

## Детонация в смеси алюминий–фторопласт

А. Ю. Долгобородов, М. Н. Махов, И. В. Колбанёв, А. Н. Стрелецкий, В. Е. Фортов<sup>+</sup>

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия*

<sup>+</sup>*Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН, 127412 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 февраля 2005 г.

Проведено экспериментальное исследование детонации смеси алюминий–фторопласт-4 (тефлон). Для увеличения реакционной способности исходная смесь подвергалась предварительной обработке в механохимическом активаторе. В результате обработки получен механоактивированный композит, состоящий из тонких слоев алюминия во фторопластовой матрице. При ударно-волновом воздействии на образец композита получен стационарный режим детонации, при котором исходное и конечное вещество находится в конденсированном состоянии. В зависимости от процентного состава и плотности смеси скорость детонации изменялась от 700 до 1300 м/с при скорости звука в исходной композиции ниже 100 м/с. Заполнение пор образца гелием вместо воздуха показало несущественное влияние последнего на установившуюся скорость детонации. Результаты показали принципиальную возможность реализации стационарного режима детонации в реакционноспособных конденсированных смесях, образующих твердые конечные продукты реакции.

PACS: 82.33.Vx

Детонация представляет собой самоподдерживающийся процесс энерговыделения, распространяющийся в реакционноспособной среде с постоянной скоростью, превышающей скорость звука в исходном веществе. Как правило, при детонации конденсированных взрывчатых систем образуются газообразные конечные продукты, а процесс детонации удовлетворительно описывается гидродинамической теорией [1]. При этом отсутствует принципиальный запрет и на протекание детонации в “безгазовых” системах. Несмотря на то, что исследования в области “твердофазной” детонации реакционноспособных смесей проводятся давно (см., например, [2, 3]), до настоящего времени стационарный режим в подобных системах не был получен. Наибольшее число безгазовых систем представляют собой реакционноспособные смеси типа окислитель–горючее. Механизм детонации в таких системах, по определению Харитона [4], следует отнести к “смесевому” типу. В отличие от гомогенных взрывчатых веществ общие критерии кинетики энерговыделения при детонации подобных систем не установлены, и заранее оценить детонационную способность смеси определенной плотности с конкретными размерами частиц крайне сложно. При этом наиболее вероятно, что реакция в смесях развивается не во всем объеме вещества, а в очагах на поверхности контакта частиц реагентов. Скорость реакции определяется, наряду с химическими характери-

ками вступающих в реакцию веществ, также и временем смешения компонентов во фронте ударной или детонационной волн. Можно ожидать, что наибольшая скорость реакции будет достигаться в пористых смесях за счет создания более благоприятных условий для взаимного движения и перемешивания компонентов.

Ранее нами проведено исследование химических процессов, протекающих в смесях алюминия с серой и окислами металлов под воздействием ударной волны [5]. В опытах с плотными образцами смесей и мощным инициированием реакция затухала на начальной стадии распространения. В этом случае скорость реакции, по-видимому, была недостаточной для поддержания процесса, и вещество разбрасывалось в волне разгрузки, не успев прореагировать. Детонационный режим с постепенным снижением скорости по мере распространения по образцу был получен на малоплотных зарядах.

Были предприняты попытки увеличения реакционной способности смесей. Наибольший эффект был получен при использовании метода предварительной механохимической активации. Смеси обрабатывались в вибрационной мельнице конструкции Аронова [6]. При этом условия механоактивации выбирались с таким расчетом, чтобы обеспечить максимальную “гомогенизацию” смеси, но не допустить протекания реакции между реагентами в процессе обработки. На основе этого метода был разработан способ получения механоактивированных энергетиче-

<sup>1</sup>)e-mail: aldol@chph.ras.ru

ческих композитов (МАЭК), представляющих собой высокооднородные системы механически связанных между собой частиц или слоев окислителя и горючего субмикронного размера. Реакционная способность МАЭК значительно выше, чем у обычных смесей, что обеспечивает более высокие скорости как детонационных процессов, так и горения. Следует отметить, что способ механохимической активации стал использоваться для приготовления энергетических материалов только в последнее время. Так, в США разработан метод ARM (Arrested Reactive Milling), с помощью которого смеси алюминий–окислитель обрабатываются в механохимическом активаторе до момента начала химической реакции [7].

Среди смесей алюминия с окислителями, реагирующих с образованием твердых продуктов, особый интерес представляет композиция алюминий–фторопласт-4 (тефлон) (Al/Tf). Эта система выгодно отличается от ранее исследованных смесей более высоким тепловым эффектом химического взаимодействия компонентов. Так, при условии образования конденсированных продуктов тепловой эффект реакции для стехиометрической смеси (26.5% Al) равен 2070 ккал/кг, что превышает теплоту взрыва не только мощных индивидуальных ВВ, но и многих алюминизированных взрывчатых составов [8]. Первые результаты исследования детонации смеси Al/Tf 45/55 приведены в [9], где на пористом образце МАЭК был получен детонационный режим с выходом на постоянную скорость. Причем в диапазоне плотностей 0.4–0.5 г/см<sup>3</sup> скорость стационарной детонации возрастала с уменьшением плотности и при 0.4 г/см<sup>3</sup> составляла 840 м/с.

Для смеси Al/Tf 45/55 был проведен термодинамический расчет идеальной детонации [10]. В качестве возможных продуктов рассматривались: газовая (флюидная) фаза, состоящая из молекул CF<sub>4</sub> и F<sub>2</sub>, жидкие и твердые фазы Al и AlF<sub>3</sub>, твердые графит и алмаз, а также жидкий углерод. Расчеты, выполненные в диапазоне начальных плотностей 1.4–2.0 г/см<sup>3</sup>, показали, что во всех точках детонационных адиабат газовая фаза не образуется. При этом каждая детонационная адиабата имеет точку Чепмена–Жуге, в которой выполняются все классические условия идеальной детонации [1]:  $D = \min$ ,  $S = \min$  и  $D - U_p = C$  ( $S$  – энтропия,  $U_p$  – массовая скорость,  $C$  – скорость звука в продуктах детонации). К сожалению, для плотностей ниже 1.4 г/см<sup>3</sup> установить точку на детонационных адиабатах, в которой выполнялись бы условия Чепмена–Жуге, не удалось. Дальнейшее совершенствование термодинамического метода расчета параметров детонации

рассматриваемой смеси прежде всего связано с определением адекватных уравнений состояния образующихся продуктов. Однако уже на данном этапе термодинамический расчет подтверждает возможность протекания стационарной “безгазовой” детонации в смеси Al/Tf.

В настоящей работе приведены новые экспериментальные результаты поиска “безгазовой” детонации в МАЭК Al/Tf при различной концентрации компонентов. Для приготовления смесей использовался порошок Al – АСД-6, имеющий сферические частицы со средним размером 3.6 мкм. Порошок фторопласта марки Ф4-ПН состоял из двух фракций: крупной (основная масса частиц) – с размером 10–300 мкм и мелкой – 1.5–2.5 мкм. Смешение и механическая активация компонентов проводились в вибрационной мельнице Аронова с добавлением небольшого количества гексана, который затем удалялся просушкой смеси. Энергонапряженность мельницы (то есть количество энергии, проходящей за 1 с через 1 г материала при помол) составляла 9 Вт/г. Во избежание перегрева смеси и инициирования реакции в активаторе обработка производилась циклами по 45 с. Общее время активации – 15 мин. Анализ фотографий частиц МАЭК Al/Tf, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, показал, что композит представляет собой частицы в виде чешуек, состоящих из тонких слоев алюминия в матрице из фторопласта. Линейные размеры основной массы чешуек составляют от 5 до 50 мкм при толщине от долей микрона до 1 мкм.

Рентгеноструктурный анализ МАЭК показал, что после механоактивации происходит уширение рентгеновских линий обоих компонентов, которое может быть вызвано как уменьшением размеров кристаллитов (областей когерентного рассеивания), так и накоплением дислокаций. В частности, анализ показал, что уширение рентгеновских линий алюминия обусловлено образованием дислокаций. Возникновение дислокаций, по-видимому, связано с интенсивной пластической деформацией алюминия при механических воздействиях. При деформации происходит изменение формы, “сплющивание” первоначально сферических частиц алюминия. Продукты химического взаимодействия компонентов не обнаружены.

Эксперименты по исследованию детонации проводились в толстостенных составных стальных трубах с внутренним диаметром 29 мм, состоящих из отдельных секций высотой 20–30 мм. Схема эксперимента показана на рис.1. Смесь Al/Tf порционно засыпалась в трубу и слегка уплотнялась. В качестве

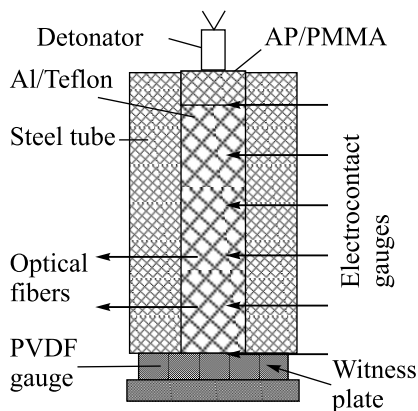


Рис.1. Схема эксперимента

инициатора использовалась смесь перхлората аммония с плексигласом (95/5) массой 10 г и плотностью  $0.55 \text{ г/см}^3$ . По оценке, проведенной с использованием метода, предложенного в [11], скорость и давление детонации в такой смеси равны соответственно  $2.5 \text{ км/с}$  и  $1 \text{ ГПа}$ . Подрыв инициирующей смеси осуществлялся электродетонатором ЭД-8. Скорость измерялась с помощью электроконтактных датчиков и кварцевых световодов, внедренных в смесь до половины диаметра. Погрешность измерения скоростей не превышала  $50 \text{ м/с}$ . В конце заряда помещалась составная пластина – свидетель из дюралюминия (D16) или фторопласта с пьезопленочным датчиком давления. Использовались ПВДФ-датчики на основе пленки из поливинилиденфторида, изготовленные и отградуированные в РФЯЦ-ВНИИЭФ. В экспериментах ПВДФ-датчик находился между двумя дюралюминиевыми или фторопластовыми пластинами, или на границе фторопласт–плексиглас. Экспериментальные результаты измерений скоростей приведены на рис.2. Там же представлены данные для смесей  $\text{Al/S/Fe}_2\text{O}_3$  55/33/12 и  $\text{Al/MoO}_3$  45/55, полученные в той же постановке экспериментов [5]. В случае смесей алюминия с серой и окислами металлов наблюдался затухающий режим, при этом процесс заканчивался либо переходом в режим медленного горения, либо в конце заряда образовывалась плотная пробка, состоящая из смеси продуктов реакции и исходных компонентов.

Для смесей  $\text{Al/Tf}$  получен детонационный режим с выходом на постоянную скорость. Для смеси с весовым соотношением 45/55 при плотности  $0.4\text{--}0.5 \text{ г/см}^3$  скорость стационарной детонации составляла  $700\text{--}850 \text{ м/с}$ . С приближением к стехиометрическому соотношению компонентов ( $\text{Al/Tf}$  26.5/73.5) скорость детонации возрастала, а длина участка выхода на стационарный режим уменьшалась с  $120\text{--}150 \text{ мм}$  для

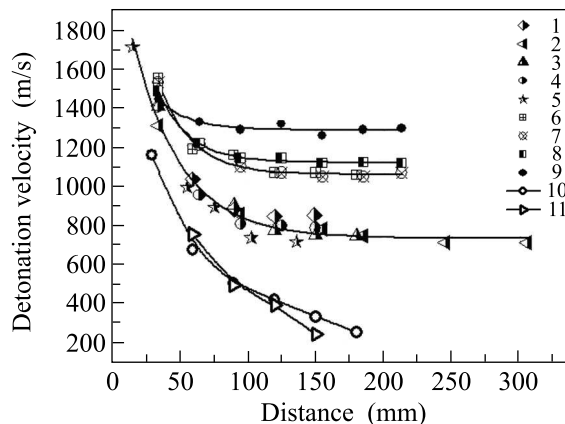


Рис.2. Зависимость скорости детонации от длины заряда для МАЭК  $\text{Al/Teflon}$ : 1-5 –  $\text{Al/Tf}$  45/55 разной плотности (1 –  $0.40 \text{ г/см}^3$ , 2 –  $0.50$ , 3 –  $0.48$ , 4 –  $0.44$ , 5 –  $0.49$  в атмосфере гелия); 6, 7 –  $\text{Al/Tf}$  35/65 (6 –  $0.5 \text{ г/см}^3$ , 7 –  $0.47$ ); 8 –  $\text{Al/Tf}$  30/70 ( $0.55$ ); 9 –  $\text{Al/Tf}$  25/75 ( $0.54$ ); 10 –  $\text{Al/S/Fe}_2\text{O}_3$  55/33/12 ( $0.81$ ); 11 –  $\text{Al/MoO}_3$  45/55 ( $1.138$ ); сплошные линии – экспоненциальная экстраполяция данных

смеси 45/55 до  $90 \text{ мм}$  для смеси 25/75. Скорость стационарной детонации композиций 35/65, 30/70 и 25/75 была равна соответственно  $1050$ ,  $1110$  и  $1280 \text{ м/с}$ . При дальнейшем снижении содержания алюминия скорость уменьшается до  $700 \text{ м/с}$  для смеси 15/85.

Для выяснения влияния кислорода воздуха, находящегося в порах образца, был проведен опыт в условиях заполнения пор МАЭК  $\text{Al/Tf}$  45/55 гелием. Плотность образца составляла  $0.49 \text{ г/см}^3$ . Перед опытом воздух из герметизированного в трубе образца откачивался, а затем проводилась многократная продувка гелием. Из полученных результатов следует, что заполнение пор гелием вместо воздуха незначительно (менее 5%) снизило скорость процесса на начальном этапе. Однако к концу заряда скорость установилась на уровне  $700 \text{ м/с}$ , то есть стала равной значению, соответствующему стационарной области для образца с воздухом в порах. Полученный результат свидетельствует о незначительном влиянии кислорода воздуха на установившуюся скорость процесса в исследуемом образце. Следует также отметить, что полученные значения скоростей существенно превышают скорость звука в аналогичных пористых смесях. В смеси  $\text{Al/Tf}$  45/55 с помощью ультразвукового метода была измерена скорость звука в прессованных образцах. При плотности  $1.2 \text{ г/см}^3$  ( $0.5$  от максимальной) скорость оказалась равной  $100 \pm 20 \text{ м/с}$ . При более низкой плотности скорость звука должна снижаться. Однако измерить ее не удалось из-за сильно-

го затухания. Таким образом, скорость распространения детонационного процесса в МАЭК Al/Tf значительно превышает скорость звука в исходной смеси.

Запись давления в различных пластинах-свидетелях проводилась в опытах с Al/Tf 45/55 при плотностях 0.44–0.49 г/см<sup>3</sup>. Время нарастания сигнала до максимального значения не превышало 0.5 мкс. Максимальное давление в дюралюминии составляло 1.0 ГПа, во фторопласте – 0.6 ГПа, а на границе фторопласт – плексиглас – 0.5 ГПа, что позволило оценить давление в продуктах детонации смеси 45/55 ~ 0.1 ГПа. Для смесей с более высокой скоростью детонации давление во фторопластовой преграде возрастало. Для Al/Tf 35/65 (при плотности 0.47 г/см<sup>3</sup>) максимальное давление во фторопласте было равно 0.75 ГПа, для Al/Tf 30/70 (0.55 г/см<sup>3</sup>) – 1.1 ГПа. Ячеистая структура отпечатков на пластинах-свидетелях указывает на то, что в рассматриваемых системах распространение процесса, по-видимому, сопровождается образованием высокоскоростных струй или частиц продуктов и может происходить за счет эстафетной передачи реакции от одного очага к другому.

Кроме исследования низкоплотных смесей, проведены опыты с прессованными образцами Al/Tf при пористости около 5%. Эксперименты показали, что процесс в этом случае быстро затухает, что качественно согласуется с результатами исследований прессованных образцов смесей Al/S и Al/MoO<sub>3</sub> [5].

Полученные результаты показали возможность реализации стационарного режима детонации в МАЭК Al/Tf, при котором конечные продукты детонации находятся в конденсированном состоянии. Вопрос о детальном механизме распространения детонации в исследуемых смесях пока остается открытым и требует дальнейшего изучения.

Исследования в области детонации реакционно-способных смесей, образующих твердые конечные продукты, позволят расширить научные представления о протекании ударно-индуцированных физико-химических процессов в конденсированных средах, а с практической точки зрения – создать научную

основу для разработки технологии получения энергетических материалов нового типа.

Авторы выражают искреннюю признательность С. Б. Викторову (МИФИ) за проведение термодинамических расчетов, В. А. Борисенку и В. Г. Симанову (РФЯЦ-ВНИИЭФ) за предоставленные ПВДФ-датчики, А. К. Рогозинскому (ИХФ РАН) за измерения скорости звука в смесях, а также А. Г. Мержанову и Ю. А. Гордополову (ИСМАН РАН) за интерес к работе и стимулирующие дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы РАН “Теплофизика и механика мощных энергетических воздействий”, Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 03-03-32413-а) и Фонда премии им. М. Планка Германского научного общества (ВФ).

1. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **10**, 542 (1940).
2. А. Ф. Беляев, А. Б. Налбандян, *Докл. АН СССР* **46**, 113 (1945).
3. Ю. А. Гордополов, В. С. Трофимов, А. Г. Мержанов, *Докл. АН.* **341**, 327 (1995).
4. Ю. Б. Харитон, *О детонационной способности взрывчатых веществ*, Вопросы теории взрывчатых веществ, М.-Л.: Изд. АН СССР, 1947, Книга 1, с. 7.
5. А. Ю. Долгобородов, М. Н. Махов, М. Ф. Гогоуля и др., *Вещества, материалы и конструкции при интенсивных динамических воздействиях*, под ред. А. Л. Михайлова, ВНИИЭФ, Саров, 2003, с. 273.
6. М. И. Аронов, *Приборы и техника эксперимента* № 1, 153 (1959).
7. M. Schoenitz, T. Ward, and E. L. Dreizin, *Materials Research Society Proc.* **800**, AA2.6.1 (2004).
8. М. Н. Махов, *Химическая физика* **19**, 83 (2000).
9. А. Ю. Долгобородов, М. Н. Махов, А. Н. Стрелецкий и др., *Химическая физика* **23**, 85 (2004).
10. А. Ю. Долгобородов, М. Н. Махов, С. Б. Викторов и др., *Физика экстремальных состояний вещества – 2004*, Черногловка, 2004, с. 82.
11. В. И. Пепекин, Ю. А. Лебедев, *Докл. АН СССР* **234**, 1391 (1977).