

УДК 662.215.5

**УДАРНО-ВОЛНОВОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РЕАКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ W–Al–ПТФЭ**© 2020 г. И. В. Сайков<sup>1,\*</sup>, С. А. Серопян<sup>1</sup>, Г. Р. Сайкова<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН М. И. Алымов<sup>1</sup>

Поступило 28.05.2020 г.

После доработки 14.07.2020 г.

Принято к публикации 06.08.2020 г.

Проведены термодинамические расчеты адиабатических температур и вероятного состава продуктов горения в системах W–ПТФЭ и W–Al–ПТФЭ. Изготовлены порошковые реакционные комплекты. Представлены результаты исследований по ударно-волновому нагружению реакционных материалов системы W–Al–ПТФЭ. Показано, что системы на основе вольфрама и политетрафторэтилена являются в целом трудно инициируемыми, тем не менее, добавка алюминия позволяет повысить их чувствительность к ударно-волновому воздействию с достижением расчетных температур горения более 3000 К, что позволяет рассматривать такие смеси перспективными при разработке высокоплотных реакционных материалов.

*Ключевые слова:* реакционный материал, ударно-волновое нагружение, энергетические материалы, механохимические реакции, высокоскоростной удар, металл-фторопластовые композиции

**DOI:** 10.31857/S268695352004010X

Исследования по разработке и аттестации новых реакционных материалов (РМ) активно проводятся в ведущих мировых лабораториях. Такие энергетические материалы представляют собой инертную в нормальных условиях смесь компонентов, способную к интенсивной экзотермической реакции при сильном механическом или тепловом воздействии [1]. Как правило, таким инициирующим импульсом является ударно-волновое нагружение при высокоскоростном столкновении РМ с преградой или при обжати ампул сохранения [2, 3]. Таким образом, применение РМ в боеприпасах позволяет значительно усилить их механическое и зажигательное поражающее действие. Сфера применения РМ не ограничивается только военной компонентой: так, за счет использования фокусированной гетерогенной струи продуктов (твердых, жидких, газообразных) производится резка и перфорация конструкционных материалов, в том числе под водой [4] и в условиях высоких давлений – в случае перфорации насосно-компрессорных труб и обсадных колонн нефтяных скважин. Компонентами РМ являются порошки металлов, неметаллов и фторполимеров. Для применения в качестве за-

мены инертных оболочек и элементов конструкции боеприпасов разрабатываются высокоплотные и конструкционные РМ [5, 6]. Такие РМ, характеризующиеся достаточной прочностью и стабильностью в момент выстрела, должны обладать высокими пробивной способностью (за счет плотности) и энергосодержанием при столкновении с преградой [7, 8]. Целью работы является оптимизация состава РМ на основе вольфрама и политетрафторэтилена (ПТФЭ) для получения продуктов горения с высокой плотностью и экспериментальное исследование возможности инициирования в нем экзотермической реакции ударно-волновым нагружением.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве объекта исследований принята порошковая смесь на основе вольфрама и ПТФЭ, обладающая достаточным экзотермическим эффектом и образующая твердые конечные продукты с высоким удельным весом. Предварительно были проведены термодинамические расчеты температуры горения и состава образующихся продуктов для систем W–ПТФЭ и W–Al–ПТФЭ в программе ИСМАН-Thermo [9]. Очевидно, ударно-волновые процессы далеки от равновесных, тем не менее, проведенные расчеты позволяют ограничить количество экспериментов.

Для изготовления энергетических смесей металлов с ПТФЭ использовали порошки вольфра-

<sup>1</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: revan.84@mail.ru

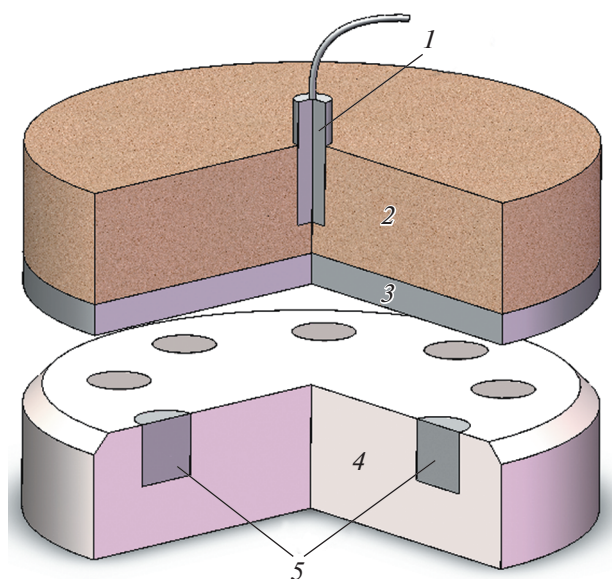


Рис. 1. Схема ударно-волнового нагружения: 1 – детонатор, 2 – взрывчатое вещество, 3 – метаемая пластина, 4 – матрица, 5 – образцы.

ма марки ПВ2 (АО “Полема”, Россия) с размером частиц менее 50 мкм, порошки алюминия марки АСД-1 с размером частиц менее 50 мкм (ООО “Валком-ПМ”, Россия) и порошки ПТФЭ (фторопласта) марки Ф-4НТД-2 с размером частиц менее 5 мкм (ООО “ГалоПолимер Кирово-Чепецк”, Россия). Смешение порошков производилось в смесителе типа “Пьяная бочка” (ООО НПО “ТОР”, Россия) при скорости вращения 30 об./мин в течение 3 ч. Из порошковой смеси методом одностороннего прессования формировались образцы в форме цилиндров диаметром 10 мм и высотой 10 мм с относительной плотностью 0.98. Исследование способности к ударно-волновому инициированию составов проводилось посредством косоугольного метания стальной пластины толщиной 2.5 мм на матрицу диаметром 100 мм и толщиной 20 мм с расположенными в ней равноудаленно от центра образцами (рис. 1). Разгон пластины-ударника осуществлялся продуктами детонации аммонита марки 6ЖВ (АО “Брянский химический завод имени 50-летия СССР”, Россия) с высотой заряда 27 мм. Метание пластины-ударника проходило аналогично движению листа при сварке взрывом: расчетный угол к матрице составил  $16^\circ$ , скорость метания – порядка 1000 м/с. Для оценки параметров применялись соответствующие эмпирические зависимости для сварки взрывом [10]. Схема обеспечивает одинаковые условия нагружения всех образцов за счет инициирования детонации взрывчатого вещества из центра сборки. Для каждого состава проведено по 2 эксперимента. После ударно-волнового нагружения образцы извлекались из матрицы для

исследования фазового состава на дифрактометре ДРОН-3М (СССР).

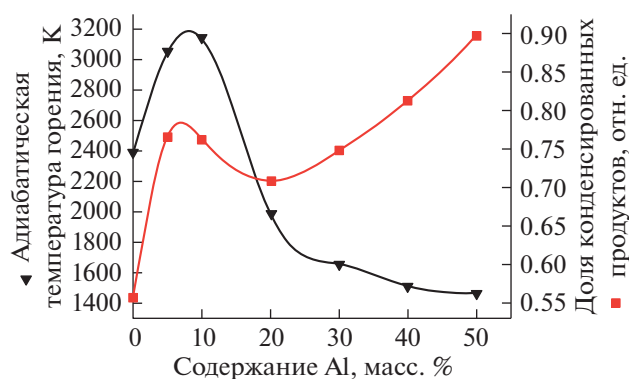
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты показали, что адиабатическая температура горения и доля конденсированных продуктов (подавляющую часть которых составляет карбид вольфрама  $W_2C$ ) в системе W–ПТФЭ существенно зависят от соотношения компонентов. Так, пик адиабатической температуры двойной системы достигается при содержании вольфрама 60 мас. % и составляет 2590 К, но доля конденсированных продуктов в виде графита с незначительным количеством  $W_2C$  при этом соотношении минимальна (порядка 10%). Газовая фаза в таком случае состоит в основном из тяжелых газов – фторидов вольфрама  $WF_6$  (15%),  $WF_5$  (43%),  $WF_4$  (29%). Кроме того, недостатком данного состава является сложность равномерного смешивания компонентов из-за большого различия их удельных объемов. Таким образом, оптимальным является состав с содержанием вольфрама 80 мас. %, которому соответствует высокая температура горения (2390 К) при достаточной доле конденсированных продуктов. Основными расчетными продуктами этого состава являются твердые карбид вольфрама  $W_2C$  (53%) и графит (3%), а также газообразные фториды вольфрама  $WF_6$  (14%),  $WF_5$  (20%),  $WF_4$  (9%).

Двойная система W–ПТФЭ является трудно инициируемой ударно-волновым воздействием [11]. Повышения реакционной способности можно добиться предварительной механической активацией [12, 13] и/или активирующей добавкой в виде алюминиевого [11] и магниевого порошков [2].

На рис. 2 приведены результаты термодинамических расчетов в системе W–Al–ПТФЭ в зависимости от содержания алюминия в смеси, при этом массовое отношение вольфрама к ПТФЭ оставалось неизменным и равнялось 4 : 1. Так, максимальная адиабатическая температура горения соответствовала составу с 10 мас. % Al и равнялась 3140 К при высокой доле конденсированных продуктов. Увеличение содержания Al привело к снижению температуры горения.

Ударно-волновому нагружению были подвергнуты следующие составы: № 1 – 76%W–5%Al–19%ПТФЭ; № 2 – 72%W–10%Al–18%ПТФЭ; № 3 – 64%W–20%Al–16%ПТФЭ; № 4 – 56%W–30%Al–14%ПТФЭ. Расчетные конденсированные продукты состава № 1 при 3050 К на 75% состояли из карбида вольфрама  $W_2C$ , половина которого после реакции находилась в жидком состоянии, а также на 16% из газообразного фторида алюминия  $AlF_3$ . Доля расплавленного карбида вольфрама  $W_2C$  в составе № 2 составила 74%, а газовая фаза была представлена фторида-

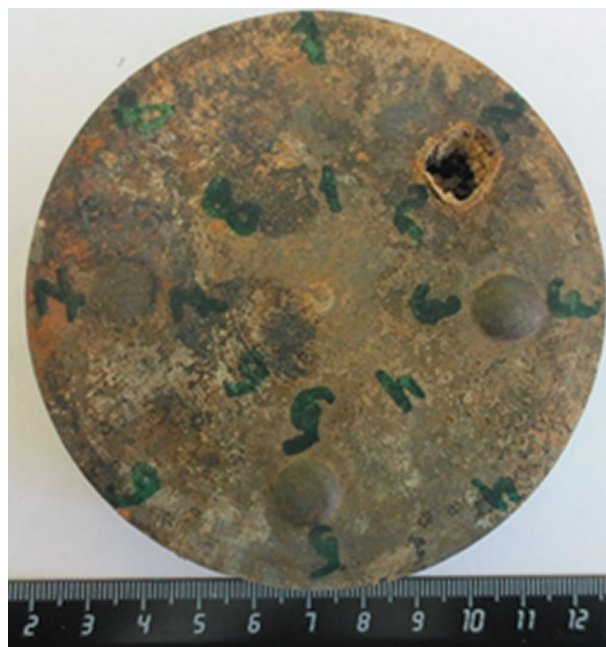


**Рис. 2.** Зависимости адиабатической температуры горения и количества конденсированных продуктов в системе W–Al–ПТФЭ от содержания алюминия.

ми алюминия  $\text{AlF}_3$  (11%),  $\text{AlF}_2$  (5%) и  $\text{AlF}$  (7%). Составы № 3 и № 4 показали относительно невысокие адиабатические температуры горения (1980 К и 1660 К соответственно) и доли конденсированных продуктов в виде карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  (66% и 57% соответственно).

В процессе метания происходила сварка ударника с поверхностью матрицы, что обеспечило сохранность продуктов. Визуальный осмотр матрицы показал, что в ячейке, заполненной смесью № 2, содержащей 10% алюминия, произошла настолько бурная экзотермическая реакция, что пластина толщиной 2.5 мм над этим образцом была пробита (рис. 3). Кроме того, в ячейке с образцом № 3 (содержание алюминия 20%), выделяющим большее количество газообразных продуктов, наблюдалось только вздутие без разгерметизации. Тут стоит отметить, что расчетная адиабатическая температура состава № 3 более чем на 1100 К ниже, чем у состава № 2.

Выводы, сделанные после визуального осмотра, подтвердились результатами рентгенофазового анализа (рис. 4). Так, в продуктах реакции составов с содержанием 10% и 20% алюминия (№ 2 и № 3 соответственно) практически не осталось исходных компонентов, что говорит о максимальной полноте прохождения реакции. Основными продуктами были фазы  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ , что в целом согласуется с предварительными расчетами в программе ИСМАН-Thermo и экспериментальными результатами работ [2, 14], в которых отмечается, что увеличение содержания вольфрама приводит к снижению полноты прохождения реакции и чувствительности к ударному инициированию. В работе [15] проведены испытания ряда композиций системы W–Al–ПТФЭ, в которых наибольшую чувствительность показали составы, близкие к опробованным в настоящей работе: 62.6%W–27.46%ПТФЭ–9.91%Al и 76.9%W–16.98%ПТФЭ–6.12%Al. Составы 76%W–5%Al–



**Рис. 3.** Матрица с образцами после ударно-волнового нагружения (вид сверху).

19%ПТФЭ и 56%W–30%Al–14%ПТФЭ практически не претерпели изменений (рис. 4). Таким образом, несмотря на близость расчетных значений температур горения, превышающих 3000 К, и практически одинаковые доли конденсированных продуктов для составов № 1 и № 2 (содержание алюминия 5% и 10% соответственно), на практике они ведут себя по-разному. Добавка 5% алюминия не повлияла на увеличение чувствительности при данных параметрах нагружения, что подтвердило необходимость экспериментальной отработки тех или иных композиций. Повышение доли алюминия до 30% (состав № 4) сопровождалось значительным снижением адиабатической температуры горения и также не способствовало инициированию реакции в системе.

## ВЫВОДЫ

Термодинамические расчеты показали возможность реализации горения в системе на основе вольфрама и ПТФЭ с достижением высоких температур и значительных долей конденсированных продуктов. В исследованных системах ПТФЭ выступил в роли источника сильных окислителей (С, F) и, за счет своего низкого коэффициента трения, явился своего рода технологической присадкой, позволяющей получать порошковые компакты с плотностью, близкой к теоретической. Системы на основе вольфрама и ПТФЭ являются в целом трудно инициируемыми, тем не менее, добавка алюминия повышает их чувствительность к ударно-волновому воздей-

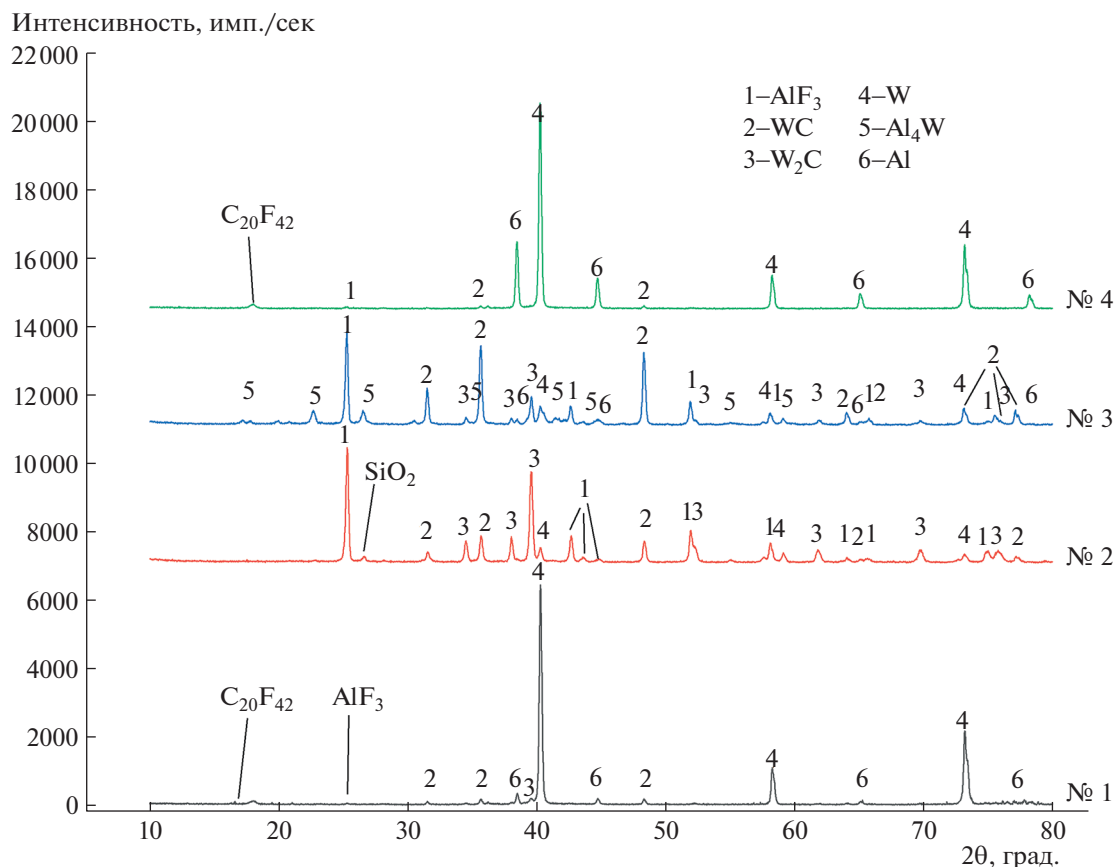


Рис. 4. Дифрактограммы образцов № 1 – № 4 системы W–Al–ПТФЭ после ударно-волнового нагружения.

ствию с достижением расчетных температур горения более 3000 К. Это позволяет рассматривать такие смеси перспективными при разработке высокоплотных реакционных материалов.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00640-А.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Имховик Н.А., Свидинский А.В., Смирнов А.С., Яшин В.Б. // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 1. С. 93–101.
- Zhang S., Liu J., Yang M., et al. // Mater. Des. 2018. V. 153. P. 1–8.
- Zelepugin S.A., Ivanova O.V., Yunoshev A. S., et al. // Letters on Materials. 2015. V. 5. № 4. P. 468–472.
- Павлов Б.Д., Дудырев А.С. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2018. Т. 72. № 46. С. 11–15.
- Wu J.-x., Fang X., Gao Z.-r., et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 2018. ID 2767563.
- Herbold E.B., Nesterenko V.F., Benson D.J., et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. № 10. P. 103903.
- Zhang X.F., Shi A.S., Qiao L., et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 8. P. 083508.
- Xu F.Y., Zheng Y.F., Yu Q.B., et al. // Int. J. Impact Eng. 2017. V. 104. P. 38–44.
- Shiryayev A.A. // Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth. 1995. V. 4. № 4. P. 351–362.
- Дерибас А.А. Физика упрочнения и сварки взрывом. Новосибирск: Наука, 1980. 220 с.
- Alymov M.I., Vadchenko S.G., Saikov I.V., et al. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2017. V. 8. № 2. P. 340–343.
- Dolgorodov A.Yu. // Combust. Explos. Shock Waves. 2015. V. 51. № 1. P. 86–99.
- Alymov M.I., Vadchenko S.G., Gordolova I.S., et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. P. 1175–1182.
- Wang L., Liu J., Li S., et al. // Mater. Des. 2016. V. 92. P. 397–404.
- Geng B., Wang H., Yu, Q., et al. // Materials. 2020. V. 13. № 10. P. 2271.

## SHOCK WAVE INITIATION OF EXOTHERMAL REACTIONS IN W-AL-PTFE REACTIVE MATERIALS

**I. V. Saikov<sup>a,#</sup>, S. A. Seropyan<sup>a</sup>, G. R. Saikova<sup>a</sup>, and Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup> Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Russian Federation*

*<sup>#</sup>E-mail: revan.84@mail.ru*

Thermodynamic calculation of adiabatic temperatures and probable composition of the combustion products in W-PTFE and W-Al-PTFE systems were carried out. Powdered reactive compacts are made. The results of research of shock-wave loading of reactive materials of the W-Al-PTFE system are presented. It is shown that systems based on tungsten and polytetrafluoroethylene are generally difficult to initiate, nevertheless, the addition of aluminum allows to increase their sensitivity to shock-wave action with the reaching of the calculated combustion temperatures more than 3000 K, which makes it possible to consider such mixtures promising for the development of high-density reactive materials.

*Keywords:* reactive material, shock wave loading, energetic material, mechanochemical reactions, high-speed impact, metal-fluoropolymer compositions