

**Направления модификации компонентов  
для пиротехнических малогазовых составов**

Д.т.н. проф. Романов П.С.<sup>1</sup>, д.т.н. доц. Бурдикова Т.В.<sup>2</sup>, д.т.н. проф. Павловец Г.Я.,  
д.т.н. проф. Мелешко В.Ю.,<sup>3</sup> к.т.н. Романова И.П., Тихомирова М.А.

<sup>1</sup>Университет машиностроения, Коломенский институт (филиал)  
8-916-584-91-65, romanov\_p\_s@mail.ru

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет  
8-927-419-92-25, burdickova@yandex.ru

<sup>3</sup>Военная академия РВСН имени Петра Великого  
8-926-792-43-39, irom84@mail.ru

*Аннотация.* В статье рассмотрены возможности применения ультра- и нанодисперсных металлических горючих, окислителей и модификаторов горения для улучшения характеристик горения и эксплуатационных параметров пиротехнических малогазовых составов. Исследована зависимость характеристик горения пиротехнического элемента от природы и содержания ультра- и наноразмерных порошков алюминия, бора, оксидов железа и меди, полученных методом электродуговой плазменной переконденсации.

*Ключевые слова:* пиротехнические малогазовые составы, ультра- и нанодисперсные металлические горючие, окислители и модификаторы горения

### **Введение**

Пиротехнические малогазовые составы (ПМС) находят применение в самых различных областях науки и техники [1]. Генерирование энергии в таких источниках происходит при горении пиротехнического заряда специальной рецептуры, отдельные части которого выполняют функции анода, катода и электролита.

Принципиальными достоинствами ПМС являются способность одновременной работы в огневых и электрических цепях, возможность изготовления образцов любой геометрической формы, универсальность задействования, малое время активации, что придает таким системам принципиально новые, более качественные и широкие возможности.

Развитие и совершенствование областей применения требуют расширения пределов регулирования основных характеристик ПМС (напряжение, сила тока, время работы в оптимальном режиме, время выхода на режим) до уровней, обеспечивающих требования к элементам перспективных образцов систем двойного назначения.

### **Постановка задачи**

Уровень характеристик большинства пиротехнических составов (ПС), в том числе и малогазовых ПС, определяется природой, соотношением и дисперсностью компонентов. Горение малогазовых ПС проходит в конденсированной фазе, на поверхности металлического горючего, следовательно, физико-химические свойства поверхности частиц металлов оказывают существенное влияние на горение ПС.

Проведенными расчетами и экспериментами показано, что характеристики горения и эксплуатационные параметры ПМС могут быть существенно улучшены за счет совершенствования рецептур пирозарядов-электродов, применения новых и модифицированных компонентов, включая ультра- и нанодисперсные металлические горючие, окислители и модификаторы горения. Ранее реализация указанных направлений совершенствования ПМС сдерживалась практически отсутствием теоретических и экспериментальных данных о влиянии природы, содержания, дисперсности и способов модификации основных компонентов на закономерности малогазового горения пиротехнических элементов для источников тока.

### **Результаты**

Тонкослойные анодные и катодные пиротехнические заряды на основе циркония имеют высокую надежность воспламенения, безотказность действия, устойчиво горят при раз-

личных внешних условиях [2]. Однако цирконий является дефицитным, дорогим и пирофорным металлом. Проведенными исследованиями показана возможность модификации циркония и снижения его содержания в составах ПМС за счет более дешевого и доступного титана [3, 4]. При этом модификация порошков титана нанопокрытиями на основе никеля и меди (1 – 2%) приводит к увеличению электрических характеристик в 1,1 – 1,2 раза, времени работы в 1,4 – 1,6 раза по сравнению с элементарной ячейкой на основе исходного титана.

Применительно к металлическим горючим, окисление, воспламенение и горение которых протекают в конденсированной фазе, перспективным методом изменения реакционной способности порошкообразных веществ является модифицирование поверхности частиц добавками различной природы. Цирконий, титан и их оксиды имеют высокие температуры кипения, поэтому их горение и предшествующие ему стадии окисления и воспламенения проходят на поверхности.

Используя данные об электрохимических свойствах циркония, титана и ряда металлов, имеющих переменную валентность, нами были получены покрытия на основе железа, меди, никеля. Основное назначение этих покрытий – изменение полноты окисления при низкотемпературном окислении, увеличение теплопроводности поверхностного слоя, снижение коэффициента трения, влияние на процесс разложения окислителя и полноту окисления рассматриваемых металлических порошков.

Учитывая химические свойства циркония, титана и их оксидов, а также свойства тех солей, которые можно получить на поверхности частиц циркония, мы выбрали оксигидратные покрытия, которые могут образовываться при обработке порошка циркония и титана в растворах фторидов аммония при комнатной температуре.

Проведенные исследования показали, что окисление модифицированных порошков циркония происходит по параболическому закону. При этом обработка порошков циркония во фторидно-фосфатных растворах (содержание фосфора в покрытии 0,1%), а также использование металлических покрытий на основе меди (1,0 – 2,3%), железа (1,0 – 2,0%) и никеля (1,1 – 2,1%) приводит к снижению степени их окисления в 1,5 – 2,6 раза по сравнению с исходным порошком при температуре 670 К, причем никелевое покрытие в большей степени защищает поверхность циркония от окисления (см. таблицу 1).

Таблица 1

**Влияние природы и содержания модифицирующей добавки  
на изменение массы порошков циркония при окислении**

Добавки на основе	Содержание добавки, %	Изменение массы циркония, %				
		700 К	800 К	900 К	1000 К	1100 К
исходный	–	8	20	25	27	28
никеля	2,3	5	12	20	25	27
фосфора	0,1	4	10	18	22	25

Исследования процесса окисления модифицированных порошков циркония методом дифференциально-термического анализа при температурах до 1100 К показали, что модифицированные порошки циркония в меньшей степени окисляются до температуры 1000 К. Заметное окисление исходного кальциетермического порошка циркония начинается при температуре 570 К, интенсивно процесс проходит при температуре 690 – 700 К и заканчивается при температуре 1100 К. Температура начала окисления модифицированных порошков циркония на 20 – 60 градусов выше, чем у исходного циркония, причем порошок циркония, содержащий фторидно-фосфатное покрытие, начинает окисляться при более высокой температуре, чем порошки циркония, покрытые никелем.

Таким образом, исследования по влиянию природы, содержания и способа введения модифицирующих добавок на полноту окисления порошков циркония, энергию активации их окисления показали, что металлические и фторидно-фосфатные покрытия выполняют

функции термодиффузионного барьера на пути проникновения атомов кислорода через оксидную пленку металла.

Природа и содержание легирующих добавок оказывают существенное влияние на кинетику окисления титана. Рентгеноструктурным анализом установлено, что при содержании до 55% никеля в сплаве с титаном продукт окисления представляет собой рутил, т.е. минерал, кристаллическая решетка которого образована ионами кислорода и четырехвалентными ионами титана и который является полупроводником n-типа с избытком электронов. Никель, имея меньшую валентность, чем титан, ухудшает защитные свойства оксидной пленки и тем самым резко увеличивает воспламеняемость титана, хотя сам в условиях проведенных экспериментов не воспламеняется.

Степень окисления титана, модифицированного никелем химическим способом, в 1,3 – 2,0 раза выше по сравнению с не модифицированным порошком. При этом температура начала заметного окисления снижается на 50 – 100 К, а с увеличением содержания никеля до 6 – 8% – на 200 К, а энергия активации процесса окисления порошков титана, содержащих никель, снижается в 1,1 – 1,3 раза по сравнению с исходным в зависимости от способа введения модифицирующей добавки. Энергия активации процесса окисления порошков титана, обработанных фосфатами металлов, увеличивается в 1,2 – 1,3 раза по сравнению с исходным образцом.

Исследована зависимость характеристик горения (напряжения, силы тока, временных характеристик и скорости горения) пиротехнического элемента от природы и содержания ультра- и наноразмерных компонентов – порошков алюминия, бора, оксидов железа и меди, полученных методом электродуговой плазменной переконденсации. Данный способ обеспечивает возможность получения ультра- и нанодисперсных металлических порошков, их сплавов и оксидов в виде частиц с узкофракционным распределением по дисперсности, удельной поверхностью 5 – 100 м<sup>2</sup>/г и содержанием активных металлов в порошке не менее 95%.

Установлено, что при горении пиротехнических элементов, содержащих ультра- и наноразмерные компоненты, электрические характеристики увеличились в 1,2 – 1,3, а время работы снизилось в 1,3 – 1,5 раза. Эффективное влияние ультрадисперсного алюминия и наноразмерного оксида меди на характеристики горения элементов для ПМС объясняется увеличением поверхности контакта между частицами окислителя и горючего, что приводит к увеличению скорости окислительно-восстановительных реакций в пределах к-фазы и, как следствие, к росту электрических характеристик горения и скорости нарастания напряжения. К аналогичным эффектам приводит использование наноразмерного оксида железа (III) совместно с пероксидом бария и наноразмерного аморфного бора.

Одним из эффективных способов модификации поверхности материалов твердых тел различной природы является низкотемпературная плазменная обработка [5, 6]. Установлено, что обработка порошков циркония и титана низкотемпературной плазмой приводит к изменению свойств поверхности металлов, что связано с внедрением атомов плазмообразующего газа. При горении пиротехнических элементов, содержащих порошки титана и циркония, обработанных плазмой в среде аргона, получено, что напряжение и сила тока увеличиваются в 1,2 – 1,3 раза по сравнению с исходным элементом. Использование в качестве плазмообразующего газа смеси аргон-пропан приводит к насыщению поверхности частиц титана углеродом, водородом, в процессе нагревания образуются наноструктурные карбиды – термостойкие соединения, обладающие хорошей электропроводимостью.

### **Заключение**

В результате проведенных исследований показано, что использование нанотехнологий при модификации циркония и титана для ПМС, а также применение нанодисперсных порошков алюминия, бора, оксидов меди и железа позволяет формировать пиротехнические элементы, не уступающие по электрическим характеристикам штатному элементу на основе циркония.

Установлено, что направленное изменение поверхностных свойств порошков циркония и титана модификацией их поверхности, в том числе обработка порошков титана низкотемпературной плазмой, позволяет увеличивать в 1,2 – 1,4 раза силу тока и напряжение тонкослойных элементов на их основе, регулировать время работы в оптимальном режиме и ряд других характеристик горения.

Впервые показано, что использование ультра и наноразмерных порошков алюминия, бора, оксидов меди и железа в тонкослойных элементах для ПМС увеличивает напряжение и силу тока в 1,2 – 1,6 раза, скорость горения и нарастания напряжения в 2,3 – 2,8 раза по сравнению с элементом на основе исходных компонентов.

#### Литература

1. Демяненко Д.Б., Дударев А.С. Пиротехнические генераторы электрического тока в автоматизированных системах управления и аварийной защиты// Современные проблемы пиротехники: Материалы 2-ой Всеросс. конф., С.Посад, 2003.-с. 56 – 57.
2. Коробков А.М., Бурдикова Т.В., Присянюк В.В., Евсюкова О.В.. Влияние содержания циркония на характеристики пиротехнических источников тока// Современные проблемы технической химии: Матер. докл. науч.-техн. конф. /КГТУ, Казань 2003.- с. 312 – 313.
3. Бурдикова Т.В., А.М.Коробков и др., Резервные источники электрического тока на основе модифицированных металлов // Вестник Казан. технол. ун-та. –Казань, 2008. №11 – 12. с. 266 – 275.
4. Бурдикова Т.В., Павловец Г.Я., Бабушкина О.В. Разработка электродных составов для пиротехнических источников тока на основе модифицированных компонентов // В Сб. тезисов докладов НТК «Байкальские чтения: наноструктурированные системы и актуальные проблемы механики сплошной среды». –Ижевск, ИПМ УрО РАН, 2010. с. 65 – 68.
5. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С. Применение ВЧ плазмы пониженного давления для газонасыщения поверхности металлов //Вестник Казанского технологического университета, Казань, 2003, №1. С. 172-179.
6. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Сагбиев И.Р., Шаехов М.Ф. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления. –Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2007. –356 с.

#### **Методика определения массовой доли активного вещества в ультра- и нанодисперсных металлических горючих методом калориметрии сжигания**

Д.т.н. проф. Романов П.С.<sup>1</sup>, д.т.н. проф. Павловец Г.Я.<sup>2</sup>, д.т.н., проф. Мелешко В.Ю.<sup>2</sup>,  
к.т.н. Романова И.П.<sup>2</sup>, к.х.н. Златкина В.Л.<sup>2</sup>, Куликова Т.Л.<sup>2</sup>, Михайловская Л.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Университет машиностроения, Коломенский институт (филиал)

8-916-584-91-65, romanov\_p\_s@mail.ru

<sup>2</sup>Военная академия РВСН имени Петра Великого

8-926-792-43-39, irom84@mail.ru

*Аннотация.* В статье рассмотрена возможность применения метода калориметрии сжигания для определения массовой доли основного вещества в металлическом горючем и указаны недостатки методов, установленных нормативной документацией. Отработана методика подготовки проб, проведения эксперимента и математической обработки результатов измерений. Работоспособность указанной методики подтверждена экспериментальными результатами анализа ультра- и нанодисперсных металлических горючих.

*Ключевые слова:* ультра- и нанодисперсные металлические горючие, диагностика, массовая доля активного вещества, калориметрия сжигания