

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОТЕРМИТОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

В.В. Гордеев, М.В. Казутин, Н.В. Козырев, В.С. Глактионов

*Рассматривается возможность химической стабилизации нанопорошка алюминия в водном растворе и изготовления нанотермитных составов в водной среде. Приведены экспериментальные результаты.*

*Ключевые слова:* нанотермиты, наноалюминий, ультразвуковые технологии.

### ВВЕДЕНИЕ

Нанотермиты, изготовленные из смеси нанопорошков активного металла и оксида менее активного металла, отличаются низкими значениями энергии инициирования и способностью к высокоскоростному горению в малых навесках и узких каналах [1, 2]. Линейные скорости распространения взрывчатого превращения достигают сотен метров в секунду при низких степенях уплотнения и десятков сантиметров в секунду – при высоких. В настоящее время нанотермиты на основе малотоксичных компонентов (композиции наноалюминия с оксидами висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , меди  $\text{CuO}$ , молибдена  $\text{MoO}_3$ , железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.) рассматриваются в качестве замены солей свинца (азида, тринитрорезорцината, тиоцианата) в замедлительных, воспламеняющих, ударных и т.п. составах систем инициирования.

Массовому использованию нанотермитных композиций препятствуют технологические сложности, связанные с необходимостью тонкого усреднения. Наиболее простой способ заключается в ультразвуковом смешении нанопорошков в жидкой среде, в качестве которой используются легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ), инертные по отношению к наноалюминию – гексан, изопропанол и др. Использование ЛВЖ в массовом производстве в значительной степени удорожает и повышает опасность технологических операций. Другие методы изготовления нанотермитов – т.н. «самосборка», золь-гель процессы [3, 4], в результате которых получены уникальные по взрывчатым характеристикам нанотермиты, отличаются сложностью и вряд ли найдут массовое применение.

Исследования, направленные на совершенствование технологий изготовления нанотермитов, ведутся во всем мире. В частности, разрабатываются способы смешения в водной среде, что возможно только при огра-

ничении реакционной способности алюминия. Достигается это формированием на поверхности частиц тонких слоев кремнийорганических, карбоксильных соединений и др. [5, 6] – т.н. «пассивация»; добавлением ингибирующих солей в водную среду – например, фосфатов аммония [6, 7], позволяющих предотвратить взаимодействие алюминия с водой в течение технологического цикла.

В настоящей работе использованы различные способы снижения поверхностной активности алюминия, изготовлены нанотермиты в водной среде и проведены сравнительные оценки скорости горения полученных композиций.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исследованиях использованы нанопорошки:

- оксида меди  $\text{CuO}$  с размером частиц 30–110 нм;
- оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (100–250 нм);
- алюминия марки Alex (150 нм), с содержанием 85 % масс. активного алюминия (15 % оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- алюминий марки L-Alex (150 нм), с содержанием около 85 % масс. алюминия, около 9 % масс. пальмитиновой кислоты  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COOH}$  и 6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8].

На первом этапе проведена оценка возможности стабилизации наноалюминия в водной среде с добавками солей бихроматов аммония и калия  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , дигидрофосфата и фосфата аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Навеска нанопорошка Alex массой 1 г выдерживалась в 30 мл раствора соли концентрацией 3 % масс. в течение 30 мин при комнатной температуре, после чего верхний слой жидкости декантировался. Суспензия высушивалась под вакуумом при температуре около 80 °С. Среднее время контакта наноалюминия с водным раствором составляло

около 1 часа. Полученные порошки анализировали на содержание активного (неокисленного) алюминия химическим методом, основанном на выделении водорода при реакции алюминия с водой в щелочной среде. Результаты представлены в таблице 1.

Все исследованные соли в той или иной мере ингибируют реакции взаимодействия наноалюминия с водой. Наилучшие результаты получены при использовании бихромата и гидрофосфата аммония.

Таблица 1 – Содержание активного алюминия после выдержки в водной среде

Среда	Остаточное содержание Al, %	Потери Al, %
вода	0	100
раствор $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	67,2	21
раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	55,0	35
раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	51,4	40
раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	62,8	26

Ингибирующий эффект солей проверен при ультразвуковом смешении нанотермита  $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Al}$  (85/15 %) в растворах бихромата калия и дигидрофосфата аммония концентрации 3 % масс. Навески компонентов в расчете на получение 1 г нанотермита помещались в 30 мл раствора соли и подвергались ультразвуковому воздействию в течение 30 минут с одновременным механическим перемешиванием. Затем суспензия отстаивалась, верхний слой воды декантировался, влажные порошки высушивались под вакуумом и снаряжались в тонкостенные полиэтиленовые трубки внутренним диаметром 2,4 мм. Плотность зарядов выдерживалась постоянной и составляла около  $1,4 \text{ г/см}^3$ . Скорость горения  $u$  при тепловом инициировании определена ионизационным методом на измерительной базе 30 мм. Расстояние до первого датчика составляло 15 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности изготовления нанотермитной смеси в водных растворах исследованных солей с частичной потерей взрывчатых характеристик. Более значительное снижение скорости горения образцов, изготовленных в растворе гидрофосфата аммония по сравнению с образцами, изготовленными в растворе ди-

хромата калия, объясняется следующим. При сушке нанотермита с удалением воды остаточные количества ингибирующих солей кристаллизуются в готовой смеси, их содержание по оценкам составляет около 0,2 г на 1 г нанотермита. Дихромат калия является сильным окислителем и способен к экзотермическому взаимодействию с алюминием, в отличие от гидрофосфата аммония, эндотермическое разложение которого в процессе горения снижает суммарный тепловой эффект реакции.

Таблица 2 – Скорость горения нанотермита  $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Al}$ , изготовленного в гексане и водном растворе

Среда изготовления	$u$ , м/с
гексан	200–300
водный раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (3 %)	50–90
водный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3 %)	100–200

В другой серии экспериментов для изготовления нанотермитов использованы нанопорошки пассивированного алюминия, в том числе содержащий пальмитиновую кислоту коммерческий продукт L-Alex [8], и образцы Alex, обработанные глицином  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  по способу, описанному в [6] (Gly-Alex).

Нанотермитные смеси на основе оксида меди состава  $\text{CuO}/\text{Al}$  76/24 % масс. изготавливались в жидкой среде при концентрации суспензии около 3 г/100 мл по способу, описанному выше. Смешение проводили в среде гексана и воды. Полный цикл изготовления нанотермита составлял около 1 часа при использовании гексана и около 2-х часов при использовании воды. В ходе работ выяснилось, что нанотермит на основе L-Alex невозможно смешать в водной среде: гидрофобное покрытие частиц препятствует смачиванию и образованию однородной суспензии – порошок образует пленку на поверхности воды.

Результаты оценки скорости горения нанотермитов  $\text{CuO}/\text{Gly-Alex}$  в тонкостенных оболочках диаметром 2,4 мм в зависимости от использованной при смешении среды представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты оценки скорости горения нанотермита  $\text{CuO}/\text{Gly-Alex}$  в зависимости от способа изготовления

№	Состав	Среда	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$u$ , м/с
1	$\text{CuO}/\text{Alex}$	гексан	0,94	$570 \pm 50$
2	$\text{CuO}/\text{Gly-Alex}$	гексан	0,94	$340 \pm 50$
3	$\text{CuO}/\text{Gly-Alex}$	вода	0,94	$340 + 50$

Глициновая оболочка на поверхности наночастиц алюминия отрицательно сказывается на реакционной способности последних, что отражается на скорости горения нанотермита в сравнении с образцом, изготовленным на основе порошка Alex (образцы 1 и 2 таблицы 3). Вместе с тем, способ изготовления – в воде или в гексане – не отражается на скорости горения нанотермита CuO/Gly-Alex (образцы 2 и 3 таблицы 3).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность ингибирования реакций окисления нанопорошка алюминия водой в растворах дихроматов аммония и калия, дигидрофосфата и гидрофосфата аммония. Наиболее эффективны дихромат аммония и гидрофосфат аммония. Изготовленные в водных растворах ингибирующих солей нанотермиты уступают по скорости горения образцу, смешанному в гексане. В наибольшей степени скорость горения снижается при смешении в водном растворе гидрофосфата аммония. Скорости горения нанотермитов на основе предварительно пассивированного глицином алюминия, смешанные в гексане и воде, оказались равными. Пассивирующее покрытие глицина снижает реакционную способность наноалюминия в термитных реакциях, что отражается на скорости горения по сравнению с образцами, изготовленными на необработанных порошках.

### 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. Self-assembled nanoenergetic composite / S. Subramaniam & Co. / Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2006 – Vol. 896. – P. 0896-H01-05.1–0896-H01-05.6.
4. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies / T.M Tillotson & Co. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – Vol. 285, № 1-3. – P. 338–345.

5. Puszynski J. A. The Effect of Nanopowder Attributes on Reaction Mechanism and Ignition Sensitivity of Nanothermites / J. A. Puszynski, C. J. Bulian, J. J. Swiatkiewicz // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2006. – Vol. 896. – P. 0896-H04-01.1–0896-H04-01.12.

6. Комаров, В. Ф. Стабилизирующие покрытия для наноразмерного алюминия / В. Ф. Комаров, М. В. Комарова, А. Б. Ворожцов, М. И. Лернер // Известия ВУЗов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 10. – С. 13–18.

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

8. Страница электронного каталога компании «Передовые порошковые технологии» [Электронный ресурс]. URL: [http://www.nanosizedpoders.com/production/nanopowders/l\\_alex.php](http://www.nanosizedpoders.com/production/nanopowders/l_alex.php) (дата обращения: 12.09.2016).

**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](mailto: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](mailto: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](mailto:kozyrev@ipcet.ru), тел.: (3854) 30-58-05.

**Глактионов Владимир Сергеевич**, студент БТИ, лаборант лаборатории № 4, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: [wolf\\_lonely@lisy.ru](mailto:wolf_lonely@lisy.ru), тел.: (3854) 30-18-66.