ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УДП МЕТАЛЛОВ С ПРОДУКТАМИ ТЕРМОРАСПАДА ТЕТРАЗОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

М.В. Комарова, А.Г. Вакутин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

В статье приводятся экспериментальные исследования ультрадисперсных металлических порошков алюминия, меди, железа, вольфрама, титана, цинка, никеля, сплавов меди с алюминием, меди с железом и латуни. Описаны термические свойства их смесей с метилполивинилтетразолом, пластифицированным динитратпропиленгликолем; указаны численные величины значимых характеристик.

Результаты исследования показали, что существенное количество тепла выделяется при нагреве порошков алюминия, цинка, титана и железа; при нагреве смесей со связующим, наилучшие результаты соответствуют сплаву меди с железом, алюминию и сплаву меди с алюминием.

Ключевые слова: УДП металлы, тетразольное связующее, термоанализ.

ВВЕДЕНИЕ

Цель исследования заключается в получении информации о роли металла в процессе детонации металлизированных композиционных взрывчатых веществ (КВВ).

Металлические порошки, преимущественно алюминиевые, в составах КВВ применяются для повышения их мощности. В работах [1-3] экспериментально показано, что различные типы металлов в смеси с активным связующим ведут себя по-разному: одни металлы в процессе окисления дают больше тепла, у других, за счет меньшей оксидной плёнки, реакция окисления начинается раньше. Вклад металла в энергетический баланс КВВ зависит не только от химической природы металла, но и от типа связующего и его кислородного баланса.

В данной работе предоставлены экспериментальные результаты исследования взаимодействия металлических горючих с активным тетразольным связующим на основе динитратпропиленгликоля в качестве пластификатора. Связующее на основе этого пластификатора интересно тем, что в работе [4] авторами было показано отсутствие растворимости взрывчатого вещества CL-20 в этом пластификаторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы ультрадисперсные порошки металлов и сплавов: алюминия (Al), титана (Ti), железа (Fe), никеля (Ni), цинка (Zn), меди (Cu), вольфрама (W), латуни (Brass), сплава 20 масс. % меди с 80 масс. % алюминия (Cu₂₀Al₈₀) и сплава 20 масс. % меди с 80 масс. % железа (Cu₂₀Fe₈₀). Порошки промышленного производства (Россия),

получены методом электрического взрыва проводников [5]. Согласно производственным сертификатам дисперсность металлических частиц составляла 80 нм ÷ 100 нм.

В качестве активного связующего вещества для изготовления металлизированных смесей использовался энергоёмкий метилполивинилтетразол (МПВТ-А, поли-N-метил-5-винилтетразол аллилированный) [6], пластифицированный динитратпропиленгликолем (ДНПГ, C₃H₆O₆N₂) в соотношении 15 масс. % и 85 масс. % соответственно. Связующее вещество (тетразольное связующее, ДНПГ/МПВТ-А) изготовлено в условиях промышленного производства (Россия).

Смеси металлических порошков с ДНПГ/МПВТ-А получали простым механическим смешиванием 33 масс. % УДП металла и 67 масс. % связующего вещества.

Термические свойства УДП металлов и их смесей с МПВТ-А, пластифицированным динитратпропиленгликолем исследовались методами синхронного термогравиметрического и дифференциального термического анализа (метод TGA/SDTA); дифференциальной сканирующей калориметрии (метод DSC). Использовалось модульное оборудование «METTLER TOLEDO» (Швейцария): «TGA/SDTA851», «DSC822». Измерения проводились в температурных диапазонах 25 °C ÷ 650 °C, 25 °C ÷ 1000 °C, со скоростями линейного нагрева образцов 20 °C/мин. и 50 °C/мин. в потоке азота (60 мл/мин.) либо воздуха. Применялись стандартные тигли из оксида алюминия и алюминиевые с перфорированными крышками. Исследовались небольшие навески металлических

порошков 4,5 мг ÷ 6,5 мг и смесей с ДНПГ/МПВТ-А 3,5 мг ÷ 3,8 мг.

Обработка результатов экспериментов и оцифровка графических кривых DSC, TGA и SDTA проводилась в операционной среде программного обеспечения модулей термоаналитического комплекса «STAR[®] Software 14.00».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены графические результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализ ДНПГ/МПВТ-А в динамической инертной среде азота.

Согласно рис. 1 связующее вещество ДНПГ/МПВТ-А при нагреве до 220 °С происходит существенная потеря массы (более 80 %). На этом этапе имеют место процессы: испарения, кипения (около 92 °С ÷ 97 °С) и разложения ($\approx 121^\circ\text{C}$) ДНПГ [7]. Наложение указанных процессов фиксируется на кривой SDTA эндотермическим эффектом. Это позволяет сделать вывод, что на первом этапе деструкции образца процесс испарения преобладает.

Рис. 1. Термограммы ДНПГ/МПВТ-А в среде азота: 1 – кривая TGA; 2 – кривая SDTA

Далее связующее вещество разлагается в четыре этапа (ещё четыре четко выраженных ступени на кривой TGA), которым соответствуют четыре экзотермических эффекта на кривой SDTA. Численные значения наиболее значимых характеристик приведены в табл.1. В табл.1 также приведены данные для воздушной атмосферы и дифференциальной сканирующей калориметрии:

- T_H , T_P и T_K – температуры начала термического эффекта, экстремальное значение температуры и температура окончания термоэффекта;
- Q_z – нормированные величины термоэффекта, для которого знак «-» иллюстрирует поглощение тепла (эндотермический эффект), «+» – выделение тепла (экзотермический эффект);
- Δm – относительное изменение веса.

Табл. 1. Термические характеристики ДНПГ/МПВТ-А

Метод	Δm , %	T_H , °C	T_P , °C	T_K , °C	Q_z , Дж/г
TGA/SDTA азот	-81,5	132,5	165,6	199,6	
	-5,0	277,9	313,1	345,4	
	-4,4	372,9	403,9	436,4	
	-3,2	453,1	493,0	548,2	
	-5,5	584,9	670,8	734,0	
TGA/SDTA воздух	-82,4	115,1	155,6	204,6	
	-3,5	278,7	308,1	342,6	
	-4,1	365,2	397,2	427,3	
	-4,4	462,1	602,6	697,9	
DSC азот		121,9	181,7	196,1	-810,5
		262,9	296,6	319,6	+134,2
		351,3	387,9	413,9	+66,8
		443,2	463,8	484,4	+9,9

Согласно данным табл. 1, разложение ДНПГ/МПВТ-А в воздушной атмосфере происходит в четыре этапа и заканчивается при более низкой температуре. Результаты, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии, позволяют оценить величины термических эффектов (к сожалению, не все, что связано с техническими возможностями оборудования). Первый термический эффект на кривой DSC имеет большую величину со знаком минус, что подтверждает интенсивность испарения пластификатора. Суммарный тепловой эффект в температурном промежутке от 200 °С до 500 °С равен 210,9 Дж/г.

В табл. 2 представлены результаты исследований УДП металлов в температурном диапазоне 25 °С ÷ 650 °С в инертной для обычных (микронных) металлических порошков среде азота. Согласно данным табл. 2 наибольший тепловой эффект (после Al) зафиксирован для УДП Zn, наиболее низкое значение параметра T_H у УДП Cu и содержащего медь сплава Cu80Al80.

Табл. 2. Термические свойства УДП металлов (по DSC, азот)

Металл	T_H , °C	T_P , °C	T_K , °C	Q_z , Дж/г
Al	542,5	583,4*	635,9*	+4299,8*
Zn	406,7	416,9	480,9	+3416,3
Ti	426,4	505,7	577,2	+3071,3
Ni	341,3	429,3	494,5	+2169,9
Fe	330,7	336,8	363,8	+2585,1
Cu	213,5	236,7	265,9	+230,2
	321,5	347,9	372,3	+227,1
W	506,7	563,2	647,2	+1851,3
Brass	403,2	455,4	499,3	+592,1
Cu20Al80	214,1	244,3	276,1	+283,1
Cu20Fe80	326,8	344,5	361,3	+1119,1

* Данные TGA/SDTA экспериментов

Известно, что УДП металлы изначально частично состоят из конгломератов («слипшихся» сферических частиц), что связано со способом изготовления, а при хранении образуют агломераты и адсорбируют газы [3]. На диаграмме (рис. 2) указано количество газа, соответствующее каждому УДП порошку. Данные получены в ходе TGA/SDTA экспериментов в воздушной среде. Остальные значимые свойства перечислены в табл. 3.

Рис. 2. Содержание адсорбированных газов в УДИ металлах

Табл. 3. Термические свойства УДИ металлов (по TGA, воздух)

Металл	Δm , %	$T_{\text{н}}$, °C	$T_{\text{п}}$, °C
Al	+19,6	435,9	648,5
	–	638,5	648,5
	+15,5	867,1	892,9
Zn	+8,6	324,6	409,4
	–	401,1	409,4
	+1,1	785,7	776,8
Ti	+16,8	286,5	504,8
Ni	+3,4	287,1	443,5
Fe	+8,3	175,1	437,9
Cu	+2,2	292,9	463,2
	+0,2	889,1	–
W	+20,3	421,1	558,3
Brass	+10,6	308,9	473,8
Cu20Al80	+13,6	245,8	385,9
	+2,9	871,1	–
Cu20Fe80	+30,6	177,8	340,2

Из табл. 3 следует, что при нагреве раньше всех взаимодействует с воздухом УДИ Fe и сплав Cu20Fe80, позже всех УДИ Al. На кривых SDTA Zn и Al зафиксированы эндотермические пики (без изменения массы на кривых TGA), параметры $T_{\text{п}}$ которых близки к температурам плавления этих металлов.

Прирост массы более 20 % демонстрируют Cu20Fe20, Al и W, менее 4 % – Ni и Cu. Кроме УДИ Al, сплав Cu20Al80, Zn и Cu окисляются воздухом в два этапа, при этом теряют вес на различных температурных промежутках: для Zn $\Delta m = -7,8$ % на участке 680 °C ÷ 780 °C, для Cu $\Delta m = -7,7$ % на участке 790 °C ÷ 900 °C, для Cu20Al80 $\Delta m = -0,4$ % на участке 820 °C ÷ 870 °C. Сплав Brass теряет около 6,2 % после 960 °C (до 1000 °C).

На рис. 3 показаны кривые DSC (азот) смесей ДНПГ/МПВТ-А с металлическими порошками Ni, Zn и Cu20Fe80. Аналогичные термограммы получены для остальных смесей. Полученные данные приведены в табл. 4.

Рис. 3. Кривые DSC смесей ДНПГ/МПВТ-А с УДИ металлами: 1 – Cu20Fe80; 2 – Ni; 3 – Zn

Согласно графической информации рис. 3, можно сделать вывод, что испарение пластификатора присутствует в меньшей степени (см. табл.4), а фактическое взаимодействие с продуктами разложения ДНПГ/МПВТ-А начинается в области, лежащей второго (и выше) экзотермического эффекта связующего.

Табл. 4. Термические свойства смесей (по DSC, азот)

Вещество	$T_{\text{н}}$, °C	$T_{\text{п}}$, °C	$T_{\text{к}}$, °C	$Q_{\text{э}}$, Дж/г
Al	144,2	179,8	191,9	-291,5
	269,8	298,3	320,6	+111,1
	353,9	387,6	410,5	+232,2
	550,1	616,3	665,2*	+1612,7*
Zn	136,1	176,6	189,3	-313,2
	264,8	297,2	320,9	+111,7
	353,4	386,9	414,6	+67,9
	417,1	418,4	421,6	-16,0
Ti	502,1	556,8	595,9	+792,2
Ni	143,5	180,6	190,1	-282,6
	267,1	298,9	322,2	+128,1
	350,1	386,7	416,5	+201,7
	461,1	517,7	597,9	+1128,3
Fe	138,9	180,8	191,9	-291,6
	262,9	296,8	319,9	+102,2
	352,2	384,5	406,6	+32,8
	464,5	510,7	574,3	+1521,9
Cu	147,8	180,2	190,1	-197,3
	263,3	293,4	315,9	+82,9
	323,1	370,1	407,5	+124,1
	450,1	488,9	517,2	+1024,6
W	147,3	178,2	188,1	-313,6
	267,6	293,7	313,8	+16,2
	316,5	345,9	375,7	+40,2
	390,9	436,9	486,3	+792,9
Brass	153,9	185,6	195,9	-262,3
	264,8	297,8	321,4	+111,8
	350,9	389,2	417,5	+82,4
	427,2	558,3	844,7*	+1214,1*
Cu20Al80	144,9	178,2	188,1	-348,8
	269,8	295,1	315,2	+48,8
	326,1	348,5	373,1	+89,1
	387,3	445,7	489,6	+614,9
Cu20Fe80	142,5	175,2	184,2	-307,3
	205,1	247,1	281,9	+47,5
	311,3	355,7	393,5	+1510,5
Cu20Fe80	137,5	176,2	186,6	-344,5
	299,2	313,2	329,7	+299,2
	334,9	396,9	413,2	+1720,9

* Данные TGA/SDTA экспериментов

Исходя из представленных в табл. 4 результатов наибольшее значение параметра Q_3 приходится на третий экзотермический пик. Таким образом, можно предположить, что активное взаимодействие УДП металлов с продуктами распада тетразольного связующего происходит именно в этой температурной области. Тем не менее, важно общее количество тепла, которое выделяется в системе. Согласно данным наилучший результат у смеси ДНПГ/МПВТ-А со сплавом Cu20Fe80 равный 2020,1 Дж/г; затем для смеси с Al результат равен 1956,0 Дж/г; смеси с Ni соответствует величина 1656,9 Дж/г; с Cu20Al80 получено 1558,0 Дж/г; для смеси с W это 1408,3 Дж/г. Перечисленные смеси можно считать наиболее перспективными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами термогравиметрического и дифференциального термического анализ, дифференциальной сканирующей калориметрии в проведены исследования в различных газообразных средах (азот, воздух) ультрадисперсных порошков металлов и их смесей со связующим ДНПГ/МПВТ-А.

Результаты измерений показали, что существенное количество тепла выделяется при нагреве УДП порошков Al, Zn, Ti и Fe. Среди смесей с ДНПГ/МПВТ-А наилучшие результаты суммарного выделения тепла получены для сплава Cu20Fe80. В целом все УДП металлы, кроме Cu и Brass можно использовать для дальнейших исследований с целью формирования металлизированных матриц для взрывчатых составов, содержащих циклические нитроамины (CL-20).

Работа выполнена в рамках проекта по бюджетному финансированию № 0308–2021–0005 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Komarov, V.F. The Role of Nanometals in Enhancement of the Explosion Performance of Composite Explosives / V.F. Komarov, G.V. Sakovich, A.B. Vorozhtsov, A.G. Vakutin, M.V. Komarova // 40th Intern. Annual Conference of ICT on Energetic Materials: Characterisation, Modelling and Validation. June 23 - June 26. - Karlsruhe, 2009. - P 108.
2. Komarov, V.F. The Mutual Influence of Nanometal Additives on Heat Release Rate in Energetic Condensed Systems / V.F. Komarov, G.V. Sakovich, A.B. Vorozhtsov, A.G. Vakutin, M.V. Komarova // 8- ISICP Eight Intern. Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion of Advancements in Energetic Materials & Chemical Propulsion. November 2-6. - Cape Town, South Africa, 2009. - pp. 62-66.
3. Komarova, M.V., Vorozhtsov, A.B., Vakutin, A.G. /The Possibility of Using Composite Nanoparticles in High Energy Materials// (2017) Russian Physics Journal, 59 (9), pp. 1454-1459.
4. Комаров, В.Ф. Влияние растворимости CL-20 на детонационные характеристики KBV / В.Ф. Комаров, Г.В. Сакович, Н.В. Бояринова, П.И. Калмыков, Н.И. Попок // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 85-88.
5. Яворовский, Н.А. Получение ультрадисперсных порошков металлов методом электрического взрыва / Н.А. Яворовский // Известия вузов. Физика. – 1996. – Т. 39. – № 4. – С. 114 – 135.
6. Островский, В.А. Энергоёмкие тетразолы / В.А. Островский, Г.И. Колдобский // Российский химический журнал. – 1997. – Т. 63. – № 2 – 4. – С. 84 – 98.
7. Громов, А.А. Горение нанопорошков металлов /А.А. Громов, Т.А. Хабас, А.П. Ильин, Е.М. Попенко, А.Г. Коротких и др. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.

Комарова Марина Витальевна – к.ф.-м.н., н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)305971, e-mail: mv10mv@mail.ru.

Вакутин Алексей Геннадьевич – к.т.н., с.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301671, e-mail: alex-wakutin@mail.ru.

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF UDP METALS WITH PRODUCTS OF THERMAL DECOMPOSITION OF TETRAZOLE BINDER

M.V. Komarova, A.G. Vakutin

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

Abstract – The article presents experimental studies of ultrafine metal powders of aluminum, copper, iron, tungsten, titanium, zinc, nickel, alloys of copper with aluminum, copper with iron and brass. The thermal properties of their mixtures with methyl polyvinyl tetrazole and plasticized propylenglycoldinitrate are described; numerical values of significant characteristics are indicated.

The results of the study showed that a significant amount of heat is released when heating aluminum, zinc, titanium and iron powders; when heating mixtures with a binder, the best results correspond to an alloy of copper with iron, aluminum and an alloy of copper with aluminum.

Index terms: UDP metals, tetrazole binder, thermal analysis.

REFERENCES

1. Komarov, V.F. The Role of Nanometals in Enhancement of the Explosion Performance of Composite Explosives / V.F. Komarov, G.V. Sakovich, A.B. Vorozhtsov, A.G. Vakutin, M.V. Komarova // 40th Intern. Annual Conference of ICT on Energetic Materials: Characterisation, Modelling and Validation. June 23 - June 26. - Karlsruhe, 2009. - P 108.
2. Komarov, V.F. The Mutual Influence of Nanometal Additives on Heat Release Rate in Energetic Condensed Systems / V.F. Komarov, G.V. Sakovich, A.B. Vorozhtsov, A.G. Vakutin, M.V. Komarova // 8-ISICP Eight Intern. Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion of Advancements in Energetic Materials & Chemical Propulsion. November 2-6. - Cape Town, South Africa, 2009. - pp. 62-66.
3. Komarova, M.V., Vorozhtsov, A.B., Vakutin, A.G. /The Possibility of Using Composite Nanoparticles in High Energy Materials// (2017) Russian Physics Journal, 59 (9), pp. 1454-1459.
4. Komarov, V.F. The effect of CL-20 solubility on the detonation characteristics of KVV / V.F. Komarov, G.V. Sakovich, N.V. Boyarinnova, P.I. Kalmykov, N.I. Popok // Polzunovsky vestnik. - 2009. - No. 3. - pp. 85-88.
5. Яворовский, Н.А. Получение ультрадисперсных порошков металлов методом электрического взрыва / Н.А. Яворовский // Известия вузов. Физика. – 1996. – Т. 39. – № 4. – С. 114 – 135.
6. Островский, В.А. Энергоёмкие тетразолы / В.А. Островский, Г.И. Колдобский // Российский химический журнал. – 1997. – Т. 63. – № 2 – 4. – С. 84 – 98.
7. Громов, А.А. Горение нанопорошков металлов /А.А. Громов, Т.А. Хабас, А.П. Ильин, Е.М. Попенко, А.Г. Коротких и др. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.

Komarova Marina Vitalyevna – Candidate of Physics and Mathematics Sciences and staff scientist, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)305971, e-mail: mv10mv@mail.ru.

Vakutin Alexei Gennadevich – Candidate of Engineering Sciences and staff scientist, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301671, e-mail: alex-wakutin@mail.ru.