

ВЛИЯНИЕ ФТОРПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ВЗРЫВЧАТЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТА Al/MoO_3

В.О. Попов¹, С.В. Сысолятин¹, В.В. Малыхин¹, М.В. Казутин¹, В.Н. Лепин²,
С.В. Васильев²

¹Федеральное государственное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

²Акционерное общество «Научно-производственный концерн «Технологии машиностроения», г. Москва

В настоящее время нанотермиты являются признанной перспективной основой для создания миниатюрных пиротехнических устройств и средств инициирования. Большой объем исследований посвящен изучению влияния рецептурных добавок на взрывчатое превращение нанотермитных композиций, при этом механизмы этого влияния остаются малоизученными – в частности, не установлены химические реакции, определяющие скорость процесса. В данной работе представлено исследование нанотермитных композиций состава Al/MoO_3 /фторопласт. Показано, что фторопласт снижает силу взрыва наноконкомпозита. Предполагается, что определяющей химической реакцией взрывчатого превращения является экзотермическое взаимодействие алюминия с фторопластом, а именно стадия разложения полимера.

Ключевые слова: наноконкомпозит, нанотермит, полимерное связующее, относительная сила взрыва.

ВВЕДЕНИЕ

Высокий интерес к наноконкомпозитам, разрабатываемым на основе нанотермитных смесей, обусловлен уникальными взрывчатыми свойствами (низкая энергия зажигания, способность к высокоскоростному горению, в том числе и в узких каналах) и перспективами применения в комплексе со связующими добавками в составе малоразмерных взрывчатых устройств: воспламенительных, микроэлектромеханических системах, микродвигателях и пиротехнических линиях инициирования. В качестве горючего используется преимущественно наноразмерный алюминий [1-3]. Наиболее изученными со стороны способов изготовления и получения композиций с требуемыми свойствами являются составы на основе нанотермитных пар Al/CuO , Al/Vi_2O_3 , Al/MoO_3 и др. [4-7]. Добавки полимерных связующих рассматриваются в качестве модификаторов горения, которые обеспечивают широкие возможности регулирования параметров взрывчатого превращения и технологичность композиций. Вместе с тем известно, что горение нанотермитов, модифицированных добавками полимерных связующих, отличается значительным разбросом экспериментальных данных [8], что может быть связано с переходными явлениями экзотермического взаимодействия компонентов в смеси. Таким образом, актуальным представляется установление определяющих химических реакций при взрывчатом разложении нанотермитов с добавкой полимерного связующего.

В настоящей работе рассматриваются механизмы взрывчатого превращения нанотермитной композиции Al/MoO_3 с добавкой фторполимерного связующего.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных компонентов были использованы наноразмерные порошки производства компании «Передовые Порошковые Технологии» (Томск, Россия):

- алюминия марки Alex с размером частиц 50-70 нм, состава Al/Al_2O_3 – 85/15 %;
- оксида молибдена MoO_3 с размером частиц 30-150 нм, чистотой не менее 99 %.

В качестве полимерного связующего применялся фторполимер – фторопласт марки Ф-42Л по ГОСТ 25428-82.

Предварительная подготовка нанопорошков включала вакуумную сушку при температуре не ниже 80 °С до постоянной массы и просеивание через сито размером ячеек 25 мкм.

Изготовление нанотермитной смеси производили способом ультразвуковой обработки по методу, описанному авторами [6].

В качестве жидкой дисперсной среды выбран ацетон – инертная по отношению к смешиваемым порошкам жидкость и растворитель для фторопласта Ф-42Л.

Концентрация полимера в растворе была постоянной при изготовлении всех нанотермитных смесей и равной 0,63 %.

Ультразвуковая обработка суспензии (из расчета на 3 г готовой смеси) осуществлялась в стеклянном стакане, помещенном в наполненную водой ультразвуковую ванну ПСБ 1335-05 (производства ООО «ПСБ-Галс», Россия; выходная мощность генератора колебаний 50 Вт, рабочая частота ультразвуковых преобразователей 35 кГц) с одновременным переме-

шиванием фторопластовым шпателем в течение 30 минут.

Взрывчатые свойства оценивались по методу авторов [6], заключающемуся в определении «относительной силы взрыва» W , равной отношению максимальной амплитуды сигнала тензометрического датчика, на контактной площадке которого взрывали навеску исследуемого состава, к амплитуде сигнала, полученного при взрывании контрольного образца смеси аналогичной массы.

Термодинамические расчеты осуществлялись с использованием программного комплекса REAL [9, 10]. Расчетные величины давления P , развиваемого продуктами реакций, получены при моделировании адиабатических условий взрывчатого превращения навески в постоянном объеме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические особенности процесса взрывчатого превращения нанотермитных композиций можно рассматривать по аналогии с высокопористыми смесями разнородных компонентов [7], для которых характерен конвективный механизм распространения. Фронт горения представляет собой совокупность газовых «струй», прорывающихся в объем образца по порам. В работах [7, 11] одиночная пора рассматривается в виде трубки, стенки которой выполнены из реакционноспособного материала. Для горящей поры выделяют три области: зона фильтрации, предшествующая фронту горения, за которым начинается зона воспламенения, ограниченная с другой стороны зоной догорания [11]. Скорость распространения реакции определяется процессами в зоне воспламенения, при этом в работе [7] доказана прямая связь скорости горения от интенсивности газообразования в данной области.

На первом этапе установлено соотношение компонентов в нанотермите Al/MoO_3 без добавок, при котором достигается максимальная величина W .

Анализ зависимости, представленной на рисунке 1, показывает, что с увеличением количества Al от 27,4 % до 40,0 % в составе нанотермита Al/MoO_3 происходит увеличение относительной силы взрыва на 57,7 % и достигает максимума.

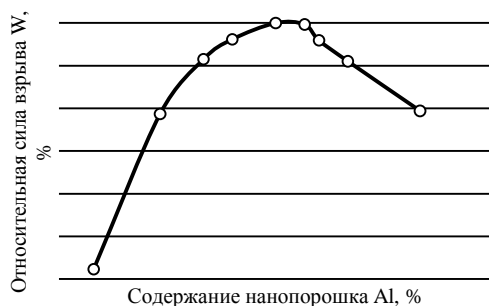


Рис. 1. Зависимость силы взрыва нанотермита Al/MoO_3

от содержания нанопорошка Al

Повышение содержания алюминия до 42 % снижает W незначительно (на 0,36 %), однако становится очевидным, что достигнуто предельное значение площади контакта частиц окислителя и горючего. Дальнейшее увеличение концентрации Al до 50 % снижает силу W до 79,4 %, что обусловлено значительным недостатком окислителя. Образец Al/MoO_3 40/60, принят в качестве контрольного для сравнения с композициями Al/MoO_3 /фторопласт.

Еще одним подтверждением конвективного механизма взрывчатого превращения нанотермита Al/MoO_3 служит значительный разброс экспериментальных данных при исследовании влияния массы навески образца на силу взрыва W (рис. 2).

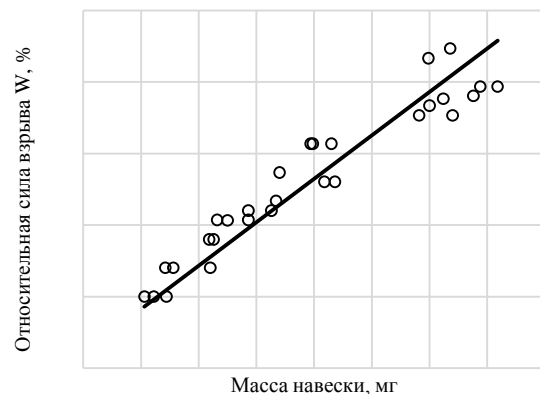


Рис. 2. Типовая зависимость относительной силы взрыва нанотермита Al/MoO_3 от массы взрывающей навески

Увеличение массы навески от 15 до 45 мг приводит к увеличению относительной силы взрыва W практически в 3 раза. Эксперименты по определению W проводились на навесках при насыпной плотности. Увеличение массы навески плотность может отличаться от образца к образцу. С изменением плотности меняется структура и распределение пор в материале, что сказывается на воспроизводимости экспериментальных данных. Это хорошо видно при навесках более 40 мг (рис. 2).

На втором этапе проведены расчетно-теоретические исследования влияния добавки фторопласта на давление продуктов взрывчатого превращения смесей на основе Al/MoO_3 (табл. 1).

Табл. 1. Расчетные термодинамические параметры взрывчатого превращения нанокomпозитов

№	Компоненты	Соотношение, %	Основные продукты	Давление P , МПа	Теплота сгорания, кДж/кг
1	Al/MoO ₃	60/40	Al, Al ₂ O ₃ , Mo	12,38	2588,1
2	Al/MoO ₃ /Ф-42Л	38,95/56,05/5	AlF, AlF ₂ , AlHF, Al ₂ O ₃ , Mo	205,01	4207,8
3	Al/MoO ₃ /Ф-42Л*	40,04/54,96/5	AlF, AlF ₂ , AlHF, Al ₂ O ₃ , Mo	195,62	4137,3
4	Al/Ф-42Л	95/5	Al, AlF, AlF ₂ , AlHF, Al ₂ O ₃	9,01	583,5

Примечание: * – стехиометрическая смесь.

По данным таблицы 1 видно, что добавка 5 % фторопласта увеличивает расчетное давление P с 12,38 до 205,01 МПа (составы 1 и 3) и максимальную теплоту сгорания в 1,6 раза. Кроме того, взаимодействие алюминия с Ф-42Л (состав 4) по уровню P сопоставимо с чистым нанотермитом. Значительное повышение количества газообразных продуктов должно привести к увеличению силы W смесей Al/MoO₃/Ф-42Л по сравнению с чистым нанотермитом за счет интенсивной фильтрации газов через поры образца.

На третьем этапе проведены экспериментальные исследования влияния добавки Ф-42Л на относительную силу взрыва W нанотермита Al/MoO₃.

Добавка 5 % полимерного связующего – фторопласта Ф-42Л к нанотермитной смеси, при стехиометрическом соотношении Al/MoO₃ (рис. 3), приводит к снижению W в 2 раза по сравнению с контрольным образцом. Вместе с тем, увеличение объема газообразных продуктов взрывчатого превращения данной композиции за счет применения фторопласта, не приводит к ожидаемому возрастанию относительной силы взрыва. Это связано с покрытием частиц компонентов смеси пленкой полимера, как показано в работе [11]. В связи с этим проведено исследование зависимости W от массы навески нанокomпозита Al/MoO₃/Ф-42Л (рис. 4), представляющего собой смесь двойных стехиометрических систем Al/MoO₃ и Al/Ф-42Л (состав 3, табл. 1) из расчета, что содержание полимерного связующего составляет 5 %.

По данным рисунка 4 видно, что W возрастает на величину от 30 % до 40 % при массе навески от 15 до 40 мг, по сравнению со смесью 2 (табл. 1),

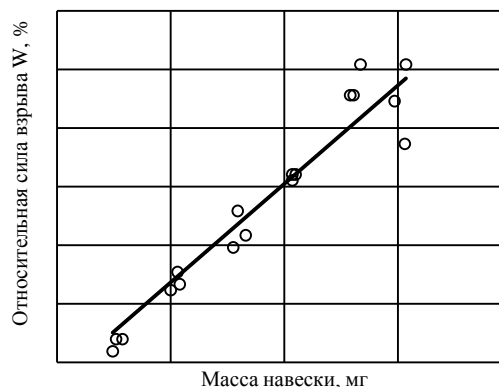


Рис. 3. Относительная сила взрыва W нанотермита Al/MoO₃ с добавкой 5 % фторопласта Ф-42Л в зависимости от массы навески

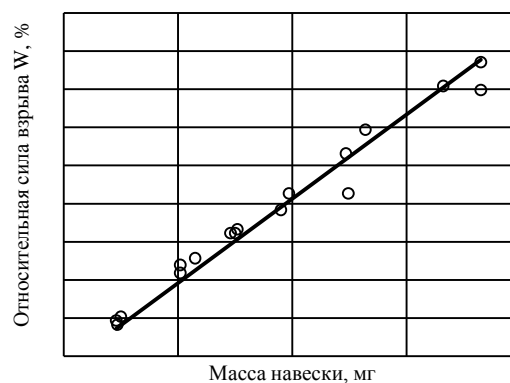


Рис. 4. Зависимость относительной силы взрыва W от массы навески нанокomпозита Al/MoO₃/Ф-42Л (стехиометрическое соотношение компонентов)

при одновременном улучшении воспроизводимости экспериментальных данных.

Сравнительный анализ зависимостей, представленных на рисунках 2, 3 и 4, показывает, что определяющей химической реакцией взрывчатого превращения нанокomпозита Al/MoO₃ с добавкой фторполимерного связующего Ф-42Л является экзотермическая реакция алюминия с фторопластом. При этом взаимодействие фторопласта с алюминием можно представить в виде двух стадий. На первой происходит эндотермическое разложение Ф-42Л. На второй высвободившийся фтор окисляет Al с выделением тепла. При этом скорость данной реакции выступает определяющей при взрывчатом превращении Al/MoO₃/Ф-42Л из-за низкой скорости разложения фторопласта. Таким образом, основные продукты термитной реакции проходят в зону фильтрации из зоны воспламенения значительно опережая продукты взрывчатого превращения Al/Ф-42Л. Максимальная теплота и газообразование от Al/Ф-42Л реализуются, по-видимому, в зоне догорания, что не обеспечивает интенсивной доставки продуктов реакции в область фильтрации. Получен-

ные результаты хорошо коррелируют с данными работы авторов [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние фторполимерного связующего Ф-42Л на взрывчатые характеристики нанокompозита Al/MoO₃. Показано, что добавка 5 % фторопласта снижает силу взрыва W более, чем в 1,6 раза. Предположено, что определяющей химической реакцией при конвективном взрывчатом разложении является экзотермическая реакция алюминия с фторопластом. Полученные результаты коррелируют с литературными данными.

Работа выполнена в рамках проекта № 0385-2019-0011 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Громов А.А. Горение нанопорошков металлов / А.А. Громов, Т.А. Хабас, А.П. Ильин и др. / Под ред. А.А. Громова. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
2. Гусейнов, Ш.Л. Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах / Ш.Л. Гусейнов, С.Г. Федоров. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2015. – 256 с.
3. Rossi, C. Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review / C. Rossi, K. Zhang, D. Esteve et al. // *Journal of Microelectromechanical Systems*. – 2007. – Vol. 16. – № 4. – p. 919-931.
4. Попов, В.О. Обзор: Перспективы рецептурного развития Быстрогорящих малогазовых пиротехнических композиций / В.О. Попов // Южно-Сибирский вестник. – 2018. – № 4 – 236-243.
5. Глактионов, В.С. Воспламенительные композиции на основе нанотермитов, изготовленные в водной среде / Г.С. Глактионов, Р.Г. Мамашев, В.В. Гордеев, М.В. Казутин // Южно-Сибирский вестник. – 2017. – № 2 – 10-14.
6. Гордеев, В.В. Определение предпочтительных параметров ультразвукового воздействия при изготовлении нанотермита Al/CuO / Гордеев В.В., М.В. Казутин, Н.В. Козырев // Южно-Сибирский вестник. – 2017. – № 4 – 121-125.
7. Гордеев, В.В. Исследование свойств нанотермита Bi₂O₃/Al и композиций на его основе / В.В. Гордеев, М.В. Казутин, Н.В. Козырев, В.Н. Комов // Южно-Сибирский вестник. – 2018. – № 4 – 261-268.
8. Egorshchev, V.Y. Combustion of high-density CuO/Al nanothermites at elevated pressures / V.Y. Egorshchev, V.P. Sinditskii, K.K. Yartsev // *International Autumn Seminar on Propellants*,

Explosives and Pyrotechnics Chengdu, Sichuan Province, China, September 24–27. – 2013. – P. 287-290.

9 Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г.В. Белов. – М.: Научный мир. – 2002. – 184 С.

10 REAL. Программный комплекс для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления / Г.В. Белов, рук. пользователя. – М., 1983-2013. – 24 С.

11 Храповский, В.Е. О механизме конвективного горения пористых систем / В.Е. Храповский, А.А. Сулимов // *Физика горения и взрыва*. – 1988. – № 2. – С. 39-44.

INFLUENCE OF FLUORPOLYMERIC CONNECTING ON EXPLOSIVE CHARACTERISTICS OF NANOCOMPOSITE Al/MoO₃

V.O. Popov¹, S.V. Sysolyatin¹, V.V. Malykhin¹, M.V. Kazutin¹, V.N. Lepin²,
S.V. Vasilyev²

¹ Federal State Institution of Science Institute of Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk

² JSC "Scientific-Production Concern", Moscow

Currently, nano-thermites are recognized as a promising basis for the creation of various miniature pyrotechnic devices and means of initiation. At the same time, data on the effect of various additives on the parameters of the combustion of nanocomposites are widely presented in the literature, but the mechanisms of explosive transformation remain poorly understood, including the determination of the determining chemical reactions. This paper presents a study of the effect of fluoroplast brand F-42L on the relative strength of the explosion of a pyrotechnic composition based on the thermite interaction of aluminum nanopowders - fuel and molybdenum oxide - the main oxidizer. It is shown that the fluoroplast reduces the force of the explosion of the nanocomposite, and it has been established that the exothermic interaction of aluminum with the fluoroplastic is the determining chemical reaction of the explosive transformation.

Keywords: nanocomposite, nanothermite, polymer binder, relative explosion force.

REFERENCES

- 1 Gromov A.A. Combustion of metal nanopowders / A.A. Gromov, T.A. Habas, A.P. Ilyin et al. / Ed. A.A. Gromov. - Tomsk: hang gliding, 2008. - 382 p.
- 2 Huseynov, S.L. Nanopowders of aluminum, boron, aluminum and silicon borides in high-energy materials / Sh.L. Huseynov, S.G. Fedorov. - M.: TORUS PRESS, 2015. - 256 p.
- 3 Rossi, C. Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review / C. Rossi, K. Zhang, D. Esteve et al. // Journal of Microelectromechanical Systems. - 2007. - Vol. 16. - № 4. - p. 919-931.
- 4 Popov, V.O. Review: Prospects of prescription development of fast-burning low-gas pyrotechnic compositions / V.O. Popov // South-Siberian Bulletin. - 2018. - № 4 - 236-243.
- 5 Glaktionov, V.S. Inflammatory compositions based on nano-thermites, made in the aquatic environment / G.S. Glaktionov, R.G. Mamashev, V.V. Gordeev, M.V. Kazutin // South-Siberian Bulletin. - 2017. - № 2 - 10-14.
- 6 Gordeev, V.V. Determination of the preferred parameters of ultrasonic exposure in the manufacture of Al / CuO nano-thermite / V.V. Gordeev, M.V. Kazutin, N.V. Kozyrev // South-Siberian Bulletin. - 2017. - № 4 - 121-125.
- 7 Gordeev, V.V. Study of the properties of Bi₂O₃ / Al nano-thermite and compositions based on it / V.V. Gordeev, M.V. Kazutin, N.V. Kozyrev, V.N. Komov // South-Siberian Bulletin. - 2018. - № 4 - 261-268.
- 8 Egorshchev, V.Y. Combustion of high density CuO / Al nanothermites at elevated pressures / V.Y. Egorshchev, V.P. Sinditskii, K.K. Yartsev // International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics Chengdu. Sichuan Province, China, September 24–27. - 2013. - p. 287-290.
- 9 G. Belov Thermodynamic modeling: methods, algorithms, programs / G.V. Belov. - M.: Scientific world. - 2002. - 184 C.
- 10 REAL. Software for modeling the equilibrium states of thermodynamic systems at elevated temperatures and pressures / G.V. Belov, hands. user - M, 1983-2013. - 24 C.
- 11 Khrapovskiy, V.E. On the mechanism of convective combustion of porous systems / V.E. Khrapovsky, A.A. Sulimov // Physics of Combustion and Explosion. - 1988. - № 2. - p. 39-44.

Popov Vitaliy Olegovich – Candidate of Engineering Sciences, research assistant of the laboratory of chemistry of nitrogen-containing compounds, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)305850, e-mail: popovvo@inbox.ru.

Sysolyatin Sergey Viktorovich – Doctor of Chemical Sciences, professor, director of Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS) tel.: (3854)303062, e-mail: dir@ipcet.ru.

Malin Valery Viktorovich – Candidate of Chemical Sciences, head of laboratory of chemistry of nitrogen-containing compounds, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301293, e-mail: astro-78@mail.ru

Kazutin Maksim Vladimirovich – Candidate of Engineering Sciences, Senior Research Scientist at the Laboratory of Physicochemical Fundamentals of Energetic Condensed Systems, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854) 30-14-33, e-mail: iphet@rambler.ru.

Lepin Vladimir Nikolaevich – Dr. (Engin.), Director General of JSC "Scientific-Production Concern" company, Moscow, tel.: (495)4599905, e-mail: info@tecmash.ru