

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ НАНОТЕРМИТНЫХ СИСТЕМ

В. В. Гордеев, М. В. Казутин, Н. В. Козырев, А. О. Кашкаров, И. А. Рубцов,
К. А. Тен, С. И. Рафейчик

В данной работе представлены результаты исследования нанотермитной системы CuO/Al методом скоростной рентгенографической диагностики быстропротекающих процессов. Использование подобного метода, применялось впервые, для изучения процессов горения нанотермитных систем. Установлено, что скорость горения, полученная в данной работе, согласуется со значениями ранее применяемых методов. Замыкание датчика происходит в момент прохождения волны уплотнения, при этом сжатие вещества в зоне реакции более существенно для уплотненных зарядов, но скорость горения ниже, чем для составов с насыпной плотностью. Однако применение данной методики не позволило зафиксировать движение газовой фазы с торца заряда. Динамика сигнала малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) изменяется с увеличением плотности заряда. Уплотнение вещества характеризуются более длительным спадом сигнала МУРР, что сопоставимо со скоростью движения фронта горения при данной плотности заряда.

Ключевые слова: нанотермит, наноразмерные системы, скоростная рентгенография, синхротронное излучение, МУРР, горение, механизм горения нанотермитов, наноразмерные порошки.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом доступности наноструктурных материалов увеличилось количество работ, связанных с изучением энергетических композиций, компоненты которых частично или полностью находятся в наноразмерном состоянии. Примером подобных композиций являются нанотермиты – смесь нанопорошков металла и оксида менее активного металла (Al/CuO, Al/MoO₃, Al/Bi₂O₃ и т. п.) [1]. Данные смеси обладают рядом интересных свойств: высокой скоростью горения (до 2,2–2,5 км/с), низкой энергией инициирования и способностью горения в узких каналах (0,1 мм и менее) [2–6]. В связи с этим нанотермиты рассматриваются как перспективные компоненты для различных микроэлектромеханических и инициирующих устройств, пиротехнических смесей, добавок к энергетическим материалам [2, 7].

Однако в настоящий момент не до конца ясен механизм горения нанотермитных систем, ряд авторов [5, 8–13] предполагает конвективный механизм горения, тогда как другие [14, 15] рассматривают механизм горения нанотермитов как определенную разновидность детонации. Конвективный механизм считается большинством исследователей наиболее реальным, но при этом остаются определенные вопросы: как именно продукты

реакции влияют на процесс горения. Существует две точки зрения: перенос тепла осуществляется горячим потоком газообразных продуктов реакции, либо теплоперенос осуществляется конденсированными (жидкими) продуктами реакции, и вводится понятие адвекции. При этом в некоторых работах [9, 10, 13] показано, что именно газообразная и конденсированная фаза вносит значительный вклад в процесс передачи тепла, а влияние прочих эффектов (кондукции, теплового излучения) незначительно. Поэтому при рассмотрении механизма горения нанотермитных систем влияние двух фаз стоит рассматривать совместно.

В основном, для исследования механизма горения нанотермитных систем используются различные оптические методики, которые позволяют следить за динамикой движения светового фронта, однако нет уверенности, что он совпадает с зоной химической реакции, которая и определяет скорость горения нанотермита. Таким образом, для более четкого понимания механизма горения нанотермитных систем стоит использовать несколько иные методы исследования.

В настоящей работе исследование процесса горения нанотермитов проводилось с применением высокоскоростной рентгенографической методики. Реализация и применение, которой изложено, например, в

работах [16–20], где представлены методы исследования детонационных и ударно-волновых процессов с помощью мягкой рентгеновской компоненты синхротронного излучения (СИ). Применение СИ для изучения подобных процессов обосновано следующими факторами: высокая интенсивность потока (около 10^6 фотон/мм²), малая угловая расходимость, высокая стабильность периодичности вспышек излучения (время экспозиции ~1 нс, период повторения до 124 нс). Данные свойства СИ позволяют изучать как процессы, протекающие в зарядах взрывчатого вещества в области прилегающей к фронту детонации, так и форму фронта. Используя данный метод, мы можем наблюдать изменение плотности исследуемого образца в процессе горения и регистрировать динамику дифракции СИ на компонентах нанотермита в области реакции.

Особый интерес применения методик, основанных на использовании СИ для изучения процесса горения нанотермитных систем, вызван, в первую очередь, тем, что данные методы позволяют заглянуть внутрь самого процесса. Определить движение фронта реакции по изменению плотности. Дифракционный сигнал позволит получать данные об изменении структуры компонент нанотермитных смесей в процессе горения. Сопоставление полученной информации с данными других методик может позволить составить более полное представление о механизме горения нанотермитных систем.

В данной работе представлены результаты первых экспериментов по определению параметров волн горения для нанотермитной системы CuO/Al методом динамической рентгенографии синхротронным излучением. Получены предварительные данные о возможностях использования данной методики для изучения горения нанотермитных смесей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

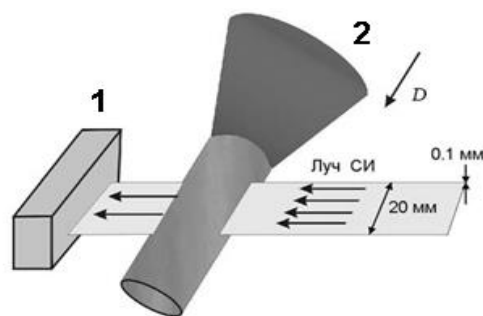
В качестве исходных компонентов использовались следующие материалы: оксид меди CuO (Плазмотерм, Россия) размер частиц 30–110 нм, алюминий марки Alex (Передовые порошковые технологии, Россия) размер частиц 50–100 нм, соотношение Al/Al₂O₃ – 80/20 %.

Исследуемый состав изготавливался в соотношении CuO/Al – 76/24 масс. %. Процесс изготовления нанотермита происходил следующим образом: навески исходных компонентов поочередно высыпают в стеклянный стакан, наполненный жидкой дисперсной средой. Важно, чтобы среда была инертна по отношению к компонентам смеси,
ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2018

в нашем случае был выбран гексан. Затем смесь перемешивают фторопластовой палочкой и помещают стакан в заполненную водой ультразвуковую ванну, с последующей ультразвуковой обработкой в течение 30 минут. Изготовленная нанотермитная суспензия высушивалась под тягой при температуре 60–70 °С.

Исследование газодинамических характеристик волны горения и измерение малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проводились на цилиндрических зарядах. Оболочка из полиэтиленовой трубки длиной 50 мм, внутренним диаметром 2 мм и толщиной стенки 1 мм, заполнялась нанотермитным составом различной плотности. Эксперименты проводились при плотностях заряда 0,50–0,60 г/см³ и 0,90–1,10 г/см³.

Схема постановки экспериментов для изучения газодинамических характеристик волны горения нанотермита представлена на рисунке 1.



1 – детектор DIMEX; 2 – направление движения волны горения [20]

Рисунок 1 – Схема постановки экспериментов для определения параметров волны горения

Заряд нанотермита располагался в камере горизонтально, плоскость пучка СИ проходила вдоль оси исследуемого заряда. Регистрация излучения производилась линейным детектором рентгеновского излучения DIMEX [21], позволяющим фиксировать распределение интенсивности проходящего через заряд рентгеновского излучения. Время экспозиции составляет ~1 нс, частота кадров до 124 нс, пространственное разрешение 0,1 мм при общей базе около 2 см. Электронная схема детектора обеспечивает регистрацию до 100 временных кадров.

Эксперименты по регистрации волн уплотнения проводились в двух вариантах:

а) электроконтактный датчик (скрутка из медной проволоки с диаметром сечения ~ 1–1,5 мм), установлен в середину заряда, расстояние от плоскости инициирования до датчика ~ 25 мм, пучок СИ просвечивает об-

ласть, как до датчика, так и после него. В этом случае регистрируется процесс распространения волны горения и момент замыкания контактного датчика;

б) пучок СИ направляют в область торца заряда. При этом регистрируется выход волны горения нанотермита на свободный торец заряда и последующее истечение продуктов горения.

Так же проводились опыты по регистрации МУРР в процессе горения нанотермита. При измерении МУРР заряд размещали во взрыв-

ной камере вертикально, а луч СИ проходил поперек оси исследуемого заряда. Рассеянные лучи фиксировались вертикально расположенным детектором DIMEX, с угловым разрешением 3×10^{-5} рад. При ширине канала детектора 0,1 мм угол рассеяния 2θ для одного канала равен 0,02914 мрад. Схема эксперимента показана на рисунке 2. В экспериментах по регистрации течения источником синхротронного излучения является накопительное кольцо ВЭПП-3, в экспериментах по регистрации МУРР – ВЭПП-4 (ИЯФ СО РАН).



K_1, K_2 – коллиматор формирующие форму луча СИ,
 K_3 – коллиматор останавливающий луч СИ [19]

Рисунок 2 – Схема постановки эксперимента для измерения интенсивности сигнала МУРР

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

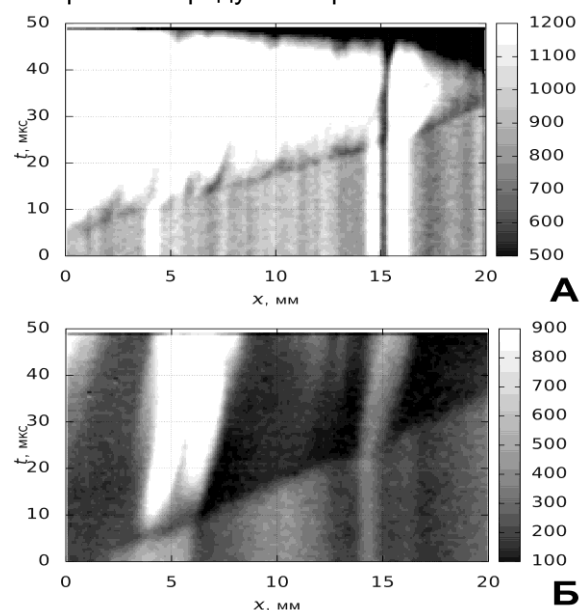
На рисунках 3 и 4 представлены результаты экспериментов регистрации движения волны горения нанотермита CuO/Al . Электроконтактный датчик на изображении находится в области 15 мм, замыкание датчика происходит приблизительно на 24,8 мкс, что соответствует реальному приходу волны уплотнения на датчик.

Согласно полученным данным, скорость горения состава с плотностью около $0,5 \text{ г/см}^3$ равна $720 \pm 50 \text{ м/с}$, а при уплотнении состава до $1,0 \text{ г/см}^3$ процесс горения замедляется до $500 \pm 50 \text{ м/с}$. В таблице 1 представлены значения скорости горения нанотермита, указанные в данной работе, литературных источниках и в наших предыдущих работах.

Скорости горения образцов различной плотности, полученные методами динамической рентгенографии, сопоставимы со скоростями, представленными в литературе.

Для заряда насыпной плотности оценочное сжатие вещества во фронте процесса составляет 10–20 %. После прохождения фронта наблюдается область высокой интенсивности проходящего излучения. Интенсивность излучения здесь сравнима по величине

с прямым пучком. Это свидетельствует о разрыве оболочки заряда и последующем боковом разлете продуктов горения.



А – заряд с насыпной плотностью ($0,50\text{--}0,60 \text{ г/см}^3$); Б – заряд с уплотнением ($0,90\text{--}1,10 \text{ г/см}^3$)

Рисунок 3 – Интенсивность проходящего излучения для композиции CuO/Al

Таблица 1 – Сравнение скорости горения, полученной в данной работе, со скоростями горения, представленными в литературе и в наших предыдущих работах

	ρ , г/см ³	u , м/с	Источники
CuO/Al	0,50–0,60	720±50	Значения, полученные в данной работе
	0,90–1,10	500±50	
	0,20–0,50	750±50	Полученные в других работах [13, 23, 24]
	0,90–1,00	570±50	

Для уплотненного состава оценочное сжатие вещества во фронте более существенно и составляет 15–35 %, а разрывы оболочки наблюдаются реже. Это дает основания полагать, что для зарядов малой плотности газовая фаза существенно влияет на процесс распространения фронта. Предположительно, высокое давление в газовой фазе препятствует компактированию конденсированной фазы и оказывает сильное воздействие на оболочку, что и приводит к её разрыву. Широкие пределы уплотнения вещества за фронтом горения, по-видимому, обусловлены неоднородностью насыпных зарядов в тонких каналах.

Результаты измерения истечения продуктов со свободного торца заряда для заряда насыпной плотности приведены на рисунке 4. Скорость истечения наблюдаемого количества вещества примерно в два раза ниже скорости фронта горения. Таким образом, можно предположить, что в данном случае наблюдается движение конденсированной фазы, тогда как зафиксировать движение газообразных продуктов реакции не удалось. Предельно регистрируемое количество вещества с использованием данной методики составляет 0,001 г/см² для металлов [21]. При диаметре заряда 2 мм это соответствует тому, что не наблюдается истечение газообразных металлсодержащих продуктов плотностью более 0,2 мг/см³ со скоростью, превышающей движение конденсированной фазы. В то же время, вблизи торца заряда скорость процесса несколько снижалась, а также не наблюдалось прорыва оболочки заряда. Это может свидетельствовать о неустойчивости режима переноса зоны реакции. В зависимости от неоднородности плотности вдоль заряда количество газовой фазы и механизм переноса зоны реакции может меняться.

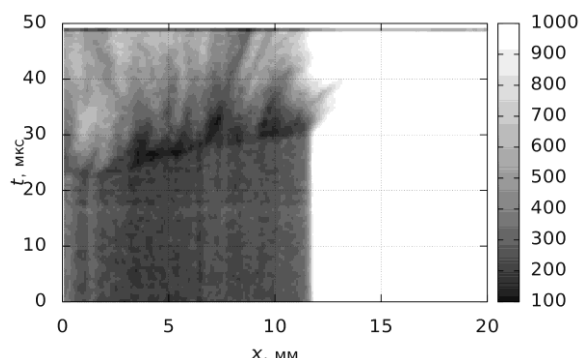


Рисунок 4 – Изменение интенсивности проходящего излучения для композиции CuO/Al с видом на торец заряда ($\rho = 0,50–0,60$ г/см³)

На рисунке 5 представлены результаты измерения МУРР для образцов CuO/Al при разной плотности заряда. Методика исследования быстропротекающих процессов с помощью измерения сигнала МУРР синхротронного излучения позволяет определять динамику углового распределения интенсивности дифракционного сигнала. Эти данные дают информацию о наличии наномасштабных неоднородностей в области луча СИ и их эволюции. На данном рисунке приведена динамика интегрального по углам сигнала МУРР в относительных единицах для насыпного и уплотненного образцов нанотермита. До прихода волны горения образцы дают существенный сигнал МУРР. В момент времени 0 мкс фронт горения достигает плоскости пучка СИ, далее дифракционный сигнал падает. Уровень относительного интегрального сигнала МУРР в точке 1 означает, что на пути луча находится лишь воздух.

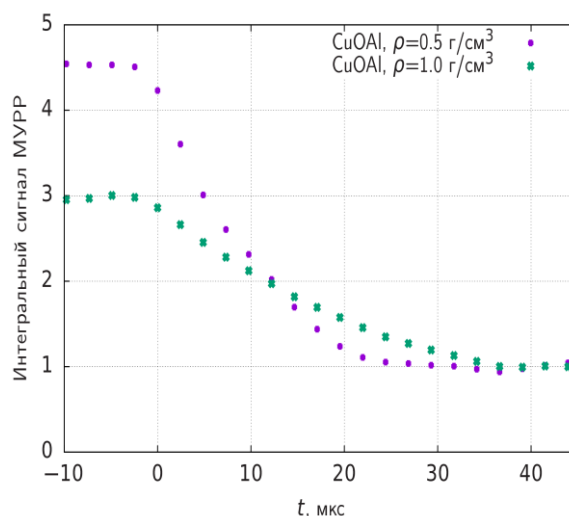


Рисунок 5 – Динамика интегрального сигнала МУРР для композиции CuO/Al при разной плотности заряда

Исходя из значений, полученных при регистрации МУРР, динамика изменения сигнала для более плотного образца более длительная, чем для менее плотного образца. Это свидетельствует о том, что изменение размеров частиц и разлет продуктов реакции происходит более длительное время в уплотненных образцах. Длительность спада сигнала МУРР до уровня воздуха для насыпного и уплотненного образцов соотносятся, так же как и скорости фронтов горения. В проведенных предварительных опытах пока не был установлен отдельный вклад реакции за фронтом и разлета продуктов в общую динамику интегрального сигнала МУРР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые была применена скоростная рентгенографическая методика диагностики быстропротекающих процессов с использованием синхротронного излучения для исследования процесса горения нанотермитных смесей. Скорость фронта горения определялась по распространению волны уплотнения вдоль образца. Полученные значения согласуются с данными других методов.

Было установлено, что момент срабатывания электроконтактного датчика соответствует моменту взаимодействия его с волной уплотнения. С использованием данной методики не было зарегистрированного истечения газового потока с торца заряда со скоростью, сравнимой с распространением волны горения. Наблюдалось лишь медленное движение конденсированной фазы, обусловленное расширением продуктов реакции. Для зарядов насыпной плотности наблюдалось пониженное сжатие вещества в зоне реакции по сравнению с уплотненными образцами, в то же время скорость процесса была выше. Для исследуемого состава нанотермита была измерена динамика сигнала МУРР, обусловленная наличием наноразмерных компонент и их взаимодействием. Определение времени реакции и её параметров планируется в дальнейших исследованиях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 17-33-50202).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanders, V. E. Reaction propagation of four nanoscale energetic composites (Al-MoO₃, Al-WO₃, Al-CuO, and Bi₂O₃) / V. E. Sanders & Co // *Journal of Propulsion and Power*. – 2007 – V. 23. – № 4. – p. 707–714.

2. Rossi, C. Nanoenergetic Materials for MEMS : A Review / C. Rossi & Co. // *Journal of Microelectromechanical Systems*. – 2007. – V. 16. – № 4. – p. 919–931.

3. Рогачев, А. С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян // *Физика горения и взрыва*. – 2010. – Т. 46. – № 3. – с. 3–26.

4. Umbrajkar, S. M. Exothermic reactions in Al-CuO nanocomposites / S. M. Umbrajkar, M. Schoenitz, E. L. Dreizin // *Thermochimica Acta*. – 2006. – Vol. 451. – p. 34–43.

5. Son, S. F. Combustion of Nanoscale Al-MoO₃ Thermite in Microchannels / S. F. Son & Co. // *Journal of Propulsion and Power*. – 2007. – Vol. 23. – № 4. – p. 715–721.

6. Martirosyan, K. S. Synthesis and performance of bismuth trioxide nanoparticles for high energy gas generator use / K. S. Martirosyan, L. Wang, A. Vicent, D. Luss // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – № 40. – 405609 (8 p.).

7. 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. – V. 7. – № 2. – p. 115–129.

8. Bockmon, B. S. Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites / B. S. Bockmon & Co. // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 98. – p. 064903-064903-7.

9. Egan, G. C. Commentary on the heat transfer mechanisms controlling propagation in nanothermites / G. C. Egan, M. R. Zachariah // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162. – p. 2959–2961.

10. Asay, B. W. Ignition Characteristics of Metastable Intermolecular Composites / B. W. Asay, S. F. Son, J. R. Busse, D. M. Oswald // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2004. – Vol. 29. – № 4. – p. 216–219.

11. Sullivan, K. T. Quantifying Dynamic Processes in Reactive Materials: An Extended Burn Tube Test / K. T. Sullivan & Co // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2015. – Vol. 40. – p. 394–401.

12. Bajjot, V. A multi-phase micro-kinetic model for simulating aluminum based thermite reactions / V. Bajjot, D.-R. Mehdi, C. Rossi, A. Esteve // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 180. – p. 10–19.

13. Weismiller, M. R. Dependence of flame propagation on pressure and pressurizing gas for an Al/CuO nanoscale thermite / M. R. Weismiller, J. Y. Malchi, R. A. Yetter, T. J. Foley // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2009. – Vol. 32. – p. 1895–1903.

14. Shaw, B. D. Detonation models of fast combustion waves in nanoscale Al-MoO₃ bulk powder media / B. D. Shaw, M. L. Pantoya, B. Dikici // *Combustion Theory and Modelling*. – 2013. – Vol. 17. – № 1. – p. 25–29.

15. Колесов, В. И. Горение нанотермитов в вакууме / В. И. Колесов, Д. И. Патрикеев // *Горение и взрыв*. – 2017. – Т. 10. – № 1. – с. 69–72.

16. Ten, K. A. Tomography of the flow field of detonation product using SR / K. A. Ten & Co. // *Nu-*

clear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2009. – Vol. 603. – p. 160–163.

17. Прууэл, Э. Р. Реализация возможностей синхротронного излучения в исследованиях детонационных процессов / Э. Р. Прууэл и др. // Доклады академии наук. – 2013. – Т. 448. – № 1. – с. 38–42.

18. Ershov, A. P. Initiation of Detonation of a Porous High Explosive by a High-Enthalpy Gas Flow / A. P. Ershov, A. O. Kashkarov, L. A. Lukyanchikov, E. R. Pruee // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2013. – Vol. 49. – № 1. – p. 79–91.

19. Rubtsov, I. A. Synchrotron radiation method for study the dynamics of nanoparticle sizes in trinitrotoluene during detonation / I. A. Rubtsov & Co. // Physics Procedia. – 2016. – Vol. 84. – p. 374–381.

20. Титов, В. М. Опыт применения синхротронного излучения для исследования детонационных процессов / В. М. Титов и др. // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – № 6. – с. 3–15.

21. Аульченко, В. М. Детектор для изучения взрывных процессов на пучке синхротронного излучения / В. М. Аульченко и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2010. – № 3. – с. 20–35.

22. Ten, K. A. Detection of microparticles in dynamic processes. / K. A. Ten & Co. // Journal of Physics : Conference Series. – 2016. – Vol. 774. – № 1. – 012070.

23. Shen, J. Effects of nano-Ag on the combustion process of Al/CuO metastable intermolecular composite / J. Shen & Co. // Applied Thermal Engineering, 2014 – Vol. 62 – p. 732–737.

24. Gordeev, V. V. Effect of additives on CuO/Al nanothermite properties / V. V. Gordeev, M.V. Kazutin, N. V. Kozyrev // Journal of Physics : Conference Series. – 2017. – Vol. 894. – 012116.

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), E-mail: gordeev.vladimir92@yandex.ru, тел. (3854) 30-18-66.

Казутин Максим Владимирович, к.т.н., 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, д.т.н., 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.

Кашкаров Алексей Олегович, к.ф.-м.н., научный сотрудник, лаборатории физики взрыва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГиЛ СО РАН), E-mail: kashkarov@hydro.nsc.ru, тел. (383) 333-32-49.

Рубцов Иван Андреевич, инженер-технолог, лаборатории физики взрыва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГиЛ СО РАН), E-mail: rubtsov@hydro.nsc.ru, тел. (383) 333-32-49.

Тен Константин Алексеевич, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики взрыва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГиЛ СО РАН), E-mail: ten@hydro.nsc.ru, тел. (383) 333-32-49.

Рафейчик Сергей Игоревич, к.ф.-м.н., научный сотрудник, лаборатории высокоскоростных процессов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГиЛ СО РАН), E-mail: rafeichik-s@yandex.ru, тел. (383) 333-20-70.