

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФТОРКАУЧУКА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ВЗРЫВЧАТЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОТЕРМИТА CuO/Al

В.В. Гордеев, М.В. Казутин, Н.В. Козырев, Э.А. Мецлер

С целью оценки возможности снижения чувствительности к трению и электростатическому разряду исследован ряд рецептур на основе нанотермита CuO/Al с добавками фторкаучука и углеродных нанотрубок. Показано влияние добавок на скорость и критическую толщину взрывчатого превращения.

Ключевые слова: нанотермиты, чувствительность к трению, минимальная энергия зажигания, скорость горения.

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия активно исследуются нанотермиты – термитные смеси, компоненты которых усреднены на наноровне. Обладая рядом уникальных характеристик, в т.ч. высокой скоростью горения при низком газовыделении, малыми значениями критических параметров взрывчатого превращения и низкой токсичностью продуктов реакции, нанотермиты рассматриваются в качестве перспективной основы замедлительных, воспламенительных, ударных составов систем инициирования. Наиболее изученными и находящими практическое применение являются смеси наноалюминия с оксидами Bi_2O_3 , CuO , MoO_3 и др. [1–4].

Широкому применению нанотермитных композиций препятствуют крайне высокая чувствительность к трению и электростатическому разряду [1–2], превышающие уровень штатных иницирующих составов. Снижение показателей чувствительности до значений, при которых возможна массовая переработка в изделия, является актуальной прикладной задачей, которая может быть решена введением в рецептуры функциональных добавок разного типа. Сообщается, что снижение чувствительности к статическому разряду достигается введением в нанотермитный состав до 10 % масс. фторированного полимерного связующего [5]. Имеются сообщения и о традиционном способе снижения электростатической чувствительности – введением в составы углеродных добавок (сажи, графита и, в последнее время – углеродных нанотрубок). Авторы патента [6] описывают резистивный нанотермитный состав, электропроводность которого обеспечивается введением в состав от 2 до 4 % масс. углеродных нанотрубок или ацетиленовой сажи. Вместе с

тем, исследования нанотермита WO_3/Al [7] с добавками до 20 % масс. разных типов сажи показали неэффективность последних как в плане снижения чувствительности к электростатическому разряду, так и к трению.

В настоящей работе представлены результаты исследований нанотермитных композиций на базе состава CuO/Al с добавками фторированного полимера и многослойных углеродных нанотрубок.

КОМПОНЕНТЫ И СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СОСТАВОВ

Для изготовления базового нанотермита использованы нанопорошок алюминия марки Alex (производства «Передовые порошковые технологии», средний размер частиц 150 нм, содержание основного вещества 85 % масс., основная примесь – Al_2O_3), нанопорошок оксида меди CuO («Плазмотерм», 30–110 нм, основного вещества 99,5 %). В качестве добавок исследованы: фторкаучук марки СКФ-26 ГОСТ 18376-79 (СКФ), многослойные углеродные нанотрубки (УТ) «Таунит-М» («Нанотехцентр», наружный диаметр 8–15 нм, внутренний 4–8 нм, длина 2 мкм).

Навески компонентов помещались в стеклянный стакан, установленный в ультразвуковой бане ПБС-1335-05, заливались двадцатикратной массой ацетона, перемешивались фторопластовым шпателем до получения визуально однородной суспензии, которая затем подвергалась воздействию ультразвука при одновременном механическом перемешивании и упаривании при температуре около 50 °С в течение 30 минут. По окончании процедуры полученная масса выкладывалась на противень тонким (0,5–1,0 мм) слоем и высушивались под вакуумом при температуре 60 °С. При введении фторкаучука СКФ-26

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФТОРКАУЧУКА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ВЗРЫВЧАТЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОТЕРМИТА CuO/Al

высушенный продукт дополнительно растирался пестиком под слоем гексана.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Теоретическая плотность составов ρ_m (г/см³) рассчитана по аддитивному закону на основе известных плотностей компонентов. Стандартная теплота горения Q (кДж/г) рассчитана с использованием программного комплекса REAL [8]. В расчетах принималось, что нанопорошок алюминия представляет собой двухкомпонентную систему (Al/Al₂O₃) брутто-формулы AlO_{0,1282} с плотностью 2,84 г/см³ и энтальпией образования минус 71,6 кДж/моль. Рецептуры для экспериментальных исследований подбирались таким образом, чтобы введение добавок изменяло величину Q базового состава CuO/Al (76/24 % масс.) не более чем на 10 %.

Скорость взрывчатого превращения (СВП) определялась на зарядах насыпной плотности, снаряженных в полиэтиленовую трубку внутренним диаметром $d = 2,4$ мм и толщиной стенки 0,2 мм. Коэффициент уплотнения K_u рассчитывался, как отношение плотности заряда к теоретической плотности состава. Скорость регистрировалась методом ионизационных датчиков на базе 30 мм при тепловом иницировании заряда с одного из торцов. Первый датчик располагался на расстоянии 15 мм от плоскости иницирования. Трубка в процессе опыта разрушалась. Дополнительно СВП определяли в тонком слое при помощи специальной сборки, формирующей плоский заряд насыпной плотности фронтальными размерами 10x20 мм заданной толщины s , ограниченный стальными пластинами. Иницирование исследуемого образца тепловым способом осуществлялось с одного из торцов заряда, ионизационные датчики размещали на торцах.

Чувствительность к статическому разря-

ду исследовалась по методике, разработанной на основе стандартных методик [9–10]. При этом определялась минимальная энергия W_{min} электростатической искры, воспламеняющей образец насыпной плотности, помещенный в полимерную втулку высотой около 4,5 мм. Для этого через слой образца, находящийся между электродами, пропускали искровой разряд заданной энергии от заряженного конденсатора. Регистрировали реакцию или ее отсутствие. Результаты экспериментов фиксировали в виде: $W_1 < W_{min} < W_2$, где W_1 – энергия искры, при которой не происходит воспламенения ни в одном из двадцати опытах; W_2 – энергия искры, при которой воспламенение происходит в каждом из двадцати опытов. Нижний предел измерения данного метода равен 0,022 мДж.

Чувствительность к трению определяли на копке К-44-III по ГОСТ 50835-95 (нижний предел, НПтр, кгс/см²).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены результаты исследований. Из данных таблицы видно, что чувствительность базового нанотермита CuO/Al к трению и статическому разряду крайне высока и не может быть снижена введением в состав углеродных нанотрубок в количестве до 9 % масс., или фторкаучука до 3 % масс. Добавки отрицательно сказываются на СВП, однако уникальная способность к распространению горения в тонких слоях сохраняется. Совместное введение 3 % фторкаучука и 10 % углеродных нанотрубок резко снижает чувствительность к трению – до уровня, присущего взрывчатым материалам средней чувствительности. Величина W_{min} , однако, увеличивается незначительно: состав остается крайне чувствительным к электростатическому разряду.

Таблица 1 – Результаты исследований нанотермита CuO/Al с добавками

Состав композиции, % масс.				Q , кДж/г	ρ , г/см ³ (K_u)	СВП, м/с		Чувствительность	
Al	CuO	УТ	СКФ			d 2,4 мм	в слое (s , мм)	НПтр, кгс/см ²	W_{min} , мДж
24	76	–	–	3,84	0,9 (0,18)	570	30–70 (0,1)	400	<0,022
21	76	–	3	4,10	0,8 (0,17)	330	10–50 (0,1)	400	<0,022
22	69	9	–	3,54	0,9 (0,21)	–	20–60 (0,1)	400	<0,022
19	68	10	3	3,71	0,4 (0,10)	80	0 (0,5)	2000	$0,032 < W_{min}$ $W_{min} < 7,36$

Скорость взрывчатого превращения этого состава снижена в 7 раз по сравнению с базовым, несмотря на сравнительно низкую степень уплотнения – для нанотермитов характерна обратная зависимость скорости горения от плотности [3]. Распространение реакции в слоях толщиной до 0,5 мм становится невозможным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в базовую рецептуру фторкаучука СКФ-26 в количестве до 3 % или многослойных углеродных нанотрубок до 9 % не отражается количественных показателях чувствительности: составы опаснее в обращении, чем инициирующие взрывчатые вещества. Скорость горения при введении добавок снижается незначительно. Совместное введение СКФ-26 и УТ в количестве 3 и 10 % соответственно, снижает чувствительность к трению до приемлемого уровня, однако чувствительность к электростатическому разряду остается высокой. При этом резко снижается скорость горения, а распространение реакции в слое толщиной до 0,5 мм становится невозможным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Apperson, S. J. Characterization and MEMS applications of nanothermite materials / PhD dissertation – University of Missouri – Missouri, 2010. – 91 p.
2. Piercey, D. G. Nanoscale Aluminum - Metal Oxide (Thermite) Reactions for Application in Energetic Materials / D. G. Piercey, T. M. Klapotke // Central European Journal of Energetic Materials. – 2010. – Vol. 7, № 2. – P. 115–129.
3. Pantoya M. L. Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites / M. L. Pantoya, J. J. Granier // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2005. – Vol. 30, № 1. – P. 53–62.
4. Son, S. F. Performance and Characterization of Nanoenergetic Materials / S. F. Son // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2004. – Vol. 800. – P. AA5.2.1–AA5.2.12.
5. Foley, T. Development of nanothermite composites with variable electrostatic discharge ignition thresholds / T. Foley, A. Pacheco, J. Malchi, R. Yetter // Propellants, Explosives, Pyrotechnics – 2007. – Vol. 32, № 6. – P. 434–434.

6. Пат. 8277585 B1 USA. Electric primer / Yalamanchili R., Hirlinger J., Csernica C. – Publication date 02.10.2012. – 6 p.

7. Modulation of the reactivity of a WO_3/Al energetic material with graphitized carbon black as additive / A. Bach & Co. // Journal of Energetic Materials. – 2015. – Vol. 33. – P. 260–276.

8. Белов, Г. В. Термодинамические моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г. В. Белов. – М.: Научный мир, 2002 – 184 с.

9. MIL-STD-1751A. Safety and Performance Tests for The Qualification of Explosives (High Explosives, Propellants, and Pyrotechnics). – 11 December 2011. – Department of Defense, USA. – 201 p.

10. ГОСТ 12.1.018-93. ССБТ. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования. – Введ. 1995.01.01. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 7 с.

Гордеев Владимир Вячеславович, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории № 4, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел.: (3854) 30-18-66, e-mail: gordeev.vladimir92@yandex.ru.

Казутин Максим Владимирович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории № 4, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: iphet@rambler.ru, тел.: (3854) 30-14-33.

Козырев Николай Владимирович, доктор технических наук, заведующий лабораторией № 4, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: kozyrev@ipcet.ru, тел.: (3854) 30-58-05.

Мецлер Эдуард Андреевич, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории № 5, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: mezlared@mail.ru, тел.: (3854) 30-58-47.