}(T_s) + c_{\infty} T_s - \right. \\ &\quad \left. + H_r \left( 1 - \frac{\rho_r}{\rho_{\infty}} \right) - E_r \frac{\rho_r}{\rho_{\infty}} \right] + \sum_{t=1}^{M_{\text{исп}}} (\dot{m}_t H_t)_{\text{исп}} + \sum_{t=1}^{M_{\text{конд}}} (\dot{m}_t \tilde{H}_t)_{\text{конд}} \end{aligned} \quad (32)$$

Величины полных удельных внутренней энергии и энталпии в окрестности ПРФ

$$E_r = \frac{W_n^2}{2} + c_V T_s$$

$$H_r = \frac{W_n^2}{2} + c_p T_s$$

имеют кинетическую составляющую  $\frac{W_n^2}{2}$  много меньшую, чем тепловая, и поэтому могут быть записаны в виде

$$E_r = c_V T_s$$

$$H_r = c_p T_s$$

Равенство (31) должно использоваться в качестве второго граничного условия при решении уравнения (18) после того, как начнут протекать гетерогенные химические реакции на ПРФ.

В уравнениях для концентраций в ЖВС появляется еще один фактор — диффузия и они становятся параболическими. Для любой  $i$ -ой компоненты имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} = & -U_T \frac{\partial \alpha_i}{\partial x} - V \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} D_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial x} + \\ & + \sum_{j=1}^{n_i} \varphi_j(\alpha_j) K_j(T) + \sum_{j=1}^{\bar{n}_i} \sum_{k=1}^{m_{ij}} \varphi_{kj}(\alpha_k, \alpha_j) K_{kj}(T) \end{aligned} \quad (33)$$

$(i = 1, 2, \dots,)$

Уравнения (33) записаны только для жидких компонент.

Твердые компоненты и в пределах стадии Жукова должны рассчитываться с помощью уравнения (15). При известных величинах концентраций жидких компонент их объемная доля будет равна

$$\beta_{\infty} = \rho \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\rho_i}, \quad (34)$$

поскольку масса каждой жидкой компоненты в элементарном объеме  $dW$  равна

$$dm_i = \rho_i dW_i = \rho \alpha_i dW.$$

Здесь  $\rho_i$  — физическая плотность вещества  $i$ -ой жидкой компоненты,  $dW_i$  — фактический объем, который занимает в ЖВС  $i$ -ая жидкая компонента.

Отсюда

$$dW_i = \frac{dm_i}{\rho_i} = \rho \frac{\alpha_i}{\rho_i} dW$$

Суммируя по всем жидким компонентам, найдем выражение (34).

Когда твердые компоненты исчезнут,  $\beta_{\infty}$  будет равно единице.

Первым источником слагаемым в правой части уравнения (33) учтены реакции распада, в которых образуется или расходится  $i$ -ая компонента, вторым источником слагаемым учитывается приход и расход  $i$ -ой компоненты в результате протекания экзотермических химических реакций в стадии Жукова. Они объемные, поэтому концентрационная зави-

смость скорости химических реакций имеет два аргумента  $k$ -ый и  $j$ -ый. Среди них может быть и  $i$ -ый. Числа  $n_i$ ,  $\bar{n}_i$ ,  $m_{ij}$  свои для каждой  $i$ -ой компоненты.

Для решения уравнений (33) необходимо задать начальные и граничные условия.

В качестве начальных будут концентрации, равные нолю. Границное условие внутри стадии Жукова должно соответствовать той величине координаты  $x$ , при которой соответствующая компонента начинает появляться. Ее значение при этой координате равно нолю.

Вторые граничные условия должны быть заданы на ПРФ после того, как начнут протекать гетерогенные реакции.

Применяя к объему  $\delta W$  (рис.8) закон сохранения массы для  $i$ -ой компоненты стадии Жукова получим

$$\rho_r \alpha_i^r U_T dt dS - \rho_\infty \alpha_i^\infty U_T dt dS = \rho_\infty D_i^\infty \frac{\partial \alpha_i^\infty}{\partial x} dt dS - \\ - D_i^r \frac{\partial \rho_i^r \alpha_i^r}{\partial x} dt dS - \rho_r V_r \alpha_i^r dt dS - \alpha_i^\infty \sum_{j=1}^{N_i} \sum_{k=1}^{L_j} \dot{m}_{ijk} \left( 1 + \frac{b_{ijk} \mu_i}{a_{ijk} \mu_j} \right)^{-1} dt dS$$

Отсюда, сокращая на  $dt dS$  будем иметь:

$$-D_i^\infty \rho_\infty \frac{\partial \alpha_i^\infty}{\partial x} = -D_i^r \frac{\partial \rho_i^r \alpha_i^r}{\partial x} - \alpha_i^\infty \sum_{j=1}^{N_i} \sum_{k=1}^{L_j} \dot{m}_{ijk} \left( 1 + \frac{b_{ijk} \mu_i}{a_{ijk} \mu_j} \right)^{-1} + \rho_\infty U_T (\alpha_i^\infty - \alpha_i^r) \quad (35)$$

В полученном уравнении  $N_i$  — это число окисляющих реагентов, с которыми  $i$ -ая компонента вступает в химическое взаимодействие.

$D_i^\infty$ ,  $D_i^r$  — коэффициенты диффузии  $i$ -ой компоненты в жидкой и газообразной средах;  $\alpha_i^\infty$ ,  $\alpha_i^r$  — концентрации  $i$ -ой компоненты в жидкой и газообразной средах

В газообразной среде  $i$ -ая жидккая компонента может появиться в результате испарения, хотя в уравнении (35) процесс испарения не учитывается, т.к. он не изменяет массу  $i$ -ой компоненты в объеме  $\delta W$ .

Другими словами, можно утверждать, что концентрация  $\alpha_i^r$  любой жидкой компоненты в газообразной среде ничтожная. Поэтому с хорошей точностью уравнение (35) можно использовать в виде:

$$-D_i^\infty \rho_\infty \frac{\partial \alpha_i^\infty}{\partial x} = \rho_\infty U_T \alpha_i^\infty - \alpha_i^\infty \sum_{j=1}^{N_i} \sum_{k=1}^{L_j} \dot{m}_{ijk} \left( 1 + \frac{b_{ijk} \mu_i}{a_{ijk} \mu_j} \right)^{-1} \quad (36)$$

В числе компонент, находящихся на ПРФ со стороны ЖВС, будут и растворенные газообразные вещества. Их концентрации в ЖВС невелики, но будем считать, что эти компоненты не участвуют в химических гетерогенных реакциях, зато могут быть результатом (продуктами) гетерогенного химического взаимодействия.

Поэтому для растворенных в ЖВС газообразных веществ запишем следующее уравнение

$$-D_i^\infty \rho_\infty \frac{\partial \alpha_i^\infty}{\partial x} = -D_i^r \frac{\partial \rho_i^r \alpha_i^r}{\partial x} + \sum_{v=1}^{\tilde{N}_i} \sum_{j=1}^{\tilde{M}_v} \sum_{k=1}^{\tilde{L}_{vj}} \frac{c_{vjk} \mu_c}{b_{vjk} \mu_v + a_{vjk} \mu_j} \quad (37)$$

где  $\tilde{N}_i$ ,  $\tilde{M}_{iv}$ ,  $\tilde{L}_{ivj}$  — количества гетерогенных реакций, в которых образуется  $i$ -ое газообразное вещество.

Однако, и в данном уравнении слагаемым  $D_i^r \frac{\partial \rho_i^r \alpha_i^r}{\partial x}$  можно пренебречь по сравнению со слагаемым  $D_i^r \rho_{\infty} \frac{\partial \alpha_i^r}{\partial x}$ , при этом, как показано в работе [23], можно считать выполняющееся следующее равенство

$$\frac{\partial \alpha_i^r}{\partial x} = 0 \quad (38)$$

Этим равенством воспользуемся как граничным условием при расчете распределения концентраций  $\alpha_i^r$  в газовой фазе. Аналогичное условие будет справедливо для большинства газообразных веществ в газовой фазе и только для тех из них, которые образуются при гетерогенных реакциях или расходуются при их протекании, имеем следующие уравнения:

$$-D_i^r \frac{\partial \rho_i^r \alpha_i^r}{\partial x} = \Pi_{pi} \quad (39)$$

$$\Pi_{pi} = \begin{cases} \alpha_i^r \rho_{\infty} U_T + \sum_{j=1}^{N_i} \alpha_j \sum_{k=1}^{L_{ij}} \dot{m}_{ijk} \left( 1 + \frac{a_{ijk} \mu_j}{b_{ijk} \mu_i} \right)^{-1} & \text{для расходующихся газообразных веществ} \\ - \sum_{v=1}^{\tilde{N}_i} \sum_{j=1}^{\tilde{M}_{iv}} \sum_{k=1}^{\tilde{L}_{ivj}} \frac{c_{vjk} \mu_c}{a_{vjk} \mu_j + b_{vjk} \mu_v} & \text{для образующихся газообразных веществ} \end{cases}$$

$$(i = 1, 2, \dots, N)$$

где  $\tilde{N}_i$ ,  $\tilde{M}_{iv}$ ,  $\tilde{L}_{ivj}$  — количества гетерогенных реакций, в которых образуются  $i$ -ые рассматриваемые газообразные вещества.

Поскольку в реакциях (19) в правой части может находиться два вида газообразных веществ, то в уравнении (39), в этом случае, вместо параметров, соответствующих  $C_{ijk}$ , можно использовать параметры, относящиеся к веществу  $D_{ijk}$ .

Среди веществ  $D_{ijk}$  могут оказаться и такие, молекулы которых не могут находиться в газообразном состоянии.

В качестве примера можно назвать углерод. Он может образовываться в ЖВС и в виде нитей выходить в газовую фазу, где и будет сгорать в реакциях с CO, O, O<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub>, OH и другими газообразными компонентами.

В газовой фазе для баллиститных топлив реакций с образованием углерода обычно не наблюдается, а если он будет образовываться как  $D_{ijk}$  продукт, то его можно рассматривать как газ: ввиду того, что доля его будет мала, он не успеет сформировать устойчивых кластерных структур и сгорит в реакциях кислород и водород содержащих газообразных компонент.

Переходя, далее, в газовую фазу и продолжая рассматривать одномерный случай, необходимо записать уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial c \rho T}{\partial t} = -U_T \frac{\partial c \rho T}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \rho V H + \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \rho \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{m_i} Q_{ij} \varphi_{ij}(\alpha_i, \alpha_j) K_{ij}(T) \quad (40)$$

и совокупность газофазных уравнений диффузии:

$$\frac{\partial \rho \alpha_i}{\partial t} = -U_T \frac{\partial \rho \alpha_i}{\partial x} - \frac{\partial \rho V \alpha_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} D_i \frac{\partial \rho \alpha_i}{\partial x} + \rho \sum_{k=1}^{\tilde{M}_i} \sum_{j=1}^{\tilde{m}_{ik}} \varphi_{kj}(\alpha_k, \alpha_j) K_{kj}(T) \quad (41)$$

$(i = 1, 2, \dots, M)$

Здесь  $M$  — количество газообразных компонентов;

$m_i$  — число реакций между двумя любыми  $i$ -ым и  $j$ -ым компонентами из  $M$ ;

$\tilde{m}_{ik}$  — число реакций между  $k$ -ым и  $j$ -ым реагентами, при которых образуется или расходится  $i$ -ая компонента;

$\tilde{M}_i$  — общее число  $k$ -ых реагентов, взаимодействующих с  $j$ -ым в том числе и с участием  $i$ -го реагента (образованием или расходованием).

Плотность тока  $\rho V$  в уравнениях (40, 41) в рассматриваемом одномерном случае удовлетворяет уравнению (30) и является постоянной величиной.

Для решения уравнений (40, 41) необходимо задать начальные и граничные условия.

Но прежде, чем формулировать начальные и граничные условия, следует определиться с подходом к расчету величин газодинамических параметров. С целью упрощения задачи расчет параметров в свободном объеме можно выполнить в термодинамической постановке [22].

Тогда

$$\frac{d\rho W}{dt} = S_T \rho_T U_T + \dot{m}_{by} - \dot{m} \quad (42)$$

$$\frac{d\rho EW}{dt} = S_T \rho_T U_T H_T + (\dot{m}H)_{by} - \dot{m}H - q \quad (43)$$

$$p = \rho RT \quad (44)$$

Здесь  $S_T \rho_T U_T$  — приход массы при горении основного заряда. Пока топливо не горит  $U_T = 0$  и приход массы обеспечивается за счет горения заряда воспламенителя.

$\dot{m} = AF_{kp}p$  — расход массы через сопло.

Коэффициент истечения  $A$  считаем известным. Зависимость его величины от времени для начального периода работы двигателя может быть определена на основе газодинамических невязких или вязких потоков с высокой точностью решением отдельной задачи [18, 19].

$H$  — энтальпия

$q$  — потери энергии на нагрев стенок корпуса двигателя и поверхности заряда.

Для определения величины  $q$  как функции времени параметры, определяемые на основе уравнений (42, 43) (сюда следует добавить еще расчет равновесного состава продуктов сгорания в зависимости от  $p$  и  $T$  [22], которые, в свою очередь, являются функциями времени), при решении уравнений (40) и (41) следует считать выполняющимися на бесконечности.

Практически это незначительный пространственный тепломассовый интервал (ПТМИ), величина которого определится вместе с расчетом  $q(t)$  методом последовательных приближений.

жений. Конечно, необходимо рассчитывать тепловые потоки по массе топлива и в материал оболочки с их фактическими теплофизическими характеристиками.

В первом приближении величину  $W$  при расчете  $p$  и  $T$  можно взять без учета ПТМИ и не учитывать теплопотери, затем следует решить уравнения (40, 41), рассчитать ПТМИ и тепловые потоки.

После этого следует скорректировать величину  $W$ , использовать полученную зависимость для тепловых потерь и повторить расчет. Поскольку величина теплопотерь не определяющая, то после двух-трех приближений процесс вычислений сойдется.

При этом, решая уравнения (40) и (41), на границе с топливом до воспламенения заряда используем, условия (5), (38), а после воспламенения — уравнение (31) и вновь условие (38), но вместе с уравнениями (39).

В свободном объеме при  $x \rightarrow \infty$  используем равенства

$$\begin{aligned} T &= T_{np}^{\Gamma}(t) \\ \alpha_i^{\Gamma} &= \alpha_{i,np}^{\Gamma}(t) \end{aligned} \quad (45)$$

где  $T_{np}^{\Gamma}(t)$ ,  $\alpha_{i,np}^{\Gamma}(t)$  — температура и концентрации продуктов сгорания, определяемые на основе решений уравнений (42, 43).

После сгорания воспламенителя и достижения квазистационарного состояния необходимость в уравнениях (42, 43) отпадёт и задача может решаться под заданные величины давления  $p$  и температуры  $T$  с одновременным расчетом неравновесного и равновесного составов продуктов сгорания решением уравнений (41).

В более общем случае, когда в свободном объеме аппарата высокого давления желателен учет переменности величин давления и температуры по объему двигателя, необходимо решать газодинамическую задачу. Здесь тоже можно наметить ряд приближенных постановок, реализация которых может находиться в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Простейшая из них следующая.

Поскольку твердое топливо очень хороший теплоизолятор, то процессы в К-фазе заряда вновь можно считать одномерными, а в газовой фазе решать вязкую газодинамическую задачу. Это позволит выявить все отрывные зоны в газовой фазе и их влияние на теплообмен, получить постепенное воспламенение и нестационарное выгорание.

Одновременно выяснится акустическая ситуация во время работы двигателя. Если будут заметны стабильные колебания давления, то задачу и в К-фазе следует рассматривать в 3-х мерной постановке. Под воздействием акустических колебаний ЖВС начнет деформироваться (неустойчивость Кельвина-Гельмгольца [26]) в пределах своей толщины, принуждая жидкую среду перетекать из зон с более высоким давлением (пучности) в зоны с более низким давлением (рис.9). Появится взаимовлияние эволюционирующих на горящей поверхности плавных углублений и выступов с вязким потоком газов. Возникнут возмущения теплового потока в К-фазе, изменится процесс выгорания твердого топлива, появятся колебания давления, тяги, вибрационные колебания двигателя, а это, в свою очередь, вновь скажется на величинах внутрибаллистических параметров.

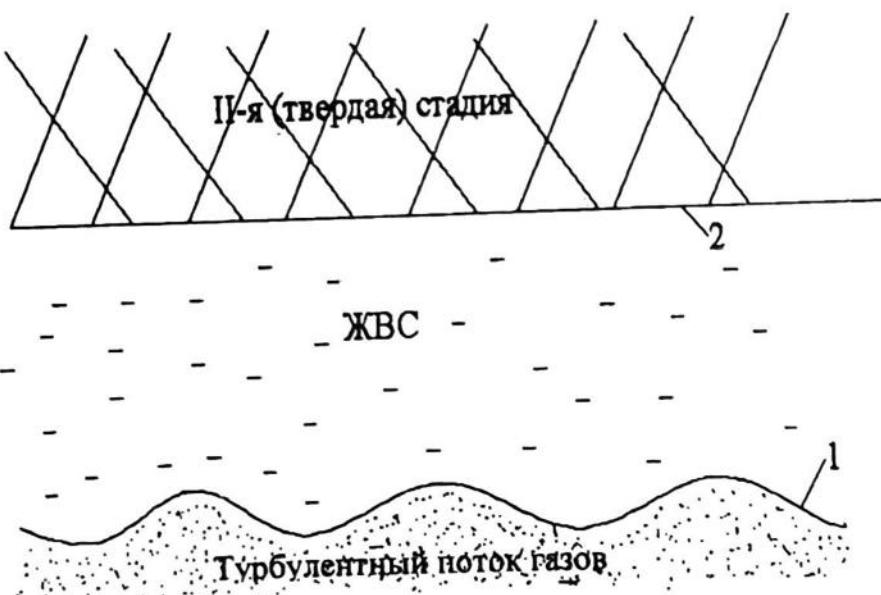


Рис. 9. Положение ЖВС между твердой К-фазой и газовой фазой:

- 1 – граница между ЖВС и газовой фазой;
- 2 – граница между ЖВС (стадия Жукова) и др. стадией

Предлагаемая постановка открывает новые интересные перспективы более точного теоретического исследования внутрибаллистических параметров, ранее представлявшихся не возможными.

Воспламенение заряда твердого топлива с помощью тепла, поступающего от продуктов сгорания заряда воспламенителя, является одним из вариантов решения воспламенительной проблемы. Есть и другие подходы: воспламенение лучистой энергией, тепловым импульсом при нагревании сгорающей спирали и т.д. Поэтому представляет интерес рассмотреть случай, когда топливо нагревается некоторым тепловым импульсом, но не от движущихся горящих продуктов сгорания. В этом случае около воспламеняемой поверхности не будет окисляющих реагентов.

Прогрев до начала протекания экзотермических реакций будет осуществляться примерно также как и при нагреве от горячих продуктов сгорания заряда воспламенителя.

Гетерогенные же реакции на этой стадии не могут начаться из-за отсутствия в газовой фазе окисляющих реагентов.

Поэтому в реакционной зоне ЖВС температура будет расти, распад компонентов ЖВС будет существенно более глубоким и завершится образованием пузырьков в близкой окрестности ПРФ. Этот процесс может быть весьма интенсивным, а задача о процессах в ЖВС в этом случае будет 3-х мерной.

Схлопывающиеся пузырьки, сжатые внутри ЖВС собственными силами поверхностного натяжения, будут диспергировать в свободный объем часть жидких компонентов ЖВС вместе с газообразными веществами, содержащимися в пузырьках.

Этот процесс, сопровождаемый испарением с ПРФ, будет продолжаться, пока в газовой фазе не накопится достаточное количество газообразных веществ, способных начать реагировать гетерогенно с компонентами ЖВС на ПРФ. Ясно, что в этот период ЖВС будет разо-

грет сильнее, чем при стационарном горении и при воспламенении горячими продуктами сгорания заряда воспламенителя.

Толщины прогретого слоя в целом и стадии Жукова будут тоже большими, а перемещение ПРФ за счет, в основном, диспергирования и схлопывания пузырьков не достаточно быстрым.

Когда же после накопления газообразных веществ в газовой фазе топливо начнет гореть, должен пройти переходный период, прежде чем горение стабилизируется и станет квазистационарным.

Определенную роль будет играть величина свободного объема, и чем она меньше, тем быстрее начнется горение и меньше будет переходный период. Свое влияние должно оказать и начальное давление, локализующие горячие газы в непосредственной окрестности ПРФ.

Следует отметить, что прибор постоянного давления, широко используемый для определения величины скорости горения экспериментально, всем перечисленным требованиям хорошо удовлетворяет.

Диспергирование, которое, как физическое явление, с полным правом может быть названо эффектом Похила (в честь профессора Похила ПФ [11], подробно изучавшего это явление экспериментально), имеет место не только при воспламенении без использования горячих газообразных продуктов. При понижении давления, действующего на ПРФ, скорость ее перемещения замедляется и образующиеся газообразные вещества накапливаются в жидкой фазе до критических концентраций. Поэтому, когда давление оказывается ниже некоторой критической величины, начнут образовываться пузырьки. При подходе ПРФ к такому пузырьку, сжатому силами поверхностного натяжения, он схлопывается и из него выбрасываются газообразные вещества. Вместе с ними захватывается часть жидких компонентов и диспергирует в свободный объем. Поэтому в свободном объеме будет формироваться гетерогенная среда, которая может существовать продолжительное время.

В современных условиях данная проблема может быть решена не только экспериментально, но и теоретически, так же как и проблема воспламенения тепловым потоком, но без использования заряда воспламенителя.

## МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ С ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

Перейдем к рассмотрению процесса горения смесевых твердых топлив (СТТ), или ТТ с гетерогенной структурой и прежде всего металлизированных ТТ. Их особенностью является неоднородность свойств как материалов. Будем рассматривать случай использования достаточно крупных частиц окислителя, например, перхлората аммония (ПХА). Частицы ПХА обволакиваются связкой. В связке будут находиться распределенные по размерам частицы металла. В данной работе ограничимся рассмотрением алюминия, имеющего размеры, не превышающие нескольких микрон.

Металл в СТТ может и отсутствовать.

Ввиду 3-х мерности протекающих в СТТ процессов в данной работе ограничимся качественным описанием физико-химических процессов. Но это такое описание, которое во всех без исключения рассматриваемых случаях базируется на явлениях, допускающих количест-

венную интерпретацию. Многие из них (явлений) были предметом рассмотрения ранее. На соответствующие работы делаются ссылки.

Сначала рассмотрим случай, когда частицы ПХА имеют одинаковый размер, и более чем на порядок превосходят максимальный из размеров частиц металла. Считаем, что ПРФ для связки перемещается быстрее, чем аналогичная поверхность для ПХА. Случай, когда быстрее перемещается поверхность частиц ПХА, рассмотрен в работе [27].

На рис.10а приведено сечение фрагмента топлива, проходящее через четыре частицы ПХА. Связка, расположенная между частицами ПХА занимает объем, который с учетом информации о его влиянии на агломерацию частиц металла, анализируемой в работах [28-29], в работе [30] назван "карманом". Он в самом деле как бы открывается с одной стороны — со стороны ПРФ, пересекающейся с зернами 1, 2 ПХА.

На рис.8а показаны ЖВС и его границы со свободным объемом и твердой частью прогретого слоя. Как и для однородных (гомогенных) по свойствам топлив в пределах прогретого слоя связки можно выделить I-ую, II-ую и III-ую стадии (табл. 2).

Однако в данном случае приходится рассматривать некоторый элемент связки, расположенный между показанными на рис.10а частицами ПХА. Расстояние между частицами ПХА невелико и обычно не превышает величины поперечного размера частицы ПХА.

Минимальные расстояния, соответствующие межкарманным мостикам (рис. 10б) и того меньше — обычно несколько микрон. В этих условиях ПРФ 5 (рис. 10б) будет искривленной. Этому будут способствовать еще и реакции вдоль границы контакта связки с частицами ПХА. В этом случае давление в ЖВС будет больше, чем давление в свободном объеме. В соответствии с формулой Лапласа можем записать

$$p_{\infty} = p_r + \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (46)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение ПРФ,

$R_1, R_2$  — радиусы кривизны ПРФ в направлениях  $x$  и  $z$  декартовых координат, различные для различных точек ПРФ.

Поэтому все уравнения в ЖВС и твердой части прогретого слоя необходимо рассматривать в 3-х мерном варианте. Пространственным будет и уравнение для ПРФ

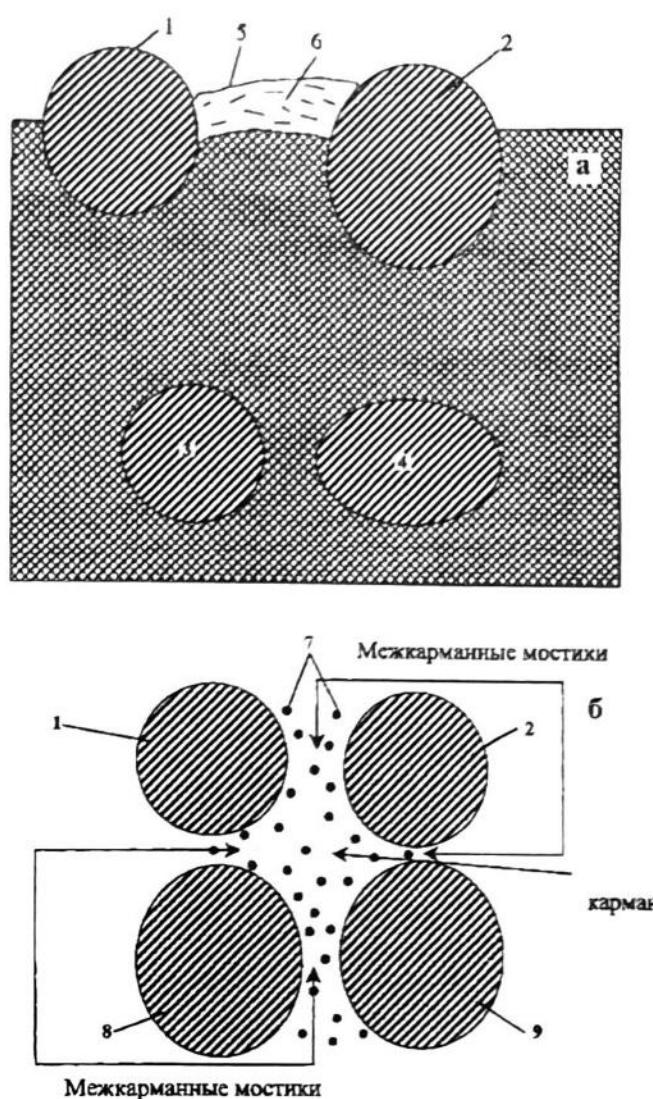
$$\frac{\partial y}{\partial t} = U_t \sqrt{1 + \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)^2}, \quad (47)$$

где  $U_t$  — линейная скорость перемещения ПРФ,

$y$  — пространственная координата, являющаяся функцией времени и двух других пространственных координат  $x$  и  $z$  и соответствующая ПРФ.

Метод решения уравнения (47) изложен в работе [31].

В то же время в прогретом слое связки можно выделить те же стадии процесса разложения, что и для однородных топлив, а для скорости перемещения ПРФ в направлении внутренней нормали можно написать такое же выражение (29). Однако наличие в прогретом слое топлива частиц металла делает необходимым рассмотрение их эволюции.



**Рис. 10.** Нормальное (а) к поверхности заряда и параллельные (б) ей сечения прогретого слоя твердого топлива.

1, 2, 8, 9 – частицы ПХА на поверхности раздела фаз 5;  
3, 4 – частицы ПХА в глубине прогретого слоя (к – фазы топлива);  
6 – ЖВС, стадия Жукова; 7 – частицы металла

Перемещению в направлении внутренней нормали ПРФ предшествует распространение тепловой волны, в которой частицы металла интенсивно нагреваются.

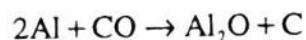
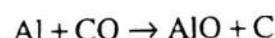
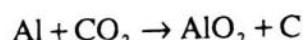
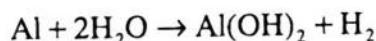
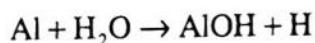
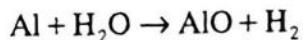
Если частицы металла вводятся в топливо не в виде соединения, например, в виде гидрида металла, то они покрыты окисногидроксидной пленкой ( $\text{AlO(OH)}$ ). Коэффициенты линейного расширения алюминия и его оксида различаются примерно в четыре раза. Поэтому при нагреве оксидная пленка на частицах металла рвется.

Температура ПРФ примерно равна 1000К. При этих условиях алюминий будет жидким, а его окисел — твердым. ПРФ будет иметь поверхностную пленку (ПП), через которую будут проходить газы, но будут задерживаться частицы металла.

Перемещаясь в направлении внутренней нормали, ПП ЖВС будет перемещать и частицы (капли) металла. Они будут контактировать с выходящими на ПРФ новыми жидкими частицами металла и сливаться с ними в более крупные образования (агломераты). На поверхно-

сти таких агломератов будут находиться меньшие по размерам фрагменты оксидной пленки исходных частиц металла.

При протекании химических реакций в ЖВС среди других продуктов химического взаимодействия образуется углерод. Последний образует структуру, называемую каркасом [32]. При перемещении ПРФ в направлении внутренней нормали углеродный каркас (УК) (рис.11) выступает за пределы ПРФ. Движущиеся под воздействием ПРФ агломераты металла будут оставлять на твердом углеродном каркасе окисную пленку. В итоге поверхность агломерата со стороны газовой фазы будет тем более свободной от оксида, чем продолжительнее перемещается агломерат. Если металл вводится в топливо в составе частиц гидрида алюминия, то при выходе к ПРФ частицы металла тоже оказываются голыми. Газообразные окисляющие реагенты будут диффундировать из свободного объема на ПРФ и также как со связкой будут вступать в гетерогенное химическое взаимодействие с агломератами. Для паров воды  $H_2O$ , окиси углерода  $CO$ , углекислого газа  $CO_2$  и гидрокисла  $OH$  можно написать следующие гетерогенные реакции с Al:



(A)

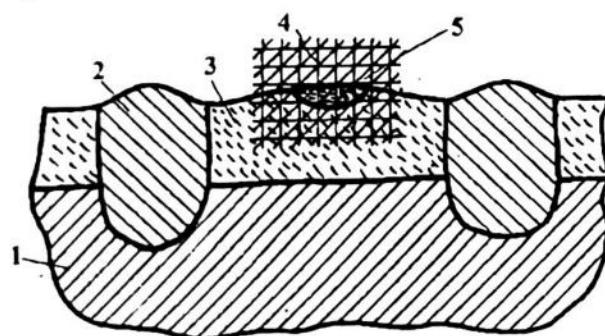
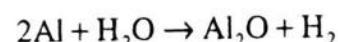
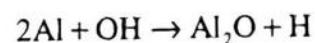
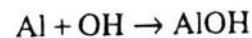
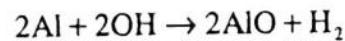
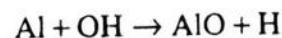
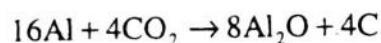
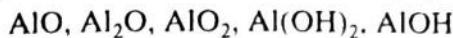


Рис. 11. Прогретый слой для фрагмента ТСТ

1. Связка. 2. Частица ПХА. 3. Жидковязкий слой. 4. Углеродный каркас. 5. Агломерат

Продуктами их взаимодействия будут газообразные вещества



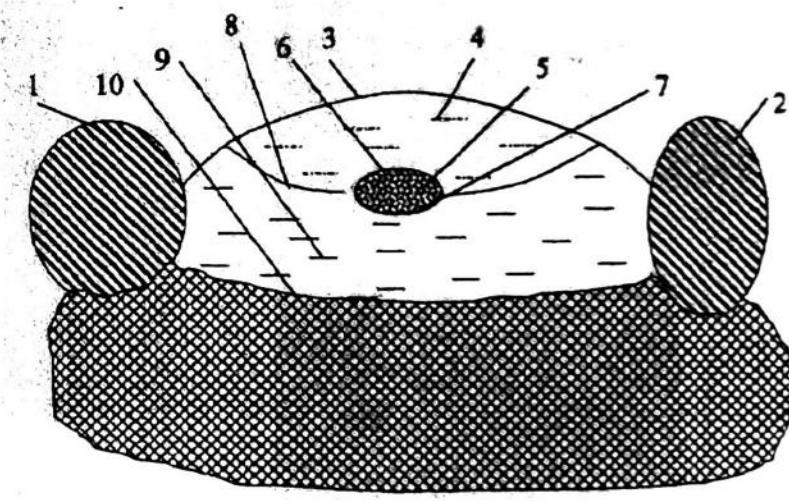
и конденсированные углерод и  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Прежде чем образуется твердый оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , необходимо осуществление нескольких других этапов химического взаимодействия. Поэтому оголенная поверхность агломерата остается доступной для дальнейшего химического взаимодействия с газообразными окисляющими реагентами.

В процессе протекания этих реакций выделяется тепло, металл агломерата разогревается и достигает состояния такого роста температуры, который характерен для процесса теплового взрыва.

Локально температура достигает уровня, превышающего температуру плавления окисной пленки и она становится жидкой.

После достижения состояния теплового взрыва температура на границе "агломерат-связка" оказывается столь высокой, что последняя начинает интенсивно испаряться и сбрасывает агломерат вместе с УК. После чего цикл формирования УК, агломерата, разогрева металла и сброса агломерата повторяется. Такой колебательный процесс на длине "кармана" может успеть повториться более одного раза.

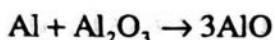
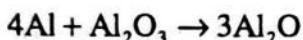
На рис.12 показан пузырь, разделяющий агломерат и ЖВС. Увеличение размеров пузыря будет происходить за счет испарения на участках границы 8 агломерата и ЖВС. И как только размеры паровой полости окажутся достаточно большими, а давление в полости позволит преодолеть сопротивление ПП, агломерат вместе с УК и находящимся на нем оксидом алюминия улетит с поверхности топлива.



**Рис. 12.** Схематическое расположение агломерата металла, парового пузыря и жидкоквазкого слоя в пространстве между частицами ПХА:

1,2 – частицы ПХА; 3 – поверхность между агломератом металла и газовой фазой; 4 – агломерат; 5 – паровой пузырь; 6 – поверхность между паровым пузырем и агломератом; 7- поверхность между паровым пузырем и ЖВС связки; 8 – поверхность между агломератом и ЖВС связки; 9 – ЖВС связки; 10 – граница внутри связки между стадией Жукова (ЖВС) и др. стадией.

Процесс испарения может дополняться газообразованием в результате взаимодействия металла с его жидким окислом. В этом случае протекают следующие реакции



Практически факт сброса агломерата достаточно увязать с определенным уровнем его температуры, не прибегая к процедуре расчета размеров пузыря и уровня давления в нем.

Будем фиксировать момент сброса агломерата с достижением величины температуры  $T_{ср}$  металлом агломерата.

Надо сказать, что на участке ПРФ, занятом агломератом, взаимодействие связки с газообразными окисляющими реагентами прекращается. Оно будет иметь место только за пределами агломерата. Другими словами, определенное время граница 8 (рис.12) прекратит перемещаться, масса агломерата будет уменьшаться за счет гетерогенных химических реакций на границе 3, но будет увеличиваться подключением к агломерату новых частиц металла, расширением агломерата вдоль ПРФ, соответствующей связке. Этот процесс будет продолжаться, пока агломерат не будет сброшен.

Расчет прихода массы веществ, образующихся в результате протекания реакций А алюминия с газообразными реагентами, с единицы поверхности агломерата может быть осуществлен по формуле:

$$\sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^L \dot{m}_{ik} \frac{c_{ik}\mu_k}{a_{ik}\mu_{Al} + b_{ik}\mu_i}$$

где  $M = 4$ , а номерами от единицы до четырех обозначены молекулы паров воды, углекислого газа, угарного газа и гидроксила, соответственно. Приход молекулярного углерода с единицы поверхности агломерата определяется аналогичным выражением:

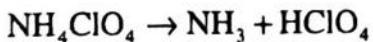
$$\sum_{i=2}^3 \sum_{k=1}^2 \dot{m}_{ik} \frac{c_{ik}\mu_c}{a_{ik}\mu_{Al} + b_{ik}\mu_i}$$

Здесь  $\mu_c$  — молекулярная масса углерода.

В итоге над агломератом будут образовываться и поступать в свободный объем только газообразные соединения с алюминием и молекулы углерода, а над участками, свободными от агломерата, — продукты взаимодействия окисляющих газообразных реагентов с компонентами ЖВС связки.

Далее, остановимся на рассмотрении процесса разложения ПХА.

В пространство над распадающимися частицами ПХА в результате протекания необратимых химических реакций распада



будут поступать газообразные вещества, на основе которых формируется большая совокупность химических объемных реакций [33] с газообразными веществами, диффундирующими из равновесной зоны, из зон взаимодействия металла и связки с окисляющими газообразными реагентами, продуктами их взаимного реагирования и собственными промежуточными веществами.

Величину линейной скорости распада ПХА, если пренебречь влиянием испарения и конденсацией его паров, можно определить по формуле

$$U_{\text{ПХА}} = K_1(T_{\text{ПХА}}) + K_2(T_{\text{ПХА}}) \quad (48)$$

где  $K_i(T_{\text{ПХА}})$ ,  $i = 1, 2$  относится к первой и второй реакциям (П) распада ПХА, соответственно.

При этом

$$\dot{m}_1 = \rho_{\text{ПХА}} K_1(T_{\text{ПХА}})$$

$$\dot{m}_2 = \rho_{\text{ПХА}} K_2(T_{\text{ПХА}})$$

$T_{\text{ПХА}}$  — температура поверхности распадающегося ПХА

Величину температуры, распределенной объему частицы ПХА, необходимо рассчитывать одновременно с температурой связки. При известных величинах скоростей  $\dot{m}_1$  и  $\dot{m}_2$  распада ПХА в двух написанных выше необратимых реакциях (П) скорости прихода продуктов распада определяются формулами

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{NH}_3} &= \frac{\mu_{\text{NH}_3}}{\mu_{\text{ПХА}}} \dot{m}_1 & \dot{m}_{\text{HClO}_4} &= \frac{\mu_{\text{HClO}_4}}{\mu_{\text{ПХА}}} \dot{m}_1 & \dot{m}_{\text{N}_2} &= \frac{\mu_{\text{N}_2}}{2\mu_{\text{ПХА}}} \dot{m}_2 \\ \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{3\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{2\mu_{\text{ПХА}}} \dot{m}_2 & \dot{m}_{\text{O}_2} &= \frac{5\mu_{\text{O}_2}}{4\mu_{\text{ПХА}}} \dot{m}_2 & \dot{m}_{\text{HCl}} &= \frac{\mu_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{ПХА}}} \dot{m}_2 \end{aligned}$$

Для расчета концентраций всей совокупности газообразных веществ, образующихся в газовой фазе, включая окрестность ПРФ, используем уравнения типа (41). Один из примеров, где в газовой фазе одновременно рассматривается 243 реакции, исследован в работе [34].

Для металлизированных ТС надо несколько изменить выражение для линейной скорости горения, поскольку из-за диспергирования в поток агломератов поступление массы будет происходить скачком (отрезок АВ на рис. 10).

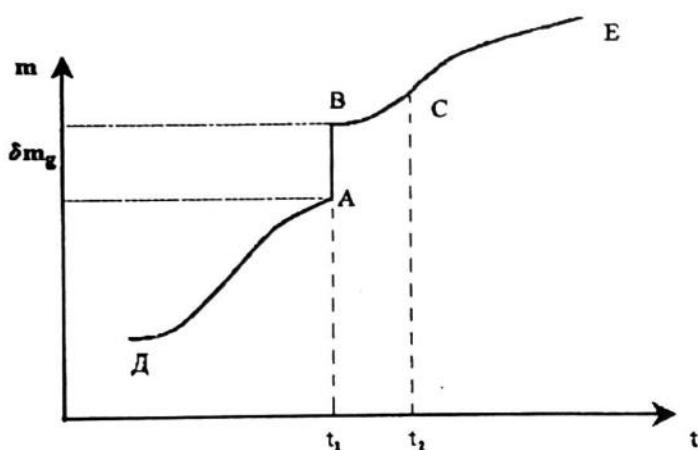
Здесь отрезки ДА и ВСЕ соответствуют интервалам времени с непрерывным поступлением массы и с линейной скоростью, удовлетворяющей формулам (29, 48). Отрезок АВ соответствует скачкообразному приходу массы (диспергированию).

В момент времени  $t = t_1$ , величина линейной скорости горения бесконечно велика. В этом случае, как это сделано в работе [27], можно говорить только о средней скорости горения на некотором временном интервале. На рис. 13 показан отрезок времени  $t_2 - t_1$ . Для этого интервала времени можно написать

$$\rho_{cp} U_{cp} = \frac{\delta m_o + \int_{t_1}^{t_2} \dot{m} dt}{t_2 - t_1} \quad (49)$$

где  $\dot{m}$  — массовая скорость горения ТС для отрезка ВС кривой.

Если рассматривать неметаллизированные ТС, то скачка в приходе массы при горении топлива из-за диспергирования агломератов металла и его окисла не будет.



**Рис. 13.** Изменение прихода массы продуктов сгорания при горении ТСТ в окрестности момента времени  $t=t_1$ , когда имеет место диспергирование в свободный объем агломерата металла

DA, BCE – отрезок непрерывного поступления массы;

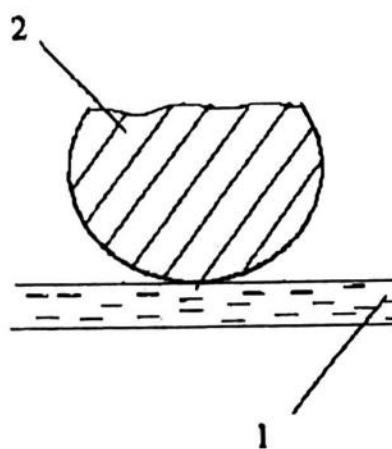
AB – отрезок скачкообразного поступления массы  $\delta m_g$ ;

$t_2 - t_1$  – интервал осреднения величины скорости горения

Но если скорость перемещения ПРФ для связки  $U_{\alpha}$  больше, чем для ПХА  $U_{PXA}$  (рис.14), то воссоздадутся условия, когда диспергировать будут не успевшие разложитьсь частицы ПХА. Это явление будет иметь место как для металлизированных, так и неметаллизированных СТТ.

Средняя скорость горения может оцениваться и в этом случае по формуле (49).

После диспергирования остатка частицы ПХА, благодаря межкарманным мостикам (рис.14), воссоздадутся условия, когда ЖВС будет охвачена достаточно большая поверхность, близкая к плоской. Влияние сил поверхностного натяжения будет невелико и расплавленные частицы будут поступать в поток, не агломерируя. Это случай докарманного поступления частиц металла, пока ПРФ не достигнет вершин зерен ПХА и вновь не войдет в объемы между зернами ПХА, образующими карманы.



**Рис. 14.** Жидковязкий слой (1) и частица ПХА (2) в момент, когда ПРФ оказалась под частицей ПХА в пределах межкарманного мостика

Если разогрев агломератов развивается достаточно вяло (низкое давление, высокий теплообмен или другие причины), его размеры могут стать большими и агломераты двух или нескольких соседних карманов могут слиться. Предполагаем при этом, что рост температуры в агломератах имеет место и процесс разогрева агломерата (в том числе и объединенного) завершится со временем достижением состояния типа теплового взрыва.

Межкарманное объединение агломератов может быть наиболее выраженным, если ПХА имеет, например, две фракции — мелкую и крупную. Здесь причиной слияния агломератов для двух или нескольких мелких карманов будут размеры этих карманов в пределах одного большого кармана (рис. 15).

Рис. 15 заимствован из работы [36], где обсуждался один из возможных расчетных случаев формирования агломератов по межкарманному механизму, когда размеры частиц ПХА удовлетворяют условию:

$$D_1 > D_2 > D_3 > \dots$$

где  $D_1, D_2, D_3$  — характерные размеры частиц фракций ПХА, введенных в топливо.

В рассматриваемом случае агломераты по межкарманному механизму будут образовываться при обычных режимах горения СТТ.

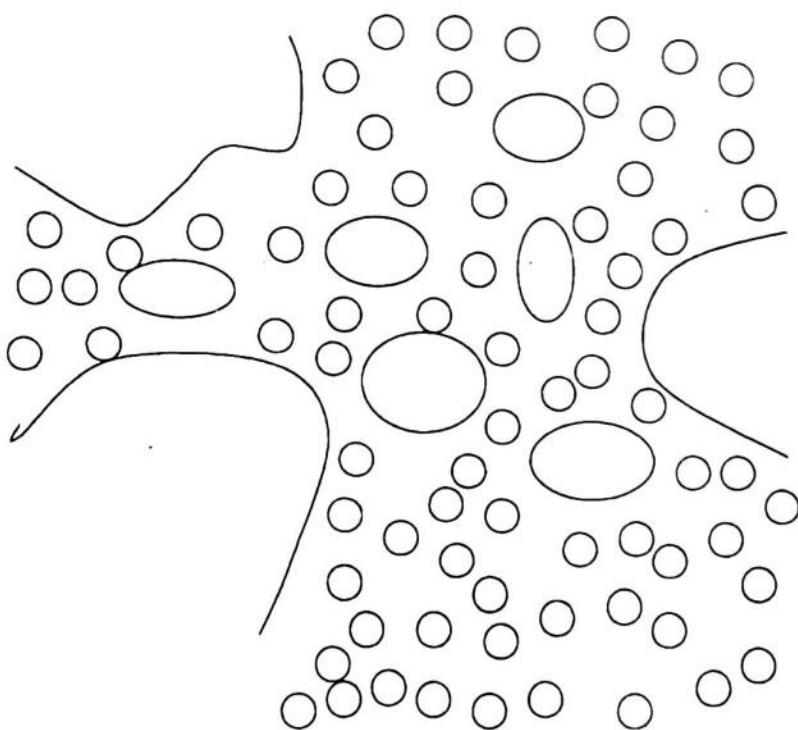


Рис. 15. Частицы ПХА трех фракций на поверхности границы ТСТ

## ЭВОЛЮЦИОНИРОВАНИЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ ПОТОКА

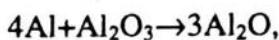
После поступления агломерата в поток он под действием поверхностного натяжения приобретает форму, близкую к сферической. Однако, наличие в его составе оксида и углеродного каркаса делают невозможным приобретение агломератом точно сферического образования.

Решение в ЖВС 3-х мерной задачи о расчете концентраций веществ, образующихся в ЖВС, позволит установить конкретную конфигурацию углеродного каркаса. За его эволюционированием в пределах агломерата можно проследить исследуя движение агломерата в потоке. Как следует из экспериментальных данных [37], агломерат в потоке разворачивается так, что оксид оказывается расположенным с подветренной стороны, а спереди от движущегося агломерата оказывается шлейф, состоящий из частиц мелкодисперсного (МД) оксида и кластеров, образованных молекулами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис.16).

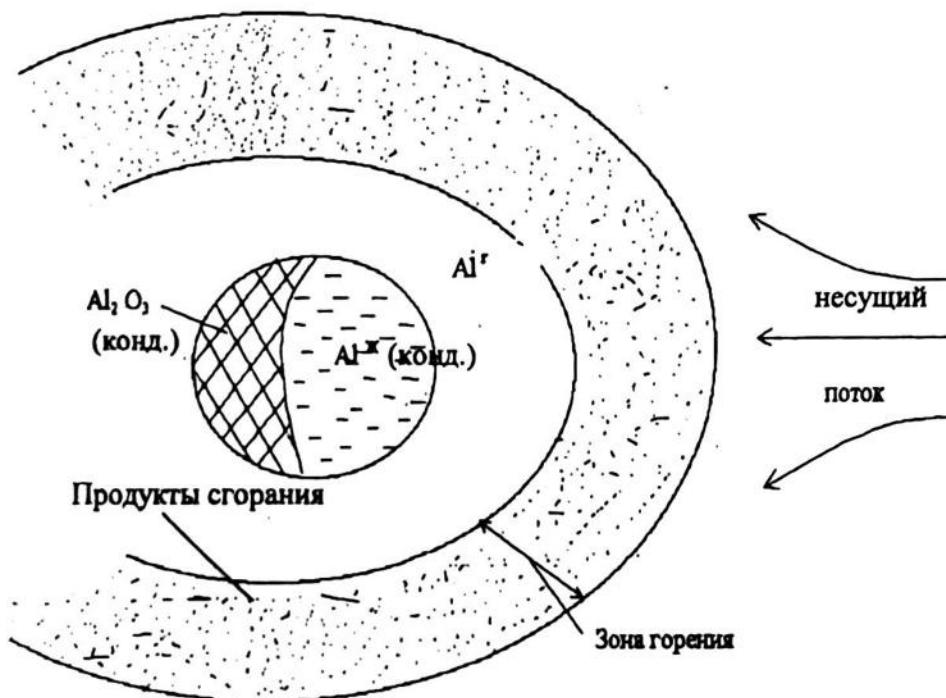
На поверхность металла агломерата обтекающим его потоком ПС выносятся окисляющие газообразные реагенты и МД оксид. В потоке свой вклад вносит и диффузия реагентов. Что касается МД оксида, то здесь целесообразнее рассматривать его траектории, пересекающиеся с контуром агломерата, так как речь идет о столкновениях двух жидких капель.

Чтобы ответить на вопрос: захватит ли агломерат каплю оксида, надо решить отдельную задачу о их соударении.

Между металлом и оксидом будет протекать основная химическая реакция



в которой расходуется не только оксид, но и металл.



**Рис. 16.** Агломерат или частица металла с нашлепкой из оксида в потоке продуктов сгорания ТСТ (рисунок заимствован из работы [34])

Образующиеся газообразные вещества, содержащие алюминий, после достижения критических условий сформируют систему пузырьков, которые, достигнув определенных размеров, будут преодолевать поверхностное натяжение "нашлепки" из оксида, прорывать поверхность "нашлепки" и истекать в окружающее пространство.

Металлы агломерата испаряется, пролетающие и диффундирующие окисляющие газообразные ПС вступают с парами металла в химическое взаимодействие. Часть окисляющих реагентов достигнет поверхности металла агломерата и вступит с ним в гетерогенное химическое взаимодействие. Система химических реакций (А) была приведена выше для этапа, когда оксид был еще в составе ЖВС. Образующиеся газообразные вещества, содержащие алюминий, поступают в поток и доокисляются до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Окисляющие реагенты, способные взаимодействовать с углеродом каркаса в составе агломерата, будут превращать его газообразные вещества.

Если в поток поступают одиночные частицы (например, по докарманному механизму), то для них будет существовать инкубационный период, пока находящаяся на частице и лопнувшая оксидная пленка не станет жидкой.

Взаимодействием между металлом и окисляющими реагентами вдоль трещин пленки оксида, по-видимому, можно пренебречь.

Маловероятным представляется и диффузия окисляющих реагентов через твердую оксидную пленку и взаимодействие под ней с металлом. Если же поступившая в поток частица (капля) металла не содержит пленки, то тогда начнутся гетерогенные реакции с окисляющими реагентами на поверхности частицы, а как только она начнет интенсивно испаряться, начнутся химические реакции с ее парами и вне частицы.

После достижения оксидом температуры плавления он ожигается и свернется на поверхности частицы в каплю-“нашлепку”. Начнутся гетерогенные реакции на поверхности частицы, начнется испарение и химической взаимодействие вне частицы, начнется взаимодействие между металлом и оксидом.

Образующиеся молекулы оксида по схеме Беккера-Дёринга-Фольмера вступают между собой в кинетическое взаимодействие (нуклеация) и, пройдя через стадию существования неустойчивых образований, достигают масс, которые могут устойчиво увеличиваться в размерах при кинетическом взаимодействии с другими жидкими частицами оксида (явление коагуляция). Такие частицы уже не будут гореть, а их возможной коагуляцией с горящими частицами будем пренебрегать. Этот процесс подробно описан в работах [25, 38].

Совокупность газообразных веществ и конденсированных частиц (К-частиц) различных размеров образует гетерогенный поток двух видов субстанций, взаимодействующих между собой в соответствии с законами сохранения массы, импульса и энергии.

Их эволюционирование подробно изложено в работе [25].

Можно предложить и более детальные механизмы взаимодействия, если отказаться от явного учета распределения К-частиц по фракциям. Их размеры при этом, конечно, не изменятся, но появится возможность аккуратно рассчитывать влияние формы частицы на ее обтекание вязким турбулентным потоком газообразных веществ.

При соударении таких частиц возможны их слияние [39], но и закрутки.

И.М. Васенин [40] специально анализировал этот процесс и показал, что существует режим, когда капли жидкого оксида сливаются и объединяются, сливаются и разлетаются, одна капля "простреливает" другую, сохраняя, в основном, свою индивидуальность. Вращающиеся капли могут дробиться.

Такой анализ удобно выполнять не сразу для всей области интегрирования, а фрагментарно: вся область решается, следуя подходу академика Рахматуллина Х.А. [41], а некоторый движущийся фрагмент, взаимодействуя с учетом соблюдения законов сохранения физики с граничащей с ним частью общей области интегрирования, выделяется и в нем подробно изучаются все явления взаимодействия К-частиц между собой и с газообразными веществами.

## О ПАРАМЕТРАХ СФОРМУЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ СООТНОШЕНИЙ

В целом математическая модель физико-химических процессов получалась довольно громоздкой.

Однако для ее реализации требуемые виды параметров нигде не выходят за пределы их общепринятой в науке совокупности. Физические процессы в газовой фазе всегда характеризовались коэффициентами: теплопроводности  $\lambda$ , вязкости  $\mu$ , диффузии  $D$ , коэффициентами теплоемкости  $C_p$  (изобарным) и  $C_v$  (изохорным) и газовой постоянной  $R$ .

Существуют известные методы их экспериментального определения и теоретического расчета [44].

В конденсированной фазе (твердое состояние) используются коэффициенты: теплопроводности  $\lambda$ , модуля упругости  $E$ , коэффициента Пуассона  $k$ , коэффициента теплоемкости  $c$ , плотности  $\rho$ .

В жидкости нет модуля упругости и коэффициента Пуассона, но есть коэффициент диффузии  $D$ .

И для конденсированной фазы разработаны методы экспериментального определения величин перечисленных параметров.

Поверхности перехода твердого состояния в жидкое, а также жидкого в газообразное характеризуются помимо этого поверхностным напряжением.

Каждая химическая реакция характеризуется тремя параметрами: энергией активации  $E_a$ , предэкспонентом  $k_0$  и тепловым эффектом  $Q$ , сопровождающим протекание реакции.

Конечно, в целом констант много, но это реальность.

Уход от нее означает ухудшение модели и плохое согласование теории с экспериментом, а это означает появление не имеющих реального физического смысла коэффициентов согласования.

Ярким примером здесь может служить полуэмпирическая модель турбулентности, например,  $(k, \varepsilon)$ -модель, где для согласования с экспериментом только двух уравнений потребовалось шесть констант. Поэтому лучше стремиться считать точно и пренебрегать только несущественными факторами.

Для определения величин всей совокупности констант необходима разработка специальной методики.

Одна должна опираться на прямые эксперименты, теоретические результаты (последние желательно все равно проверить экспериментально) и решение обратных задач.

Из всей большой совокупности процессов желательно выделение каких-то частных явлений, в которых имеют место интересующие нас процессы, например, химические реакции, константы которых в таких условиях могут определяться проще.

В целом же над установлением величин параметров предстоит серьезная работа.

Это же подтверждает и анализ работ [35, 43], где предпринимались попытки решать подобного рода задачи для обширных систем дифференциальных уравнений, содержащих большое число констант, величины которых так или иначе должны были находиться на основе согласования с экспериментом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа имеющейся экспериментальной информации и теоретических результатов разработана математическая модель физико-химических процессов, происходящих в конденсированной фазе твердого топлива (ТТ), в газовой фазе и на поверхности раздела фаз.

Сформулированная совокупность соотношений позволяет теоретически сначала найти такую композицию ТТ, при которой зависимость скорости горения от давления, начальной температуры заряда и напряженно-деформированного состояния топлива, а также его эрозионные свойства оказываются приемлемыми, и только потом изготавливать ТТ.

Предлагаемая математическая модель позволяет детальнее исследовать физико-химические явления, сопровождающие процессы горения как в конденсированной, так и в газовой фазах и решить ряд новых задач, постановка (формулировка) которых ранее не была ясной.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я.Б., Лейпунский О.И., Либрович В.Б. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975. 131с.
2. Зельдович Я.Б. "К теории горения порохов и взрывчатых веществ" в книге "Теория горения порохов и взрывчатых веществ". М.: Наука, 1982. С.49-86.
3. Новожилов Б.В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973. 176с.
4. Жуков Б.П. Докторская диссертация, М.:РАН, 1951. 224с.
5. Под редакцией Г.В. Саковича; Авторы: Гусаченко Л.К., Зарко В.Е., Зырянов В.Я., Бобрышев В.П. Моделирование процессов горения твердых топлив. Новосибирск: Наука, 1985. 256с.
6. Коробейничев О.П. Докторская диссертация. Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1985. 290с.
7. Ермолин Н.Е. Модель кинетики химических реакций в пламенах хлорной кислоты с аммиаком. Журнал ФГВ, 1995. Т.31. №5. С.58-69.
8. Бабук В.А. Горение металлического горючего в составе ракетных топлив. Сборник лекций Международной школы-семинара "Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем". С.-Петербург, 1996. С.74-85.

9. Кондратьев В.Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: Наука, 1958.
10. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л., 1934.
11. Похил П.Ф. Докторская диссертация. М.: Ин-т хим. физики РАН, 1954. 202с.
12. Бекстед М. и др. РТК, 1970, 8, 12, 107.
13. Мортимер К.Т. Теплоты реакций и прочность связей. М.: Мир, 1964. 287с.
14. Ветвиев В.И. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Изд. АН СССР, 1962.
15. Краткий справочник физико-химических величин. М.: Химия, 1965. 137с.
16. Мелвин Хьюз Физическая химия. Кн. 1 и 2. М.: Ил. 1962.
17. Паушкин Я.М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива. М.: Наука, 1978. 192 с.
18. Конкин А.А. Углеродные и другие жаропрочные волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 375 с.
19. Ordelt Z. Makromol. Chem., 1963. Vol. 68. P. 166.
20. Жуков Б.П. Открытие №106. Диплом комитета по изобретениям и открытиям СССР от 25.10.85.
21. Зверев И.Н., Смирнов Н.Н. Газодинамика горения. М.:Изд-во МГУ, 1987. 310с.
22. Соркин Р.Е. Газотермодинамика ракетных двигателей на твердом топливе. М.:Наука, 1967. 366с.
23. Липанов А.М. Граничные условия на подвижной границе при решении задач внутренней баллистики (феноменологический подход). Журнал ФГВ. Новосибирск, 1993. №6. С.320-329.
24. Липанов А.М., Кисаров Ю.Ф., Ключников И.Г. "Асимптотический метод численного решения уравнений гидромеханики" в сборнике докладов на международной конференции по внутрикамерным процессам "Проблемы конверсии и экологии энергетических материалов" (ICOC-96), Россия, С.-Петербург, 3-7 июня 1996г., часть 2.
25. A. Lipanov On the actual problems concerning the interior ballistics of solid propellant rocket Izhevsk, 1996, p.37.
26. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 730с. С.152.
27. Липанов А.М. О математических моделях физико-химических процессов в окрестности границ свободного объема РДТТ в сборнике "Современные проблемы ракетной техники". Ижевск, 1997. С.138-153.
28. Price E.W., Crump J.E., Christensen H.C. and Sehgal R. Comment on the Article "Alumina Size Distributions from High-Pressure Composite Solid Propellant Combustion" AIAA Journal. 1965. Vol.3, №9. P.1453-1454.
29. Crump J.E. "Photographic Survey of Aluminum Combustion in Solid Propellants" Proceedings of the 1-st Interagency Chemical Rocket Propulsion Group Combustion Instability Conference, CPIA Publication №68, January 1965.
30. Григорьев В.Г., Зарко В.Е., Карасев В.В. Агломерация алюминия при горении модельных смесей на основе ПХА. Тезисы докладов 13-ой Всесоюзной конференции по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса: ОГУ им.Мечникова, 1979. С.42.

31. Липанов А.М. О методе решения пространственного уравнения поверхности горения. Журнал ФГВ, в печати.
32. Бабук В.А., Белов В.П., Ходосов В.В., Шелухин Г.Г. Исследование агломерации частиц алюминия при горении в составе смесевых конденсированных систем. Журнал ФГВ, 1985. Т.21. №3. С.20-26.
33. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Фомин В.М. Расчет кинетики и установление механизма химических реакций в пламени перхлората аммония. Журнал ФГВ. Т.18. №2. С.61-70.
34. Коробейничев О.П., Чернов А.А., Емельянов И.Д., Ермолин Н.Е., Трофимычева Т.В. Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени смесевого состава на основе ПХА и полибутадиенового каучука. Журнал ФГВ, 1990. №3. С.46-55.
35. Химический энциклопедический словарь. М.:Изд-во Сов. энциклопедия, 1983. 791с.
36. Ковалев О.Б. Диссертация. Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1998. 257с.
37. Бабук В.А., Белов В.А., Шелухин Г.Г. Особенности горения частиц алюминия в составе смесевых конденсированных систем при низких и высоких давлениях. Журнал ФГВ, 1981. Т.17. №3. С.26-31.
38. Липанов А.М. Отчет о научно-исследовательской работе "Математическая модель физико-химических процессов в газогенераторах при горении металлизированных твердых топлив". Ижевск, 1989. 114с., инв. №327.
39. Васенин И.М. Докторская диссертация. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 260 с.
40. Рахматуллин Х.А. Газовая и волновая динамика. М.:Изд-во МГУ, 1983. 197с.
41. Беляев А.Д. О горении нитрогликоля. Журнал физической химии. 1950. Т. 14. С.1009.
42. Лейпунский О.И. К вопросу о физических основах внутренней баллистики реактивных снарядов. Докторская диссертация. М.: ИХФ АН СССР, 1945.
43. Калинин В.В., Ковалев Ю.Н., Липанов А.М. Нестационарные процессы и методы прогнозирования узлов РДТТ. М.: Машиностроение, 1986. С. 215.
44. Чепмен С., Каулинг Г. Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ., 1960.
45. «The General Atomic and Molecular Electronic Structure System: Hondo 7» M.Dupuis, J.D.Watts, H.O.Villar, G.J.B.Hurst // Comput.Phys.Comm. 52, 415-425 (1989).

**SUMMARY:** Mathematical model of processes, which flows during the destruction of the nitrocellulose and nitroglycerin mixture as well as propellant containing ammonium perchlorate, aluminum and binder (rubber and epoxy resin) is discussed. Mathematical description of destruction and combustion stages of propellants combustion are explained by the proposed theory.

УДК 536.46+662.23

## COMBUSTION OF HIGH ENERGY HETEROGENEOUS SYSTEM

Yu.V.FROLOV, A.N.PIVKINA

117977 Moscow, Kosygin St.4, Institute of Chemical Physics RAS  
[7777@center.chph.ni](mailto:7777@center.chph.ni)

---

**ABSTRACT.** Combustion of HCS is a complex multistage process depending on many parameters and characterizing by some peculiarities. The order and completeness of deflagration and chemical reaction in the combustion wave depend on not only system energy, but on a composite structure.

Problem of the non-simultaneous bum-out of the components was investigated in different aspects , but there is no study of the combustion front shape with point of view the sample initial structure. Intuitive impression of the chaotic structure and non-uniformity of combustion front was used to plane combustion surface.

The paper is focused on the structure of HCS sample and its influence on the peculiarities of formation combustion front. Some phenomenological aspects are analysed on base of fractal and percolation theory. It is shown the fractal character of particle clusters occurring under certain concentration and the percolation phenomena prove the critical role of the structure in the combustion process. The continuous reaction surface formation is a necessary condition for combustion front propagation across HCS sample in common and for phenomena type agglomeration. Fractal dimension could be a one of key point of the non-simultaneous combustion process investigation.

Novel computer program is used to analyses of combustion front optical imaginations of the combustion propagation. It permit to receive the connection between the green structure of the sample and colour card of combustion front .The brightness of the image could be attributed to the certain temperature level. The information which is produced by fractal analysis give opportunity to reconstruct the temperature-time history of any point of combustion sample.

The deep knowledge of HCS combustion mechanism permits to develop a new processes and to receive new materials.

It is new effective Fair Extinguish Aerosol Generator (FEAG) and nitrogen gas generated composition, which are more effective than conventional systems. Fine non-toxic aerosol could be easily removed after fire put out.

A new technology of titanium powder production was developed on base of combustion synthesise (SHS). The process is ecologically clean, non-waste and needs small amount of additional energy. Titanium powder has a high specific surface ( $>20\text{m}^2/\text{g}$ ) and demonstrate nice chemical activity in reaction (for example with Nitrogen gas or oxidiser).

## 1. INTRODUCTION

Heterogeneous condensed systems (HCS) generally represent a wide range of energy release compositions, which include powders, solid rocket propellants (SRP), pyrotechnics, SHS-compositions, and explosives.

The combustion process efficiency of HCS is a function of its composition and ingredient properties. Usually, HCS consisting of metals with high heat of combustion (boron, aluminum, magnesium, titanium, zirconium, and its alloys), oxidizers (traditionally, nitrates or perchlorates), and binder (rubber, polymers, other organic compounds). Some special additives could be intended in the mixture to meet technical requirements (catalysts, dyes, cake prevention materials, etc.).

All the observed phenomena are interconnected, and result in the combustion wave forming and moving with the certain burning rate. The classical combustion theory does not explain these phenomena.

The process of the combustion wave spreading through the sample has been investigated for many years. Problem of the non-simultaneous burnout of the heterogeneous condensed system (HCS) components was investigated in many aspects, recently reviewed [1], but still there is no study of the combustion front shape connection with the sample structure and combustion parameters. Intuitive impression of the "chaotic" structure and the non-uniformity of the combustion front line was used to approach the "plane" combustion surface (which is to be optimal for the combustion process stability) by means of different technological and chemical variations. The heterogeneity level is a function of physical, chemical and geometrical properties of the components, and of the sample forming technique.

We aim to construct the connection between the sample composition, the initial internal structure, the temperature statement of the sample, and the combustion front shape: burning rate dependence on a particle size, non-simultaneous bum-out of the components, concentration limit of combustion, agglomeration and dispergation of condense phase, destruction and phase transition on combustion wave, etc. There are several physical and chemical processes involved in the combustion front shape formation.

All these processes can influence the observed front morphology, which is the integrated characteristic of the process non-simultaneously. Fractal dimension measurement could be a key point of the non-simultaneous burnout investigation.

The fractal geometry introduced some parameters to distinguish the "chaotic" and "straight" lines - e.g. fractal dimension, the quantitative evaluation of the line ruggedness attained using this geometry appears to be the attractive feature. The first technique used to evaluate the fractal dimension of a rugged boundary is a Richardson technique for studying the structure of coastline [2]. The physical basis of this procedure is relatively easy but difficult to automate on a computer system. Computer-based analysis systems usually use the scan image inspection to transfer it to the computer memory. Firstly algorithm for calculating the fractal dimension of a profile interpreted by a set of parallel lines was suggested by Reid [3]. Next was the dilation algorithm, which was useful but relatively slow.

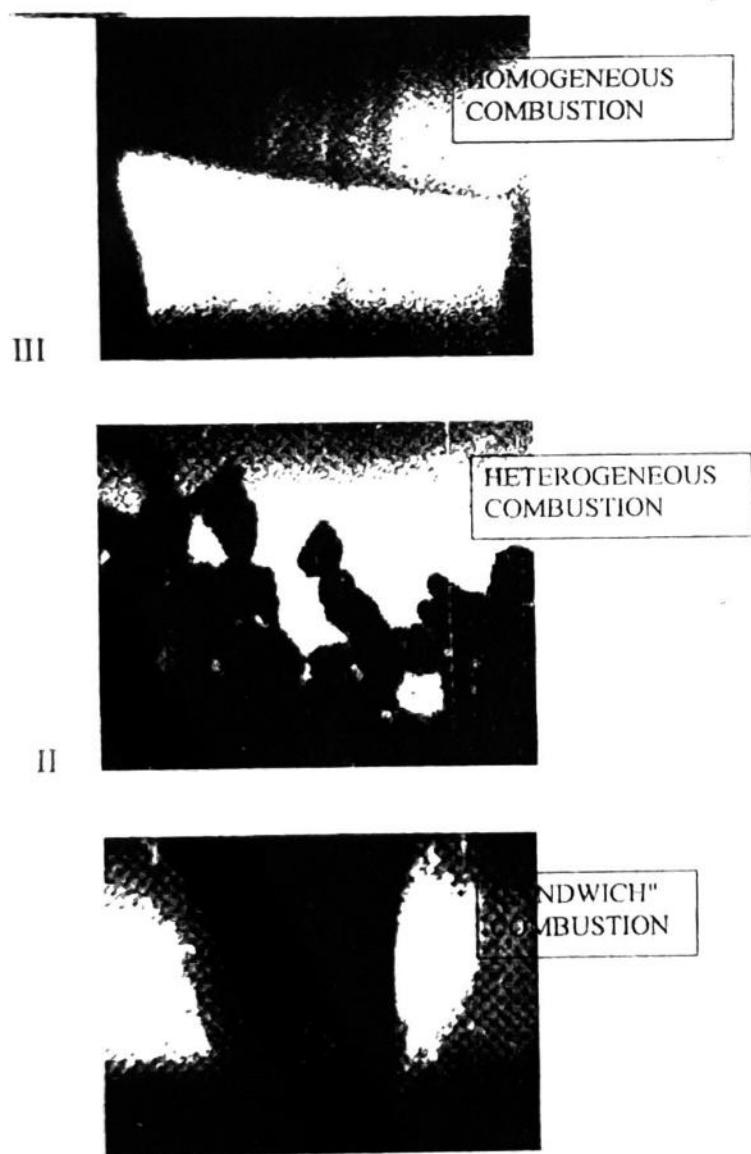
We use the computer program to analyse optical images of the combustion front propagation process [4]. The focus has been done on the combustion front line chaotic structure characterisation.

The brightness of image could be attributed to certain temperature level; therefore investigations have been initiated to study temperature fields geometry in the burning sample. Furthermore, analysis of the information produced by fractal analysis will allow us to reconstruct the temperature-time history for the any point of the sample.

## 2. EXPERIMENTAL PHENOMENA

### 2.1. Burning Rate

Burning rate ( $U$ ) is the integral energetic parameter of HCS combustion process and vary in a wide range - from  $10^2$  mm/s up to  $10^5$  mm/s.



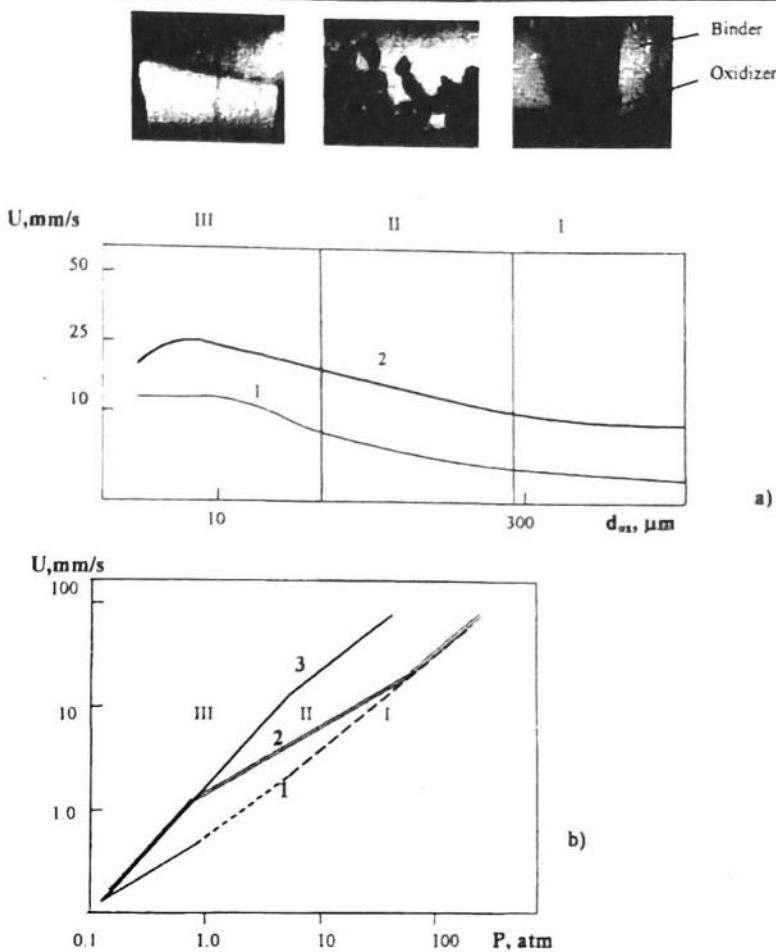
**Fig.1.** Different type of HCS combustion

This parameter is influenced by the energy release process, ambient pressure ( $P$ ) and temperature ( $T$ ), sample microstructure (porosity, particle size, heterogeneity level, etc.).

The burning rate dependence on the component particle size (Fig. 1) with the constancy of the rest parameters is a S-shaped curve, as shown on Figure 2a. There is a weak or no  $U$  dependence on the particle size for the very small ( $\chi/U > d$ , region III) and very large ( $\chi/U < d$ , region I) particles ( $\chi/U$  - is the preheated layer thickness). Region III could be described as "homogeneous" ones with the characteristics zones existence: dark zone, zone of the combustion product mixing, flame zone [5]. Combustion products succeed to mix in the dark zone, and "homogeneous" mixture of binder and oxidizer react in the flame zone.

$$U \propto P^\gamma, \text{ where } \gamma \approx 1.$$

On the other hand - the layer-ordered HCS type of "sandwich", where the combustion front propagates along the contact surface of oxidizer and binder layers [6, 7]. Both cases are examples of the ordered structure of HCS.



**Fig.2.** The burning rate dependence: a) 1-on oxidizer particle size, mixture AP+binder,  $P=\text{const}$ ; 2-on the metal particle size, mixture AP+binder+20%AK,  $d_{\text{ox}}=\text{const}$ , b) on the ambient pressure: 1- $d=250 \text{ mkm}$ , 2- $d=12 \text{ mkm}$ , 3- $d<2 \text{ mkm}$

For the gas released system the burning rate is practically proportional to the pressure value ( $U \propto P$ , where  $\gamma \neq 1$ ). Indicated regimes of HCS combustion and critical particle size values depend on the ambient pressure, because of the pressure influence on the preheating and mixing zone thickness.

Note the ambient pressure growth leads to reduction of the particle size starting values for regions I, III, and to the spreading of intermediate region II Fig. 2b [5].

The intermediate zone (II, region of heterogeneous combustion) is the most difficult for theoretical and experimental studies because of non-linear  $U$  value dependence on the pressure and particle size:

$$U \propto f(d, P^\gamma), \gamma < 1$$

Analogously, the burning rate of the metal-containing SRP increases with the metal particle sizes reduction. The maximum  $U$  value corresponds to the oxidizer and metal particles equality (Fig. 2a):

$$d_{\text{ox}} = d_{\text{me}}$$

The further  $d_{me}$  reduction leads to the U stabilization, and even to decreasing (especially in the range of high metal content).

The same behavior demonstrate HCS on the base of complex oxidizer (AP + HMX). There is a maximum U value for the constant AP particle size but reducing the HMX d value.

For the gasless combustion process (type of termites) components react on the contact boundary through the intermediate layer of reaction products, and the burning rate doesn't depend on the ambient pressure and could be realized in different regimes (auto oscillating, pulse, spots, etc). The thicker products layer the higher it's diffusion resistance, and the lower the reaction rate. For such HCS (i.e. Ti + C, Ti + B) the initial disorder defines not the heat release only, but the different combustion regimes also.

## 2.2. Agglomeration

Agglomeration is the process of the component particle enlargement on the combustion surface or in preheated zone [8]. Generally, agglomeration process has a negative influence on system parameters (energy release, aerosol formation), but in some cases it could have a positive influence (synthesis of compact product, heating of object, etc.). Usually, an agglomeration phenomenon is observed during combustion of metal-containing HCS (Fig. 3).

This process could be divided to some steps [9, 10]: particles collecting, forming of the contacts between particles, coalescence of contacting particles in agglomerate, and it's separation from the combustion surface.

The collecting step is typical for HCS with the components melting on the combustion surface or in preheated zone.

The driving forces are surface tension and gravitation, for the "dry" deflagration case - gravitation and the nonuniformity of the components burning-out. If the metal particles are much

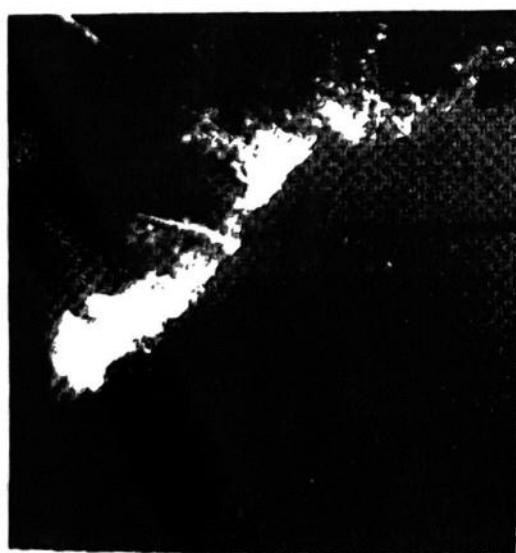
smaller than oxidizer ones, the initial structure is favorable for the metal agglomeration due to the metal particles collection inside the "pockets" of oxidizer even in the initial mixture.

This process has some stages, and depends on the particle size, contact spot surface, and temperature (Fig. 4).

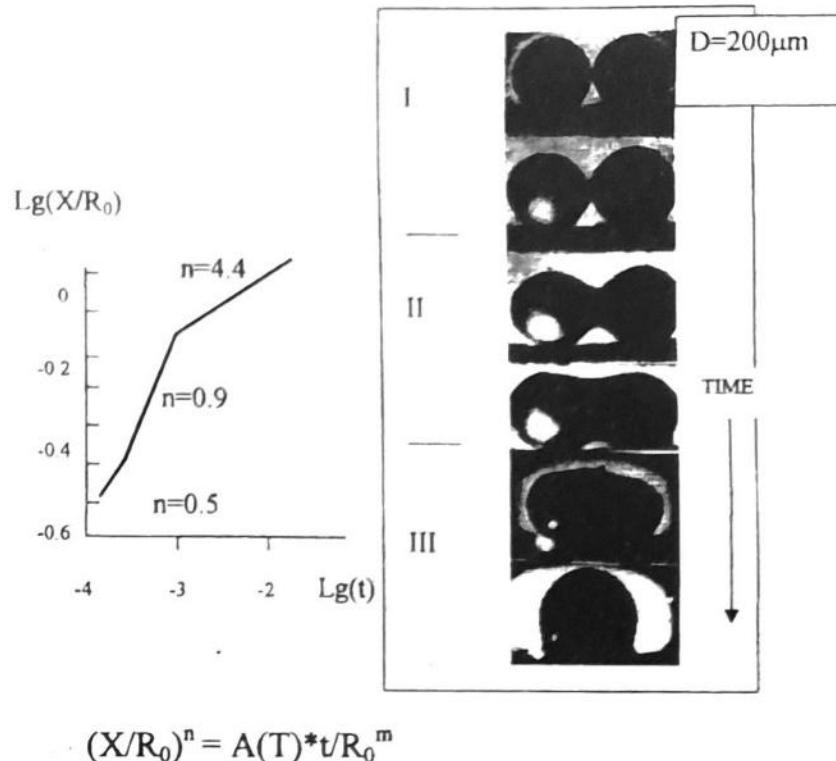
The first stage is the surface diffusion - the mass transfer from the convex sections to the concave surface of isthmus between particles. The next stage comes when the oxide film disappeared at the contact points and the unit "dumbbell-like" particle is formed. The last stage is diffusion leveling of the agglomerate form.

The overall junction process could be analytically expressed as:

$$(X/R_0)^n = A(T) * t / R_0^m,$$



**Fig.3.** Agglomeration of Al particles during HCS combustion: particle's collecting and contact at the combustion surface



**Fig.4.** Particles junction photos and the junction process plot

where  $n$ ,  $m$  - constants of junction,  $A(T)$  - temperature function,  $t$  - time,  $R_0$  - particle radius,  $X$  - contact spot radius.

As a result of some particles coalescence agglomerate could be formed with the size of much higher than initial metal one. Finally, agglomerate separates from the combustion surface and disperges to the flame zone (Fig. 3, 4).

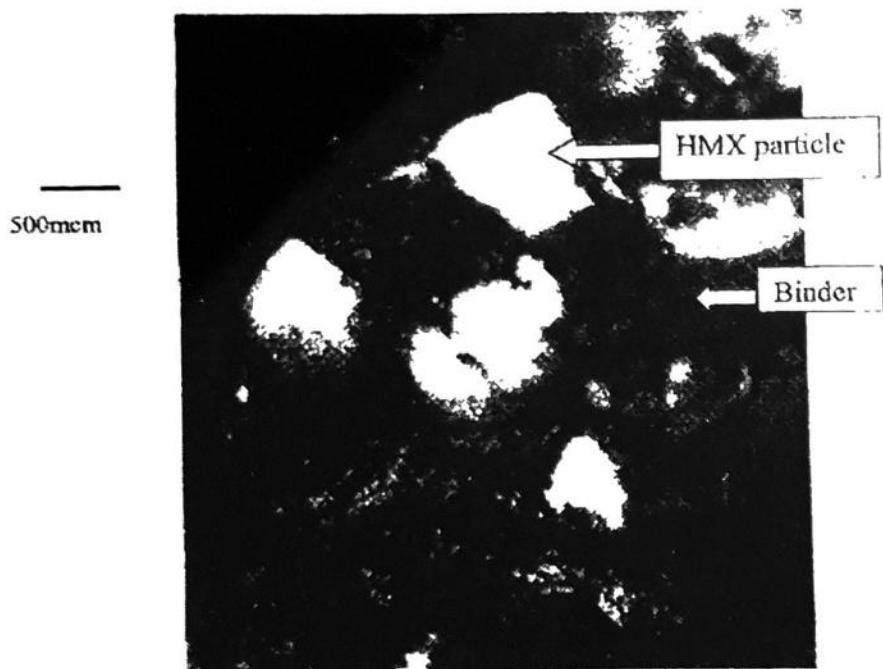
### 2.3. Dispergation

When the components melting occurs on the combustion surface, the large particle separation is defined by the relationship of buoyant forces (gas flow of the component deflagration products) and keeping forces (surface tension, gravitation).

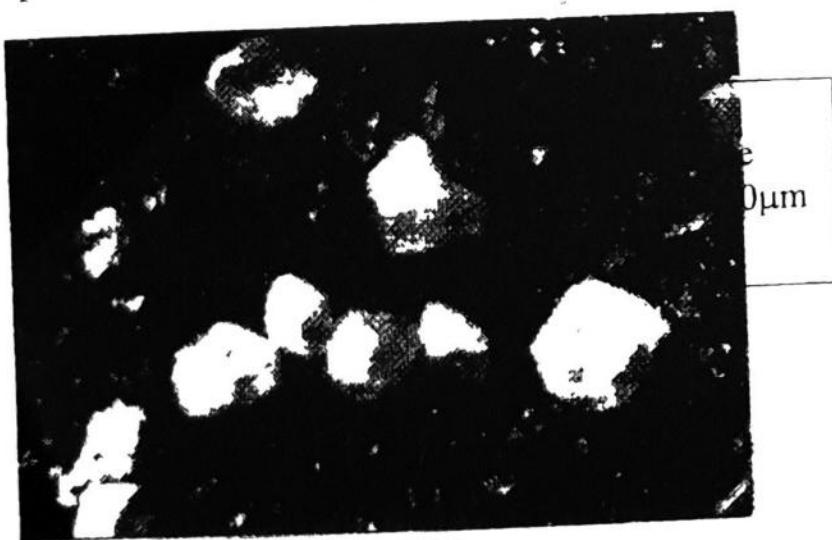
For the large oxidizer particle the combustion occurs alone the pocket boundary, and conglomerates of metal particles and binder destruction products can be disperged to the flame zone simultaneously.

Note, that the large temperature and pressure gradients close to combustion surface, uncertain thermo-physical parameters in this zone significantly complicate the qualitative control of the dispergation process.

The disperged objects could be metal agglomerates, conglomerates of metal and binder, and the large particles of the initial components type of AP, HMX, RDX. Figure 5 shows the extinguished combustion surface of the HCS with the binary oxidizer (AP+HMX), and the HMX particles (initial size 500mcm), collected from the flame zone close to the combustion surface.



**Fig.5a.** Burning surface of the mixture with binary oxidizer (AP+HMX). HMX particles are surrounded by binder



**Fig.5b.** HMX particles dispersed from combustion surface

There are HMX and AP destruction processes along with the Al particle combustion in the flame zone.

The mechanism and completion of these processes influence on the level of chemical and two-phase losses in the rocket chamber.

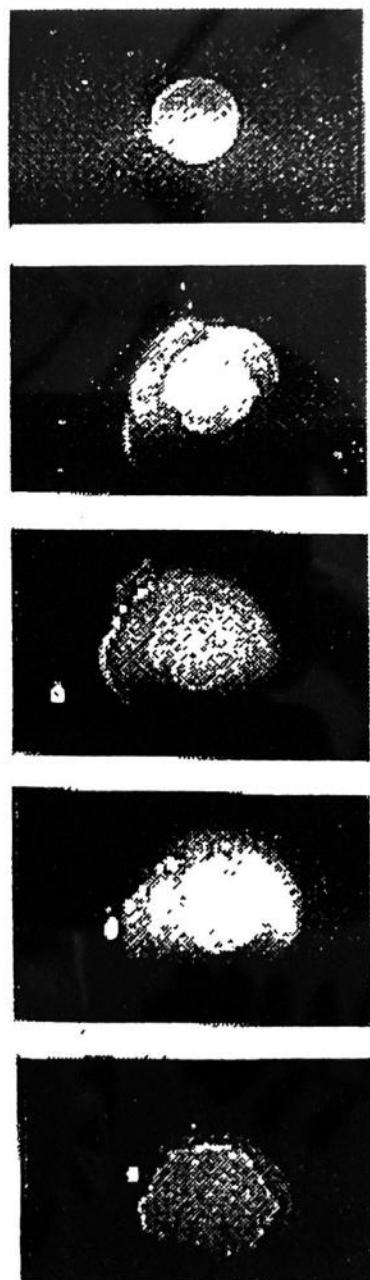
Being in the high temperature zone with the high heating rate, aluminum particles undergo sufficient thermal tension. The defense oxide film on the Al particle surface cracks, because the thermal spreading coefficient for Al is three times higher than for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  one's. As a result, the diffusion resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film dramatically decreases even before oxide melting, the Al evaporation rate increases in the crack sections. At first along the crack and than around the

particle, the high temperature zone of vapor-phase flame is formed where the Al vapor is oxidized. There is a heat feedback from the vapor-phase to the particle, which leads to Al and oxide film melting. Liquid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  forms spherical drops on the surface of melt aluminum. Metal vapor separates these drops to the flame zone. Generally, its size is proportional to the initial metal particle size (Figure 6a), and exceeds the condensation  $\text{Al}_2\text{O}_3$  product in the vapor-phase zone (and near it).

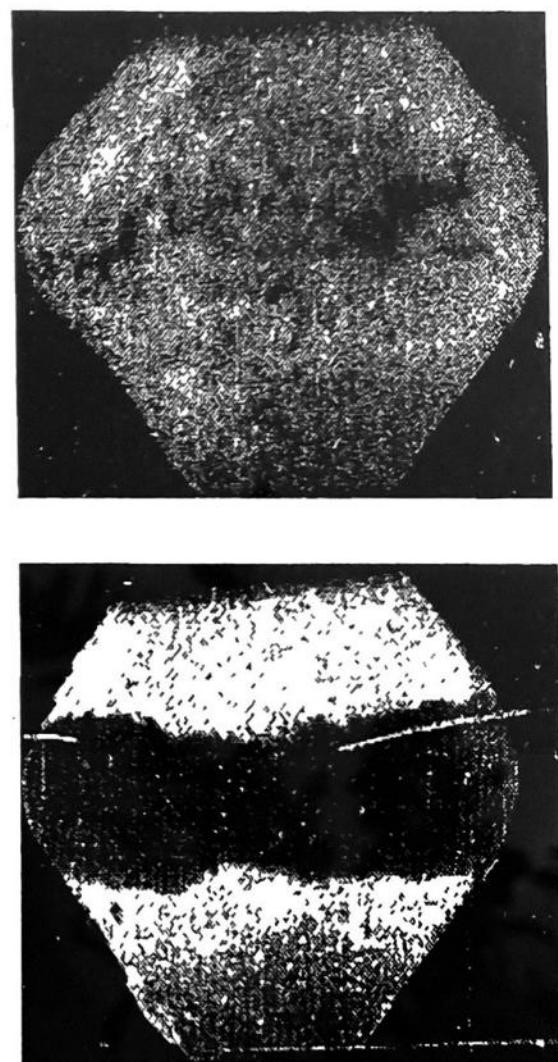
The time of the complete Al particle burning in the active ambient of HCS deflagration products ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ) when  $T > 2300\text{K}$ , can be defined as:

$$\tau_{\text{Al}} = -0.67 * d^n / a_k^{0.9}$$

where  $n=1.5$  ( $T > 2300\text{K}$ ),  $d$  - the initial metal particle size,  $\text{mem}$ ,  
 $a_k$  - relative active compound concentration [8].



**Fig.6a.** Vapour-phase combustion of Al particle



**Fig.6b.** Al particle "re-oxidation" in Argon

The HMX particles burned faster than Al ones of equivalent size. The time of HMX particles combustion in analogous conditions can be defined as:

$$\tau_{\text{HMX}} = 0.276 \cdot d^{1.7} / P^{0.5}$$

The time of combustion of the HMX particle diameter 350-400mcm is equal to one of the Al particle diameter 50mcm.

Thus, the agglomeration and dispergation processes have sufficient influence to the chemical incompleteness of the HCS combustion and to the two-phase losses level in the rocket chamber.

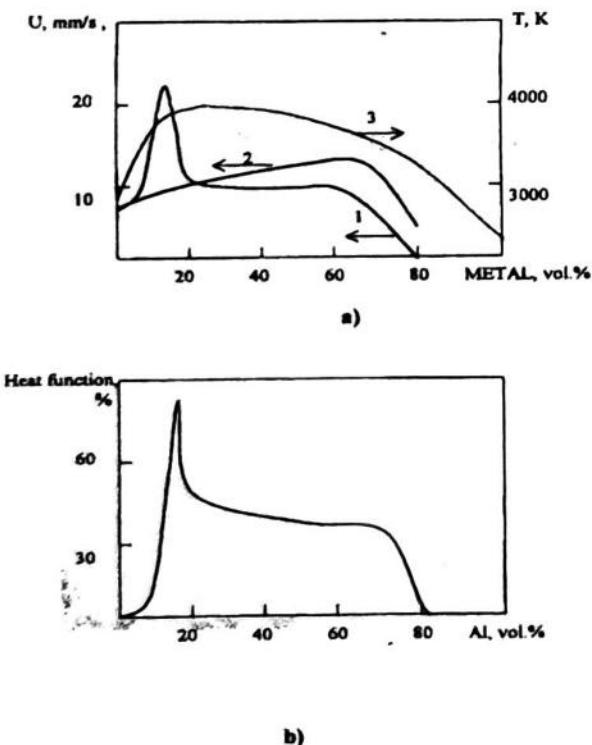
#### 2.4. Combustion Limits

The combustion of HCS is characterized by concentration combustion limits, i.e. breaking of combustion or abrupt change in burning rate for the certain composition of the mixture [11].

When both of the binary HCS components are not combustion self-sustaining compounds, the "left" and "right" combustion limits are very sharp defined (Figure 7). The mass concentration values on the combustion limits could vary dramatically - from units up to tens pro cents - but the volume concentration critical values are very close to 16vol% (Table 1).

If even though one of the components self-sustains combustion, the indicated critical phenomenon are observed for its volume concentration close to 16vol.% also.

Analogously, experimental investigation of metal-containing HCS shows the same tendency. Thus, there is a sharp change of the burning rate of stoichiometric mixture AP/PMMA with the adding of metal powder (Al, Zr, Ni) when the metal concentration exceeds 16vol%. There is no



**Fig.7.** Dependence on the metal content of (a) burning rate and adiabatic flame temperature; (b) heat effect of the reaction AL+NI

combustion for these mixtures when the AP/PMMA concentration is less than 16vol.% [12].

Note the absence of correlation between experimental  $U(C)$  dependence and the calculated adiabatic temperature of combustion function on the active component concentration. Close to concentration limits the  $T_{ad}$  for many of the HCS is higher 1500K (Figure 3 a), i.e. higher the combustion temperature of the active component more than 1.5 times.

**Table 1.** Concentration limits of combustion

Composition	Concentr. Limits of the Second component, m% (Lowest/Highest) LITERATURE DATA	Concentration Limits of the First component, v% the Second one, v% CALCULATIONS
Ta - Si	4.4 / 31.7	16.1 / 16.0
Hf - Si	7.3 / 38.6	19.9 / 14.3
Nb - Si	7.0 / 47.6	14.1 / 15.0
Zr - Si	12.1 / 43.2	16.7 / 19.2
Ti - Si	14.9 / 57.0	15.2 / 16.8
Nb - Al	6.8 / 46.6	11.3 / 15.9
Nb - Ge	14.6 / 70.0	12.9 / 12.7
Ni - Al	13.3 / 58.0	20.0 / 10.8
Zr - Al	15.4 / 65.6	18.3 / 12.0
Ti - Al	15.8 / 62.8	14.3 / 15.7
Ti - Ni	28.5 / 87.6	10.1 / 13.6
Ti - Co	32.5 / 76.3	11.8 / 22.5
Hf - B	4.6 / 23.2	14.4 / 18.2
Nb - B	7.2 / 23.2	15.0 / 19.9
Zr - B	7.4 / 37.0	13.9 / 18.7
Ti - B	8.3 / 57.0	11.4 / 15.1
Mg - B	25.0 / 71.0	17.1 / 17.3
Zr - C	7.4 / 43.0	14.0 / 15.8
Ti - C	8.1 / 57.0	11.7 / 14.2
PbO <sub>2</sub> - WO <sub>2</sub>	31.0 / 73.0	13.2 / 15.8

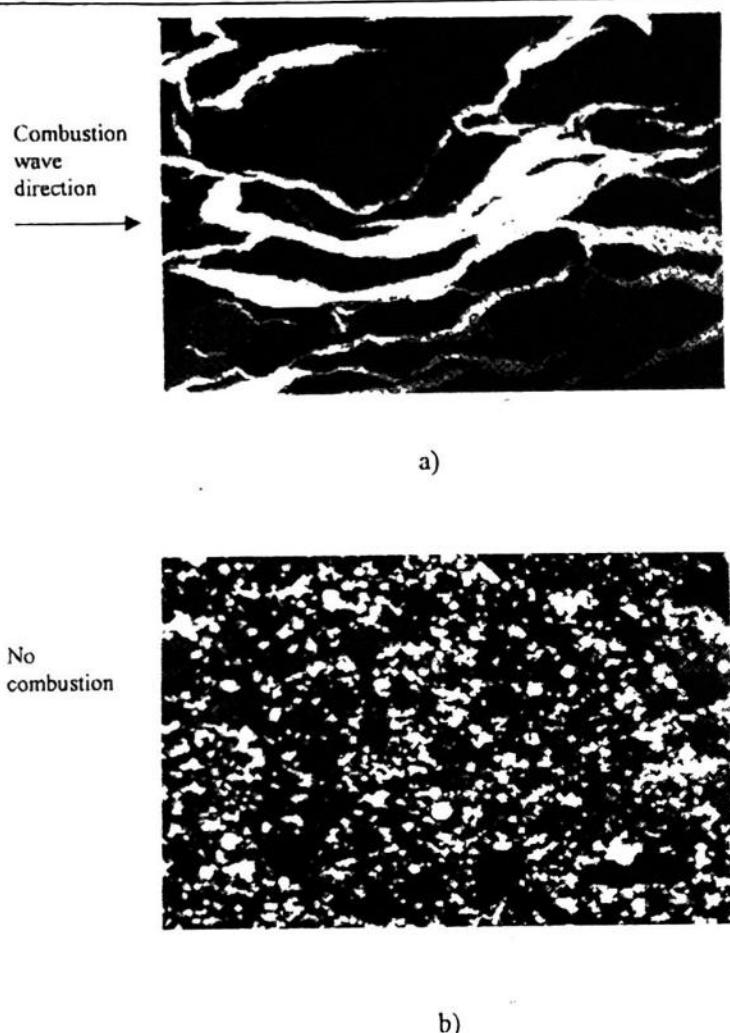
## 2.5. HCS Structure

Internal microstructure of HCS depends on the particle size and shape, the relationship of component particle size, composition, sample porosity and others factors. Figure 8 presents the initial internal microstructure of termite composition (Al+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Both cases have deal with the same composition, effective particle size, and compaction technique (cold uniaxial pressing), the only difference is the Al particle shape: spherical (8a) and scaly shape (8b). Comparison of these two structures shows that oxide particles ( $d < 1 \mu\text{m}$ ) form a continuum matrix. However, in the first case spherical Al particles form isolated clusters in this matrix, whereas scaly shape Al particles form a percolation cluster (continuum chain) oriented relatively to the pressing direction. Experimental data show [1] that the mixture with spherical Al particles are not combustible, but in the mixture with scaly shape Al particles combustion wave could propagate along the pressing direction.

## 3. DISCUSSION

### 3.1 Analysis of Experimental Data

Presented above experimental data show that the importance of starting internal micro structure



**Fig.8.** Initial structure (\*420) of pressed samples of stoichiometric "termite" Mixture Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+AL: a) scaly-shape AL particles, b) spherical AL particles

implies a large role for the formation, propagation and structure of the combustion wave [15]. Generally, this fact complicated the direct application of theory of homogeneous powder combustion [13,14] to HCS systems. At the same time, analysis of experimental data allows to separate the regions of the theory applicability to the HCS combustion, depending on some internal (component particle size, ingredient properties, etc) and external parameters (ambient pressure and temperature).

There is so called "homogeneous" combustion (Figures 1, 2) of mixtures with the rather small particle size ( $\chi/U < d$ ), and on the other pole - the layer-ordered HCS ( $\chi/U \gg d$ ) type of "sandwich", where the combustion front propagate along the contact surface of oxidizer and binder layers with the recess forming.

The minimum particle diameter of the starting "homogeneous" or "layered" regimes shifts towards the less values with the pressure growth, because of reduction of preheated layer thickness with the pressure increasing:

$$\chi/U \propto P^\gamma$$

Intermediate zone in the particle diameter demonstrates a strong dependence of combustion

parameters on the internal microstructure.

The difference in thermo-physical properties, particle size, destruction kinetics leads to the non-simultaneous burn-out of the components. Subsequently, the combustion surface is not a plane, even in the case of the volatile component destruction products, and the flame is not uniformed.

Generally, the combustion process propagation requires the continues net of the reaction surface formation. Experimentally shown, that in the opposite case the process could be stopped even for the systems with a high energy content.

The concentration combustion limits, and the  $U(c)$  function behavior prove this circumstance. According to the fractal theory approach [2], the clusters of the component particles are formed during sample fabrication. Those clusters are fractals under the percolation threshold (16vol.% for chaotically packed system of equivalent sized spheres). The concentration growth leads to the threshold overcoming - isolated clusters form a percolation cluster, which mean the formation of the continuous net of the component particle.

In the case of heterogeneous combustion regime, components react at the contact surface, so the percolation cluster formation means the formation of continuous reaction surface inside the sample. Experiments show that this condition is critical for the combustion process propagation (Fig. 8a).

There is a significant increase in agglomeration over the percolation threshold for the Al concentration (16vol.%). Initial sample structure is favorable for the particle contact formation before the combustion process. Thus, there is no contact formation stage, just particle fusion.

Note that the larger agglomerate size formed during multi-component HCS combustion, the more complex it's structure. Agglomerates can consist of the metal particles, the binder destruction products, and oxidizer. When we consider HCS with the bimodal oxidizer particle size distribution (or with two oxidizers having different particle size), the real components concentration doesn't coincide with the "receipt" one. According to the "pocket" theory combustion process goes along the large particle boundary, and the large oxidizer fraction form substructures inside the sample with a new ratio between fine oxidizer and metal particles.

Table 2 presents calculated values of the "real" component concentration inside "pockets" of large oxidizer fraction (or large sized HMX particles for the systems with complex oxidizer).

The size of the large AP particles is 250mcm, fine one's - 5mcm, HMX particles are 500mcm, and Al metal particles are 7mcm. Table 2 presents the experimental results of the agglomerate particle size measurements from the combustion surface ( $D_0^{43}$ ), at the 30mm distance from it ( $D_{30}^{43}$ ), and the size of A1203 particles selected at the nozzle exit  $d^{43}$  (data of N M.Pivkin and A.A.Kohno).

Generally, the larger the ratio of coarse and fine oxidizer fractions, the faster the agglomerate "burn-out" process ( $D_0^{43} < D_{30}^{43}$ ). The big agglomerates are less mechanically strength, therefore its disintegrate to the smaller parts in the high temperature flame zone. It leads to the final  $\text{Al}_2\text{O}_3$  size decreasing ( $d^{43}$ ).

Thus, the control of the internal HCS structure allows to regulate not only the agglomeration process, but the burning rate value, and the final size of condensed combustion products, subsequently, the level of the two-phase losses in a rocket engine. Presented above experimental data show the importance of the condition of the continuous reaction surface formation, the per-

**Table 2.** "Real" component concentrations inside the "pockets" formed by the large AP (or large HMX) particles, Agglomerate size  $D^{43}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  size  $d^{43}$

Average mass. content, %			Inside the "Pockets"			Aggl. $D_0^{43}$ , mcm	$D_{30}^{43}$ , mcm	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $d^{43}$ , mcm	
Al,	AP	AP	Al	binder	C <sub>f</sub>				
C <sub>1</sub>	C <sub>f</sub>	C <sub>1</sub> /C <sub>f</sub>							
24	21	45	0.47	30.4	12.6	57.0	202	185	2.8
24	33	33	1.0	35.8	16	49.2	374	-	2.4
24	58	8	1.25	57.2	23.8	19.0	609	115	1.8
20	20*	50	0.4	25	12.5	62.5	206	-	3.2
20	40*	30	1.33	33.3	16.67	50	479	-	1.8

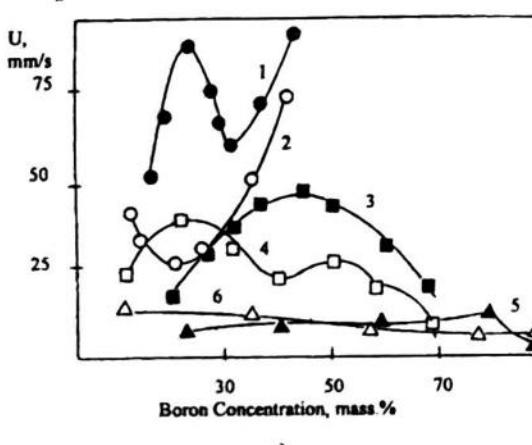
\* - complex oxidizer: fine AP + coarse HMX

colated cluster provides the combustion front propagation throughout the sample. In the region over the percolation threshold the outer surface of percolated cluster defines the burning rate. Figure 9 presents experimental data of the burning rate for the HCS with boron (amorphous and crystal) and different oxidizers (AP and NN). There is no correlation between the U value and the boron particle size (or its specific surface), but the U function linearly correlates with the contact surface of boron and oxidizer particles ( $S_{ij}$ ):

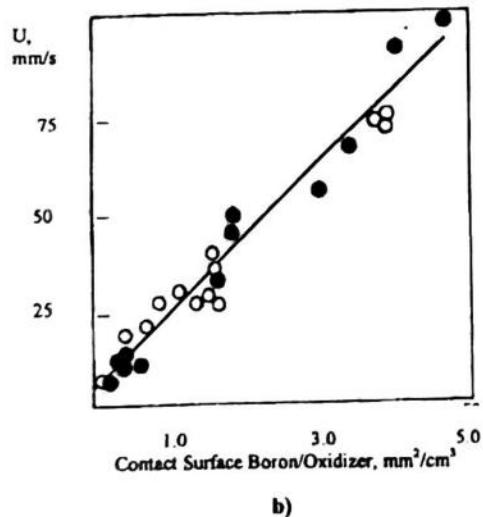
$$U = a + b * S_{ij},$$

where  $a, b$  - constants.

Special analysis [12] allows defining the components of mixture reaction between those controls the burning rate (Fig. 10).

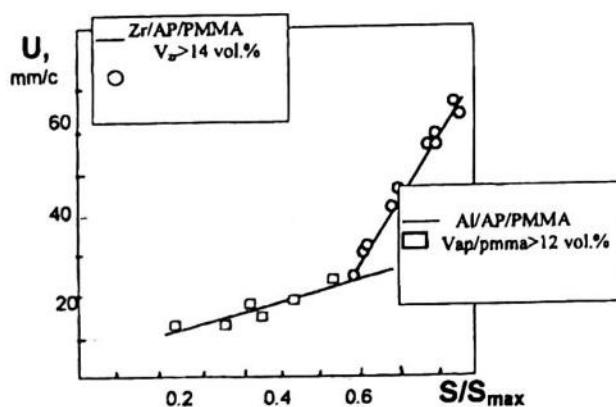


a)



b)

**Fig.9.** burning rate dependence ( $P=40$  ATM) on (a) born mass concentration; and contact surface between boron and oxidizer



**Fig.10.** Burning rate (experiment) Vs outer fractal surface (calculations) for compositions Al/AP/PMMA and Zr/AP/PMMA

Computer modeling of the HCS combustion process proves the percolation phenomena existents, and describes some peculiarities of the combustion wave propagation, depending on the sample structure and composition. Thus, observed in direct experiments three regimes of combustion front propagation (channel, whistle, and layer-by-layer) could be modeled by the cell automata technique [15].

The mathematics of fractal geometry could be successfully applied to investigation of the combustion wave structure anisotropy.

### 3.2. Fractal Analysis

Non-traditional geometry is used to analyze experimental optical images of the combustion front spreading process. New computer technique allows to distinguish areas having different temperature and to calculate the fractal dimension of the "fractal clouds".

The algorithm was realized to analyze the preliminary scanned optical images. The program treats the Grey scale images by transformation them into black-and-white images according to the brightness level ( $Z$ ). Different levels of brightness could be attributed to the different temperature values of the object. The area of the image with brightness higher, than the chosen value of  $Z$  became white and the area with brightness below  $Z$  became black. The program allows to convert one Grey scale image to the set of images with the fixed  $Z$  value which is equivalent to some "cross-sections" of the image by-horizontal plane on the different temperature levels. Fractal dimension of the every cross-section could be calculated.

To evaluate the adiabatic combustion temperature the standard thermodynamics calculations were performed (Table 3).

$\text{SiO}_2$  powder was chosen as inert component, and specially fabricated granules of termite mixture (27.3%Fe + 36.4% $\text{KMnO}_4$  + 36.3%  $\text{MnO}_2$ ) - as an active component.

Granules were dry mixed and pressed into blocks 14.4\*15.6\*76.2mm. Termite concentration varied from 67.3mass.% to 90.0mass.%. The total porosity of samples was in the range of 51.5 to 56.6%, all the samples had so-called "open" porosity. To initiate a plane combustion wave the termite pellet (height 1mm) was placed on the top of the mixture to be compacted by cold uniaxial

Table 3. Sample composition and results of thermodynamics calculation

№	sample	Composition, mass%				T,K	Combustion products, molar fraction	
		$\text{SiO}_2$	Fe	$\text{KMnO}_4$	$\text{MnO}_2$		$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
1	32.7	18.37	24.50	24.43	1179.6	0.164	0.166	
2	26.8	19.98	26.64	26.57	1101.1	0.173	0.175	
3	20.9	21.59	28.79	28.71	1143.3	0.165	0.184	
4	18.7	22.19	29.59	29.51	1165.8	0.122	0.187	
5	9.1	24.82	33.09	33	1177.6	0.155	0.196	

pressing under the constant pressure 2000 atm.

Optical fixation of the combustion front spreading process was performed using zoom photo-camera. The time interval between images is about 5 s. Fig. 11 presents one of the images of the combustion front for the mixture 3 in Table 3.

For visualization of temperature fields of the burning sample we consider a number of images obtained by scanning at the different levels of brightness. Figs. 12 (a-e) show color images with 16 values of color transferred from the 256 gray-scale images of the sample 3. The temperature-color scale (Fig. 12) was constructed on the basis of assumption of the linear brightness dependence on the temperature. Points with the maximum brightness level were attributed to the adiabatic temperature of combustion (Table 1), black points - to the room temperature (300 K). The non-uniformity of both the combustion front lines and of temperature fields of the sample over the combustion front is good appeared. Boundaries of the temperature fields (isotherms) have a chaotic character; moreover, some temperature "spots" are chaotically introduced inside temperature fields. It means the non-simultaneous burnout of the components and the substantial process anisotropy.

To describe the chaotic geometry of the combustion front line and the temperature fields the fractal geometry approach seems to be best suited.

Thus we can clearly distinguish the temperature fields boundary, the combustion front line, and estimate its fractal dimension. Table 4 present the calculation results; temperature fields could be attributed as a "fractal clouds"<sup>8</sup> with the D<sub>f</sub> varied from 1.29 to 1.43. The average tendency is the D<sub>f</sub> increasing with the temperature growth.

Visualized temperature fields could be transformed into a number of Temperature *versus* Coordinate dependencies. Figs. 13, 14 show temperature profiles T(X) and T(Y) as cross-sections of the burning and cooling regions in horizontal and vertical directions. Temperature profiles follow the geometry of combustion front line and temperature fields. Thus, T(X) curve (Fig. 13a) crosses the combustion front line at X = 5 mm, then after smooth growth up to 420 K the T value increases dramatically up to the maximum temperature value. In the present case the T profile crosses two regions with the high temperature, subsequently the T(X) dependence has an asymmetrical bimodal character.

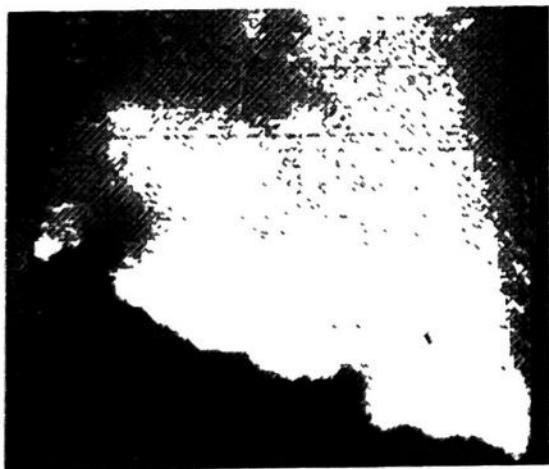
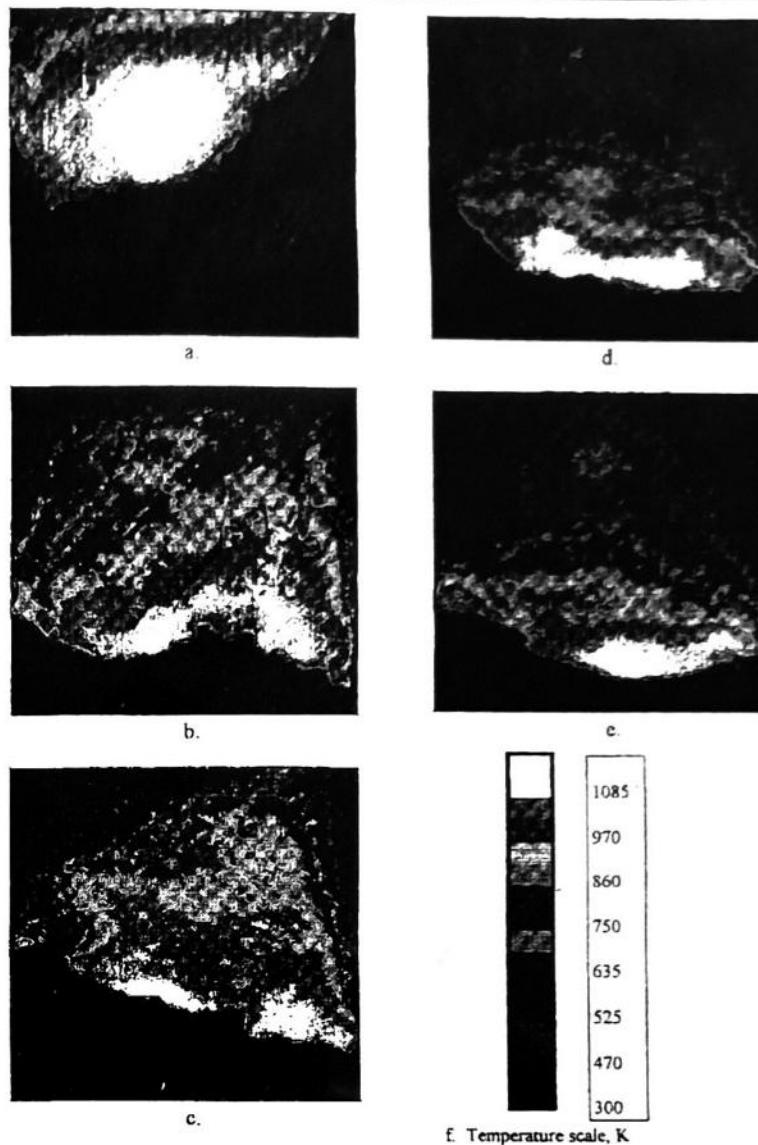


Fig. 11. Optical image of the burning sample 3

Fig. 6b presents the cross-section of the cooling region (without crossing the combustion front line), which is also considerably asymmetrical.

The vertical T profile intersects regions with a quite a constant temperature increase up to the maximum value. The temperature curve decreases dramatically when crossing the combustion front line. Note that there is a certain distance between the combustion front line and the region with the maximum temperature level. According to image analysis this distance is about 2 mm. Before crossing the combustion front line the temperature gradient oscillates

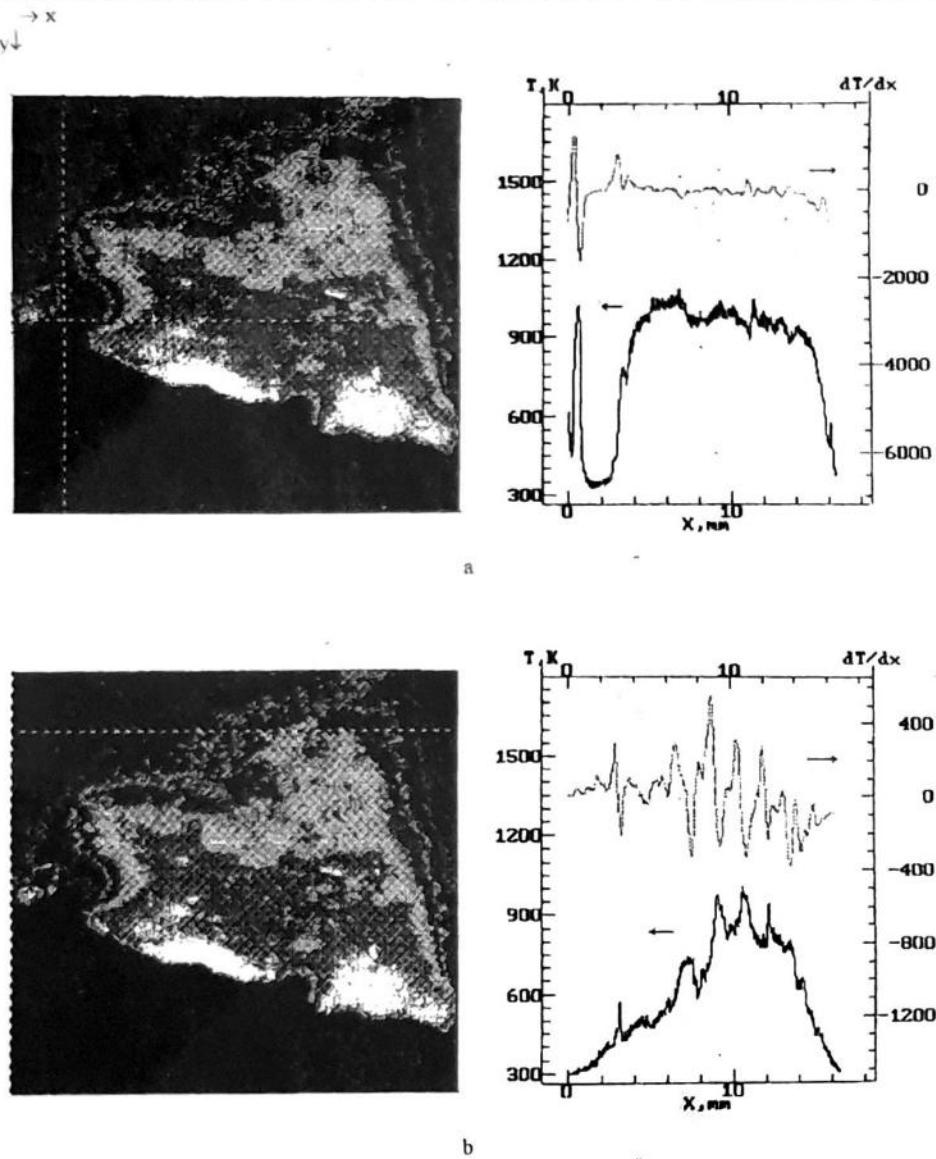


**Fig.12.** Temperature field visualization and temperature-color scale

**Table 4.** Fractal dimension of temperature fields (sample 3)

Temperature level, K	D <sub>f</sub>
400	1.3
500	1.29
600	1.32
700	1.38
800	1.32
900	1.43

around value 40K/mm, subsequently the T values increase with a constant rate practically. But after combustion front line crossing the temperature gradient achieves a maximum value. Thus the combustion front line coordinate could be attributed as a set of points with the maximum temperature gradient.

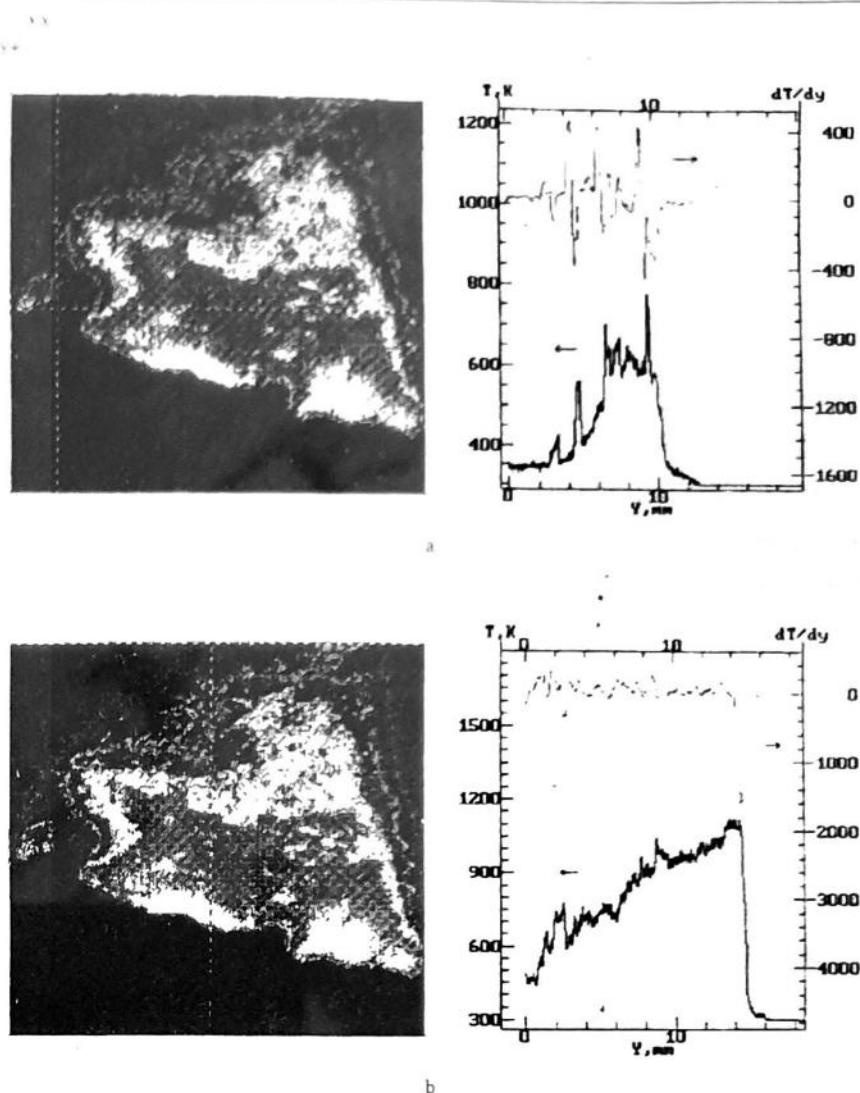


**Fig.13** Temperature profile  $T(X)$  of sample 3.

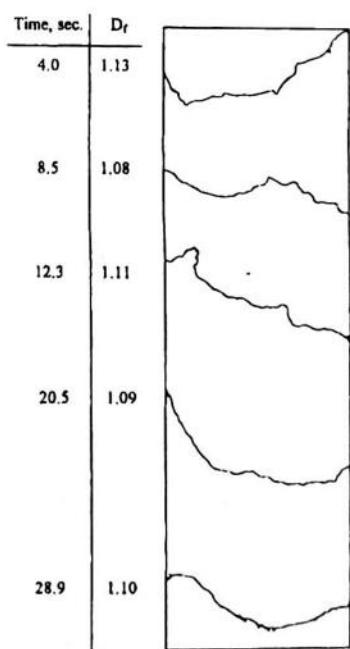
The combustion front line spreading process could be presented as a set of profiles with the maximum temperature gradient value (Fig. 15). Combustion front lines are considerably non-uniformed. The intuitive impression about lines "similarity" could be proved by the fractal analysis. Note that all the calculated  $D_f$  values are quite close (average value is 1.11) proving the assumption about the fractal dimension constancy during combustion process of the certain sample under certain experimental condition.

#### 4. CONCLUSIONS

Analysis of the experimental data shows the importance of the HCS microstructure for the combustion process propagation. The particle clusters occurring under certain concentration and the percolation phenomena existence prove the critical role of the structure parameters in the combustion process. The continuous reaction surface formation is a necessary condition for the combustion front spreading through the mixture.



**Fig 14.** Temperature profile  $T(Y)$  of the sample 3.



**Fig.15.** Dynamics of the combustion front propagation through sample 3.0

The fractal approach to the combustion study is a fruitful way of heterogeneous condensed system investigations.

Optical image analysis shows that both the temperature fields and combustion front have a fractal morphology and could be adequately characterized in terms of fractal geometry (e.g. fractal dimension).

The combustion front line fractal dimension could be used to show how the geometrical shape of the combustion surface departs from a plane shape, which is important for the components non-simultaneous burnout investigation.

The proposed approach allows analyzing the temperature - time history of the any point on the base of the optical image, to find the critical geometrical size of the process non-uniformity, and to construct the combustion front line propagation process.

Finally, the fractal concept may be used either as an introduction to the study of the system and the process heterogeneity or to a qualitative analysis of combustion front surfaces and temperature fields structure.

## APPENDIX - Some Applications of HCS

### A. SYNTHESIS OF TITANIUM POWDER

The method for making the high surface area titanium powders is based on high-temperature reduction of  $TiO_2$  using magnesium as a reducer (Fig. 1).

Commercial grade  $TiO_2$  paint pigment powders (99.8%) were mixed with a slight excess of fine Mg powder (99.7%, 44 $\mu m$ ), and pressed into cylindrical tablets (5 cm diameter, height 20 cm, porosity 10%). They were put into a reactor under argon (1 bar), and locally heated for ignition. The heat of the SHS reaction



is sufficient to sustain the conversion reaction once ignited. In the reaction front of the combustion wave the measured maximum temperatures were above 2000°C. The solid product which consists of a mixture of Ti, unreacted Mg, MgO and unreacted  $TiO_2$  was leached with hydrochloric acid, washed with distilled water, dried, milled, and sieved in air. Analysis revealed the following impurities (weight percent): Mg: 0.8 %; MgO: 0.5 %;  $TiO_2$ : 2 %; Cl: 0.01 %.

The specific surface area of the powders was measured by BET using krypton. It varied with particle (cluster) size as Figure A. 2 shows. The particle size fractions were 1, 15 and 200  $\mu m$ .

Assuming self-similarity, one obtains a surface fractal dimension of 2.67. It is of some interest to compare the morphologies of the titanium powders obtained by different methods. The industrial Kroll method of producing sponge titanium by reducing  $TiCl_4$  in molten magnesium yields metal powders having a specific surface area of the order of 0.1  $m^2/g$  after milling.

Since the adiabatic reaction temperature is well over the melting points of magnesium and titanium dioxide, and the reaction times are short, the SHS process for the novel titanium powders consists of a complicated set of local reactions between solid, liquid, and vapour phases leading to coral-like morphologies and high specific surface areas (up to 20  $m^2/g$ ). The combustion wave method for making high surface area powders of metals, which are stable enough for use as

precursors of reaction-bonded nitride ceramics, is a convenient process which can be scaled up for bulk production.

The combustion-wave-generated titanium was used for titanium nitride synthesis by reaction with pure nitrogen [17] and as a component of pyrotechnics mixtures for the different use.

## B. CHEMICAL GENERATORS OF PURE GASES

The Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Science has great scientific experience in the development of chemical gas generating compositions. Last years much attention is spared to seeking new chemical systems having the ability to store and liberate great amounts of high purity gases. Basic fields of investigations are pyrotechnics gas generators, dissolved solid gas generating systems and gas accumulators.

There are next scientific products:

*The pyrotechnical source of pure nitrogen.*

Gas carrier	sodium aside
Block density	1.5-2.0 g/cm <sup>3</sup>
Ignition technique	local heating impulse
Burning rate	0.8-8.0 mm/c
Burning temperature	400 - 800 °C
Gas rate	2-30 litters per 1 cm <sup>2</sup> of burning surface in 1 minute
Gas yield	up to 400 litters per 1 kg of solid composition
Nitrogen admixtures	hydrogen - traces ammonia - up to 0.2 mg/liter hydrocarbons - none dust-0,1 - 10 mg/liter Dust and ammonia may be eliminated by chemical filters.

*The pyrotechnical source of pure nitrous oxide.*

Gas carrier	potassium sulfohyponitrite
Block density	1.2 g/cm <sup>3</sup>
Ignition technique	local heating impulse
Burning rate	0.1 - 0.4 mm/c
Burning temperature	90-120 °C
Gas rate	0.2-3.0 liters per 1 cm <sup>2</sup> of burning surface in 1 minute
Gas yield	up to 100 liters per 1 kg of solid composition

USSR PATENT № 698917

*The pure carbon dioxide source [18]*

Gas carrier	sodium bicarbonate
Block density	1.4 g/cm <sup>3</sup>
Ignition technique	water addition

---

Gas rate	0.1 - 0.3 liters per 1 cm <sup>2</sup> of reacting surface in 1 minute
Gas yield	up to 100 liters per 1 kg of solid composition
Nitrogen admixtures	water vapour and sprays

## C. FIRE EXTINGUISH GENERATOR

The small-size fire extinguish aerosol generator is designed to suppress the indoor fire (book store, museums, computer store, transport, special technology rooms).

Technical parameters:

Total working time, sec	20-100
Initiation time delay, sec	1-3
Burning rate, mm/s	0.5-8.0
Rate of aerosol generation, l/kg* sec	up to 150
Gas generation, l/kg	up to 500
Aerosol temperature (nozzle), C	75-200
Aerosol temperature (0.5m from the nozzle), C	less 75
Fire-Extinguish parameter, g/qm	20-60
Valid time of generator, years	5

## REFERENCES

- Pivkin N.M., Pelych N.M. "High-Frequency Instability of Combustion in Solid Rocket Motors" *Journal of Propulsion and Power*. 1995. Vol. 11, № 4. Pp. 651-656.
- Mandelbrot B. B. "*Fractal Geometry of Nature*". Freeman, 1982.
- Avnir D. *Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*. Wiley, 1989.
- Pivkina A., Yablokov M., Frolov Yu. "Fractal Analysis of Heterogeneous Condensed System Combustion". *Proceedings of Second International High Energy Materials Conference and Exhibit (2<sup>nd</sup> IHEMCE)*, December 8-10, 1998.
- Belyaev A.F., Frolov Yu.V., Dubovitsky V.F. "Burning Rate of Condensed System with Various Mixing Degree" (in Russian), *Fizika Gorenija I Vzryva*, 1968. Vol. 4, № 1. Pp. 10-15.
- Librovich V.B. *PMT*, 1962. Vol. 4. Pp.33-39.
- Ermolaev B.S., Frolov Yu.V., Korotkov A.I. "Laws of Layered System Combustion" (in Russian), *Fizika Gorenija I Vzryva*, 1970. Vol. 6, № 3. Pp.277-285.
- Pokhil P.F., Belyaev A.F., Frolov Yu.V., Logachev V.S., Korotkov A.I.. Powder Metal Combustion in Active Mediums. M.: NAUKA, 1978. P. 294.
- Gladun V.D., Frolov Yu.V., Kashporov L.Ya. "Model of Condensed Particle Flow from Combustion Surface" (in Russian), *Fizika Gorenija I Vzryva*, 1976. Vol. 12, № 2. Pp.191-197.
- Gladun V.D., Frolov Yu.V., Kashporov L.Ya., "Aluminium Particles Merging on the Combustion Surface" (in Russian), *Fizika Gorenija I Vzryva*, 1977. Vol. 13, № 5. Pp. 705-710.
- Frolov Yu.V., Nickolsky B.E. "Concentration Limits of the Combustion of Reactive Heterogeneous Systems", *Proceedings of Joint Meeting of Soviet and Italian Sections of the Combustion Institute*, Pisa, Italy, 1990.
- Frolov Yu.V., Pivkina A.N. "Fractal Structure and Combustion Peculiarities in Heterogeneous

- Condensed Systems" (in Russian), *Fizika Goreniya I Vzryva*, 1997. Vol. 33, № 5. Pp.3-19.
13. Zei'dovich Ya.B. "Theory of Powder and Explosives Combustion" (in Russian), *Zurnal Electro-Techcheskoi Physiki*, 1942. Vol. 11-12, № 4. Pp.498-525.
14. Belyaev A.F. "About Explosives Combustion" (in Russian), *Zurnal Physicheskoi Khimii*, 1939. Vol. 12, № 1. Pp. 93-99.
15. Pivkina A., Frolov Yu., Aleshin A. and Vinokurov A. "Combustion Front Geometry of HCS: Experiment and Computer Modelling," *Proceedings of the 23<sup>rd</sup> Int. Pyrotechnics Seminar*, Tsukuba, Japan, 1997. Pp. 706-719.
16. Frolov Yu.V., Pivkina A.N. "Structure and Combustion of Heterogeneous Condensed Systems", *Proceedings of 5<sup>th</sup> Congres International de Pyrotechnic (EUROPYRO 1993)*, Strasbourg, France, 6-11 June 1993.
17. Pivkina A., P.J. van der Put, Frolov Yu., J. Schoonman Reaction-Bonded Titanium Nitride Ceramics, *J. European Ceramic Society*, 16, 1996. P. 35-42.
18. Aleshin V.V., Shirokova G.N. *Russian Journal of Applied Chemistry* (in Russian), 1994. Vol.22, № 12. P.2066-2067.

**SUMMARY.** The paper is focused on the structure of HCS sample and its influence on the peculiarities of formation combustion front. Some phenomenological aspects are analysed on base of fractal and percolation theory. It is shown the fractal character of particle clusters occurring under certain concentration and the percolation phenomena prove the critical role of the structure in the combustion process. The continuous reaction surface formation is a necessary condition for combustion front propagation across HCS sample in common and for phenomena type agglomeration. Fractal dimension could be a one of key point of the non-simultaneous combustion process investigation.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

УДК 54.022+539.193

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ОТ ИХ ПРОТЯЖЁННОСТИ

О.Ю.БОЛДЕНКОВ

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

**АННОТАЦИЯ.** Рассмотрена зависимость электронной структуры и геометрических параметров углеродных наночастиц от их протяжённости на примере нанотрубок (3,3). Приводятся диаграммы вкладов в МО от 2s и 2p состояний атомов углерода, а также диаграммы для атомов, находящихся в неэквивалентных позициях.

Принципиально новые оболочные углеродные кластеры наноскопических размеров (фуллерены (1985), углеродные нанотрубы (1991) [1,2]) находятся в фокусе научного интереса с момента их открытия и интенсивно исследуются как теоретическими, так и экспериментальными методами. Теоретические методы исследования имеют большое значение для предсказания свойств этих объектов и, в частности, нанотрубок, так как методики их синтеза и выделения ещё не до конца отработаны и не позволяют получить достаточно чистые для экспериментального анализа материалы. Первопринципные расчёты на современном этапе развития вычислительной техники дают возможность удовлетворительного описания электронной структуры достаточно сложных молекул. В данной работе методами квантовой химии проводится сравнительный анализ энергетических спектров нанотрубок одинакового строения, но различной протяжённости.

### МЕТОДИКА РАСЧЁТА

Расчёт выполнялся ограниченным методом Хартри-Фока на программном комплексе GAMESS [3] в минимальном базисе Фудзинаги [4]. Все объекты оптимизировались по геометрии градиентным методом с точностью  $10^{-4}$  Хартри/Бор.

Рассчитывались 4 наноструктуры, изображённые на рис. 1. Для удобства они названы 1, 3, 5 и 7-звенными нанотрубками по количеству шестиатомных звеньев, заключённых между торцевыми гексагонами. Рассматриваемые наноструктуры состоят из 18, 30, 42 и 54 атомов углерода, расположение которых описывается одной и той же группой  $D_{3h}$ . Во время геометрической оптимизации симметрия наноструктур поддерживалась равной  $C_{3v}$ , являющейся подгруппой  $D_{3h}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Межатомные расстояния и индексы свободной валентности атомов углерода в различных позициях для всех наноструктур показаны на рис. 1.

Хорошо видно, что длины связей на концевых участках стабилизируются, начиная с 5-звенной нанотрубки.

Длины связей между атомами серединного звена обнаруживают тенденцию к уменьшению до значения 1,36 Å у 7-звенной нанотрубки.

На рис. 2 и 3 представлены спектральные распределения вкладов от s- и p-состояний атомов углерода в молекулярные орбитали нанотрубок. Сумма высот пиков от обоих типов состояний равна степени вырождения или заселённости соответствующего энергетического уровня, делённой пополам. Наибольший интерес представляют вклады от p-состояний, так как именно они формируют электронную структуру вблизи уровня Ферми, отвечают за электропроводность и химические свойства нанотрубок.

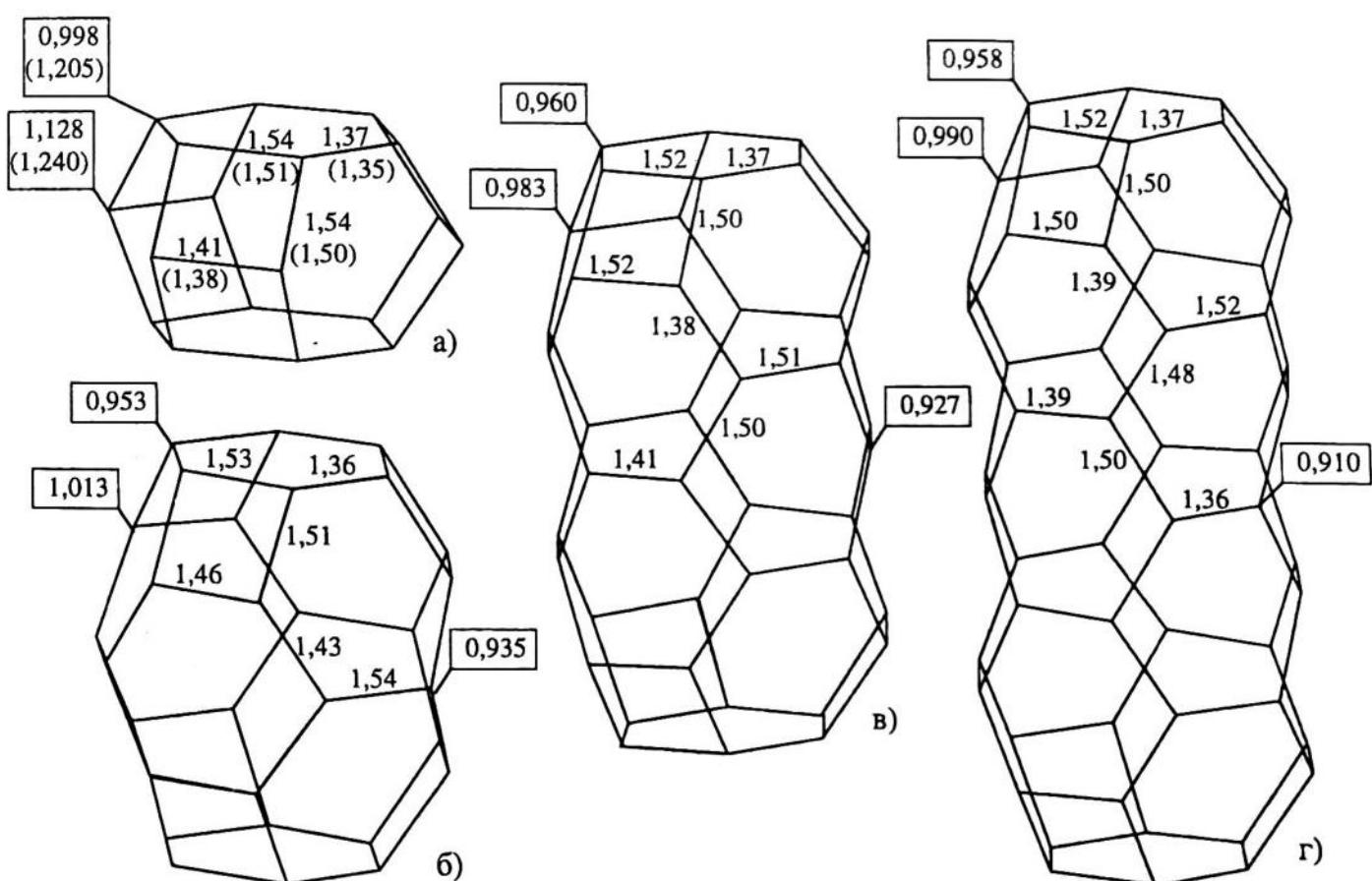
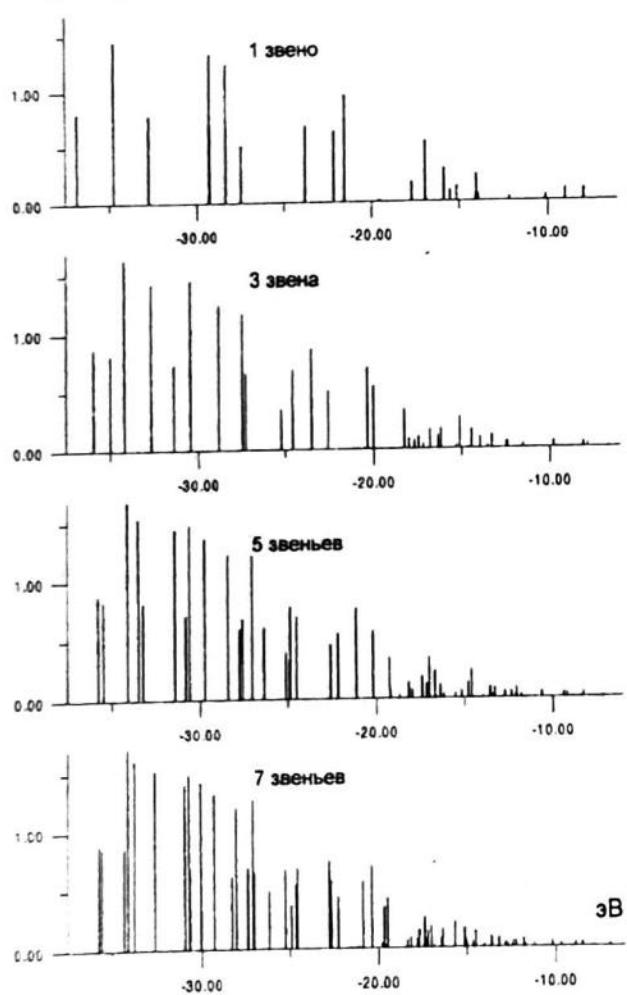


Рис. 1. Одно- (а), трёх- (б), пяти- (в) и семизвенные (г) углеродные нанотрубки. Указаны характерные расстояния в ангстремах. В рамках приведены индексы свободной валентности соответствующих атомов углерода. В случае (а) в скобках приведены значения, полученные при расчёте в базисе TZV

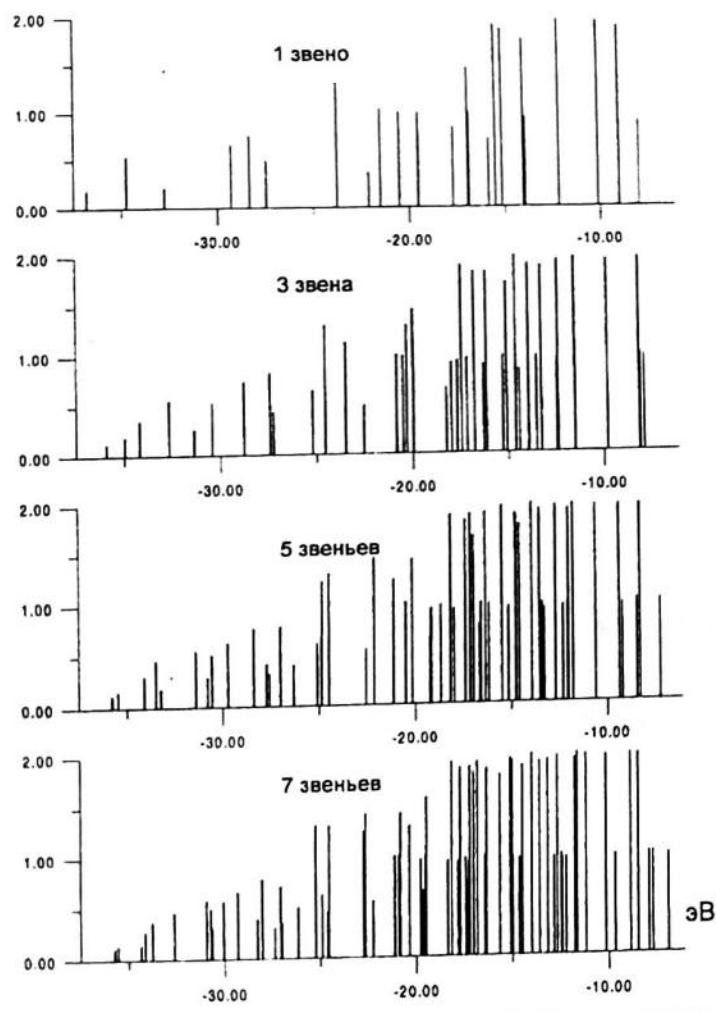
Столбчатые диаграммы оказываются не совсем удобными для анализа электронной структуры в тех случаях, когда отдельные пики соответствуют почти совпадающим значениям энергий или когда плотность состояний в анализируемом энергетическом диапазоне высока. Поэтому в дальнейшем приводятся диаграммы распределения плотностей состояний, полученных из столбчатых диаграмм размытием пиков по нормальному закону с подходящим значением параметра размытия  $\sigma$ .

На рис. 4 и 5 показаны распределения, полученные из диаграмм на рис. 2 и 3 соответственно. Хорошо видно, что с увеличением длины трубы максимум плотности вкладов в МО от s-состояний сдвигается вглубь спектра за отметку -30 эВ, что говорит об упрочнении  $\sigma$ -связей и тенденции к стабилизации нанотрубчатых образований данного типа с увеличением их длины.

Аналогичная картина наблюдается и для вкладов от p-состояний, причём вблизи уровня Ферми чётко прослеживаются 2 группы пиков, граница между которыми проходит примерно при -11 эВ.



**Рис. 2.** Столбчатые диаграммы, отражающие энергетическую структуру спектров валентных МО, образованных 2s-состояниями



**Рис. 3.** Столбчатые диаграммы, отражающие энергетическую структуру спектров валентных МО, образованных 2p-состояниями

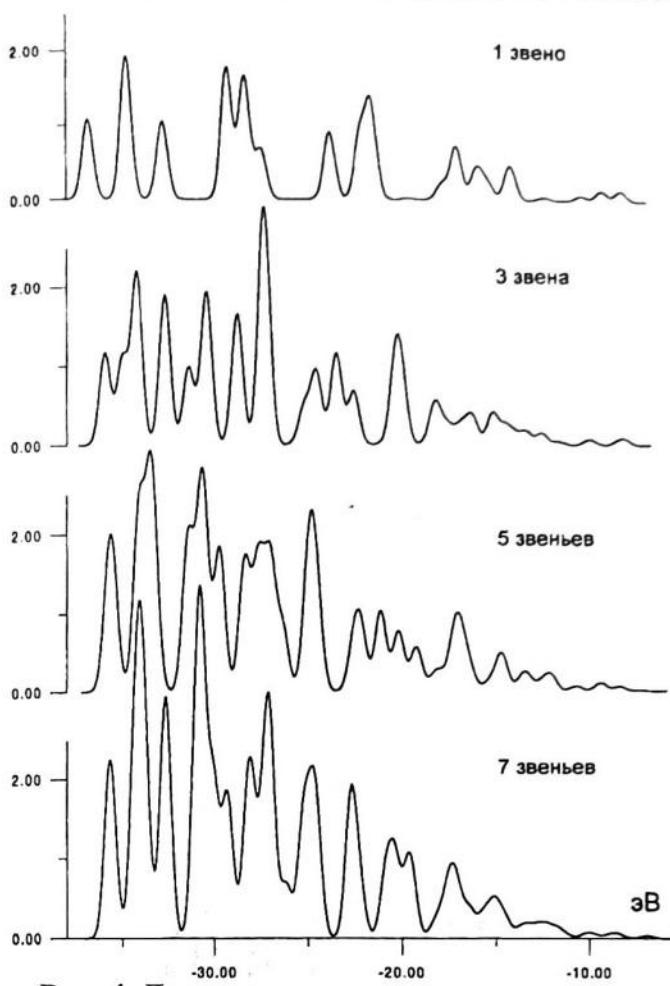


Рис. 4. Диаграммы распределения плотности состояний, полученные после размытия столбчатых диаграмм, изображенных на рис. 2. Масштаб по оси ординат на всех диаграммах выбран одинаковым

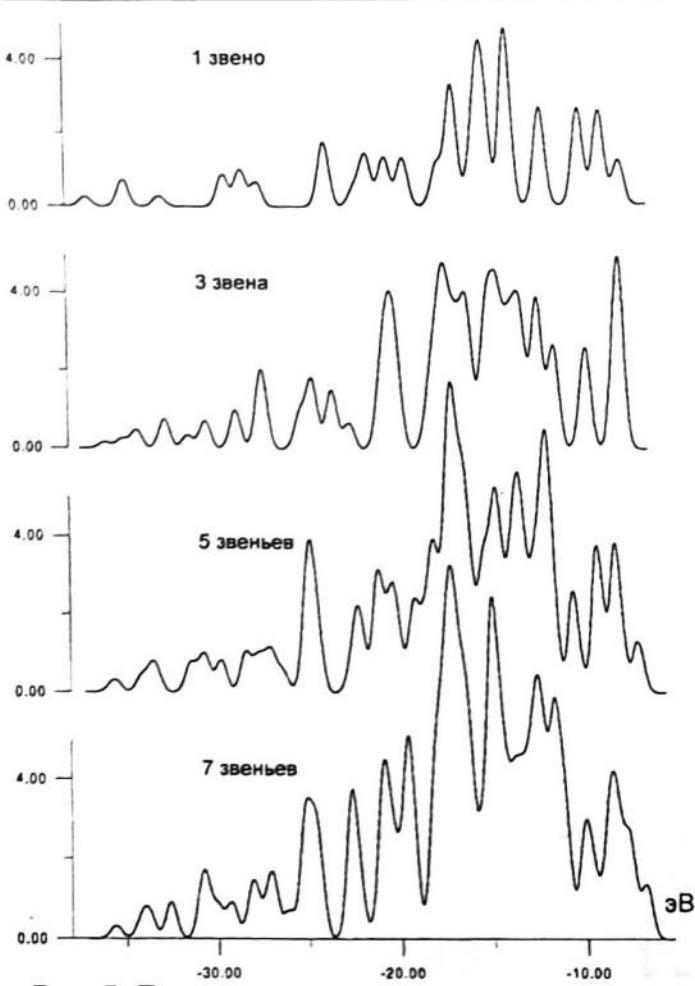


Рис. 5. Диаграмма распределения плотности состояний, полученные после размытия столбчатых диаграмм, изображенных на рис. 3. Масштаб по оси ординат на всех диаграммах выбран одинаковым

Характер распределения вкладов от состояний на атомах углерода, принадлежащих различным звеньям представляет особый интерес, поскольку позволяет выяснить долю участия конкретной группы атомов в формировании тех или иных МО.

В частности, по мнению многих исследователей (см., например, [2]) торцевые части трубок обладают повышенной химической активностью. Это подтверждается и более высокими индексами свободной валентности концевых атомов углерода, вычисленными по Коулсону [5], по сравнению с атомами углерода на боковых поверхностях. Диаграмма изменения индексов приведена на рис. 6.

Согласно диаграмме, наибольшей активностью обладают атомы углерода первого звена C1, хотя торцевые атомы углерода C0 уступают им незначительно. Интересно отметить при этом, что вклады в уровень Ферми от p-состояний торцевых атомов углерода меньше, чем вклады от p-состояний атомов 1-го звена (рис. 7, 8). Активность же атомов углерода из центрального звена C2 монотонно понижается с увеличением длины нанотрубки.

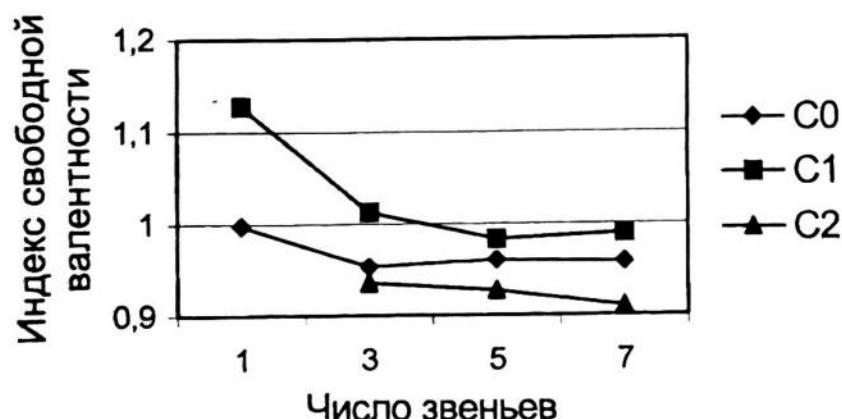


Рис. 6. Диаграмма индексов свободной валентности атомов углерода, принадлежащих торцевому (C0), первому (C1) и серединному (C2) звеньям.

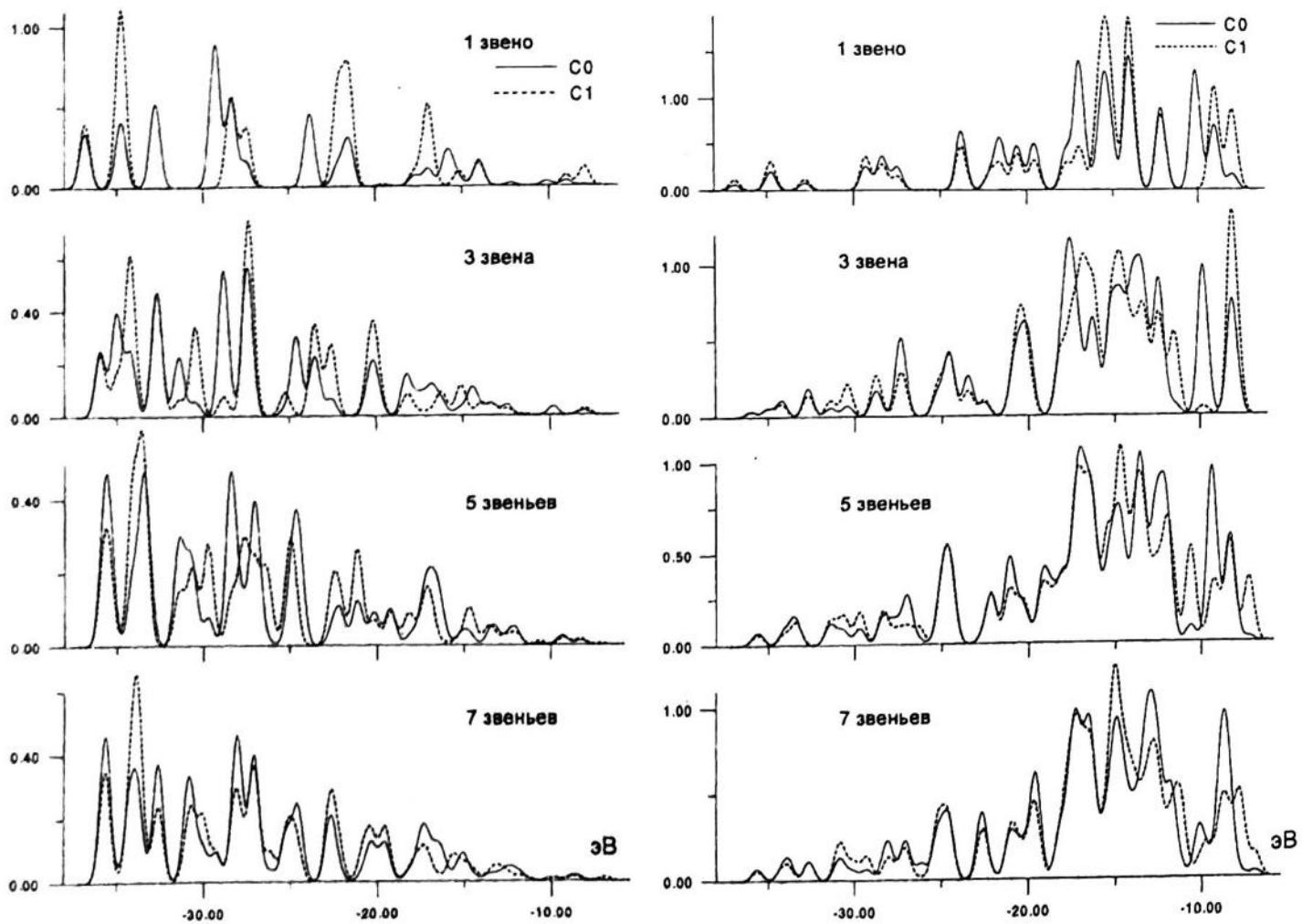


Рис.7. Сравнительные вклады от s-состояний на атомах, принадлежащих торцевым и первым шестиатомным звеньям

Рис.8. Сравнительные вклады от p-состояний на атомах, принадлежащих торцевым и первым шестиатомным звеньям

# ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ОТ ИХ ПРОТЯЖЁННОСТИ

Диаграммы вкладов от s и p-состояний на атомах C0 и C1 совмещены на рис. 7 и 8. Хорошо видно, что по мере перехода от 1-звенной к 7-звенной трубке расположение максимумов электронной плотности для атомов обоих типов становится примерно одинаковым, а различия в интенсивностях отдельных пиков стабилизируются и не имеют такого разброса, как в случае, например, 1-звенной трубы. Тенденция к единобразию в характере расположения максимумов электронной плотности может говорить о сближении свойств атомов C0 и C1 по мере увеличения длины трубы.

Теперь рассмотрим характер изменения вкладов от состояний на атомах разных звеньев – от торцевого до серединного – в самой протяжённой семизвенной трубке (рис. 9 и 10).

В характере распределения электронной плотности от s-состояний при переходе от торцевого звена к серединному наблюдается сужение диапазона энергий, в которых сосредо-

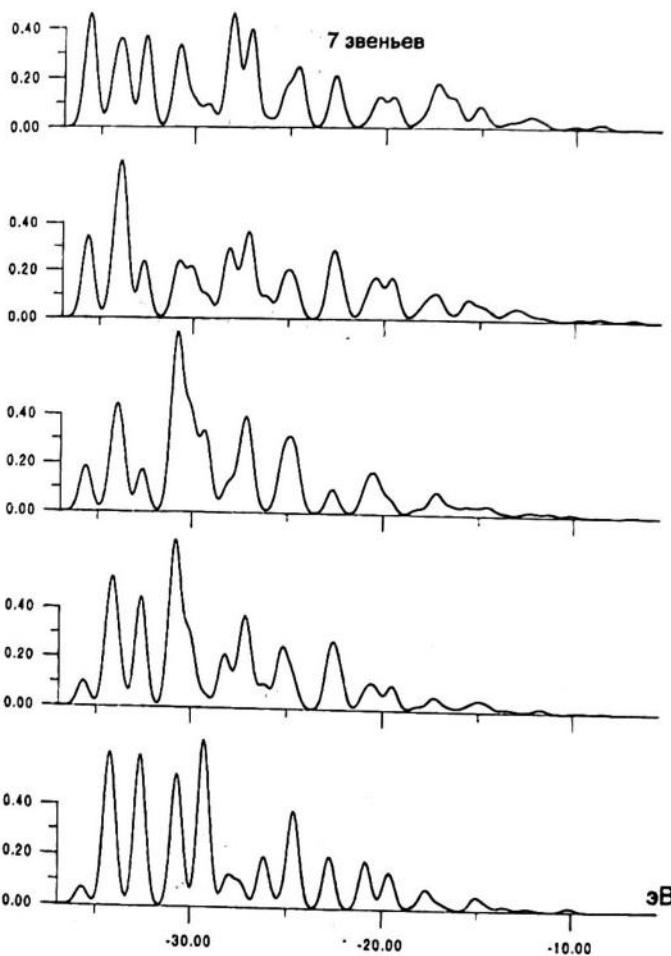


Рис. 9. Диаграммы вкладов от s-состояний на атомах разных звеньев, от торцевого (вверху) до серединного (внизу) 7-звенной трубке

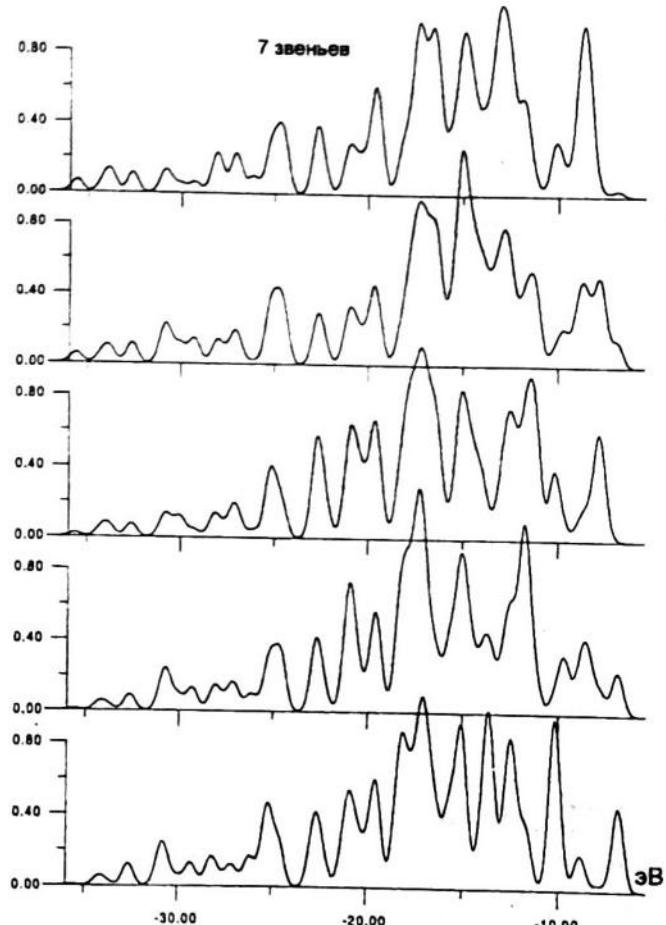


Рис. 10. Диаграммы вкладов от p-состояний на атомах разных звеньев, от торцевого (вверху) до серединного (внизу) в 7-звенной трубке

точена её основная часть. При этом левый край за счёт уменьшения интенсивности самого левого пика постепенно смещается вправо, а правый – влево. Обнаруживается тенденция к уменьшению ширины пиков.

Структура вкладов от p-состояний в окрестности уровня Ферми, начиная примерно с -11 эВ, претерпевает существенные изменения при переходе от торцевых атомов углерода к серединным. Хорошо видно, что в формировании уровня Ферми атомы концевых звеньев непосредственного участия не принимают.

Для проверки корректности найденной электронной структуры был проведён расчёт 1-звенной нанотрубки в расширенном базисе TZV [6,7]. Расчёт показал, что характер распределения уровней валентных МО при переходе от минимального базиса к расширенному изменяется весьма незначительно. Это даёт основания полагать, что поправки от увеличения размера и качества базиса не внесут существенных корректива в характер расположения валентных МО и для остальных нанотрубок. Что же касается оставных МО, то в случае минимального базиса результаты расчёта совершенно неудовлетворительны. Поэтому расчёт положения и интенсивностей оставных уровней, имеющих большое значение для сравнения с экспериментальными фотоэлектронными спектрами, необходимо проводить в сильно контрактированных расширенных базисах типа DZ или TZV, которые наиболее адекватно описывают поведение волновых функций вблизи ядра.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. // УФН, 1996. Т.165. №9. С.977.
- Смолли Р.Е. Открывая фуллерены. // УФН, 1998. Т. 168. №3. С. 323.
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. at all // J.Comput.Chem. 14, 1347-1363 (1993)
- «Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations» S. Huzinaga at all // Elsevier, Amsterdam (1984)
- Коулсон Ч., «Валентность». М.: Мир, 1965.
- «The General Atomic and Molecular Electronic Structure System: Hondo 7» M.Dupuis, J.D.Watts, H.O.Villar, G.J.B.Hurst // Comput.Phys.Comm. 52, 415-425 (1989).
- Wachters A.J.H., J.Chem.Phys. 52, 1033–1036 (1970).

**SUMMARY.** The ab-initio calculations were carried out for a series of (3,3) carbon nanotubes of different longitude. The longitude dependence of electronic spectra and equilibrium geometry data of the nanostructures is investigated. Diagrams of contributions of 2s and 2p states in valent MO's as well as diagrams for particular carbon atoms are given.

# **КЛАСТЕРЫ, КЛАСТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ**

УДК 541.124-16

## **СИНТЕЗ МЕДЬ И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

С.Н.БАБУШКИНА, Е.И.ЧИРКОВА, А.Ю.БОНДАРЬ, В.И.КОДОЛОВ

Вузовско-академический отдел физико - химии и механики полимеров УдНЦ УрО РАН, Ижевск, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** В данной работе приведены описание взаимодействий медь и кобальт содержащих тонкодисперсных порошков с триэтиленгликольдиметакрилатом и ацетилацетоном. Последний использовался в качестве комплексона для моделирования процессов образования координационных связей в кластерных системах, содержащих металлы (кобальт и медь) и триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3). Приведена также оценка влияния полученных кластерных систем на скорость процессов лазерной фотополимеризации (скорости зарождения, роста и обрыва цепи).

---

Металлорганические кластерные системы представляют интерес как сокатализаторы или эффективные катализитические системы процессов, включая процессы лазерной фотополимеризации [1,2].

Различия в электронных оболочках, участвующих в реакциях координации металлов, существенно влияют на устойчивость образованных кластерных систем и на их катализическую активность. В этой связи сравнение медь- и кобальтсодержащих кластерных систем по составу и структуре сформировавшихся образований целесообразно.

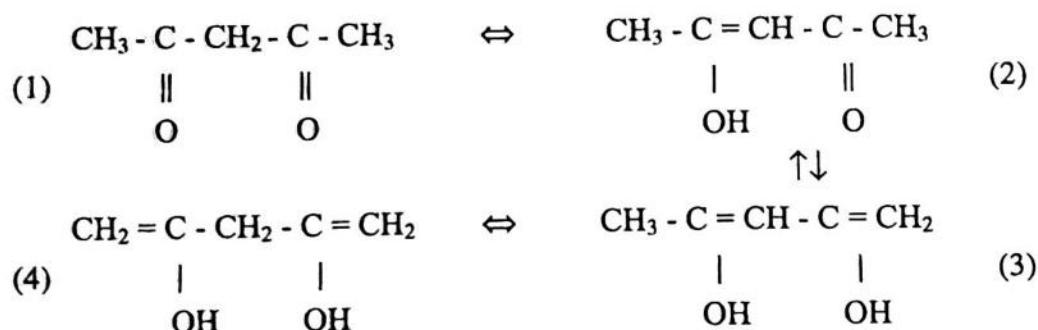
В данной работе приведены описание взаимодействий медь и кобальт содержащих тонкодисперсных порошков с триэтиленгликольдиметакрилатом и ацетилацетоном. Последний использовался в качестве комплексона для моделирования процессов образования координационных связей в кластерных системах, содержащих металлы (кобальт и медь) и триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3). Приведена также оценка влияния полученных кластерных систем на скорость процессов лазерной фотополимеризации (скорости зарождения, роста и обрыва цепи).

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

#### **ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве исходных продуктов для получения медь- и кобальтсодержащих кластерных систем использовали тонкодисперсные порошки меди и кобальта, а также такие комплексоны, как ТГМ-3 и ацетилацетон. Тонкодисперсный порошок меди состоит из двух фракций при-

мерно одинакового содержания (50×50 %). Одна из фракций имеет средний линейный размер частиц  $\approx 10^{-6}$  м, а вторая  $\approx 10^{-5}$  м. При взаимодействии этого порошка с комплексонами, по-видимому, растворяется в основном первая фракция медного порошка. Тонкодисперсные порошки кобальта имеют линейные размеры частиц приблизительно  $10^{-7}$  м. Триэтиленгликольдиметакрилат, взятый в качестве комплексона, содержит две метакрильные группы, две сложноэфирные и две простые эфирные связи. Ацетилацетон, в зависимости от среды и взаимодействующего компонента, можно представить в виде следующих тautомерных форм:



Исходные компоненты исследуемых в лазерной фотополимеризации композиций содержат олигокарбонатдиметакрилат (ОКМ-2), содержание которого меняется от 70 до 88 масс%, ТГМ-3, содержащегося в композиции 10 масс%, фотосенсибилизатор (2,2-диметокси-2-фенилацетофенон), содержание которого равно 2 масс% и? в качестве разбавителя-сомономера, бутилметакрилат с содержанием в композиции от 0 до 18 масс%.

## ПОЛУЧЕНИЕ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ И КОМПОЗИЦИЙ

Кластерные системы получают дробным растворением металлических порошков в комплексонах. Мольное соотношение компонентов, металлического порошка и комплексона, соответствует 1:3-1:4, т.е. использовали избыток комплексона. Взаимодействие компонентов провождалось изменением окраски: а) при растворении медного порошка в ацетилацетоне и ТГМ-3 сначала наблюдается окрашивание поверхности порошков в зеленый цвет, а затем окрашивание раствора в фиолетовый (ацетилацетон) и сине-зеленый (ТГМ-3); б) при растворении порошка кобальта поверхность порошка окрашивается в ацетилацетоне в зеленый цвет, а растворы - в зеленый (ацетилацетон) и розово-малиновый (ТГМ-3).

Время, за которое достигается стабильное окрашивание раствора над осадком, определяется природой взаимодействующих компонентов и их соотношением. Например, время достижения стабильного окрашивания при взаимодействии кобальта с ацетилацетоном составляет 24 часа, а с ТГМ-3 равно 240 часам. После достижения постоянной окраски, жидкий продукт декантировали или фильтровали через фильтр с размером ячеи до  $10^{-6}$  м.

Полученные кластерные системы в ТГМ-3 вводили в олигомерные композиции при разбавлении или без разбавления бутилметакрилатом в соотношениях, указанных ранее. Отвердление проводили под действием излучений ультрафиолетовой лампы КД-33Л через фильтр УФС-2 или ультрафиолетового Не-Cd лазера (длина волны 325 нм).

## ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭ-спектров) полученные после фильтрования образцы наносили на стальные пластинки размером  $(15 \times 10 \times 1) \cdot 10^{-3}$  м и подсушивали в вакууме при  $40^{\circ}\text{C}$ . 10%-ные растворы медь- и кобальтсодержащих кластерных систем в ТГМ-3 также наносили на стальные пластинки и после выдержки при  $60^{\circ}\text{C}$  использовали для исследования с помощью магнитного рентгеновского фотоэлектронного спектрометра при  $\text{AlK}_{\alpha}$  излучении. Расшифровку спектров проводили с помощью методики, описанной в [3].

Для исследования ИК и УФ-спектров жидкие образцы помещали между стеклами КВг (ИК-спектры) или кварцевыми стеклами (УФ-спектры).

Для исследования ЭПР-спектров образцы массой менее  $5 \cdot 10^{-5}$  кг помещали в запаянные ампулы.

Исследование влияния металлоганических кластерных систем на процесс фотополимеризации олигокарбонатдиметакрилата проводили с помощью метода ИК МНПВО на спектрометре Specord-M80. При этом использовали пластинки KRS-5 толщиной  $3,5 \cdot 10^{-3}$  м и углом  $45^{\circ}$ ; толщина образцов  $25 \cdot 10^{-6}$  м. Процесс полимеризации контролировали в области  $1800\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ . Расшифровку спектров проводили по методикам, описанным в [4,5]. Оптическую плотность композиций при длине волны, равной 325 нм, измеряли на спектрофотометре СФ-46 в кварцевых кюветах толщиной  $9,7 \cdot 10^{-4}$  м. Относительную объемную усадку определяли в соответствии с методикой [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноэлектронное исследование выявило следующие особенности строения полученных комплексных соединений металлов и ацетилацетона:

1. Спектр  $\text{C}_{1s}$  (рис.1а) для Cu состоит из трех составляющих, процентное отношение которых 49, 35 и 16 %, что отражает различное окружение атома углерода. Основной максимум ( $E_{\text{Cu}}\text{C}_{1s} = 285$  эВ) соответствует атомам углерода в  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2$  группировках. Второй ( $E_{\text{Cu}}\text{C}_{1s} = 286$  эВ) и третий максимумы ( $E_{\text{Cu}}\text{C}_{1s} = 289$  эВ) соответствуют положениям атомов углерода, связанных с гидроксо- и кетогруппами. Меньшее содержание третьего максимума по сравнению со вторым указывает на изменение связи в кетогруппах за счет большего присоединения атомов Cu. Сравнивая  $\text{C}_{1s}$  спектры (рис.1б) для Co, обнаруживаем еще большее уменьшение второй и третьей составляющих за счет присоединения атомов Co к гидроксо- и кетогруппам. Спектр  $\text{O}_{1s}$  Cu-содержащих кластерных систем (рис. 1а) состоит из четырех составляющих в следующем отношении: 27, 34, 27 и 12 %. Первый максимум ( $E_{\text{Cu}}\text{C}_{1s}=529$  эВ) отражает связи O-Cu-O, второй максимум ( $E_{\text{Cu}}\text{C}_{1s} = 531$  эВ) соответствует связи Cu-O. В свою очередь третий и четвертый максимумы соответствуют этим же состояниям кислорода, но без металла.  $\text{O}_{1s}$  спектры Co содержащих кластерных систем (рис.1б) имеют следующее содержание компонентов: 23, 55, 18 и 4 %. Сравнивая  $\text{O}_{1s}$  спектры для Cu и Co обнаруживаем, что соотношение этих составляющих меняется. Резко понижается третий и четвертый максимумы, следовательно, процесс комплексообразования с Co при растворении происходит полнее. На спектрах Cu 3p (рис. 1а) и Co 2p<sub>3/2</sub> (рис. 1б) можно видеть, что атомы метал-

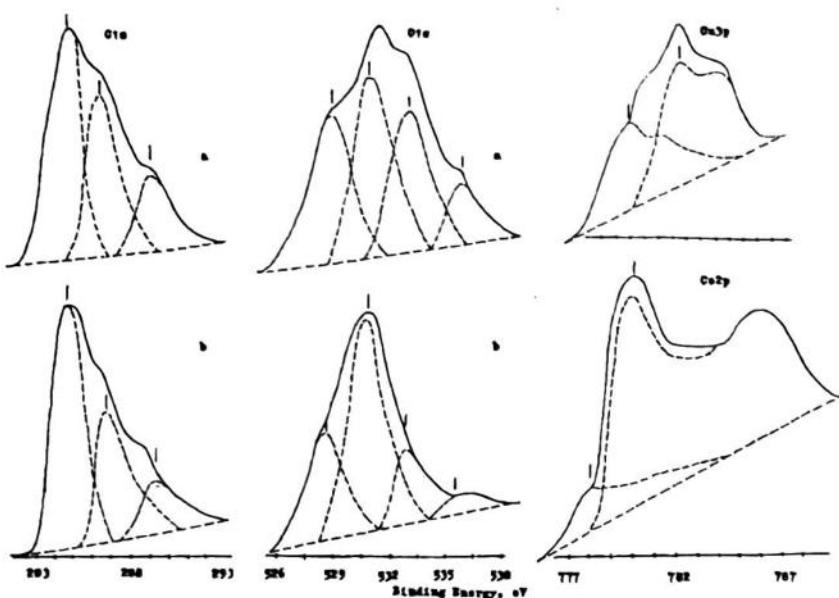


Рис. 1. РФЭ спектры ( $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$ ,  $Cu_{3p}$ ,  $Co_{3p}$ ). а) для меди в ацетилацетоне; б) для кобальта в ацетилацетоне

лов находятся в двух состояниях: участвуют в образовании металлической связи и донорно-акцепторной связи металла с ацетилацетоном. Соотношение между ними для Cu - 43 и 57 % и для Co - 17 и 83 %. Эти данные подтверждают результаты, полученные на спектрах  $C_{1s}$  и  $O_{1s}$ . Можно заключить, что растворение для Co происходит полнее. Обращает на себя внимание сложная форма спектра  $Co\ 2p_{3/2}$  для  $Co^{+2}$ . Одновременно с основной линией появляется дополнительная структура в спектре 786 эВ, связанная с shake-up - кателлитом, согласно работе [7]. Известно, что интенсивность shake-up- кателлита прямо пропорциональна степени ковалентности в химической связи или гибридизации валентных электронов (в данном случае - гибридизация  $Co\ 3d$  и  $O_{2p}$ -электронных состояний). Следовательно, кластеры характеризуются прочной гибридной связью между атомами металла и кислорода.

Таким образом, данные РФЭС указывают на то, что эти соединения - классические кластерные системы, в которых есть ядро и оболочка. Ядро содержит атомы металлов, взаимодействующих друг с другом с образованием металлической связи Cu-Cu и Co-Co. Комплексообразователь взаимодействует с оболочкой (атомами комплексонов) с образованием донорно-акцепторной и полярно-ковалентной связи. Однако металлическое ядро Co- содержащего кластера меньше, чем соответствующее ядро Cu- содержащего кластера  $\approx$  в 3 раза (содержание металлических связей в соединениях с Co всего  $\approx 0,72\%(17\%)E_{cb}Co_{2p_{3/2}}=778$  эВ, а в соединениях с Cu - 2,24 % (43 %)  $E_{cb}Cu_{3p}=77,2$  эВ, что может объясняться разницей в дисперсности исходных порошков (размер частиц Cu порошка  $\approx 10^{-6}$  м, размер Co порошка  $\approx 10^{-7}$  м), а также различием пространственной геометрии частиц Cu и Co. Существенное различие наблюдается во взаимодействиях Cu и Co с ацетилацетоном: по спектрам 91% Co участвует во взаимодействии с одним кислородом (Co-O), аналогичная связь Cu-O, судя по спектрам, проявляется на 23%, а большая часть меди ( $\approx 69\%$ ) взаимодействует с двумя атомами кислорода. Используя метод [3], были вычислены

# СИНТЕЗ МЕДЬ И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

размеры кластеров: диаметр Со-кластера=0,6 нм; диаметр Си-кластера=1,0 нм. Согласно разработанной в ФТИ УрО РАН методике [3] определено количество атомов металла в кластерных системах, содержащих кобальт и медь. При использовании в качестве комплексона ацетилацетона, образованные медьсодержащие кластерные системы содержат в среднем около 30 атомов металла, а аналогичные кобальтсодержащие кластерные системы до 10 атомов кобальта.

В РФЭ-спектрах кластерных систем, образованных из ТГМ и металлов, отсутствуют линии, соответствующие металлам из-за существенного уменьшения растворимости и относительной концентрации кластерных систем и маскирования. В этом случае из-за уменьшения растворимости металлов в комплексоне, количество групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  увеличивается в сравнении с ацетилацетоном в 26 раз, а количество атомов кислорода - в 30 раз. Согласно ЭПР-спектрам, резко увеличивается количество парамагнитных центров, а электронная плотность меняется от внутреннего к внешним слоям оболочек кластеров.

На рис. 2 представлены  $\text{O}_{1s}$  и  $\text{C}_{1s}$  спектры, полученные во время взаимодействия ТГМ с Со и Си. Полученные спектры в обоих случаях идентичны. Спектр  $\text{O}_{1s}$  состоит из трех составляющих (10, 54, и 36 %); первый максимум ( $E_{\text{си}}\text{O}_{1s}=531$  эВ) соответствует связи кислорода с металлом. Большая интенсивность второго максимума объясняется тем, что он состоит из двух составляющих: от простой  $\text{C}-\text{O}$  ( $E_{\text{си}}\text{O}_{1s} = 533,8$  эВ) и сложной  $\text{C}(\text{O})\text{O}$  ( $E_{\text{си}}\text{O}_{1s} = 532,4$  эВ) эфирных связей.

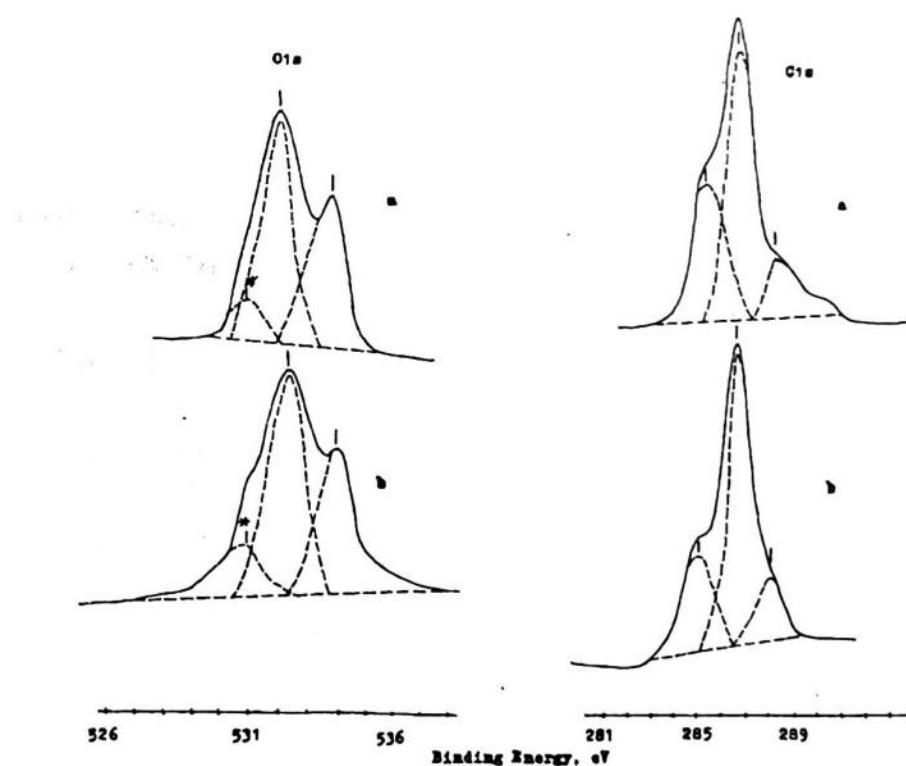


Рис. 2. РФЭ-спектры ( $\text{C}_{1s}$ ,  $\text{O}_{1s}$ ): а) для меди в ТГМ-3; б) для кобальта в ТГМ-3.

\*Энергия связи (эВ), соответствующая взаимодействию металла с кислородом ТГМ-3

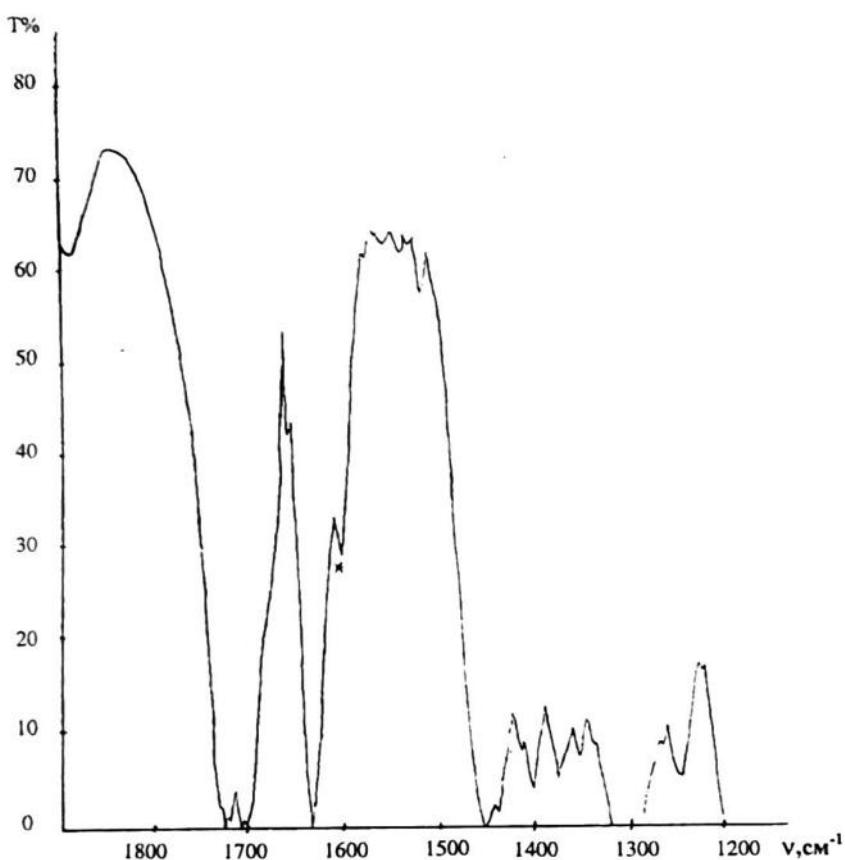


Рис.3. ИК-спектры 10% раствора кластерной системы «медь - триэтиленгликольдиметакрилат»

Спектр  $C_{1S}$  состоит из трех максимумов с соответствующими интенсивностями 29, 60 и 11 %. Низкоэнергетический максимум ( $E_{ci}C_{1S} = 285$  эВ) соответствует атомам углерода в алифатических группах. Главный максимум  $C_{1S}$  определяется энергией связи = 285,6 эВ и соответствует C-O группам в простом эфире. Третий максимум ( $E_{ci}C_{1S} = 288$  эВ) обычно является признаком групп сложных эфиров.

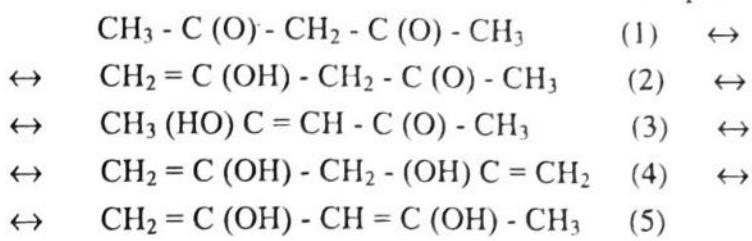
Данные ЭПР указывают на образование комплексного ядра в кластерах, взаимодействующего с атомами кислорода и ненасыщенными связями олигомерных лигандов. Этот факт подтверждается смещением линий, соответствующих C=O и C=C связям в ИК спектрах. Для Cu-содержащей кластерной системы в ИК спектре отмечены полосы 1636 и 1600  $\text{cm}^{-1}$  (рис.3).

В соответствии с вышеупомянутыми данными можно предложить следующую схему взаимодействия между металлами и комплексонами:

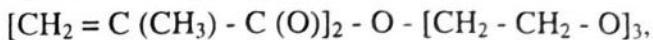
1. Прежде всего, для Cu- и Co-содержащих ацетилацетонатов кластерного типа можно отметить, что отношение атомов металлов, участвующих во взаимодействии с атомами оболочки, к атомам металлов, участвующих в металлических связях (из РФЭ спектров, рис. 1а,б), составляет 11,5. Поэтому форма оболочки в этих кластерах может быть идентичной, а различие между ними выражается в размерах и плотности упаковки кластеров. Последняя зависит от характера взаимодействия оболочки атома и атомного ядра.

# СИНТЕЗ МЕДЬ И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

2. Необходимо заметить, что применяемые комплексоны имеют близкие по характеру связи, потому что ацетилацетон может быть в пяти модификациях:



Сравнивая структуры ацетилацетона и ТГМ-3:

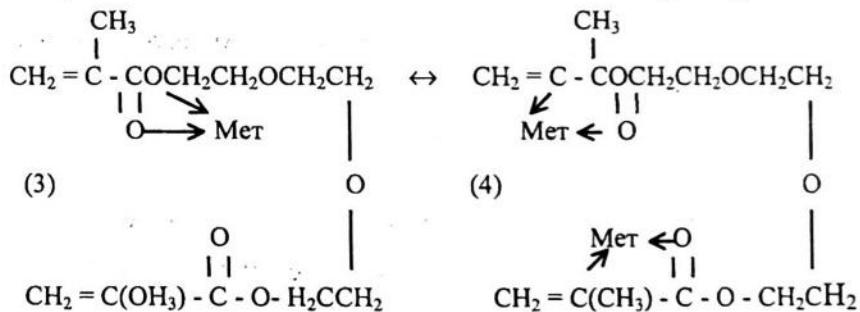


выясняем, что и в ацетилацетоне, и ТГМ-3 существуют ненасыщенные связи, карбонил и С - О связи, а также возможно проявление индуктивного и мезомерного эффекта при взаимодействии с металлом. В зависимости от природы металла (его координационной не насыщенности) может быть различное взаимодействие металлов с комплексонами.

3. Представим структуры, которые могут образовываться при взаимодействии ацетилацетона и металлов:

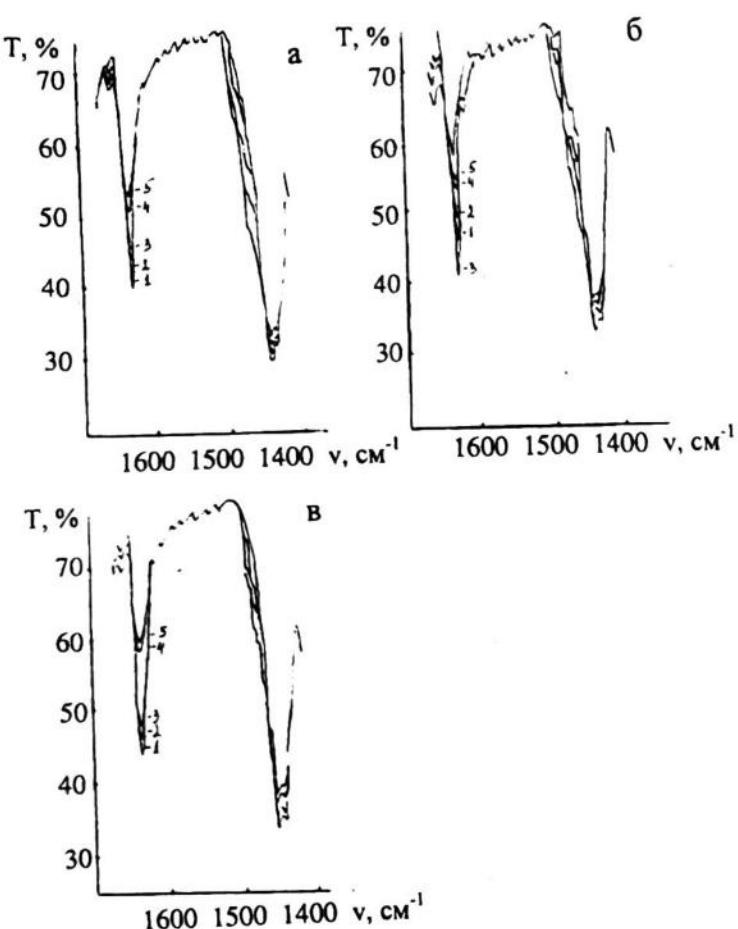


При взаимодействии ТГМ-3 с металлом могут образовываться структуры:



Согласно РФЭС (рис. 1, 2), структурные формы 1 и 3 преобладают над формами 2 и 4 в медьсодержащих кластерных системах, а структурные формы 2 и 4 преобладают над формами 1 и 3 в кобальтсодержащих кластерных системах. Этот факт объясняется координационной способностью Со и Си, а также конкуренцией мезомерных и индуктивных эффектов в соответствующих комплексонах. Для ТГМ-комплексонов (10% растворенного комплексного соединения) возможно образование глобул (винтовых структур), образование которых, вероятно, сопровождается координацией металла с группами сложных эфиров (форма 3). Если геометрия шара изменяется, то координация металла может протекать с карбонилом (С=О) и ненасыщенными группами (структурная форма 4).

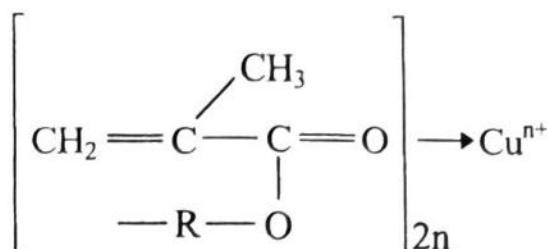
4. Эта схема взаимодействий подтверждается данными УФ и ИК-спектров. Необходимо отметить, что взаимодействие металлов с комплексонами, например, ТГМ-3 ведет к координации металла на метакрильных группах. При этом увеличивается диполь двойной связи.



**Рис. 4.** ИК-спектры фотополимеризующихся композиций, снятые в процессе полимеризации: а) ФПК-1; б) ФПК-2; в) ФПК-3, где 1 - до УФ облучения; 2 - 30 с УФ облучения; 3 - 60 с УФ облучения; 4 - 120 с УФ облучения; 5 - 180 с УФ облучения

Этот факт установлен из УФ и ИК-спектров: увеличение длины для C=C связей от 305 - 310 нм до 316-320 нм (УФ-спектры) и уменьшение частоты колебаний для C=C и C=O связей (линия при  $1616\text{ cm}^{-1}$  для C=C групп, и  $1700\text{ cm}^{-1}$  для C=O групп) - из ИК-спектров. Это способствует ускорению скорости лазерной фотополимеризации, так как длина волны двойной связи близка к длине волны гелий-кадмийового лазера ( $\lambda = 325\text{ nm}$ ), что приводит к избирательному раскрытию двойных связей и быстрому росту цепи.

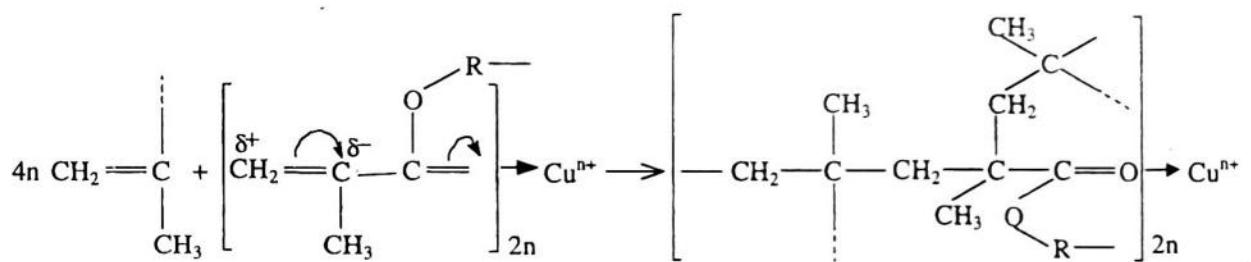
На рис. 4 приведены ИК-спектры фотополимеризующихся композиций, снятые в процессе фотополимеризации. Из спектров видно, что с увеличением времени облучения происходит уменьшение интенсивности пика двойной связи метакрильной группы при  $1636\text{ cm}^{-1}$ , а в области пика при  $1450\text{ cm}^{-1}$ , соответствующего деформационным колебаниям групп  $-\text{C}-\text{CH}_3$ , происходит уширение пика в область  $1480-1460\text{ cm}^{-1}$ . Этот факт объясняется уменьшением концентрации двойной связи и увеличением концентрации  $-\text{CH}_2-$  групп. Следовательно, в процессе фотополимеризации ИК-спектры регистрируют раскрытие двойных связей и увеличение растущей полимерной цепи. Исходя из этого, можно предположить, что идет координация Си по метакрилатным группам типа.



Эта координация приводит к смещению электронов в системе с сопряженными связями  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ .

При этом происходит расщепление полосы двойной связи при  $1636 \text{ см}^{-1}$ . Появляется слабая полоса при  $1615 \text{ см}^{-1}$  на спектре ФПК-1, которая исчезает в процессе фотополимеризации. Можно ожидать, что за счет эффекта сопряжения происходит увеличение длины волны связи. Действительно, в области  $1480 - 1460 \text{ см}^{-1}$  на спектре ФПК-1 появляется небольшое плечо, которое свидетельствует об увеличении концентрации  $-\text{CH}_2$ -групп.

Таким образом, можно предположить, что в реакции фотополимеризации принимают участие соединения с частичным разделением зарядов на двойной связи и процесс полимеризации приобретает ионный характер:

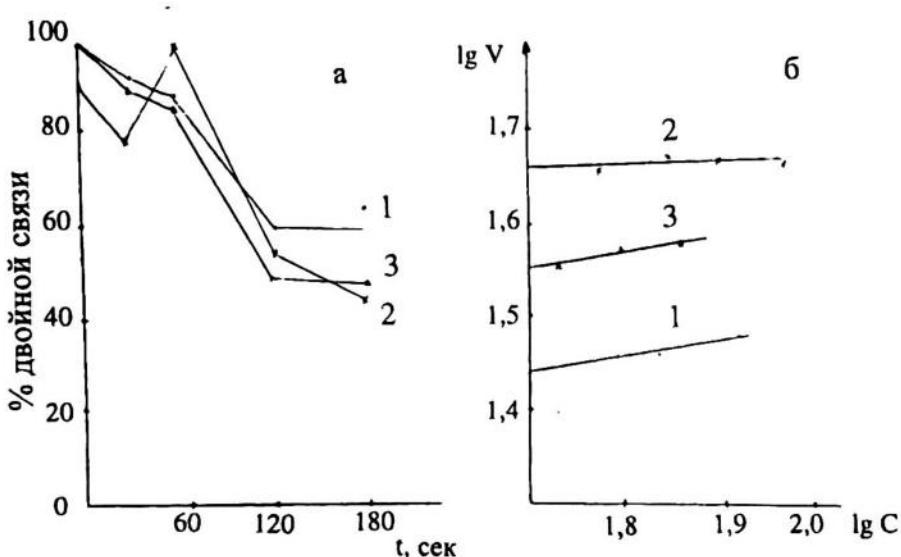


где  $n = 2$ .

Полученный полимер, по-видимому, имеет строение "голова – хвост", что требует дополнительных исследований другими методами.

На рис. 5 приведены кинетические кривые фотополимеризующихся композиций, рассчитанные из ИК-спектров, и их анаморфозы. Из рисунка видно, что введение медьорганического комплекса в композицию способствует наибольшему увеличению скорости полимеризации и степени конверсии.

Значения оптической плотности и относительной объемной усадки, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что, наряду с медьорганическим комплексом, в качестве сокатализатора фотополимеризации можно использовать кобальторганический комплекс. При этом механизм его влияния на процесс фотополимеризации отличается от механизма влияния медьорганического комплекса, который представляет собой соединение с частичным разделением зарядов на двойной связи, и требует дополнительных исследований.



**Рис. 5.** Кинетические кривые фотополимеризующихся композиций (а) и их анаморфозы (б): 1 - ФПК-1; 2 - ФПК-2; 3 - ФПК-3

Таким образом, медьюорганические и кобальторганические комплексы могут играть роль сокатализаторов процесса фотополимеризации олигокарбонатдиметакрилата, значительно ускоряя скорость реакции.

Поэтому становится возможным применение металлогорганических кластерных систем в процессах лазерной фотополимеризации. Таким образом, предложенная схема взаимодействия металлов (Cu и Co) с ацетилацетоном и ТГМ-3 не расходится с данными РФЭ и ИК-спектров.

**Таблица.** Характеристики фотополимеризующихся композиций и изделий из них

ФПК	Константа скорости полуреакции	Оптическая плотность при $\lambda = 325$ нм	Относительная объемная усадка, %
ФПК-1	27,7	1,840	10,04
ФПК-2	45,7	1,945	9,82
ФПК-3	35,7	1,895	9,18

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя РФЭ-спектры, установлено существенное различие медь- и кобальт- содержащих кластерных систем. Это различие выражено тем, что размеры кластерных ядер отличаются друг от друга приблизительно в 3 раза. Структура оболочки ядра определяется в зависимости от комплексона и металла. В случае ацетилацетона природа металла приводит к образованию различных структур: Со образует структуры взаимодействий  $\pi$ -электронов двойной связи и OH-группы, а Cu образует структуры взаимодействия  $\pi$ -электронов карбонила двойной связи и OH-группы. При замене комплексона на ТГМ-3 металлы не проявляются в РФЭ-спектрах из-за уменьшения их концентрации металла (небольшая растворимость металла в комплексоне) и увеличения количества парамагнитных центров. Однако ха-

# СИНТЕЗ МЕДЬ И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

рактер O<sub>1S</sub> линии соответствует наличию взаимодействия металла и кислорода в медь- и кобальт- содержащих кластерах, включая ТГМ-3 в качестве комплексона (лиганда), образующего оболочку кластера.

Введение сенсибилизатора и металлогорганических кластерных систем, содержащих медь и кобальт, изменяет длину волны колебаний метакрильных связей в олигометакрильных фотополимеризующихся композициях с 305-310 нм до 316-320 нм. В этом случае длина волны гелий-кадмийового ультрафиолетового лазера (325 нм) близка к колебаниям π-электронной лабильной системы связей композиции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кодолов В.И. и др. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1997. Т. 40. Вып. 4. С.90-94.
2. Бондарь А.Ю. и др. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1997. Т.40. Вып. 6. С.62-66.
3. Васильев Л.С., Ломаева С.Ф., Шабанова И.Н. Поверхность. 11 (1993) 94.
4. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. М.:ИЛ, 1963. 590 с.
5. А. Смит. Прикладная ИК-спектроскопия. М.:Мир, 1982. 327 с.
6. Практикум по полимерному материаловедению. Под. ред. П.Г. Бабаевского. М.:Химия, 1980. 256 с.
7. S. Asada, S. Sugano. J. Phys. Soc., Japan, 41 (1976) 1291.

---

**SUMMARY.** Synthesis of copper and cobalt-containing cluster systems and investigation of their chemical nature influence on laser photopolymerization process. In this paper the interactions of copper and cobalt-containing fine powders with triethylene glycoldimethacrylate and acetyl acetone are described. The latter is used as a complexone to model the processes of coordination bond formation in cluster systems containing metals (cobalt and copper) and thriethylene glycol dimethacrylate (TGM-3). The estimation of the obtained cluster system influence on the rate of laser photopolymerization processes (rate of chain nucleation, growth and break).

---

## ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.В. ХОХРЯКОВ<sup>\*</sup>, S.MELCHOR<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> ВАО физико – химии и механики полимеров, УдГУ, Ижевск, Россия

<sup>\*\*</sup> Granada University, Granada, Spain

---

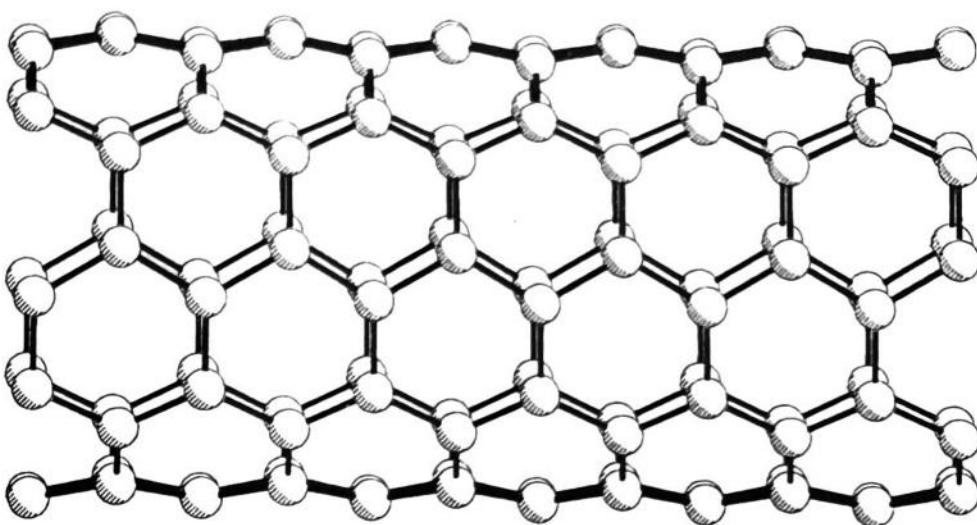
**АННОТАЦИЯ.** В работе обсуждаются геометрическое строение, классификация и энергии образования новых углеродных наноструктур. Рассматривается классификация и элементы симметрии идеальных углеродных нанотрубок. Исследуется энергия образования многослойных углеродных нанотрубок, показано, что энергетически наиболее выгодно образование многослойной нанотрубки из трубок с минимальной общей элементарной ячейкой. Кроме того, рассматривается геометрическое строение контактов нескольких углеродных нанотрубок с позиций расположения дефектов в области контакта.

---

Углеродные нанотрубки, впервые обнаруженные группой Иджими[1] в 1991 году в продуктах дугового разряда, представляют собой цилиндрические поверхности, покрытые графитовой сеткой (рис. 1). При этом диаметр цилиндрического образования может быть меньше 1 нм, а длина достигает сотен нанометров. Уникальность геометрической структуры обуславливает целый ряд необычных свойств нанотрубок и их возможных практических применений. В частности, многочисленные теоретические расчеты показывают, что в зависимости от геометрического строения трубы могут быть как металлическими проводниками, так и диэлектриками с запрещенной зоной порядка 1 эВ[2]. Также предсказываются необычные механические свойства нанотрубок[3]. Малые размеры этих объектов дают возможность строить на их основе наноэлектронные приборы с квантовыми характеристиками.

В настоящее время имеется достаточно много теоретических работ, по геометрическому строению однослойных бесконечных и бездефектных «идеальных нанотрубок». Вместе с тем, экспериментально получаются главным образом многослойные нанотрубки, геометрическое строение этих объектов и особенности взаимодействия между слоями значительно менее изучены теоретически.

В литературе также имеются теоретические исследования соединений нескольких полубесконечных нанотрубок различных структур (см. напр. рис. 4). Интерес к подобным соединениям вызван необычными проводящими свойствами нанотрубок.. Соединение нанотрубок различных структур индексами может оказаться наноскопическим диодом, транзистором или иным наноскопическим прибором с существенно квантовыми свойствами. Этим и объясняется интерес к исследованию соединений нанотрубок, строений их контактных областей и процессов рассеяния электронов в контактах.. В настоящее время существует лишь одна экспериментальная работа, претендующая на измерение сопротивления контакта нанотрубок[4]. Представленные авторами работы вольтамперные характеристики указывают,



**Рис. 1.** Атомная структура углеродной нанотрубки типа “armchar”

что один из образцов ведет себя, как диод. Однако весьма вероятно, что эти кривые характеризуют не одиночные нанотрубки, а их пучки. Теоретические работы в этой области связаны с исследованием геометрий, электронных состояний и токов в некоторых соединениях двух нанотрубок. Одной из главных причин отсутствия более общих и глубоких результатов является отсутствие последовательного анализа геометрического строения этих объектов.

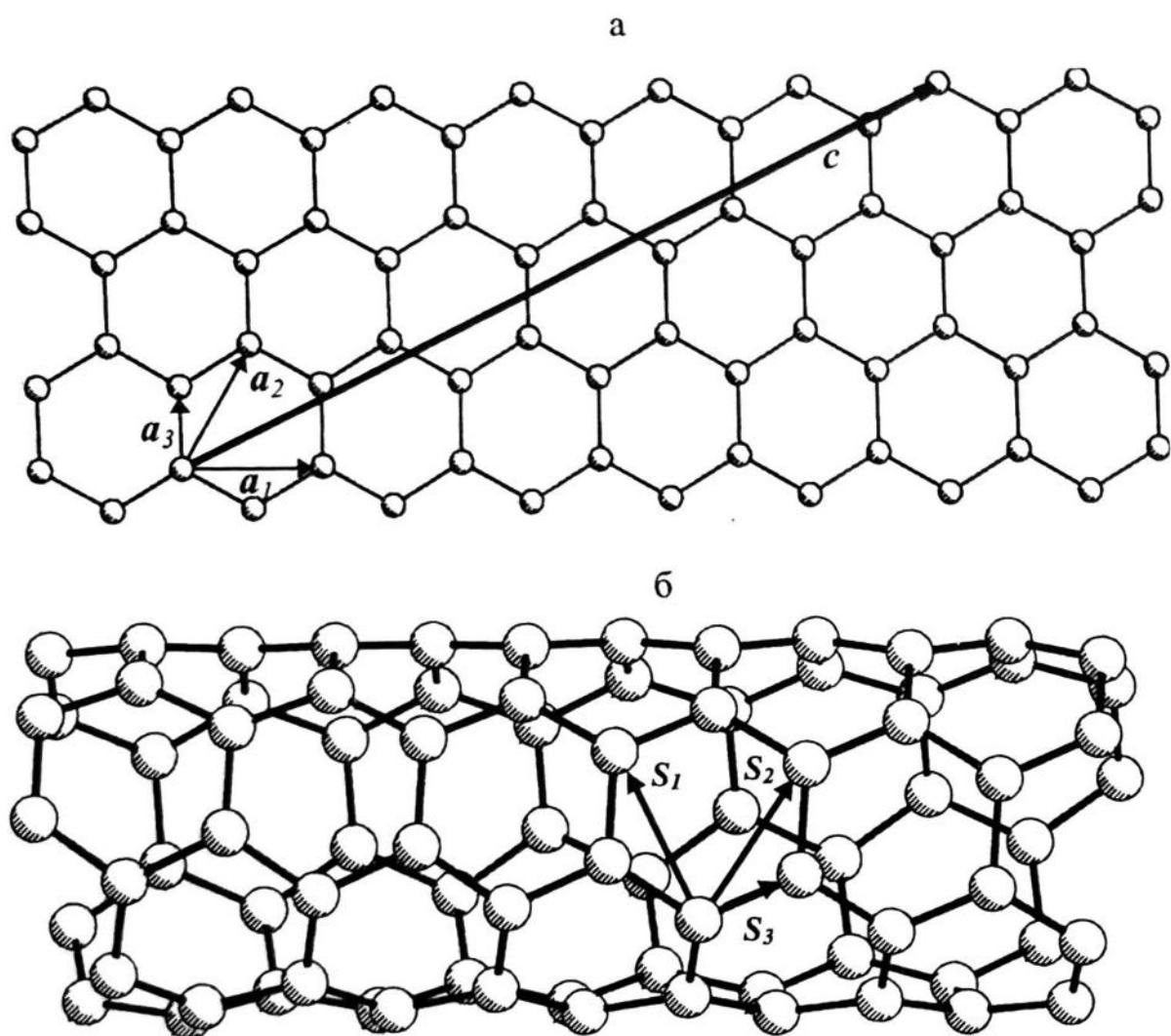
В настоящей работе рассматриваются геометрическое строение и классификация идеальных однослойных и многослойных нанотрубок, а также контактов однослойных нанотрубок. Выводятся закономерности в структурах трубок, из которых наиболее энергетически выгодно образование многослойных образований. Предлагается классификация соединений нанотрубок на основе строения области их контакта, вводятся ограничения на возможные контактные структуры, а также предлагаются правила определения структур нанотрубок по заданной геометрии области контакта.

## 1. ГЕОМЕТРИЯ ИДЕАЛЬНЫХ НАНОТРУБОК

Атомная структура идеальной однослойной графитовой нанотрубки локально эквивалентна атомной структуре графитовой плоскости. Согласно принятым в литературе теоретическим моделям, для построения атомной структуры графитовой нанотрубки необходимо «наклеить» полосу графитовой плоскости на поверхность цилиндра. При этом отождествляются атомы, лежащие на границах полосы, то есть смещенные на произвольный вектор трансляции графитовой плоскости  $c$

$$c = i_1 \mathbf{a}_1 + i_2 \mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

В формуле (1.1)  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  – вектора элементарных трансляций на графитовой плоскости (рис. 2),  $i_1$  и  $i_2$  – целые числа, нанотрубка часто идентифицируется парой индексов  $(i_1, i_2)$ . Вследствие симметрии графитовой плоскости можно считать, что  $i_1 \geq i_2$ .



**Рис. 2.** а) Фрагмент графитовой плоскости,  $a_1$ , и  $a_2$  - вектора элементарных трансляций,  $c$  – вектор трансляции, приводящий в результате склейки к трубке (4,3).  $a_3$  – вектор, преобразующий атомы в одной элементарной ячейке. б) Нанотрубка (4,3).  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  – вектора винтовых поворотов, полученные из векторов  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  соответственно.

При наклеивании полосы графитовой плоскости на поверхность цилиндра векторы плоских трансляций переходят в операторы винтовых поворотов  $S(\varphi, z)$ , представляющие собой поворот на угол  $\varphi$  вокруг оси цилиндра с последующей трансляцией  $z$  вдоль этой оси. В частности, вектора элементарных трансляций  $a_1$  и  $a_2$  и вектор  $a_3$ , переводящий друг в друга атомы одной элементарной ячейки, переходят в операторы  $S_1(\varphi_1, z_1)$ ,  $S_2(\varphi_2, z_2)$ ,  $S_3(\varphi_3, z_3)$  соответственно, причем произвольный оператор винтового поворота  $S$  может быть представлен как произведение степеней операторов  $S_1$ ,  $S_2$

$$S(\varphi, z) = S_1^{n_1}(\varphi_1, z_1) S_2^{n_2}(\varphi_2, z_2) \quad (1.2)$$

При этом параметры оператора  $S$  также выражаются через параметры операторов  $S_1$ ,  $S_2$

$$\varphi = n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2 \quad (1.3)$$

$$z = n_1z_1 + n_2z_2 \quad (1.4)$$

Из условия склейки нанотрубки (1.1) следует условие на операторы  $S_1$ ,  $S_2$

$$S_1^{l_1}(\varphi_1, z_1) S_2^{l_2}(\varphi_2, z_2) = E \quad (1.5)$$

Из выражения (1.5) следуют условия на параметры операторов  $S_1, S_2$

$$i_1\varphi_1 + i_2\varphi_2 = 2\pi \quad (1.6)$$

$$i_1z_1 + i_2z_2 = 0 \quad (1.7)$$

Из заданного атома углерода действием операторов  $S_1, S_2, S_3$  можно построить всю атомную структуру идеальной углеродной нанотрубки.

Условие (1.5) позволяет рассматривать нанотрубку, как квазиодномерный объект, поэтому вместо двух операторов винтовых поворотов  $S_1$  и  $S_2$ , образующих группу симметрии трубы, удобно ввести единственный винтовой оператор  $S_0$  и оператор обычного поворота вокруг оси цилиндра  $W$ .

Выясним геометрический смысл введенных операторов  $S_0$  и  $W$ . Для этого через каждый узел кристаллической решетки нанотрубки проведем окружность, лежащую на ее цилиндрической поверхности (некоторые окружности совпадут). Вследствие эквивалентности узлов решетки, атомные структуры всех окружностей будут одинаковы, а последовательные окружности будут отстоять друг от друга на одинаковые расстояния  $z_0$  с поворотом на один и тот же угол  $\varphi_0$ . Оператор  $S_0$  может рассматриваться, как оператор, переводящий узел некоторой окружности на соседнюю окружность. В этом случае первый параметр оператора равен  $z_0$ . В качестве углового параметра оператора  $S_0$  может быть выбран угол  $\varphi_0$ . Заметим, что параметр  $z_0$  определен с точностью до знака. Угловой параметр оператора  $S_0$  также определяется неоднозначно, если каждая окружность содержит несколько узлов. Число узлов на окружности равно наибольшему общему делителю индексов трубы  $i_1$  и  $i_2$  (далее обозначается  $nd$ ). Оператор вращения  $W$  переводит друг в друга соседние узлы на одной окружности, последовательное действие этого оператора заполняет кристаллическую структуру окружности. Таким образом, вся цилиндрическая решетка Бравэ идеальной углеродной нанотрубки может быть получена последовательным действием операторов  $S_0$  и  $W$ . Заметим, что в случае взаимно простых индексов трубы  $i_1$  и  $i_2$  на каждой окружности находится только один узел решетки Бравэ, и поворот  $W$  становится единичным оператором.

Выразим параметр  $z_0$  оператора  $S_0$  через параметры операторов  $S_1$  и  $S_2$ . Для этого представим оператор  $S_0$  как произведение степеней операторов  $S_1$  и  $S_2$

$$S_0 = S_1^{n_1} S_2^{n_2} \quad (1.8)$$

где  $n_1, n_2$  – целые числа, которые будут определены ниже. Используя выражение (1.8), можно выразить параметры оператора  $S_0$  через соответствующие параметры операторов  $S_1$  и  $S_2$

$$z_0 = n_1 z_1 + n_2 z_2 \quad (1.9)$$

$$\varphi_0 = n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2 \quad (1.10)$$

Поскольку  $z$  – координаты всех узлов на окружности одинаковы, и многократным действием оператора  $S_0$  можно получить любую окружность из заданной, должны существовать такие целые числа  $l_1$  и  $l_2$ , что

$$z_1 = l_1 z_0; \quad z_2 = l_2 z_0 \quad (1.11)$$

Подставляя  $z_1$  и  $z_2$  из (1.11) в выражение (1.7), можно выразить числа  $l_1$ ,  $l_2$  через индексы трубы

$$l_1 = i_2/nd; \quad l_2 = -i_1/nd \quad (1.12)$$

Подставив (1.12) в (1.11), а результат в (1.9), получим искомое условие на параметры  $n_1$ ,  $n_2$

$$n_1 i_2 - n_2 i_1 = nd \quad (1.13)$$

Целые  $n_1$ ,  $n_2$ , удовлетворяющие условию (1.13), определяют параметры оператора  $S_0$  в соответствии с выражениями (1.9, 1.10).

Оператор вращения  $W$  определяется углом поворота  $\omega = 2\pi/nd$ , поэтому нанотрубка имеет точечную группу симметрии  $C_{nd}$ . Дополнительно трубка может иметь плоскости отражения, которые не рассматриваются в работе.

В целом из раздела следует, что идеальная углеродная нанотрубка представляет собой квазидномерную цилиндрическую структуру с винтовой симметрией. Эта особенность приводит к сложностям при построении контактных областей для нанотрубок различных структур и исследование многослойных трубчатых образований. В то же время, такая структура может привести к возникновению необычных свойств новых углеродных кластеров.

## 2. ГЕОМЕТРИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК.

Согласно наиболее распространенной в настоящее время геометрической модели «матрешка», многослойная нанотрубка представляет собой несколько вложенных друг в друга однослойных трубок различных радиусов с общей цилиндрической осью (рис. 3). Логично предположить, что в многослойных трубках расстояние между цилиндрами должно приближаться к межплоскостному расстоянию в графите 0,35 нм.

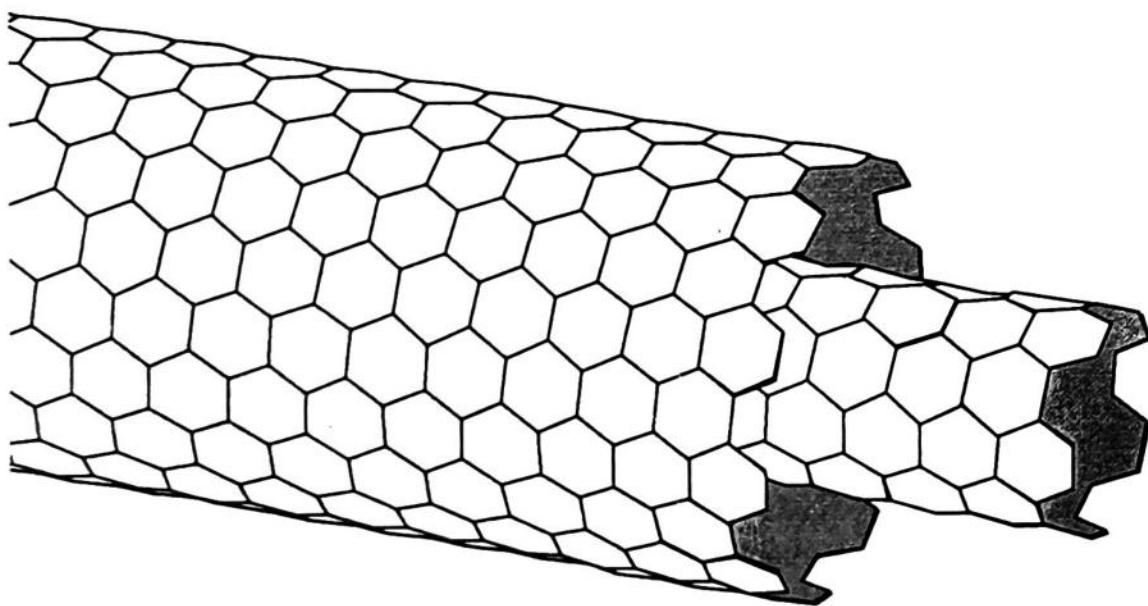


Рис. 3. Многослойная нанотрубка, образованная из вложенных трубок (10,10) и (5,5) с общей цилиндрической осью

В работе принимается это предположение, хотя в случае нанотрубок предельно малых радиусов природа химической связи носит смешанный  $sp^2 - sp^3$  характер, поэтому межплоскостное взаимодействие может значительно измениться. Кроме того, не будем учитывать искажение идеальной структуры углеродной нанотрубки, вызванное взаимодействием между слоями. На незначительность этого искажения указывает слабость взаимодействия между атомами углерода разных трубок по сравнению с сильной C-C связью графитовой нанотрубки. Кроме того, предположим, что вложенные трубы являются достаточно длинными, следовательно, можно пренебречь граничными эффектами. При сделанных предположениях можно показать, что наиболее энергетически выгодно наслаждаться друг на друга трубы с минимальной из всех возможных общей элементарной ячейкой, т.е. трубы, обладающие максимальным количеством общих элементов симметрии.

Для этого рассмотрим произвольную функцию на поверхности цилиндра  $f(z, \varphi)$ . Рассматриваемая функция может быть разложена в ряд Фурье

$$f(z, \varphi) = \sum_{k,m} f_{km} e^{i(kz+m\varphi)} \quad (2.1)$$

Допустим, что функция имеет симметрию заданной углеродной нанотрубки с операторами симметрии  $S_0(z_1, \varphi_1)$  и  $W(0, 2\pi/n_1)$ , т.е. выполняются тождества

$$f(z - z_1, \varphi - \varphi_1) = f(z, \varphi); \quad f\left(z, \varphi - \frac{2\pi}{n_1}\right) = f(z, \varphi) \quad (2.2)$$

Приравняв соответствующие коэффициенты разложения функций (2.2) в ряд Фурье, получим следующие условия на числа  $k$  и  $m$

$$e^{-i(kz_1+m\varphi_1)} = 1; \quad e^{-i\frac{2\pi m}{n_1}} = 1 \quad (2.3)$$

Из условий (2.3) получаются выражения для допустимых значений  $k$  и  $m$

$$m = n_1 l; \quad k = \frac{2\pi w}{z_1} - n_1 l \frac{\varphi_1}{z_1} \quad (2.4)$$

В выражениях (2.4)  $l, w$  принимают любые целые значения. С учетом (2.4) получится разложение в ряд Фурье для функции, обладающей периодичностью кристаллической решетки углеродной нанотрубки

$$f(z, \varphi) = \sum_{w,l} f_{wl} \exp\left(i\left(\frac{2\pi w}{z_1} - \frac{n_1 \varphi_1 l}{z_1}\right)z + i n_1 l \varphi\right). \quad (2.5)$$

Рассмотрим две вложенные нанотрубки различной симметрии. Пусть операторы симметрии одной трубы  $S_0(z_1, \varphi_1)$  и  $W(0, 2\pi/n_1)$ , функция электронной плотности на ней  $\rho(z, \varphi)$ , операторы симметрии другой трубы  $S_0(z_2, \varphi_2)$  и  $W(0, 2\pi/n_2)$ , поле, которое создается ее зарядами задается функцией  $u(z, \varphi)$ . В этом случае энергию взаимодействия трубок можно определить из формулы

$$E(z_0, \varphi_0) = \iint \rho(z, \varphi) u(z - z_0, \varphi - \varphi_0) dz d\varphi \quad (2.6)$$

В этой формуле  $z_0$  и  $\varphi_0$  обозначают сдвиг вдоль оси цилиндра и поворот одной трубы относительно другой. Подставляя в выражение (2.6) вместо функций их разложения в ряд (2.5), получим

$$E(z_0, \varphi_0) = \sum_{l_1 l_2 w_1 w_2} \rho_{l_1 w_1} u_{l_2 w_2} \exp \left( -i \left( \frac{2\pi w_2}{z_2} - \frac{n_2 \Phi_2 l_2}{z_2} \right) z_0 - i n_0 l_2 \varphi_0 \right) I_{w_1 w_2 l_1 l_2} I \Phi_{l_1 l_2} \quad (2.7)$$

где

$$I_{w_1 w_2 l_1 l_2} = \int \exp \left( i \left( \frac{2\pi w_1}{z_1} + \frac{2\pi w_2}{z_2} - \frac{n_1 l_1 \Phi_1}{z_1} - \frac{n_2 l_2 \Phi_2}{z_2} \right) z \right) dz \quad (2.8)$$

$$I \Phi_{w_1 w_2 l_1 l_2} = \int \exp(i(n_1 l_1 + n_2 l_2) \varphi) d\varphi \quad (2.9)$$

В сумме (2.7) сохраняются лишь те слагаемые, для которых показатели экспонент в (2.8) и (2.9) одновременно обращаются в нуль. Приравнивая к 0 показатель экспоненты в (2.9), получим выражения для индексов  $l_1, l_2$

$$l_1 = n_2 q / nd; \quad l_2 = -n_1 q / nd \quad (2.10)$$

где  $q$  – целое число,  $nd$  – наибольший общий делитель чисел  $n_1, n_2$ . Аналогично из (2.8) следует

$$\frac{2\pi w_1}{z_1} + \frac{2\pi w_2}{z_2} - \frac{n_1 l_1 \Phi_1}{z_1} - \frac{n_2 l_2 \Phi_2}{z_2} = 0 \quad (2.11)$$

Для того, чтобы упростить это выражение, допустим, что рассматриваемые трубы имеют общий оператор винтового поворота. Тогда существуют взаимно простые целые  $v_1, v_2$  и целое  $t$  такие, что

$$v_1 z_1 = v_2 z_2; \quad v_1 \Phi_1 = v_2 \Phi_2 + 2\pi t \quad (2.12)$$

Комбинируя (2.11) и (2.12) и подставив выражения для  $l_1, l_2$  из (2.10), получим

$$v_1 w_1 + v_2 w_2 - \frac{n_1 n_2 t q}{nd} = 0 \quad (2.13)$$

Условия (2.10) и (2.13) налагают правила отбора на члены суммы (2.7), отличные от нуля. Для любой пары трубок отлично от нуля слагаемое с нулевыми значениями индексов  $w_1, w_2, l_1, l_2$ . Его вклад в энергию взаимодействия трубок не зависит от параметров  $z_0$  и  $\varphi_0$ , оно представляет собой взаимодействие усредненной электронной плотности одной трубы с усредненным потенциалом другой, а значит не зависит от соотношения их симметрий и одно и то же для любой пары трубок.

Зависимость энергии от структуры трубок определяется слагаемыми (2.7) с индексами  $w_1, w_2, l_1, l_2$ , отличными от нуля. Эти слагаемые определяют зависимость функции  $E(z_0, \varphi_0)$  от аргументов. Чем больше амплитуда колебаний функции (при одинаковых средних значениях), тем сильнее будет взаимодействие между трубками в точке максимума. Система двух вложенных соосных углеродных трубок представляет собой винтовой кристалл, элементарная ячейка которого значительно превышает элементарные ячейки трубок. Чем больше значения параметров  $v_1, v_2, t$ , тем больший размер имеет общая элементарная ячейка. В то же время, чем больше значения этих параметров, тем меньшее количество ненулевых слагаемых остается в сумме (2.7) и тем большие значения принимают в них индексы  $w_1, w_2, l_1, l_2$ . Учитывая правило убывания модулей коэффициентов разложения функции в ряд Фурье с ростом коэффициентов в показателях, получим, что рост размеров общей элементарной ячейки системы двух трубок приводит к уменьшению вклада слагаемых с ненулевыми индексами  $w_1, w_2, l_1, l_2$  в выражение для энергии (2.7). Отсюда следует уменьшение

амплитуды колебаний функции  $E(z_0, \phi_0)$  и ослабление взаимодействия между трубками при их оптимальном расположении.

Таким образом, наиболее энергетически выгодно вложение друг в друга трубок с минимально возможной общей элементарной ячейкой, что и требовалось показать. Приведем также дополнительное следствие из представленных рассуждений. Если у двух трубок нет общих элементов симметрии, то энергия их взаимодействия не зависит от взаимного расположения вдоль общей оси, а значит одна трубка может скользить внутри другой без сопротивления. В общем случае усилие, необходимое для сдвига одной трубы относительно другой, уменьшается с увеличением их общей элементарной ячейки, что открывает возможность для использования вложенных трубок в наноскопических поршневых системах и.т.п., а также для смазки.

Приведенные рассуждения не являются строгим доказательством, однако, в большинстве случаев предложенное правило уменьшения энергии взаимодействия вложенных трубок с увеличением их общей элементарной ячейки выполняется, что подтверждается экспериментально [5]. Из эксперимента известно, что последовательно вложенные нанотрубки преимущественно имеют индексы вида  $(nj_1, nj_2)$ , где  $j_1, j_2$  – целые числа,  $n$  – множитель, который для последовательно вложенных трубок принимает последовательные целые значения. Если учесть, что расстояние между слоями должно быть близко к величине 0,35 нм, можно получить условие на индексы  $j_1, j_2$ . Действительно, радиус нанотрубки выражается через ее индексы по формуле

$$R = \sqrt{i_1^2 + i_1 i_2 + i_2^2} d \sqrt{3} / 2\pi \quad (2.14)$$

В этой формуле  $d$  – межатомное расстояние на графитовой плоскости. Расстояние между последовательными слоями равно разности радиусов и выражается через параметры  $j_1, j_2$ . Приравняв его к величине 3,5 ангстрема, получим искомое условие

$$\sqrt{j_1^2 + j_1 j_2 + j_2^2} d \sqrt{3} / 2\pi = 3.5 \quad (2.15)$$

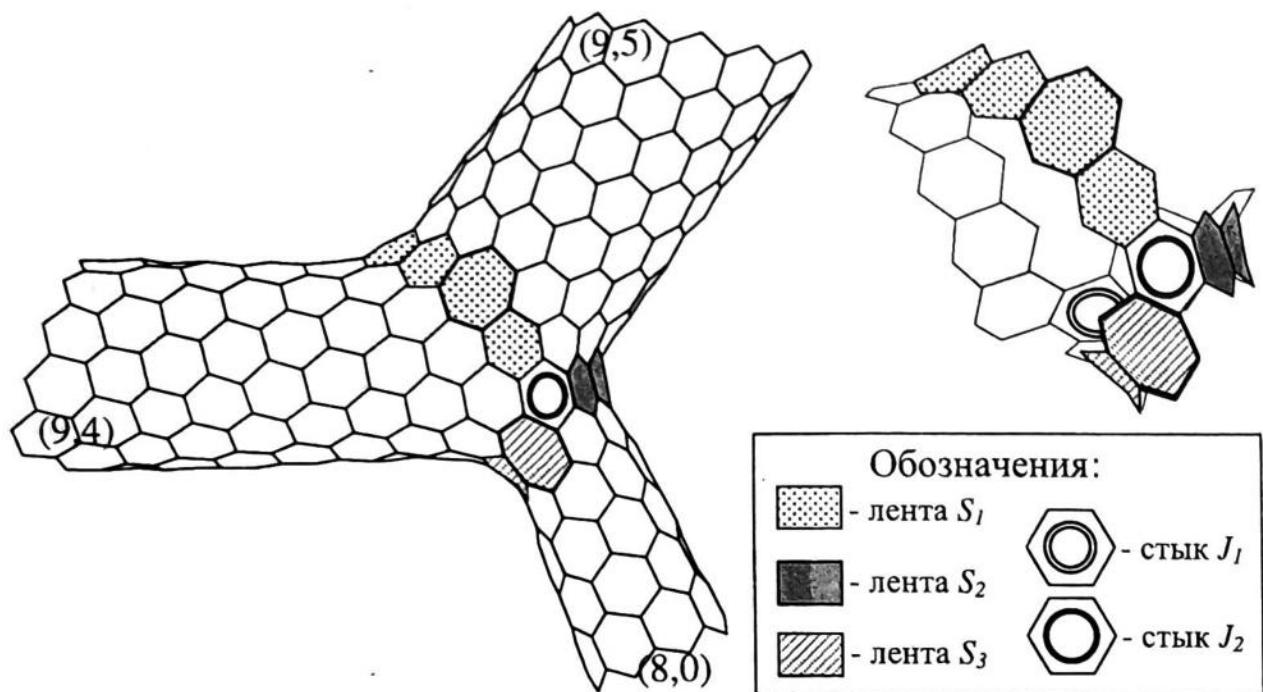
Условие выполняется только для достаточно малых  $j_1, j_2$ , в частности, для симметричных трубок типа armchair (рис. 3) и zigzag. Для трубок других типов по мере наслаждания нарастает напряжение, связанное с несоответствием диаметров. В итоге напряжение приводит к необходимости изменения спиральности каждые 4-5 слоев. Эти выводы также подтверждаются экспериментами по микроскопии и рентгеноструктурному анализу многослойных нанотрубок [5].

### 3. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОНТАКТОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Идеальная нанотрубка образуется из 6 - угольных углеродных колец, покрывающих поверхность цилиндра, однако в области контакта нескольких нанотрубок графитовая сетка должна содержать несколько дефектных колец, представляющих собой 5 и 7 – угольники (рис. 4). Следуя из теоремы Эйлера, можно получить формулу, связывающую количество 5 и 7 угольников в области контакта с количеством входящих в него трубок

$$n_5 - n_7 = 6(2 - N) \quad (3.1)$$

здесь  $n_5, n_7$  - количества 5 и 7 угольников в области контакта,  $N$  - количество входящих в контакт трубок. Вывод формулы приводится в приложении 1.



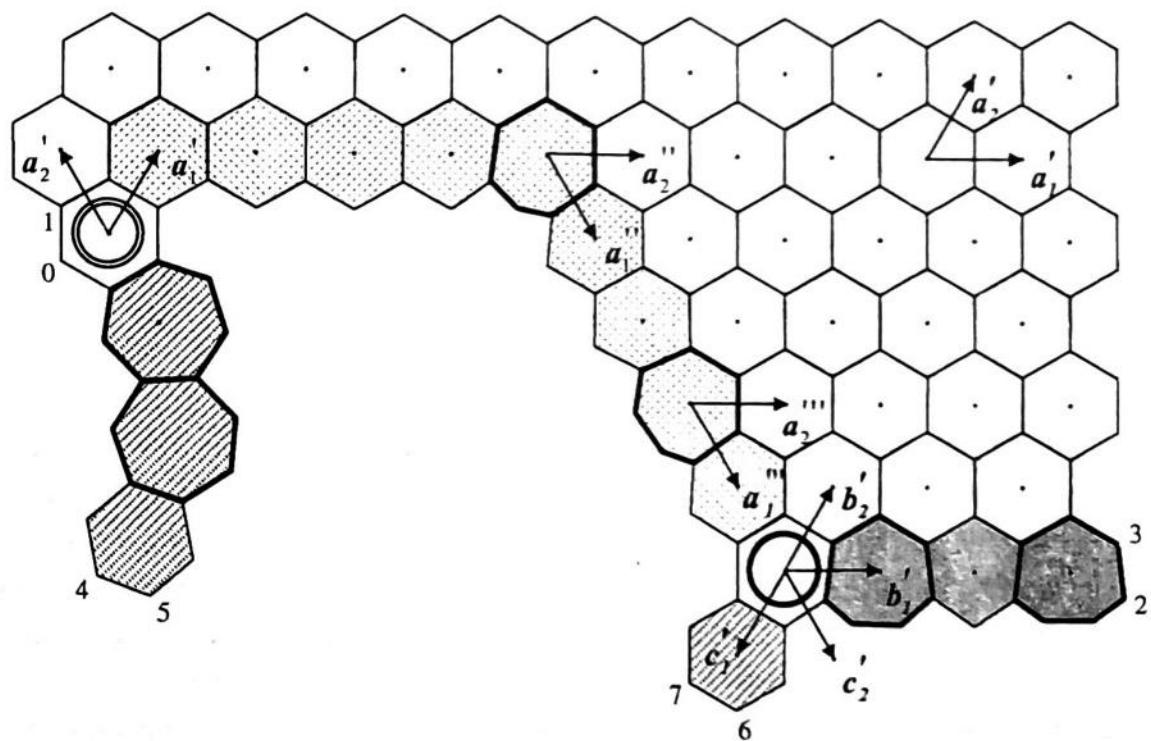
**Рис. 4.** Соединение углеродных нанотрубок (9,4)/(9,5)/(8,0). Различными способами заштрихованы многоугольники различных лент области контакта. Стыки отмечены окружностями. Семиугольники выделены жирными линиями. Рядом показана только область контакта(не заштрихованы участки лент, расположенные в невидимой части соединения)

Рассмотрим область контакта  $N$  углеродных нанотрубок (рис. 4). Очевидно, что в этой области всегда можно выбрать систему полиароматических лент шириной в одно кольцо, такую, что при разрезе вдоль лент контакт распадается на  $N$  отдельных трубок. На рисунке заштрихованы ароматические кольца, входящие в систему лент. Далее предполагается, что все дефекты расположены на этих лентах, а под областью контакта подразумевается рассматриваемая система лент. Кроме того, все изложение будет иллюстрироваться простейшими контактами трех нанотрубок, хотя выводы верны и для более общих структур.

Если область контакта задана, то далее к границам лент могут последовательно присоединяться углеродные многоугольники, таким образом, соединение нанотрубок будет построено полностью. При этом структура контакта однозначно определяет геометрию всего соединения нанотрубок. Таким образом, возникает задача о классификации контактов. Для дальнейшего изложения введем несколько определений составляющих области контакта. Лентой будем называть последовательность многоугольников, разделяющую две произвольные трубы. Ленты далее нумеруются и обозначаются буквой  $S$  с индексом, например  $S_1$ ,  $S_2$  и т.д. Стык – многоугольник, в котором сходятся три и более ленты. Стыки не включаются в состав лент и далее обозначаются буквой  $J$  с индексом, например  $J_1$ ,  $J_2$  и т.д. На рис. 4 стыки отмечены окружностями. Для заданной геометрической структуры область контакта может быть построена различными способами, в дальнейшем будем предполагать, что построение выполнено таким образом, что ленты не соприкасаются друг с другом, начинаясь и заканчи-

ваясь в стыках. Произвольная трубка отделяется от остальной системы замкнутой последовательностью лент и стыков, которую будем называть циклом. Фрагментом будем называть участок области контакта, заключенный между двумя последовательными дефектами (в роли дефекта может выступать стык), причем первый из дефектов будем включать в состав фрагмента. На каждой ленте необходимо выбрать направление обхода, таким образом, лента выходит из некоторого стыка и входит в некоторый цикл, фрагменты ленты могут быть пронумерованы.

Для дальнейших рассуждений удобно выполнить ряд геометрических построений. Разрежем в двух местах область контакта и расположим ее на плоскости, пристыковав один из циклов к идеальной графитовой плоскости, сколотой определенным образом (рис. 5). При этом углы дефектных многоугольников в цикле будут искажены. Введем на графитовой плоскости решетку Бравэ, расположив узлы решетки в центрах шестиугольников. Действием векторов элементарных трансляций графитовой плоскости решетка может быть продолжена на многоугольники цикла, при этом каждому из них будет соответствовать определенный узел. Все дальнейшие построения будут основываться на этой решетке Бравэ.



**Рис. 5.** Геометрическое построение для классификации контактов. Область контакта разрезана в нескольких местах и расположена на плоскости. К графитовой решетке пристыкован один из циклов области контакта. Обозначения лент и стыков соответствуют рис. 4. Для восстановления пространственной структуры области контакта необходимо изогнуть плоские ленты, совместив атомы 0 и 2, 1 и 3, 4 и 6, 5 и 7

Введем на каждом фрагменте цикла локальный набор векторов элементарных трансляций, первый вектор переводит узел многоугольника, с которого начинается фрагмент, в узел следующего многоугольника фрагмента, как показано на рис. 5, второй вектор получается из первого поворотом на угол  $60^\circ$  против часовой стрелки в соответствии с обычным построением векторов трансляций на графитовой плоскости (рис.2а). На рисунке пары базисных векторов фрагментов первой ленты цикла обозначены  $a_1^{'}, a_2^{'}, a_1^{''}, a_2^{''}, a_1^{'''}, a_2^{'''}$ , также показаны базисные наборы на первых фрагментах второй и третьей лент, обозначенные  $b_1^{'}, b_2^{'}$  и  $c_1^{'}, c_2^{'}$  соответственно.

Рассмотрим произвольный фрагмент цикла. Заметим, что перейти из первого многоугольника этого фрагмента в начальный многоугольник следующего фрагмента можно различными путями на графитовой плоскости, но все они после наращивания нанотрубок приведут к одним и тем же геометрическим структурам. Поэтому нас будут интересовать далее только индексы начального многоугольника следующего фрагмента, полученные в локальном базисе рассматриваемого фрагмента аналогично формуле 1.1. В дальнейшем будем называть эти индексы индексами фрагмента.

При переходе к следующему фрагменту ленты локальный базис поворачивается на некоторый угол, кратный  $\pi/3$ . В дальнейшем в качестве угла поворота будет рассматриваться целое число  $t^+$ , реальный угол поворота  $\alpha$  получается из  $t^+$  по формуле  $\alpha = \pi t^+ / 3$ , положительным будем считать поворот по часовой стрелке. Если пристыковать графитовую плоскость к другой стороне цикла, то построение изменится, и угол поворота примет другое значение  $t^-$ , для определенности знаком «+» обозначается угол, соответствующий обходу дефекта слева, а знаком «-» - справа. Значения  $t^+$  и  $t^-$  меняются местами при изменения положительного направления на ленте, причем при положительном направлении слева направо, показанном на рис. 5, числа  $t^+$  и  $t^-$  связаны с количеством сторон  $n$  в дефектном многоугольнике соотношением

$$t^+ - t^- = n - 6 \quad (3.2)$$

Фрагмент может состоять только из дефекта, а также может начинаться или оканчиваться стыком, завершая соответствующую ленту. В этих особых случаях схема рассмотрения не изменится за тем исключением, что в стыке может сходиться более двух лент, следовательно стык должен характеризоваться углами поворота базиса для любой пары входящих и выходящих лент. Углы будем отсчитывать от базиса ленты с наименьшим индексом с положительным направлением по часовой стрелке. Например, на рис. 5 стык  $J_2$  характеризуется углами поворотов векторов  $a_1^{'''}, b_1^{'}$  и  $c_1^{'}$  по отношению к  $a_1^{'}$ , т.е. числами 0, -1, 1.

С учетом сделанных замечаний, может быть предложено следующее описание структуры области контакта:

1. Перечисление всех стыков, для каждого из которых приводятся углы между локальными базисами примыкающих к стыку фрагментов входящих и выходящих лент и соответствующим локальным базисом ленты с наименьшим индексом. Углы приводятся в порядке возрастания номера ленты и заключаются в скобки.

2. Перечисление всех лент, для каждой из которых последовательно перечисляются индексы фрагментов и соответствующие углы поворота локального базисного набора при обходе дефекта с двух сторон  $t^+$  и  $t^-$ , в конце приводятся обозначения стыка, из которого выходят

дит лента, и стыка, в котором она заканчивается. Индексы фрагментов будем заключать в круглые скобки, а углы поворотов – в скобки вида  $\langle \rangle$ .

В принятых обозначениях область контакта, показанную на рис. 4, 5, можно описать следующим образом:

Стыки:  $J_1(0, 1, -1); J_2(0, -1, 1)$ .

Ленты:  $S_1(1, 4)\langle -1, -2 \rangle; (3, 0)\langle 1, 0 \rangle; (2, 0); J_1, J_2$

$S_2(3, 0)\langle 1, 0 \rangle; (1, 0)\langle 1, 0 \rangle; (1, 0); J_2, J_1$

$S_3(1, 0)\langle 1, 0 \rangle; (2, 0)\langle 1, 0 \rangle; (1, 0); J_2, J_1$

По известному описанию области контакта, исходя из построений на рис. 5, можно получить индексы возникающих нанотрубок. Поскольку для построения нанотрубки мы сшиваем противоположные края полосы графитовой плоскости (на рис. 5 это соответствует смещению атомов 0 и 2, 1 и 3 и т.д.), индексы нанотрубки – это индексы атома 2 по отношению к атому 0.

Для решения этой задачи удобно ввести понятие индексов ленты. Рассмотрим ленту  $S_1$ , показанную на рис. 5. Выберем начало координат в узле стыка  $J_1$ , из которого выходит лента. Тогда в первом локальном базисе ленты  $a'_1, a'_2$  можно определить индексы узла стыка  $J_2$ , завершающего ленту. Эти индексы и будем называть индексами ленты, и для их получения необходимо просто сложить индексы всех фрагментов, преобразовав их к единому базису  $a'_1, a'_2$  с учетом поворотов локальных базисных наборов в дефектах. В результате получается следующая формула

$$(m^\pm, n^\pm) = \sum_i R(t_i^\pm)(v_i, w_i) \quad (3.3)$$

Здесь пара чисел  $(m^\pm, n^\pm)$  представляет индексы ленты,  $(v_i, w_i)$  – индексы фрагмента  $i$  ленты с суммированием по всем фрагментам. Оператор  $R$  преобразует индексы в соответствии с поворотом базиса на угол

$$t_i^\pm = \sum_{j < i} t_j^\pm \quad (3.4)$$

с суммированием по всем уже пройденным при обходе по ленте дефектам. Действие операторов  $R$  обсуждается в приложении 2. При этом для каждой ленты получается пара индексных наборов, обозначенных знаками «+» и «-», и соответствующих краям ленты с обходом дефектов слева и справа. Кроме двух индексных наборов необходимо характеризовать ленту углами полного поворота локального базиса после обхода ленты с двух сторон, далее обозначенными  $T^\pm$  (на рис. 5  $T^+$  – это угол между векторами  $a'_1$  и  $a''_1$ , индуцированный при обходе ленты  $S_1$  сверху,  $T^-$  – снизу). В частности, из приведенной выше классификации области контакта на рис. 5 следуют параметры лент  $S_1, S_2, S_3$

$S_1(3, 7), 0 / (-4, 9), -2$

$S_2(4, -2), 2 / (5, 0), 0$

$S_3(3, -3), 2 / (5, 0), 0$

Здесь для каждой ленты приведены пара индексов и угол поворота базиса при обходе дефектов слева, затем те же параметры при обходе справа.

По известным параметрам лент из простых геометрических соображений несложно получить индексы трубки, базирующейся на произвольном цикле. По аналогии с рассмотренным выше

получением индексов ленты (выражения 3.3, 3.4), необходимо просто последовательно суммировать индексы всех лент цикла, преобразовав их к единому базису.

$$(i_1, i_2) = \sum_i R(ST_i^{s(i)}) (m_i, n_i) \quad (3.5)$$

Здесь  $(i_1, i_2)$  – индексы трубки,  $(m_i, n_i)$  – индексы ленты  $i$  рассматриваемого цикла, угол поворота локального базиса ленты  $i$ ,  $ST_i^{s(i)}$ , может быть получен суммированием углов поворотов во всех пройденных стыках и углов поворотов базисов, индуцированных при обходах по лентам. В том случае, если направление обхода по ленте  $i$  противоположно направлению обхода по циклу, соответствующий вклад в выражение (3.5) должен быть изменен следующим образом. Во-первых, необходимо изменить индексы ленты и индуцированные углы поворота на противоположные. Во – вторых, к углу поворота  $ST_i^{s(i)}$  необходимо прибавить преобразованное значение  $T_i^+$  или  $T_i^-$ . В частности, цикл, изображенный на рисунке 5, образует трубку типа (9,5).

Следует заметить, что не каждый цикл при присоединении шестиугольников приводит к структуре углеродной нанотрубки. Границы цикла, показанного на рис. можно сшить различными способами, совмещая при этом с атомом 0 атомы 2, 8 и т.п. При этом цилиндр получится только при совмещении атома 0 с атомом 2, в противном случае будет получаться конус. Цилиндр получается только при условии пришивания решетки Бравэ параллельно самой себе. Необходимым и достаточным условием этого является равенство нулю суммарного поворота при обходе по циклу.

Компьютерным перебором по формулам (3.3 - 3.5) может быть решена и обратная задача, определяющая по заданным индексам нанотрубок структуру области контакта. При этом одни и те же трубки могут быть соединены различными способами, приводящими к соединениям с различными физическими свойствами. Отсюда следует недостаточность описания соединения просто перечислением индексов входящих в него трубок и необходимость введения более полного описания структуры контакта типа представленной в настоящей работе. Более подробное рассмотрение геометрической структуры соединений нанотрубок с полной классификацией возможных ситуаций для соединений двух нанотрубок приводится в работе [6].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены геометрические аспекты формирования однослойных и многослойных углеродных нанотрубок и соединений полубесконечных однослойных нанотрубок. Впервые предложен ряд выводов по индексам нанотрубок, из которых энергетически выгодно образование многослойной системы. Рассмотрено возможное строение и классификация структур соединений однослойных нанотрубок.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Соотношение между количествами 5– и 7– угольных дефектов в области контакта идеальных нанотрубок**

Ограничим все трубы соединения фуллереноподобными крышками. В этом случае соединение трубок может рассматриваться как замкнутый многогранник, для которого непосредственно применима теорема Эйлера

$$f+v-e=2 \quad (\text{p1.1})$$

где  $f$  – количество граней, которым соответствуют ароматические кольца,  $v$  – количество вершин – атомов углерода,  $e$  – количество ребер – связей между соседними атомами. На графитовой сетке имеются дополнительные ограничения на параметры  $f$ ,  $v$ ,  $e$ . Поскольку каждый атом связан с тремя соседями, имеем

$$3v=2e \quad (\text{p1.2})$$

Кроме того, на графитоподобной структуре вероятно образование лишь 5, 6, 7 – угольных ароматических колец, поэтому, учитывая, что каждое ребро принадлежит двум граням, получим следующее соотношение

$$2e=5n_5+6n_6+7n_7, \quad (\text{p1.3})$$

где  $n_5$ ,  $n_6$ ,  $n_7$  – соответственно количества 5, 6, 7 – угольников. Исключив из выражений p1.1, p1.2 параметр  $v$ , получим

$$3f-e=6. \quad (\text{p1.4})$$

Подставив выражение для  $e$  из (p1.3) и учитывая, что полное число граней  $f=n_5+n_6+n_7$ , получим из p1.4 условие на числа  $n_5$ ,  $n_7$

$$n_5-n_7=12 \quad (\text{p1.5})$$

Остается выяснить, какова разность  $n_5-n_7$  для каждой углеродной крышки. Докажем, что любая углеродная трубка может быть ограничена крышкой с

$$n_5-n_7=6. \quad (\text{p1.6})$$

Любую идеальную трубку можно обрезать так, чтобы ее концы оказались одинаковыми. В силу симметрии концы могут быть закрыты одинаковыми крышками, в результате чего получится замкнутый многогранник с параметрами  $n_5$ ,  $n_7$ , удовлетворяющими условию p1.5. Если учесть, что идеальная трубка не содержит дефектов, а количества 5 - и 7 – угольников на крышках одинаковы, из p1.5 непосредственно получается требуемая формула.

Если теперь обрезать крышки с рассматриваемой системы нескольких трубок, то разность p1.5 будет уменьшаться на 6 на каждую удаленную крышку. Таким образом, для соединения  $N$  идеальных углеродных трубок получается формула (3.1)

$$n_5-n_7=6(2-N)$$

**ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Оператор преобразования индексов фрагмента при повороте базиса**

Действие оператора  $R(n)$  на индексы фрагмента можно выразить формулами

$$i_1 = R_{11} i_1 + R_{12} i_2$$

$$i_2 = R_{21} i_1 + R_{22} i_2$$

где  $(i_1, i_2)$  – индексы фрагмента в локальном базисе,  $(i_1, i_2)$  – индексы в общем базисе,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$  – матричные элементы матрицы оператора  $R(n)$ , причем несложно показать, что

эти числа могут быть получены из заданных базисных векторов решетки Бравэ графитовой плоскости по формулам

$$\mathbf{a}_1' = R_{11}\mathbf{a}_1 + R_{21}\mathbf{a}_2$$

$$\mathbf{a}_2' = R_{12}\mathbf{a}_1 + R_{22}\mathbf{a}_2$$

В этих выражениях  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  – вектора глобального базиса,  $\mathbf{a}_1', \mathbf{a}_2'$  – вектора локального базиса, повернутого относительно глобального на угол  $n$ . Из геометрических соображений можно получить компоненты матрицы  $R(n)$  для любого значения  $n$ . Учитывая, что  $R(n+6)=R(n)$ , достаточно определить матрицы  $R$  для углов  $0, 1, -1, 2, -2, 3$ . Ниже приводятся результаты

$$\begin{array}{ll} n=0 & R = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ n=1 & R = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ n=-1 & R = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \\ n=2 & R = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \\ n=-2 & R = \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ n=3 & R = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{array} \quad (\text{P2.1})$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Iijima, Nature 354, c. 56 (1991)
2. N.Hamada, S.Sawada, A.Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 68, c. 1579 (1992)
3. J.M.Molina, S.S.Savinsky, N.V.Khokhriakov, J.Chem.Phys. 104, c. 4652 (1996)
4. P.G.Collins, A.Zettl, H.Bando, et al., Science 278, c. 101 (1997)
5. Okotrub A.V., Romanov D.A., Chuvilin, et al, Phys. Low-Dim. Struct. 8/9. - c. 139 (1995)
6. S. Melchor Ferrer, N.V. Khokhriakov, S.S. Savinsky, Mol. Engin. N12 (1999) will be published.

---

**SUMMARY.** Geometry structure, classification and energies of novel carbon nanostructures are discussed. Classification and symmetry elements of ideal carbon nanotubes are considered. The binding energies of many-shells carbon nanotubes are investigated, it is shown that energetically most favorable to form many - shell nanotubes from tubes with minimal common primitive cell. In addition we considered geometry structure of many - nanotubes contacts from defect positions in the contact field.

---

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С МОНОАМИННЫМИ КАРБОКСИМЕТИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ И ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.Б. ПЕРЕВОЩИКОВА\*, В.И. КОРНЕВ\*, А.В. ТРУБАЧЕВ\*\*

\*Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

\*\*Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск, Россия

**АННОТАЦИЯ.** Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие железа(III) с иминодиуксусной (ИДА,  $H_2Ida$ ), метилиминодиуксусной (МИДА,  $H_2Mida$ ) и дикарбоновыми кислотами: щавелевой ( $H_2Ox$ ), малоновой ( $H_2Mal$ ) и янтарной ( $H_2Suc$ ). Показано, что комплексообразование в двойных и тройных системах осложнено гидролизом и сильно зависит от кислотности среды. Обнаружены следующие комплексы:  $FeIda^+$ ,  $Fe(OH)Ida$ ,  $FeIda_2^-$ ,  $FeMida^+$ ,  $Fe(OH)Mida$ ,  $FeMida_2^-$ ,  $FeIdaOx^-$ ,  $Fe(OH)IdaOx^{2-}$ ,  $FeMidaOx^-$ ,  $Fe(OH)MidaOx^{2-}$ ,  $FeIdaMal^-$ ,  $Fe(OH)IdaMal^{2-}$ ,  $FeMidaMal^-$ ,  $Fe(OH)MidaMal^{2-}$ ,  $FeIdaSuc^-$ ,  $Fe(OH)IdaSuc^{2-}$ ,  $FeMidaSuc^-$ ,  $Fe(OH)MidaSuc^{2-}$ . Логарифмы констант устойчивости этих комплексов, рассчитанные при  $\mu = 0.1$  ( $NaClO_4$ ) и  $t = 20 \pm 2^\circ C$ , соответственно равны:  $11.07 \pm 0.02$ ,  $19.33 \pm 0.06$ ,  $19.80 \pm 0.02$ ,  $11.48 \pm 0.05$ ,  $19.49 \pm 0.03$ ,  $21.16 \pm 0.01$ ,  $18.00 \pm 0.03$ ,  $25.58 \pm 0.06$ ,  $18.12 \pm 0.01$ ,  $24.12 \pm 0.05$ ,  $16.71 \pm 0.01$ ,  $24.27 \pm 0.04$ ,  $17.76 \pm 0.05$ ,  $24.18 \pm 0.04$ ,  $15.99 \pm 0.04$ ,  $23.90 \pm 0.03$ ,  $16.85 \pm 0.02$ ,  $24.33 \pm 0.06$ .

Иминодиуксусная и метилиминодиуксусная кислоты являются простейшими представителямиmonoаминных комплексонов ( $H_2Z$ ) с общей формулой  $R-N^+H(CH_2COOH)_2$ , где  $R=H$ (ИДА),  $CH_3$ (МИДА).

Представлялось интересным проследить за характером взаимодействий иона железа(III) с предельными дикарбоновыми кислотами ( $H_2L$ ) в присутствии выше указанных комплексонов. Это связано с тем, что образование комплексов с дикарбоновыми кислотами мольного состава 1 : 1 не исчерпывает всех координационных возможностей иона железа(III) и оставляет вероятным присоединение дополнительного лиганда. Кроме того, смешанолигандное комплексообразование, протекающее в тройных системах, может быть осложнено процессами гидролиза.

Характер равновесий в двойных системах железо(III)-дикарбоновая кислота был детально описан нами в работе [1], поэтому настоящее исследование ограничивается описанием процессов комплексообразования в двойных системах железо(III)-комплексон и тройных системах железо(III)-комплексон-дикарбоновая кислота.

В литературе имеются некоторые сведения о процессах комплексообразования в системе Fe(III)-ИДА. Так, авторами [2] были исследованы кинетика и механизм образования комплекса  $FeHIda^{2+}$ , однако, на наш взгляд, формирование такого комплекса маловероятно,

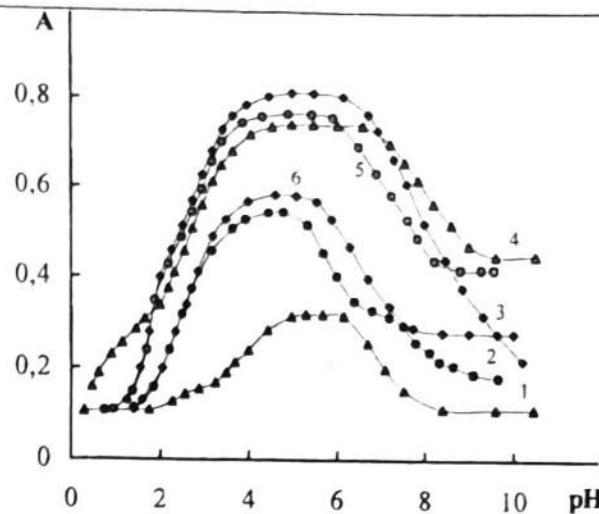
так как подобная частица должна иметь несимметричную структуру за счет образования двух различных связей, одна из которых – связь ион металла–атом азота, другая – ион металла–атом кислорода одной из карбоксильных групп. Более реальным представляется формирование среднего комплекса и его дальнейший гидролиз. На правильность данного предположения указывает анализ констант гиролиза металла и констант диссоциации лиганда. В работе [3] в аналогичной системе были обнаружены комплексы мольного состава 1:1 и 1:2, но полученные данные относятся к отличным от наших экспериментальным условиям (ионная сила, концентрация реагентов). Каких-либо литературных сведений по метилиминодиацетатам железа(III), а также смешанолигандным комплексам железа(III) с комплексонами и дикарбоновыми кислотами нами не обнаружено.

Исследования проводили спектрофотометрическим методом (прибор СФ-26, кварцевые кюветы длиной 5 см). Концентрацию ионов водорода измеряли на иономере И-130.2М (стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1). Необходимую кислотность среды поддерживали растворами  $\text{HClO}_4$  и  $\text{NaOH}$ . Постоянство ионной силы ( $\mu = 0.1$ ) создавали при помощи  $\text{NaClO}_4$  марки "ч.д.а.". Рабочий раствор перхлората железа(III) готовили растворением свежеосажденного гидроксида железа(III) в хлорной кислоте. Концентрацию ионов железа(III) в растворе контролировали комплексонометрически с помощью ЭДТА в присутствии салициловой кислоты как индикатора. Растворы ИДА, МИДА и дикарбоновых кислот марки "ч.д.а." готовили растворением точных навесок химически чистых препаратов в дистиллированной воде в присутствии стехиометрического количества  $\text{NaOH}$ . Опыты выполняли при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  в специальной кювете, приспособленной для одновременного измерения величин  $\text{pH}$  и оптической плотности. Все кривые получены по методу спектрофотометрического титрования. Математические расчеты выполнены с использованием IBM PC/AT.

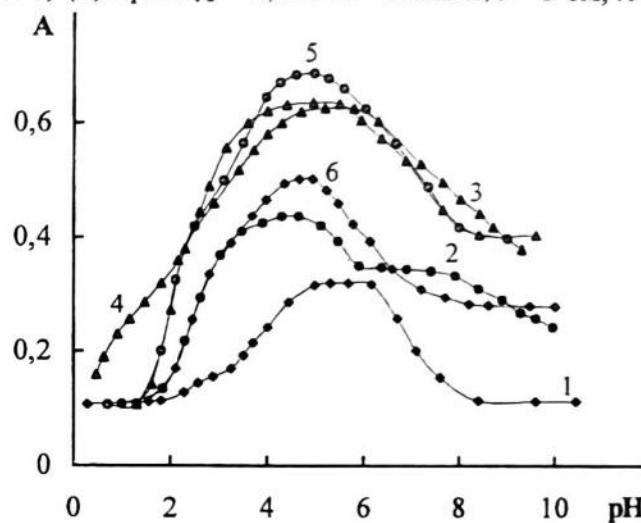
За основу исследования комплексообразования в двойных и тройных системах был принят факт изменения спектров поглощения и величины оптической плотности гидратированных ионов железа(III) в присутствии дикарбоновых кислот и комплексонов. Добавление лигандов к растворам перхлората железа(III) приводят к значительному гиперхромному эффекту, что свидетельствует о процессах комплексообразования. В качестве оптимального был принят интервал длин волн  $270 < \lambda < 290$  нм.

По виду кривых  $A = f(\text{pH})$  для двойных систем (рис.1,2, кривые 2,3) можно заключить, что в обеих системах образуется несколько комплексов, формирование и существование которых зависит как от кислотности среды, так и от концентрации лигандов.

В случае эквимолярных растворов в исследуемых системах образуются комплексы мольного соотношения 1 : 1, однако в этих условиях выход комплексов не достигает своего максимального значения. Оптимальное соотношение  $C_L/C_M$ , необходимое для полного выхода образующихся комплексов равно пяти, что подтверждает математическая обработка кривых насыщения (рис.3) методом ограниченного логарифмирования [4]. При  $C_L/C_M > 5$  в исследуемых системах формируются комплексы мольного состава 1:2, достигающие своего максимального выхода при сорокакратном избытке лиганда.

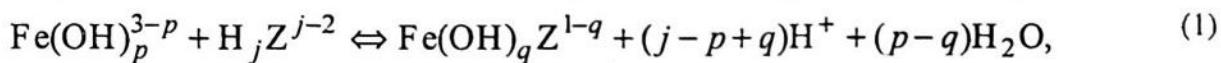


**Рис. 1.** Зависимость оптической плотности растворов от  $pH$  для  $\text{Fe}^{3+}$  (1) и его смесей с  $\text{H}_2\text{Mida}$  (1:5) (2), (1:40) (3),  $\text{H}_2\text{Mida} + \text{H}_2\text{Ox}$  (1:40:1) (4),  $\text{H}_2\text{Mida} + \text{H}_2\text{Mal}$  (1:40:10) (5),  $\text{H}_2\text{Mida} + \text{H}_2\text{Suc}$  (1:5:50) (6) при  $C_{\text{Fe}} = 2,5 \times 10^{-5}$  моль/л,  $l = 5$  см,  $\lambda = 280$  нм



**Рис. 2.** Зависимость оптической плотности растворов от  $pH$  для  $\text{Fe}^{3+}$  (1) и его смесей с  $\text{H}_2\text{Ida}$  (1:5) (2), (1:40) (3),  $\text{H}_2\text{Ida} + \text{H}_2\text{Ox}$  (1:40:1) (4),  $\text{H}_2\text{Ida} + \text{H}_2\text{Mal}$  (1:40:10) (5),  $\text{H}_2\text{Ida} + \text{H}_2\text{Suc}$  (1:5:50) (6) при  $C_{\text{Fe}} = 2,5 \times 10^{-5}$  моль/л,  $l = 5$  см,  $\lambda = 280$  нм

Образование комплексов 1 : 1 можно представить следующим общим уравнением



где  $\text{Fe(OH)}_p^{3-p}$  и  $\text{H}_j Z^{j-2}$  — любые произвольно выбранные формы диссоциации гидроксида железа(III) и лигандов соответственно.

Константа равновесия реакции (1) имеет вид

$$K_{pj} = Q_{pj} h^\nu, \quad (2)$$

где

$$Q_{pj} = C_{\text{K}} / (C_{\text{Fe}} \varphi_p C_{\text{HjL}} \alpha_j),$$

$$\nu = j - p + q,$$

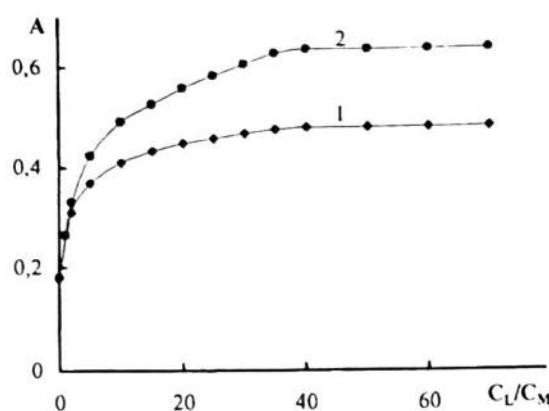


Рис. 3. Кривые насыщения растворов  $\text{Fe}^{3+}$  растворами  $\text{H}_2\text{Ida}$  (1),  $\text{H}_2\text{Mida}$  (2) при  $\text{pH} 3.0$

$C_K$  – равновесная концентрация комплекса;  $C_{\text{Fe}}$  и  $C_{\text{H}_2\text{L}}$  – свободные концентрации железа и лиганда соответственно;  $h$  – равновесная концентрация ионов водорода;  $\Phi_p$  и  $\alpha_j$  – долевое содержание ионных форм железа и лигандов при данном значении  $\text{pH}$  соответственно. Значение  $\Phi_p$  вычисляли из ступенчатых констант гидролиза металла  $\text{p}K_{1r}=2.57 \pm 0.01$ ,  $\text{p}K_{2r}=3.95 \pm 0.02$ , определенных по кривой  $A=f(\text{pH})$  (рис.1, кривая 1) в наших экспериментальных условиях. Необходимость определения констант гидролиза иона железа(III) связана с тем, что, несмотря на многочисленные исследования поведения иона металла в водных растворах, результаты которых обобщены в монографии [5], имеющиеся данные весьма противоречивы. Полученные нами константы близки к величинам  $\text{p}K_{1r}=2.58$ ,  $\text{p}K_{2r}=3.83$ , найденным в работе [6]. Значения  $\alpha_j$  вычисляли из ступенчатых констант диссоциации лигандов (табл.1). Концентрацию комплексов выражали через оптические плотности исследуемых растворов [12]. Равновесные концентрации других компонентов определяли, исходя из уравнений материального баланса.

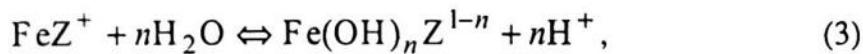
Преобразовав выражение (2), получим уравнение прямой

$$\lg Q_{pj} = \lg K_{pj} + v \text{ pH}.$$

Тангенс угла наклона прямой  $\lg Q_{pj} = f(\text{pH})$  указывает на число моль протонов ( $v$ ), отщепившихся в процессе комплексообразования (рис.4, прямые 1 – 3).

Полученные результаты позволили определить, что первоначально в двойных системах образуются средние комплексы  $\text{FeIda}^+$  и  $\text{FeMida}^+$ .

Дальнейшее повышение  $\text{pH}$  в системах  $\text{Fe(III)}:\text{H}_2\text{Z}=1:5$  сопровождается гидролизом комплексонатов железа(III) по схеме:



Константа равновесия реакции (3) имеет вид

$$K_n = Q_n h^v,$$

Таблица 1. Константы диссоциации дикарбоновых кислот и комплексонов

Лиганд	$pK_1$	$pK_{1a}$	$pK_{2a}$	Литература
ИДА	1,76	$2,53 \pm 0,02$	$9,23 \pm 0,02$	[7]
МИДА	1,62	2,12	9,65	[8]
$H_2Ox$	—	1,25	—	[9]
$H_2Mal$	—	$2,75 \pm 0,01$	$4,10 \pm 0,02$	[10]
$H_2Suc$	—	$4,11 \pm 0,01$	$5,31 \pm 0,02$	[11]
			$5,34 \pm 0,02$	[11]

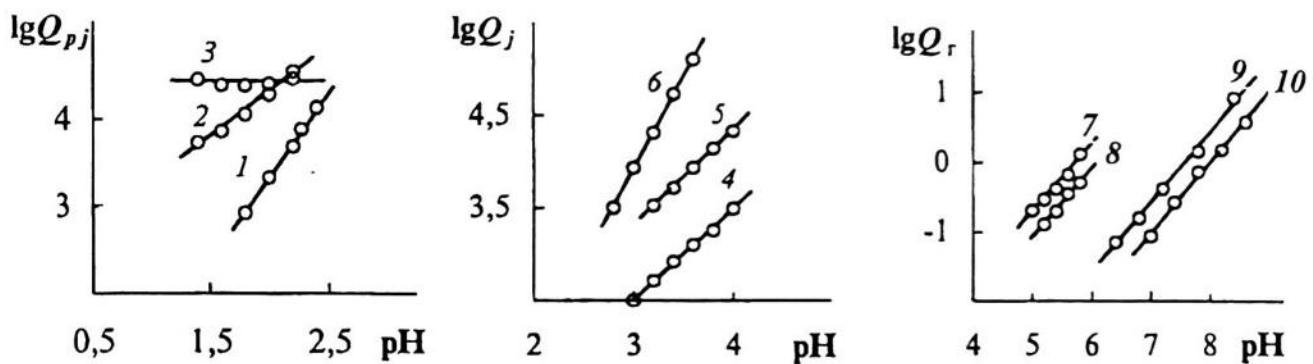


Рис. 4. Зависимость  $\lg Q_{pj}$  ( $1 - 3$ ),  $\lg Q_j$  ( $4 - 6$ ) и  $\lg Q_r$  ( $7 - 10$ ) от pH для комплексов железа(III) с ИДА ( $3, 5, 7$ ), МИДА ( $1, 2, 4, 6, 8 - 10$ );  $p = 0$  ( $3$ ),  $1$  ( $1, 2$ );  $j = 1$  ( $1$ ),  $2$  ( $2 - 6$ );  $v = 0$  ( $1$ ),  $1$  ( $2, 7 - 10$ ),  $2$  ( $3 - 6$ ).

где

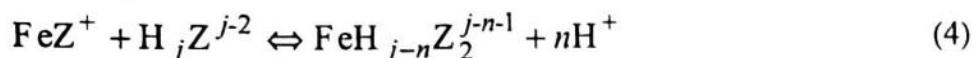
$$Q_n = [\text{Fe(OH)}_n Z^{1-n}] / [\text{FeZ}^+],$$

$$v = n,$$

$[\text{Fe(OH)}_n Z^{1-n}]$  и  $[\text{FeZ}^+]$  – равновесные концентрации среднего и гидроксокомплексонатов.

Тангенс угла наклона прямой  $\lg Q_n = f(\text{pH})$  для обеих двойных систем равен 1 (рис.4, прямая 7), что свидетельствует об образовании моногидроксокомплексонатов  $\text{Fe(OH)}\text{Ida}$  и  $\text{Fe(OH)}\text{Mida}$ .

В системах  $\text{Fe(III)}:\text{H}_2\text{Z}=1:40$  увеличение  $\text{pH}$  среды сопровождается образованием комплекса мольного состава 1:2 по уравнению



Путем построения графической зависимости

$$\lg Q_j = \lg ([\text{FeH}_{j-n}\text{Z}_2^{j-n-1}]/[\text{FeZ}^+][\text{H}_j\text{Z}^{j-2}]) = f(\text{pH})$$

было установлено число моль протонов, отщепившихся в реакции (4) (рис.4, прямые 4, 5).

Дальнейшее увеличение  $\text{pH}$  в исследуемых системах сопровождается понижением оптической плотности на кривой  $A = f(\text{pH})$ , что связано, очевидно, с гидролизом и последующим разрушением комплексонатов железа(III).

Константы равновесий реакций (1) и (4) для заданных значений  $p$  и  $j$ , а также константы устойчивости образующихся комплексонатов представлены в таблице 2. Результаты исследования гидроксокомплексонатов железа(III) представлены в таблице 3.

**Таблица 2.** Константы равновесий реакций, параметры уравнений (1), (4) – (6) и константы устойчивости комплексов железа(III)

№ уравнения	Комплекс	Интервал pH формирования комплекса	Интервал pH существования комплекса	$p$	$j$	$v$	$\lg K$	$\lg \beta$
(1)	$\text{FeIda}^+$	1.2 – 2.5	–	0	2	2	-0.69	$11.07 \pm 0.02$
	$\text{FeMida}^+$	1.2 – 2.3		1	1	0	4.41	$11.48 \pm 0.05$
(4)	$\text{FeIda}_2^-$	2.5 – 4.8	4.8 – 5.8	1	2	1	2.28	$19.80 \pm 0.02$
	$\text{FeMida}_2^-$	2.3 – 4.6	4.6 – 6.2		1	0	4.40	$21.16 \pm 0.01$
(5)	$\text{FeIdaOx}^-$	2.2 – 4.0	4.0 – 5.4	1	1	1	0.49	$18.00 \pm 0.03$
	$\text{FeMidaOx}^-$	2.0 – 4.6	4.6 – 6.6		2	2	-1.93	$18.12 \pm 0.01$
(6)	$\text{FeIdaMal}^-$	2.9 – 4.5	4.5 – 5.2	2	1	1	0.33	$16.71 \pm 0.01$
	$\text{FeMidaMal}^-$	2.3 – 4.4	4.4 – 5.6		2	2	-1.78	$17.76 \pm 0.05$
	$\text{FeIdaSuc}^-$	3.0 – 4.4	4.4 – 5.0		1	1	-0.42	$15.99 \pm 0.01$
	$\text{FeMidaSuc}^-$	3.0 – 4.4	4.4 – 5.2		2	2	-4.08	$16.85 \pm 0.02$

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С МОНОАМИННЫМИ КАРБОКСИМЕТИЛЬНЫМИ  
КОМПЛЕКСОНАМИ И ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

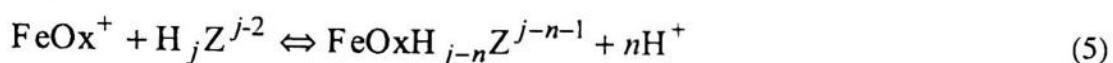
**Таблица 3.** Константы равновесий реакций и константы устойчивости гидроксокомплексов железа(III)

№ урав- нения	Интервал pH формирования комплекса	LgK	Комплекс	Igβ
(3)	4.8 – 6.0	-5.74 ± 0.06	Fe(OH)Ida	19.33 ± 0.06
	5.0 – 6.8	-5.99 ± 0.03	Fe(OH)Mida	19.49 ± 0.03
(7)	5.4 – 6.8	-6.82 ± 0.06	Fe(OH)IdaOx <sup>2-</sup>	25.58 ± 0.06
	6.6 – 9.4	-8.00 ± 0.05	Fe(OH)MidaOx <sup>2-</sup>	24.12 ± 0.05
	5.2 – 7.7	-6.44 ± 0.04	Fe(OH)IdaMal <sup>2-</sup>	24.27 ± 0.04
	5.6 – 9.0	-7.58 ± 0.04	Fe(OH)MidaMal <sup>2-</sup>	24.18 ± 0.04
	5.0 – 7.8	-6.09 ± 0.03	Fe(OH)IdaSuc <sup>2-</sup>	23.90 ± 0.03
	5.2 – 7.8	-6.52 ± 0.06	Fe(OH)MidaSuc <sup>2-</sup>	24.33 ± 0.06

Характер кривых  $A = f(pH)$  в тройных системах (рис.1,2, кривые 4-6) свидетельствует о протекании гетеролигандного комплексообразования. Математическая обработка кривых зависимости оптической плотности от pH показала, что в исследуемых системах образуются как минимум два комплекса.

В системе Fe(III)-H<sub>2</sub>Z-H<sub>2</sub>Ox первоначально образуется оксалатный комплекс железа(III). По мере увеличения pH происходит присоединение молекулы комплексона к уже существующему комплексу FeOx<sup>+</sup>.

Процесс присоединения комплексона к оксалату железа(III) можно представить следующим общим уравнением

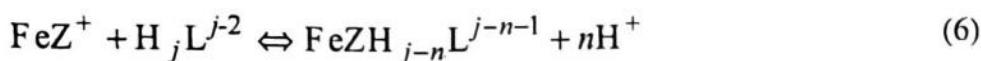


Число моль протонов  $n=v$ , отщепившихся в уравнении (5), численно равно тангенсу угла наклона прямой

$$\lg Q_j = \lg ([FeOxH_{j-n}Z^{j-n-1}] / [FeOx^+] [H_jZ^{j-2}]) = f(pH).$$

В системах Fe(III)-H<sub>2</sub>Z-H<sub>2</sub>Mal и Fe(III)-H<sub>2</sub>Z-H<sub>2</sub>Suc первоначально формируются комплексоны железа(III). При повышении pH к комплексонату при соединяется молекула дикарбоновой кислоты. Во всех исследуемых системах формируются смешанолигандные комплексы мольного состава 1:1:1.

Процесс присоединения молекулы дикарбоновой кислоты к комплексонату железа(III) можно представить уравнением



Путем построения графической зависимости

$$\lg Q_j = \lg ([\text{FeZH}_{j-n}\text{L}^{j-n-1}] / [\text{FeZ}^+] [\text{H}_j\text{L}^{j-2}]) = f(\text{pH})$$

было определено число моль протонов, отщепившихся от молекулы  $\text{H}_j\text{L}$  в уравнении (6) (рис.4, прямая 6).

Константы равновесий реакций (5) и (6) для заданных  $j$ , а также константы устойчивости образующихся смешанолигандных комплексов представлены в таблице 2.

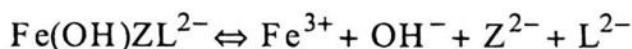
Понижение оптической плотности на кривых  $A = f(\text{pH})$  связано, очевидно, с гидролизом гетеролигандных комплексов. Действительно, тангенс угла наклона прямой

$$\lg Q_n = \lg ([\text{Fe(OH)}_n\text{ZL}^{1-n}] / [\text{FeZL}^-]) = f(\text{pH}),$$

равен 1 (рис.4, прямые 8 – 10), что свидетельствует о протекании следующей реакции



Принимая во внимание, что комплексы  $\text{Fe(OH)}\text{ZL}^{2-}$  диссоциируют по схеме



рассчитаны их константы устойчивости. Результаты исследования комплексов  $\text{Fe(OH)}\text{ZL}^{2-}$  представлены в таблице 3.

Характер равновесий в исследуемых системах, состав и устойчивость образующихся комплексов можно объяснить, если учесть строение гидратированного иона железа(III) и лигандов, а также их симметрию и характер связей.

Комплексообразующие свойства моноаминных комплексонов находятся в зависимости от характера заместителя R. Согласно [13], электродонорные заместители повышают основность атома азота иминодиацетатной группы и увеличивают устойчивость комплексов. Метильный радикал метилиминодиуксусной кислоты обладает большими электродонорными свойствами по сравнению с аналогичными свойствами атома водорода иминодиуксусной кислоты, поэтому метилиминодиацетаты железа(III) более устойчивы, чем иминодиацетаты.

На величину констант устойчивости комплексов железа(III) влияют как константы диссоциации бетаинового протона, так и константы диссоциации протонов иминодиацетатных групп (табл. 1). Отрицательные десятичные логарифмы констант диссоциации карбоксильных групп выше у ИДА, и, как следствие, области pH формирования (ОФ) комплексонатов увеличиваются от МИДА к ИДА. Кроме того, от ИДА к МИДА увеличиваются области pH существования (ОС) комплексонатов, так ОС комплекса  $\text{FeMida}_2^-$  на 0,6 единиц pH больше ОС комплекса  $\text{FeIda}_2^-$ , и, как следствие,  $\text{FeMida}_2^-$  подвергается гидролизу при больших значениях pH.

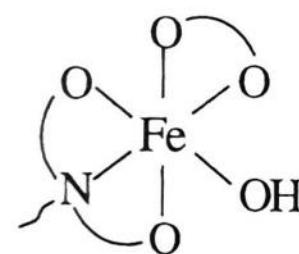
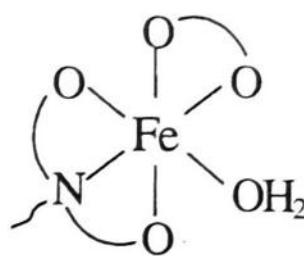
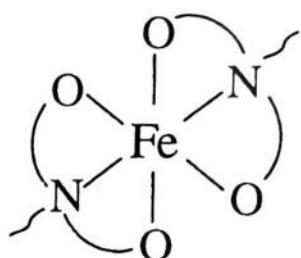
Аналогично изменяется устойчивость смешанолигандных комплексов иона железа(III):  $\beta_{\text{FeMidaL}^-} > \beta_{\text{FeIdaL}^-}$ . Выше нами было показано, что механизмы образования смешанолигандных комплексов отличны друг от друга, что также можно объяснить некоторым различием в величинах констант диссоциации лигандов, а, следовательно, различием в ОФ

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С МОНОАМИННЫМИ КАРБОКСИМЕТИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ И ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

комплексных частиц. Так, в системе Fe(III)-H<sub>2</sub>Z-H<sub>2</sub>Ox, первоначальное образование оксалата железа определяется тем, что последний начинает формироваться уже от pH 0, в то время, как формирование комплексоната наблюдается лишь при pH>1.2. В системах же Fe(III)-H<sub>2</sub>Z-H<sub>2</sub>Mal и Fe(III)-H<sub>2</sub>Z-H<sub>2</sub>Suc первоначально формируются комплексонаты железа(III) вследствие того, что их ОФ лежат в более кислой области, нежели ОФ малоната и сукцината железа(III).

Устойчивость комплексов Fe(OH)ZL<sup>2-</sup> тем выше, чем в более кислой области pH он формируется.

Принимая во внимание тот факт, что координационное число железа равно 6, а денатность комплексонов и дикарбоновых кислот 3 и 2 соответственно, строение некоторых комплексов можно представить следующими скелетными схемами:



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перевощикова Н.Б., Корнев В.И.// Принята к печать.
2. Mentasti E., Polizzetti E., Saini G. // Gass.Chim. Ital. 1974. V. 104. P. 201–214.
3. Корнев В.И., Исаев М.А. // В сб. Теория и практика конкурирующего комплексообразования в растворе. Ижевск: Изд-во Удм. ун-та, 1988. 109 с.
4. Лебедева Л.И. Комплексообразование в аналитической химии. Л.: Ленинградский ун-т, 1985. С. 9 –15.
5. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
6. Колсов И.В., Инцкирвели Л.Н., Варшал Г.М. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 8. С. 2121.
7. Napoli Aldo // Annali die Chimica. 1984. V. 74. № 9-10. P. 699.
8. Меркулов Д.А., Корнев В.И. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 12. С.925.
9. Schwarzenbach G., Ackerman H., Ruckstuhl P. // Helv. chim. Acta. 1949.V. 32. No. 158. P.1175.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448с.
11. Чернова С.П., Решетников С.М., Корнев В.И. // Химический журнал Уральских университетов. Пермь: Изд-во ПГУ. 1995. Т. 2. С. 230.
12. Корнев В.И., Валеева В.А., Векшин В.В. // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 11. С. 1521.

13. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.:Химия, 1988. 544 с.

---

**SUMMARY.** Interaction between iron(III) and iminodiacetic acid (IDA,  $H_2Ida$ ), methyliminodiacetic acid (MIDA,  $H_2Mida$ ) and dicarboxylic acids: oxalic ( $H_2Ox$ ), malonic ( $H_2Mal$ ) and succinic ( $H_2Suc$ ) acids was studied by spectrophotometric measurement. Complex formation is complicated by the hydrolysis in double and triplex systems. Moreover, it depend on the media acidity.

---

# **МЕЖФАЗНЫЕ СЛОИ И ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НИХ**

УДК 666.9.015.224+666.9.017:620.18

## **ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ ФТОРАНГИДРИТА**

Г.И.ЯКОВЛЕВ, В.А.КРУТИКОВ, В.И.КОДОЛОВ

Вузовско-академический отдел физико - химии полимеров УдНЦ УрО РАН,  
Ижевск, Россия  
E-mail: jakowlew@udm.net

---

**АННОТАЦИЯ.** В работе приведены результаты разработки состава гипсокерамического материала на основе фторангидрита. Изучены структура и свойства полученного материала. Обнаружен и исследован эффект повышения прочности гипсокерамического материала после спекания при последующей выдержке в воде за счет гидратации ангидрита вследствие его активизации оксидом кальция, образующимся при обжиге композиции.

---

### **ВВЕДЕНИЕ**

Существующая технология производства изделий методом литья в гипсовые формы используется при производстве керамических изделий сложной формы для формования по предварительно изготовленным моделям. Существенным недостатком этой технологии является низкая теплостойкость формы, так как уже при температуре 65 °С начинается дегидратация двуводного сульфата кальция. При этом исключается использование таких форм для отливок из металлических сплавов.

Применение для производства керамических материалов ангидрита (безводного сульфата кальция), существенно повышающего прочность и снижающего пористость изделий [1], осложняется медленным схватыванием растворной смеси, кроме того, конечным продуктом гидратации ангидрита является двуводный гипс.

Согласно сообщению U. Sedmalis, сделанному на 6 международной конференции "Современные строительные материалы, конструкции и технологии" в мае 1999 года в Вильнюсе, при спекании и последующей выдержке в воде подобных магнезиальных керамических материалов возможно дальнейшее нарастание прочности изделий на их основе за счет гидратации оксидов металлов, образующихся при обжиге.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для уменьшения вероятности образования двуводного гипса при твердении ангидрита, и, следовательно уменьшения усадочных явлений при обжиге форм и улучшения их спекания, в экспериментах при подготовке растворной смеси использовались фторангидрит, натриевое жидкое стекло и замедлитель схватывания приготовленного состава. Использование фторан-

гидрита - порошкообразного отхода производства ПО "Галоген" при производстве плавиковой кислоты - связано с тем, что в его составе присутствует, согласно [2], более 92 % безводного сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ , остальное представлено фтористым кальцием  $\text{CaF}_2$  и карбонатом кальция, которые, как известно [3], являются хорошими плавнями при производстве керамических материалов. Химический состав фторангидрита, %:  $\text{CaO}$  - 35,0-36,5;  $\text{CaF}_2$  - 2,2-5;  $\text{SiO}_2$  - 2,6-3,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,5-0,7;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,2-0,95;  $\text{SO}_3$  - остальное. Исходя из приведенного химического и минералогического состава при массовом производстве литейных форм и облицовочных изделий строительного назначения вместо специально приготавливаемого ангидрита становится экономически эффективным использование фторангидрита.

Введение жидкого стекла в растворную смесь приводит к мгновенной коагуляции его и переход смеси в твердое состояние. Быстрое твердение этой системы можно предотвратить замедлителями [4], которые способны временно нейтрализовать активную поверхность ангидрита за счет поглощения первичных продуктов гидратации ангидрита анионами некоторых кислот. Учитывая важность управления условиями образования структуры материала на самых ранних сроках гидратации ангидрита, изучалось воздействие замедлителей, способных сразу же после затворения композиции предотвратить гидратацию ангидрита с преобразованием его в двуводной гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В зависимости от концентрации введенного замедлителя процесс идет до полной его нейтрализации. При исчерпании использованного в составе смеси замедлителя наступает коагуляция жидкого стекла. Отвердевание полученной системы происходит в результате образования ультрадисперсных частиц в процессе коагуляции жидкого стекла вследствие понижения рН среды в растворной смеси. Изменение рН среды связано с гидратацией растворимой формы ангидрита, при этом понижающийся водородный показатель раствора способствует переходу раствора жидкого стекла в состояние геля, который обладает вязкими свойствами.

На рентгенограмме затвердевшего раствора (рис. 1) наблюдаются отражения (значения приводятся в ангстремах) соответствующие нерастворимому ангидриту  $\beta\text{-CaSO}_4$  ( $d_{\alpha} = 3,50; 2,85$ ), растворимому ангидриту  $\gamma\text{-CaSO}_4$  ( $d_{\alpha} = 3,01; 2,80$ ) и присутствуют отражения незначительной интенсивности соответствующие двуводному гипсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d_{\alpha} = 4,3; 2,67$  Å). При анализе использованы дифракционные характеристики ангидрита по данным В.С. Горшкова [5]. Незначительное содержание двуводного гипса приводит к более низким усадочным явлениям при обжиге затвердевшего материала.

Изучение микроструктуры материала на растровом электронном микроскопе "Stereoskan - 200" показало, что структура затвердевшей смеси до спекания, представленная на рис. 2а, характеризуется частицами фторангидрита окутанными гелеподобными образованиями, связывающими систему в монолитный конгломерат.

После сушки формы производится термическая обработка полученного полуфабриката при температуре  $800^{\circ}\text{C}$ . В процессе обжига за счет образования легкоплавкой эвтектики происходит жидкофазное спекание состава с образованием прочного гипсокерамического материала с водопоглощением 1,8 % (рис. 2б). Прочность гипсокерамического материала

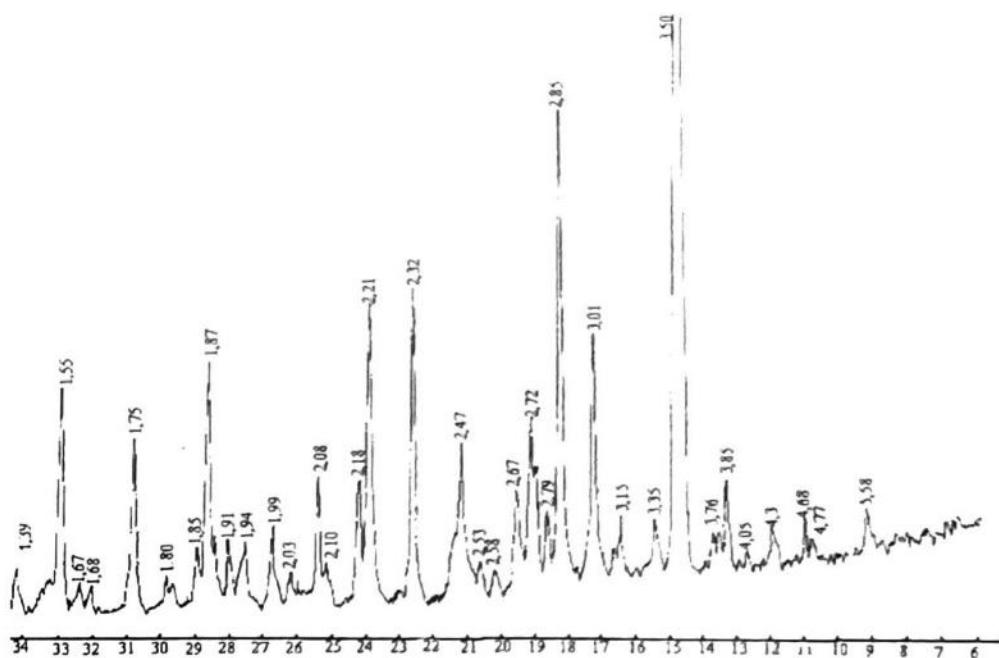


Рис. 1. Рентгенограмма затвердевшей фторангидритовой смеси

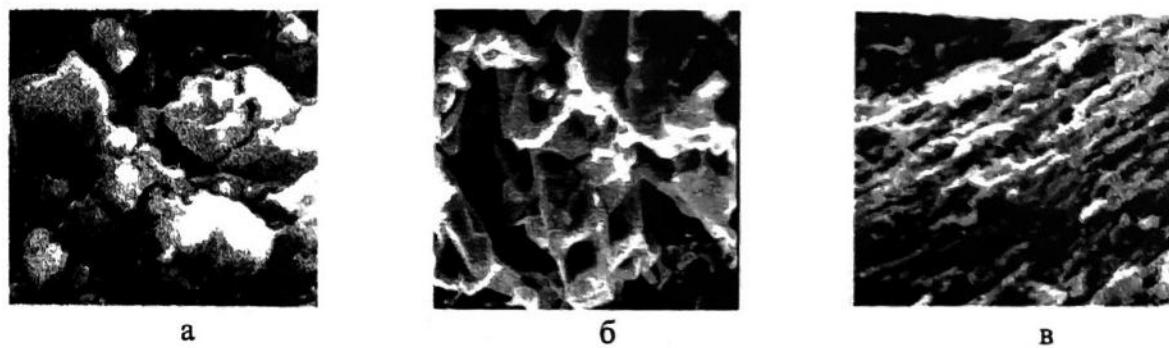


Рис. 2. Микроструктура фторангидритового состава: а) - до спекания,  $\times 1500$ ; б) - после обжига,  $\times 600$ ; в - после обжига с последующей выдержкой в воде,  $\times 600$

можно в необходимых случаях (при использовании в качестве облицовочных строительных материалов) значительно повысить за счет выдержки в воде (табл. 1).

При этом происходит гидратация ангидрита с образованием двуводного гипса, который дополнительно упрочняет материал, заполняя кристаллическими новообразованиями поры внутри изделий. Образование двуводного гипса подтверждается при анализе микроструктуры с использованием растрового электронного микроскопа. При этом зарегистрирована структура, соответствующая гипсу пластинчатой текстуры (рис. 2в). Наличие двуводного гипса отмечается также при рентгенофазовом анализе гипсокерамического материала, выдержанного в воде. На рентгеновском спектре при этом зарегистрированы отражения (рис. 3б) соответствующие двуводному сульфату кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d_{\alpha} = 7,6; 4,27; 2,68$ ), кото-

Таблица 1. Физико-механические свойства гипсокерамического материала

№ со- ста- ва	Содержание жидкого стек- ла, % к массе ангидрита	водо- погло- щение, %	Прочность при сжатии (МПа) в возрасте:			
			до обжига	после обжига	после выдержки в воде в течение:	
					7 суток	28 суток
1	10	5,4	4,2	12,8	22,1	-
2	15	3,9	6,8	14,7	22,4	-
3	25	1,8	7,5	15,7	23	28,1

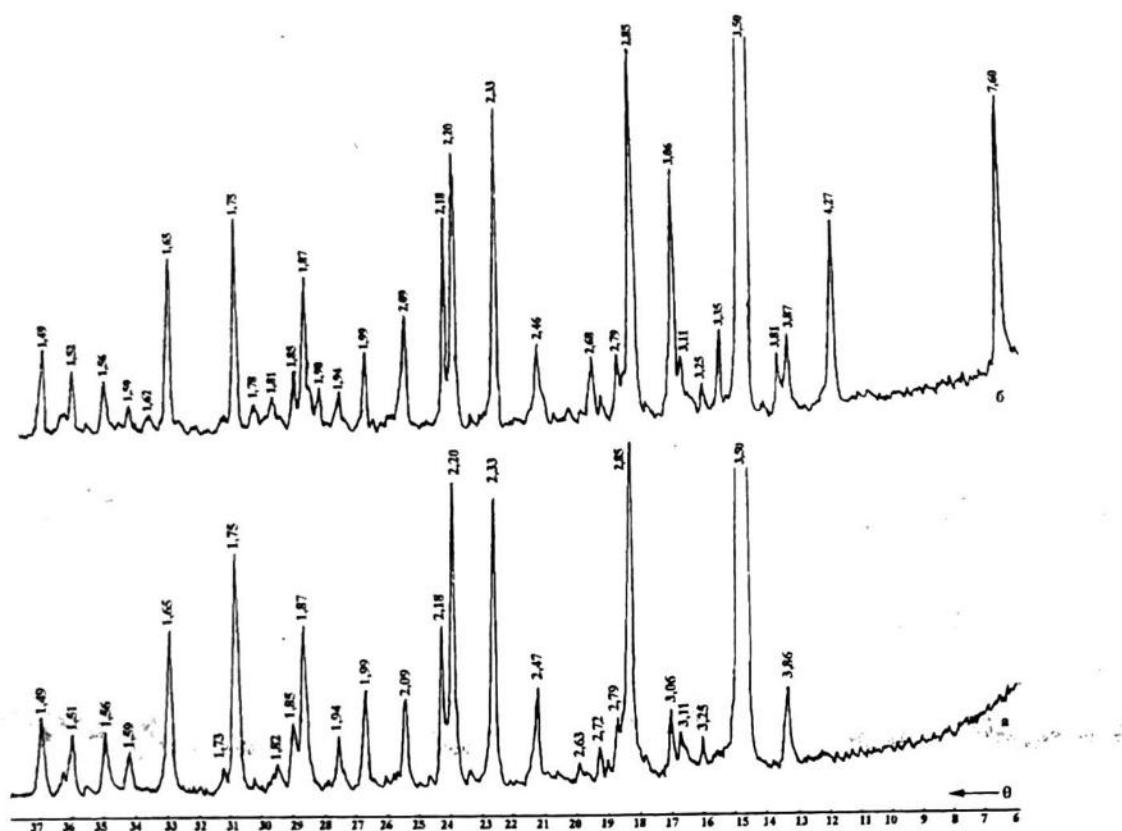


Рис. 3. Рентгенограмма гипсокерамического материала: а - до выдержки в воде;  
б - после выдержки в воде в течение 7 суток.

рые отсутствуют в гипсокерамическом материале, не подвергнутом обработке в водной среде (рис. 3а).

Необходимо отметить, что кристаллизация новообразований интенсифицируется при наличии фосфатных солей, которые используются в качестве замедлителей коагуляции жидкого стекла при приготовлении составов для формования изделий.

Фосфатные соединения на этапе приготовления составов блокируют гидратацию ангидрита с образованием фосфатов кальция на поверхности, повышая одновременно температуру спекания материала. Таким образом, ангидрит остается в значительной степени неза-

кристаллизованным , что в дальнейшем способствует лучшей гидратации, с переходом его в двуводный гипс.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный гипсокерамический материал имеет в 4 раза меньшие усадочные деформации в сравнении с аналогом, получаемым на основе гипсосодержащих отходов [6] и способен работать без нарушения структуры при температурах до  $780^{\circ}\text{C}$ , что позволит использовать его при производстве отливок из легкоплавких металлических сплавов. Учитывая его способность улучшать свои физико-механические показатели при выдержке в воде, он может быть применен также для производства облицовочных строительных изделий в виде искусственного мрамора.

Работа выполнена при поддержке центра "Интеграция".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев Г.И., Кодолов В.И. Жидкофазное спекание фторангидрита при синтезе гипсокерамических материалов. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1999. Т. 42. Вып.1. С. 97-100.
1. Ильинский Б.П., Сеньков А.И. Использование фторангидрита в промышленности строительных материалов. В кн.: Совершенствование технологии вяжущих и бетонов. Пермь:ППИ, 1987. С. 85-87.
2. Керамические материалы / Г.Н. Масленникова, Р.А. Мамаладзе, С. Мидзута, К. Коумото. Под ред. Г.Н. Масленниковой. М.: Стройиздат, 1991. 430 с.
3. Сычёв М. М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1974. 134 с.
4. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства: Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1994. 576 с.
5. Новые декоративные облицовочные материалы из гипсосодержащих отходов./ Т.В. Кузнецова, Л.И. Сычева, Б.В. Ануфриев и др. Серия: Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды. Научно-технический реферативный сборник. М.: ВНИИЭСМ, 1985. Вып. 1. С. 23-24.

---

**SUMMARY.** The results of the development of the composition of the gypsum ceramic material based on the chemical waste, i.e. anhydrous calcium sulphate (fluorine anhydride), are presented in the work. On anhydride hardening the fluorine anhydride, sodium water glass and a retarder of the prepared composition have been used in order to cut down the probability of formation of dihydrate gypsum and thus to decrease its shrinking property at the process of sintering. Introduction of the water glass into the mixture results in instantaneous coagulation of the glass. After molding the semifinished item is treated at the temperature of  $800^{\circ}\text{C}$ .

The structure and properties of the material obtained were investigated by the method of the physical – chemical analysis.

## РЕФЕРАТЫ ПУБЛИКУЕМЫХ СТАТЕЙ

УДК 536.46 + 662.23

**Основы количественной теории горения твердых топлив.** Липанов А.М., Кодолов В.И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 1999. Том 1, № 2.С.145-201.

Статья посвящена анализу вероятных процессов, протекающих при горении баллиститных и твердых смесевых топлив, и постановке задачи математического моделирования совокупности процессов в интервалах температур от 333 до 1073К на примерах разложения смеси нитроцеллюлозы и тринитроглицерина (баллиститное топливо, БТ) и твердого смесевого топлива (ТСТ), содержащего перхлорат аммония, алюминий и бутадиенакриловый каучук. Наряду с разложением высокозергетических веществ, определена вероятность протекания конкурентных процессов образования углеродных и металлоглеродных веществ при соответствующих давлениях и температурах. Представлены картины стадий разложения и горения твердых топлив и математическое описание протекающих в отдельных стадиях процессов. Предложенная модель физико-химических процессов объясняет все известные экспериментальные явления, наблюдающиеся при горении твердых топлив. Табл. 2. Ил. 16. Библиогр. 44.

УДК 536.46+662.23

**Горение высокозергетических гетерогенных систем.** Фролов Ю.В., Пивкина А.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 1999. Том 1, № 2.С.202-223.

Статья посвящена исследованию влияния структуры высокозергетических гетерогенных систем на особенности образования фронта горения. На основе фрактальной и перколяционной теории проанализированы некоторые феноменологические аспекты. Показано, что фрактальный характер кластерных частиц, встречающихся при определенной концентрации, и явление перколяции доказывают существенную роль структуры в процессе горения. Образование непрерывной поверхности реакции – необходимое условие для развития фронта горения по образцу. Представленная информация дает возможность воссоздать температурно-временные события в любой точке горящего образца. Табл.4. Илл.16. Библиогр.18.

УДК 541.49+543.420.62+546.881.5

**Комплексообразование железа(III) сmonoаминными карбоксиметильными комплексонами и дикарбоновыми кислотами в водных растворах.** Переовощикова Н.Б., Корнев В.И., Трубачев А.В.. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ 1999. Том 1, № 2.С.257-266.

Методами потенциометрического и спектрофотометрического титрования изучены процессы комплексообразования иона железа(III) с иминодиуксусной, метилиминодиуксусной и дикарбоновыми кислотами при их совместном присутствии в водных растворах.

Показано, что процессы комплексообразования в двойных и тройных системах осложнены гидролизом и сильно зависят от кислотности среды. Установлено, что ион железа(III) в водных растворах образует комплексные соединения со всеми указанными лигандами, в тройных системах зафиксировано образование не только однороднолигандных комплексов, но также формирование при оптимальных условиях смешанолигандных комплексных частиц. Рассчитаны константы равновесий процессов комплексообразования, а также константы устойчивости образующихся комплексов. Схематически представлены предполагаемые скелетные схемы некоторых из исследованных комплексных частиц. Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. 13.

УДК 541.124-16

**Синтез медь и кобальтсодержащих кластерных систем и исследование их химической природы на процесс лазерной фотополимеризации.** Бабушкина С.Н., Чиркова Е.И., Бондарь А.Ю., Кодолов В.И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 1999. Том 1, № 2. С.231-241.

В данной работе приведены описание взаимодействий медь и кобальт содержащих тонкодисперсных порошков с триэтиленгликольдиметакрилатом и ацетилацетоном. Последний использовался в качестве комплексона для моделирования процессов образования координационных связей в кластерных системах, содержащих металлы (кобальт и медь) и триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3). Приведена также оценка влияния полученных кластерных систем на скорость процессов лазерной фотополимеризации (скорости зарождения, роста и обрыва цепи). Табл.1. Ил.5. Библиогр.7.

УДК 539.2 539.199

**Геометрическая структура углеродных нанотрубок и их соединений.** Хохряков Н.В., Melchor S. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 1999. Том 1, № 2. С.242-256.

В работе обсуждаются геометрическое строение, классификация и энергии образования новых углеродных наноструктур. Рассматривается классификация и элементы симметрии идеальных углеродных нанотрубок. Исследуется энергия образования многослойных углеродных нанотрубок, показано, что энергетически наиболее выгодно образование многослойной нанотрубки из трубок с минимальной общей элементарной ячейкой. Рассматривается геометрическое строение контактов нескольких углеродных нанотрубок с позиций расположения дефектов в области контакта. Ил. 5. Библиогр. 6.

УДК 54.022+539.193

**Изучение зависимости энергетических спектров углеродных наноструктур от их протяжённости.** Болденков О.Ю. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ 1999. Том 1, № 2. С.224-230.

В работе обсуждаются результаты Хартри-Фоковского расчёта равновесной конфигурации и электронной структуры ряда углеродных наночастиц. Рассмотрена зависимость электронной структуры и геометрических параметров концевых звеньев углеродных наночастиц от их протяжённости. Приводятся диаграммы вкладов в МО от 2s и 2p состояний атомов углерода, а также диаграммы для атомов, находящихся в неэквивалентных позициях.

Ил.10. Библиогр.7.

УДК 666.9.015.224+666.9.017:620.18

**Жидкофазное спекание фторангидрита** Яковлев Г.И., Крутиков В.А., Кодолов В. И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 1999, №2. С.267-271.

Приведены результаты разработки состава гипсокерамического материала на основе фторангидрита. Изучены структура и свойства полученного материала. Обнаружен и исследован эффект повышения прочности гипсокерамического материала после спекания при последующей выдержке в воде за счет гидратации ангидрита вследствие его активизации оксидом кальция, образующимся при обжиге композиции. Ил. 3. Табл. 1. Библ. 6.

## Условия приема статей

- Статьи принимаются на русском или английском языках в двух экземплярах. Осуществляется прием трех видов статей по тематике журнала:
  - 1) обзоры, дискуссионные статьи и статьи постановочного характеров;
  - 2) оригинальные исследовательские и расчетные статьи;
  - 3) краткие сообщения и письма редактору.

Объем статей первого вида не должен превышать 70 страниц, второго – 20 страниц, статьи третьего вида – до 5 страниц. Письма редактору принимаются на одну страницу текста и должны отражать оригинальную информацию, требующую ускоренной публикации. Объем статей указан с учетом включения таблиц, иллюстраций, а также обязательных: **аннотации на русском и английском языках, реферата и библиографического списка**. Статьи должны быть тщательно отредактированы, опечатки и неточности не допускаются.
- Статьи с участием аспирантов, докторантов и соискателей желательно сопровождать письмом или справкой об участии их в исследованиях. Эти работы будут иметь преимущественное право на первоочередную публикацию при наличии положительной рецензии.
- Направляя рукопись в редакционную коллегию, авторы передают редакционной коллегии право публиковать ее на русском и английском языках, а также свободно распространять оттиски.
- Статья должна быть напечатана на бумаге формата А4 через два интервала шрифтом 12 пунктов с разрешением не менее 300 dpi (качество печати лазерного или струйного принтера). Страницы должны быть пронумерованы.
- К статье необходимо приложить **аннотацию** на русском и английском языках объемом не более 700 знаков.
- Таблицы, список пронумерованной литературы и список подписей к рисункам размещаются на отдельных страницах.
- Рисунки должны быть выполнены в двух экземплярах с хорошим разрешением на плотной бумаге, чтобы при уменьшении детали рисунка не сливались. На одном листе располагается один рисунок, на обороте указываются авторы статьи и номер рисунка.
- Дополнительно в редакцию пересылаются файлы статьи набранные в **Latex**.

Научное издание

## ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Главный редактор: чл.-корр РАН А.М. ЛИПАНОВ

Члены редакционной коллегии:

проф. РАН В.П. Бегишев (Пермь)  
чл.-корр. РАН А.А. Берлин (Москва),  
акад.. А.Л. Бучаченко (Москва),  
проф. В.А. Журавлёв (Ижевск),  
д.ф.-м.н. Ю.Ф. Кисаров (Ижевск),  
чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкин (Пермь),  
проф. В.И. Кодолов (зам. гл. ред.-Ижевск),  
проф. А.В. Косточки (Казань),  
проф. В.И. Корнев (Ижевск),  
проф. А.А. Малыгин (С.-Петербург),

чл.-корр. РАН В.И. Нефёдов (Москва),  
доц. С.С.Савинский (отв. секретарь-Ижевск),  
проф. В.А. Трапезников (Ижевск),  
проф. И.Н. Шабанова (Ижевск),  
проф. Н.А. Халтуринский (Москва),  
чл.-корр. РАН А.И. Холькин (Москва),  
акад. РАН О.Н. Чупахин (Екатеринбург),  
проф. Ю.В. Фролов (Москва),  
проф. С.А. Цыганов (Москва).

Ответственные за рецензирование статей номера: проф., д.х.н. В.И.Корнев  
проф., д.ф-м.н. Ю.В.Фролов, проф., д.х.н. В.И.Кодолов

Адрес ответственного секретаря журнала С.Савинского:  
426034, г.Ижевск, ул.Университетская 1, корп.6, комн.316  
Тел. (3412) 751758  
e-mail: [Savinsky@uni.udm.ru](mailto:Savinsky@uni.udm.ru)

Технический редактор Т.Алиева

Компьютерная верстка выполнена сотрудниками Интернет-центра УдГУ  
А.П.Алексеевой, Е.В.Бухтуловой

Подписано в печать 17.03.2000.

Формат 60x88 1/8

Бумага "Херох Paper".

Печать офсетная.

Усл. печ. л. 16.

Тираж 100 экз.

Издательский дом "удмуртский университет"  
Лицензия ЛР №020411 от 16.02.97.

Типография Института прикладной механики УрО РАН.  
Лицензия ПЛД №25-45 от 14 декабря 1995 г.  
426001, Ижевск, ул. Горького, 222.

<http://hfm.uni.udm.ru>