

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 662.19; 539.91

*Светлой памяти А.А. Борисова посвящается*

### ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТЕРМИТОВ В ПИРОНАГРЕВАТЕЛЯХ

© 2019 г. К. А. Моногаров<sup>1\*</sup>, Д. Б. Мееров<sup>1</sup>, Ю. В. Фролов<sup>1</sup>, А. Н. Пивкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: kostyk3d@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2019;

после доработки 02.03.2019;

принята в печать 22.04.2019

Ранее сообщалось о нескольких перспективных термитных композициях ( $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mg}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) для использования их в герметичных пиротехнических источниках тепла с целью работы в условиях космоса. Экспериментальные результаты показали, что эти термиты хорошо горят внутри герметичных стальных трубок. При этом поверхность трубок нагревалась до температур 700–1000 °С. В данной статье рассматривали наноразмерные термиты, т.е. смеси того же состава, но с наноразмерными компонентами. Методом синхронного термического анализа исследованы реакционная способность таких термитных составов и продукты реакции. Определено влияние наноразмерных термитов и способа смешения компонентов на скорость горения, температуру на поверхности трубки и критический диаметр горения.

*Ключевые слова:* пиротехнический нагреватель, термитный состав, наноразмерный термит, синхронный термический анализ, критический диаметр горения.

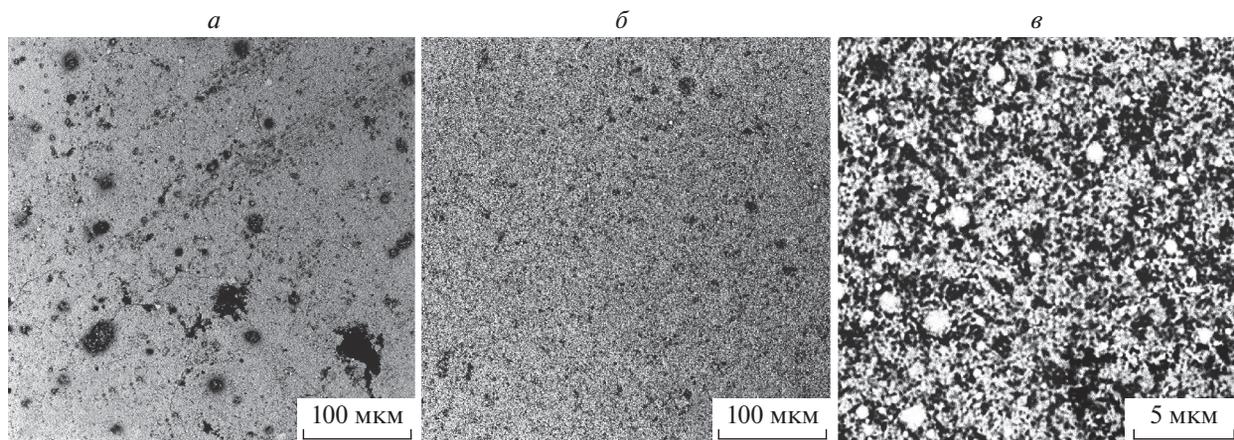
DOI: 10.1134/S0207401X19080119

#### ВВЕДЕНИЕ

Термитные композиции – системы, где в качестве горючего выступает металл, а в качестве окислителя – оксид другого металла. Такие системы сочетают в себе высокую энергетику, широкие пределы регулирования скорости реакции и разные соотношения газообразных и конденсированных продуктов [1, 2]. Одно из интересных применений термитов в качестве рабочего тела пиротехнических нагревателей предложено в работах [2, 3]. В частности, пиротехнические нагреватели применяются в условиях космоса, и в этом случае от композиции требуется практическое отсутствие газовых продуктов. Теоретические оценки показывают, что число твердофазных реакций в процессе которых не происходит образования газовых продуктов, либо их количество крайне мало, превышает 500 [4]. Однако для эффективной передачи тепла в пиронагревателе желательное образование продуктов горения в жидком состоянии, и данное обстоятельство сильно сужает круг доступных композиций. Предварительно проведенный цикл исследований [3] показал, что наиболее перспективными являются термитные составы  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mg}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , так как при их горении достигается нагрев внешней поверхности

стальной оболочки пиронагревателя до 700–1000 °С без нарушения герметичности устройства ввиду роста давления. В последующих работах показано, что созданный прототип пиронагревательного устройства позволяет получить важную информацию о развитии давления и механизме распространения реакции [5], а также определить температуру горения композиций [6].

В последнее время в литературе широкий интерес вызывают так называемые наноразмерные термиты – композиции термитного типа, имеющие хотя бы один компонент в наноразмерном состоянии [7–10]. Для подобных наноконпозигов вследствие увеличенной площади контактов реагентов наблюдаются повышенные значения скоростей реакции [11, 12], газовыделения и достигаемого давления [13]. Можно ожидать, что использование нанотермитов с более высокой скоростью горения позволит снизить критический диаметр горения и, тем самым, даст возможность уменьшить размеры пиронагревателя. Однако при переходе к наноразмерным композициям появляется сложность обеспечения равномерного распределения компонентов и, как следствие, влияние способа перемешивания на их свойства [14, 15]. Таким образом, цель настоящей работы – сравнительное исследование наноразмерных и



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения поверхности таблетки термита  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ : *a* – наноразмерный термит, полученный механическим смешением; *б*, *в* – наноразмерный термит, полученный ультразвуковым смешением компонентов.

микроразмерных термитных композиций составов  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mg}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученных с помощью различных способов смешения, в условиях работы пиротехнического нагревателя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Компоненты термитных составов*

В работе использован алюминий двух типов: микроразмерный пластинчатый порошок ПАП-2 и наноразмерный – марки ALEX. Размер частиц микроразмерного алюминия по результатам электронной микроскопии составил 10–20 мкм при толщине пластин порядка 500 нм. Наноразмерный алюминий, полученный электровзрывом проволоочки, представлял собой сферические частицы диаметром 30–300 нм (подробности приведены в работе [14]). В составах на основе магния также использовали порошок микронного (МПФ-4, ГОСТ 6001-79) и субмикронного размера (лабораторный образец, средний размер частиц 300 нм). В качестве окислителя в обеих термитных композициях использовали оксид железа также двух дисперсностей: микроразмерный (тип К, ТУ 6-09-5346-87) и наноразмерный (лабораторный образец, частицы 50–100 нм).

### *Смешение термитных композиций*

Порошок алюминия или магния смешивали с оксидом железа в стехиометрическом соотношении путем механического перемешивания в бензине. Альтернативный способ смешения заключался в применении ультразвукового гомогенизатора в бензине. Полученные после испарения бензина пастообразные смеси сушили в вакууме и для опытов по сжиганию запрессовывали в таблетки при давлении 350 МПа (детали приведены

в работе [3]). Образцы наноразмерных термитов после механического смешения обозначали буквой М, а после ультразвукового – буквой У. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения поверхности изготовленных таблеток железно-алюминиевого нанотермита, светлые частицы соответствуют оксиду железа. Сравнение образцов наноразмерных термитов, полученных двумя способами смешения, показывает, что при ультразвуковом способе наблюдаемый размер конгломератов алюминия значительно ниже. Следовательно, качество смешения для смесей после ультразвуковой обработки повышается, что согласуется с литературными данными [14, 16].

### *Термическое поведение составов*

Термическое поведение исходных компонентов и термитных составов изучали с помощью линейного нагрева в приборе синхронного термического анализа (NETZSCH STA 449 F3). Измерения проводили в потоке аргона ( $70 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ ), образцы помещали в корундовые тигли. Как известно из литературных данных [17], изменение скорости нагрева может менять наблюдаемый механизм термитной реакции. Так, для железно-алюминиевого термита с частицами микронного размера ранее [18, 19] была показана необходимость использования высоких скоростей нагрева в приборе термического анализа для наблюдения термитной реакции. В соответствии с этой рекомендацией в настоящей работе была выбрана скорость  $50^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ . На рис. 2, 3 приведены кривые зависимостей ДСК для образцов из микро- и наноразмерных компонентов при различном смешении. В случае термита на основе алюминия (рис. 2) все образцы обнаруживают четыре характерных участка: 1) экзотермический пик при 600–

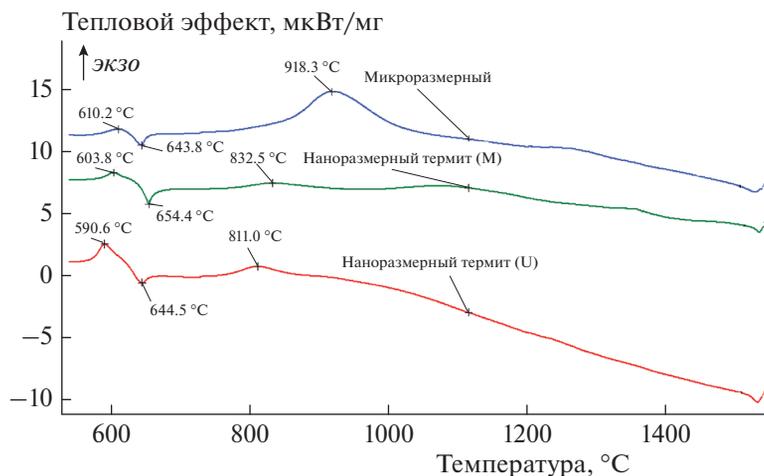


Рис. 2. Кривые ДСК при линейном нагреве образцов термита  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  разной дисперсности и способа смешения (М – механическое смешение, У – ультразвуковое смешение).

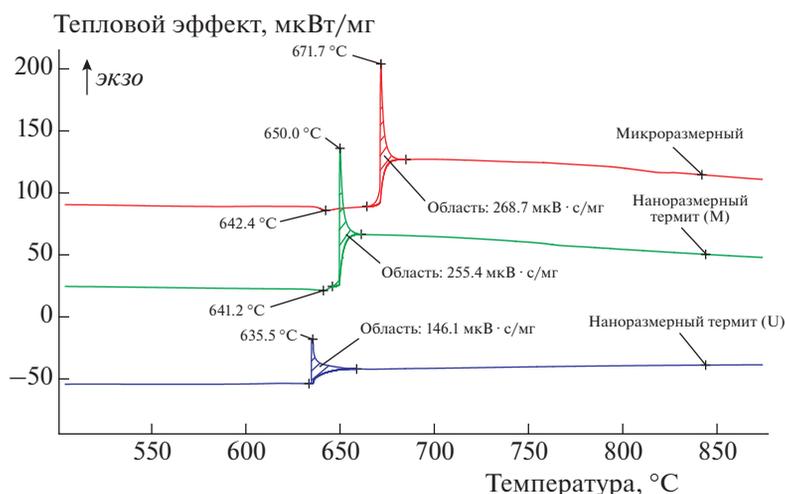
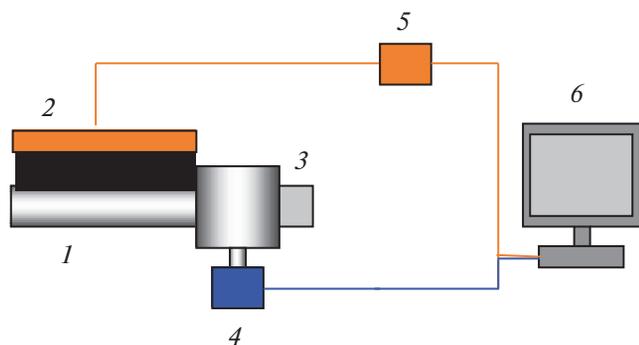


Рис. 3. Кривые ДСК при линейном нагреве образцов термита  $\text{Mg}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  разной дисперсности и способа смешения (М – механическое смешение, У – ультразвуковое смешение).

610°C, соответствующий термитной реакции в твердой фазе; 2) эндотермический пик при 644–654°C, связанный с плавлением алюминия; 3) экзотермический эффект с пиком около 811–918°C – высокотемпературная термитная реакция; 4) эндотермический эффект около 1530°C, обусловленный плавлением образовавшегося в результате реакции железа. Регистрируемые синхронно термогравиметрические зависимости показывают неизменность массы образца. Видно, что для наноразмерного термита на основе Al пик высокотемпературной термитной реакции смещается в сторону меньших температур, а тепловыделение при температурах до плавления алюминия более значительно. Применение ультразвукового спосо-

ба смешивания еще больше увеличивает данные эффекты.

Для составов на основе магния термитная реакция иллюстрируется выраженным пиком энергосвободы (рис. 3). При этом порошки исходного магния плавятся около 633°C и выше 750°C начинают испаряться. Таким образом, термитная реакция  $\text{Mg} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  начинается после плавления металла и, судя по образованию железа (эндотермический пик выше 1500°C) и практически неизменной массы образца, протекает с высокой полнотой. Также как и для составов на основе Al, применение наноразмерных компонентов в составах на основе Mg снижает температуру взаимодействия с 672 до 636–650°C.



**Рис. 4.** Схема пиронагревательного устройства: 1 – стальная трубка, 2 – термопары, 3 – система воспламенения, 4 – датчик давления, 5 – усилитель сигнала термопар, 6 – система регистрации.

### Состав конденсированных продуктов реакции

Анализ конденсированных продуктов реакции после синхронного термического анализа осуществляли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker). Для микроразмерного термита  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  в продуктах обнаружены 45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 52%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 3% Fe, для наноразмерного термита – 59%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 24%  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  и 17% Fe. Для термитного состава на основе магния состав продуктов микроразмерной композиции – 77%  $\text{MgO}$ , 17%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 6% Fe, для наноразмерного термита – 81%  $\text{MgO}$ , 4%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 15% Fe. Таким образом, большее содержание продуктов термитной реакции (железа и оксида алюминия или магния) и меньшее количество исходного оксида железа свидетельствует о более полном протекании реакции в составах с наноразмерными компонентами.

### Критический диаметр горения

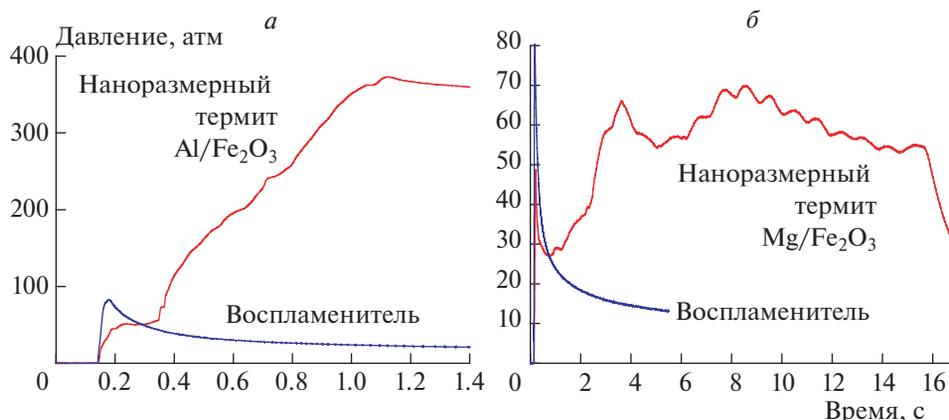
Влияние уменьшения размера частиц компонентов на критический диаметр горения исследо-

вали при сжигании прессованных образцов в стальных трубках диаметром 2–10 мм (толщина стенок 2 мм). Сжигание проводили в бомбе постоянного давления при 5 МПа азота. Навеска быстрогорящего состава подпрессовывалась снизу для более точного определения момента конца горения основного заряда. Для микроразмерных термитов получено, что критический диаметр горения меньше либо равен 3 мм. Для наноразмерного термита  $\text{Mg}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  критический диаметр составил 3 мм, для нанотермита  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  – меньше либо равен 2 мм.

### Горение термитов в пиронагревательном устройстве

Пиронагревательное устройство, использованное в работе, подробно описано ранее [3, 6]. Краткая схема установки показана на рис. 4 и состоит из: (1) – стальной трубки внутренним диаметром 8 мм, наружным 14 мм и длиной 120 мм, (2) – системы термопар на поверхности трубки, (3) – системы иницирования, (4) – датчика давления, (5) – усилителя сигнала термопар и (6) – системы цифровой регистрации данных. Образцы термитного состава порционно запрессовывали в трубку. При этом величина пористости термитного заряда состава  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  осталась неизменной при переходе от микроразмерного порошка к наноразмерному, в то время как для  $\text{Mg}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  она уменьшилась в два раза.

На рис. 5 представлены зарегистрированные кривые изменения давления в трубке при иницировании термитных зарядов. Хотя термитные реакции считаются малогазовыми, можно увидеть рост давления в герметичной системе почти до 400 атм. Результаты опытов суммированы в табл. 1, где указаны: средняя пористость зарядов  $\Pi$ , средняя скорость горения  $U_r$ , максимальное давление  $P_{max}$ , максимальная температура на внеш-



**Рис. 5.** Рост давления внутри трубок при сгорании наноразмерных термитов: а –  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (М), б –  $\text{Mg}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (У).

Таблица 1. Характеристики горения термитов в пиронагревателе

Состав термитной композиции	П, %	$U_T$ , мм · с <sup>-1</sup>	$P_{max}$ , МПа	$T_{max}$ , °С	$\beta$ , °С/с
Микрогабаритный термит Al/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	36	89.8	774	57
Наногабаритный термит Al/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (М)	32	140	37.3	722	68
Наногабаритный термит Al/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (У)	33	210	61.9	—	—
Микрогабаритный термит Mg/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	33	46.4	742	57
Наногабаритный термит Mg/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (М)	15	5.2	5.2	748	37
Наногабаритный термит Mg/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (У)	18	7.7	7.0	762	44

*Примечание.* В опыте с наногабаритным термитом Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (“У”) произошел взрыв и часть характеристик не была зарегистрирована.

ней поверхности трубки  $T_{max}$  и скорость нагрева поверхности стальной трубки  $\beta$ . (М) соответствует механическому смещению компонентов, а (У) — ультразвуковому. Скорость горения термита алюминий/оксид железа при замене микрогабаритных частиц на наногабаритные повышается с 36 до 140 мм · с<sup>-1</sup>. Использование ультразвукового способа смещения увеличивает скорость до 210 мм · с<sup>-1</sup> (в результате локального перегрева трубки в опыте наблюдался взрыв), по-видимому, из-за повышения гомогенности смеси. Неожиданно для термита магний/оксид железа наблюдается обратная тенденция — снижение скорости горения при использовании наногабаритных компонентов в 6 раз по сравнению с термитом из микрогабаритных частиц. Данный результат, возможно, следует связать со значительным изменением пористости для нанотермитов.

Сравнение двух термитных композиций показывает, что железо-алюминиевый наногабаритный термит сгорает значительно быстрее и с большим достигаемым максимальным давлением, по сравнению с железо-магниевым составом. Полученный экспериментальный результат показывает приближенность теоретических оценок величины газовой выделенности термитных реакций, так как для Mg/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> она значительно ниже [20]. При этом, величина максимальной температуры лежит в интервале 720–760 °С и приблизительно одинакова для всех изученных композиций вне зависимости от типа металла, дисперсности и способа смещения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В опытах при низких скоростях нагрева (в условиях термического анализа) изученные термитные композиции реагируют с малым газовой выделением, в то время как при высоких темпах нагрева (сгорание в пиронагревателе) развиваются давления до 400 атм. Подобные условия при горении должны способствовать сгоранию наногабаритных частиц металла в предложенном в работе [21] ре-

жине диспергирования расплава. В таком режиме наблюдаются высокие скорости распространения реакции, что согласуется со скоростями до 210 мм · с<sup>-1</sup>, полученными в настоящей работе для наногабаритного термита алюминий/оксид железа. У состава магний/оксид железа наблюдается обратная тенденция — скорость горения наногабаритного термита значительно снижается. Видимо, это связано с низкой пористостью состава и высокой температурой кипения промежуточных и конечных продуктов реакции, что приводит к протеканию реакции в чисто кондуктивном режиме в конденсированной фазе. Использование ультразвукового смещения позволяет повысить качество смещения по сравнению с механическим перемешиванием, что, в свою очередь, приводит к возрастанию скорости горения. Таким образом, использование наногабаритных термитных композиций в пиротехнических нагревателях позволяет расширить пределы регулирования ключевых параметров, таких как время срабатывания и скорость нагрева устройства. При этом снижение критического диаметра горения открывает возможность создания пиронагревательных устройств с диаметром до 2–3 мм.

Работа выполнена за счет субсидии на выполнение государственного задания по теме 0082-2018-0002, АААА-А18-118031490034-6.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L.L., Munir Z.A., Maximov Y.M. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 3693; <https://doi.org/10.1007/BF00353167>
2. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов, Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1998.
3. Goroshin S., Higgins A.J., Jiang L. et al. // Microgravity Sci. Technol. 2005. V. 16. P. 322; <https://doi.org/10.1007/BF02945999>
4. Ivanov D., Frolov Y., Pivkina A. et al. Theory and practice of energetic materials (V. VIII). Beijing, China: Science Press, 2007. P. 301.
5. Merzhanov A.G. Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials. New York: VCH, 1990.

6. *Monogarov K., Pivkina A., Muravyev N. et al.* // Phys. Procedia. 2015. V. 72. P. 362; <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.09.111>
7. *Monogarov K., Muravyev N., Meerov D. et al.* // MATEC Web Conf. 2018. V. 243. P. 00004; <https://doi.org/10.1051/mateconf/201824300004>
8. *Berthe J.-E., Comet M., Schnell F. et al.* // Propell., Explos., Pyrotech. 2016. V. 41. P. 994; <https://doi.org/10.1002/prop.201600029>
9. *Mizjolek A.W.* // AMPTIAC Newsl. 2013. V. 6. P. 43; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.09.009>
10. *Puszynski J.A., Bulian C.J., Swiatkiewicz J.J.* // J. Propul. Power. 2007. V. 23. P. 698; <https://doi.org/10.2514/1.24915>
11. *Pantoya M.L., Levitas V.I., Granier J.J. et al.* // Ibid. 2009. V. 25. P. 465; <https://doi.org/10.2514/1.36436>
12. *Pantoya M., Granier J.* // Propell. Explos., Pyrotech. 2005. V. 30. P. 53; <https://doi.org/10.1002/prop.200400085>
13. *Bockmon B.S., Pantoya M.L., Son S.F. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 064903; <https://doi.org/10.1063/1.2058175>
14. *Sanders V.E., Asay B.W., Foley T.J. et al.* // J. Propul. Power. 2007. V. 23. P. 707; <https://doi.org/10.2514/1.26089>
15. *Muravyev N., Frolov Y., Pivkina A. et al.* // Propell., Explos., Pyrotech. 2010. V. 35. P. 226; <https://doi.org/10.1002/prop.201000028>
16. *Puszynski J.A., Bichay M.M., Swiatkiewicz J.J.* Wet processing and loading of percussion primers based on metastable nanoenergetic composites // Патент США US7670446B2. 2010.
17. *Lafontaine E., Comet M.* Nanothermites, Hoboken (NJ), USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016; <https://doi.org/10.1002/9781119329947>
18. *Granier J.J., Rai A., Park K. et al.* // Proc. AIChE Annu. Meet. 2005. P. 511.
19. *Wang S.-X., Liang K.-M., Zhang X.-H. et al.* // J. Mater. Sci. Lett. 2003. V. 22. P. 855; <https://doi.org/10.1023/A:1024438030689>
20. *Fischer S.H., Grubelich M.C.* // Proc. 24th Intern. Pyrotech. Semin., California, USA, 1998. P. 231.
21. *Levitas V.I., Pantoya M.L., Dean S.* // Combust. and Flame. 2014. V. 161. P. 1668; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.11.021>