

Композиционные материалы, упрочненные с углеродными нанотрубками и их применение в пиротехнических замедлительных смесях

Ш.Е. Габдрашова^{1*}, М.И. Тулепов¹, Г.А.Спанова¹, М.А.Корчагин², В. Elouadi³

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт химии твердого тела и механохимии, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Россия.

³Университет Ла-Рошель, пр. А. Энштейна 23, Ла-Рошель, Франция

Дата поступления:

30 Сентября 2018

Принято на печать:

12 Октября 2018

Доступно он-лайн:

6 Ноября 2018

УДК 662.19

АННОТАЦИЯ

Был разработан замедлительный пиротехнический состав на основе модифицированных компонентов. Ti и углеродные нанотрубки были смешаны методом шаровой мельницы. Анализ размера частиц показал, что размер частиц экспоненциально уменьшился с увеличением времени измельчения. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что углеродные нанотрубки были рассеяны в титановом порошке после 2 минут механоактивации. Ti/углеродные нанотрубки были использованы в качестве горючего замедлительного состава. Мы изучали скорость горения замедлительного состава BaCrO₄/углеродные нанотрубки/Ti. Установлено, что определенное количество углеродных нанотрубок добавленного к замедлительному составу, может увеличить точность задержки.

Ключевые слова: замедлительный состав, углеродные нанотрубки, пиротехнический состав, титан.

1. Введение

Пиротехнический замедлительный состав обеспечивает predetermined временную задержку между воспламенением и поставкой основного эффекта, широко применяется в пиротехнических средствах различного назначения, в промышленных средствах инициирования, электродетонаторах замедленного действия, боеприпасах [1-4]. Наиболее важным параметром для разработки замедлительных составов является точность задержки. Точность задержки зависит от многих факторов, например, компоненты, размер частиц, плотность и удельный вес [5].

С введением модифицированных компонентов в замедлительный состав существенно меняется его свойства. Чтобы улучшить точность задержки, стабильность и надежность горения в пиротехнические замедлительные составы были добавлены углеродные нанотрубки.

В последнее время усилия многих исследователей направлены на разработку композиционных материалов, упрочненных углеродными нанотрубками. Значительный интерес представляет введение углеродных нанотрубок в металлическую матрицу, таких как Cu [6], Mg [7], Ni [8]. Хорошо известно, что углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами, такими как

необыкновенная структура, термостабильность, высокая прочность и хорошая пластичность [9]. И такие свойства позволяют использовать их в разных отраслях, в том числе и в пиротехнике.

К настоящему времени применение в замедлительных составах композиционного материала из Ti матрицы, упрочненного углеродными нанотрубками неизвестно. В данной работе, углеродные нанотрубки были добавлены в замедлительный состав, и исследованы закономерности горения.

2. Экспериментальная часть

Для приготовления реакционных смесей использовались хромат бария (ТУ 4211-75, 99.2% BaCrO₄), порошок титана марки ПТОМ-2, 98.50% чистоты и многослойные углеродные нанотрубки марки МУНТ-3, полученные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [10].

Для определения скорости горения образцы запрессовывались в цилиндрической пресс форме с диаметром 10 мм и высотой 8-10 мм с помощью гидравлического пресс инструмента YES Series Compression Testing Machine в несколько запрессовок для достижения равномерной плотности заряда при максимальной напряжении 6 МПа.

*Ответственные авторы
E-mail: gabdrash.sh@gmail.com (Ш.Е. Габдрашова)

После прессования образцы сушились на воздухе при температуре 250 °С в течение 12 ч.

Процесс горения образцов исследовался в бомбе постоянного давления объемом 3,3 л, в инертной среде. Эксперименты проводились в интервале давлений 1-4 атм.

3. Результаты и обсуждения

Нами был разработан замедлительный состав на основе Ti/углеродные нанотрубки и BaCrO₄. Композиционный материал Ti/ углеродные нанотрубки использовался в качестве горючего пиротехнического замедлительного состава. Процесс приготовления смеси Ti/ углеродные нанотрубки: углеродные нанотрубки обрабатывались в спирте в ультразвуковом низкочастотном диспергаторе УЗДН-1У4.2 в течение 10 мин. Затем к полученной спиртовой суспензии был добавлен порошок титана, потом образец сушили в сушильном шкафу при 400 °С в течение 1 ч. Чтобы повышать гомогенность смеси, образец растирали в фарфоровой ступке, затем проводили механическую активацию смеси исходных реагентов в планетарной шаровой мельнице АГО – 2 с водяным охлаждением [11].

Для иллюстрации скорости диспергирования титана во время механоактивации на рисунке 1 приведен график зависимости размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) титана от времени МА в образцах исследуемого состава. Чтобы определить значений областей когерентного рассеяния (ОКР) в механоактивированных образцах использовались рентгенограммы, снятые на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) с использованием CuK α излучения и однокоординатного детектора Lynx–Eye с никелевым фильтром.

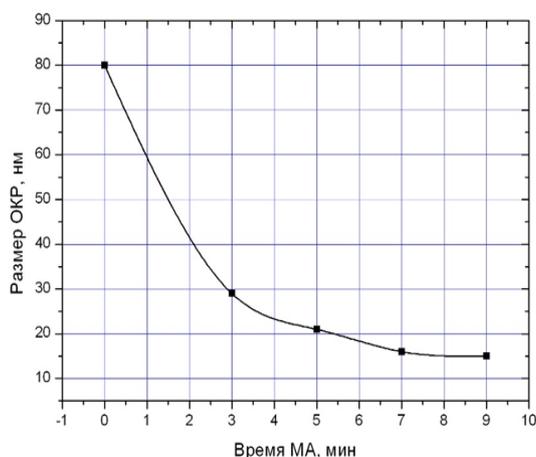


Рис. 1. Зависимость значений ОКР титана от времени механоактивации состава Ti + углеродные нанотрубки.

натного детектора Lynx–Eye с никелевым фильтром. Видно, что наибольшее снижение значений ОКР наблюдается уже на самых ранних стадиях активации (при 1–3 мин механоактивации). При увеличении времени активации до 8 мин, значения ОКР титана снижаются до \approx 15 нм.

Были проведены экспериментальные работы по исследованию морфологию механоактивированной смеси Ti/углеродные нанотрубки с помощью сканирующей электронной микроскопии TM-1000, S-3400 N (Hitachi), Carl Zeiss EVO50 XVP (X-Act).

На рисунке 2 приведена микрофотография исходной смеси Ti/углеродные нанотрубки. Как видно из рисунка в исходной смеси частицы имеют разные размеры и формы, и углеродные нанотрубки находится на поверхности частиц порошка титана. Далее в результате исследования изменения морфологии механоактивированных образцов было обнаружено образование механокомпозитов различных размеров и неправильной формы после 2 мин механической активацией, и на поверхности частиц титана отсутствует углеродные нанотрубки, это подтверждает их интегрирования в матрицу титана. При увеличении времени механоактивацией крупные механокомпозиты приобретают округлую форму, и при 4–5 мин механоактивации из более мелких начинается образование неплотных агломератов. Впоследствии количество таких агломератов увеличивается и повышается их плотность. Как показывают результаты рентгенофазового анализа (рис. 3) после 2 мин механоактивации на рентгенограмме появляются слабые линии TiC кроме линии Ti. Это свидетельствует о частичном образовании первичных продуктов взаимодействия углеродных нанотрубок с титаном уже в барабанах планетарной шаровой мельницы. При увеличении

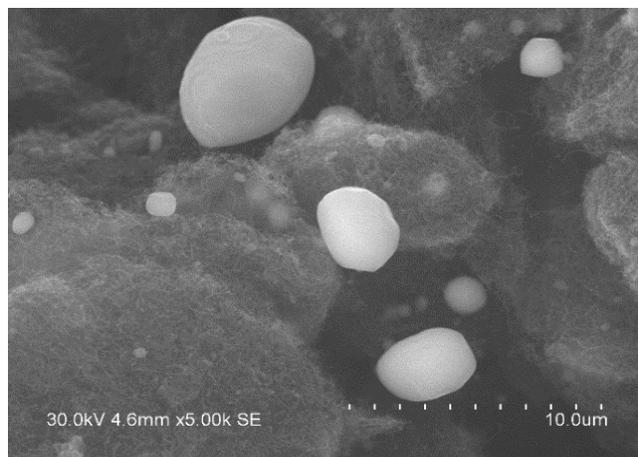


Рис. 2. Микрофотография исходной смеси Ti/ углеродные нанотрубки.

нию с другими пиротехническими составами. Также углеродные нанотрубки способствует повышению стабильности горения.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований был разработан замедлительный состав, содержащий углеродные нанотрубки, которые улучшает точность и стабильность горения. Разработанный замедлительный состав стабильно горит с малой скоростью (1.86-2.1 мм/с) и небольшим разбросом скорости горения (до 6%).

Температура горения замедлительного состава 1189-1298 °С. С введением углеродных нанотрубок точность задержки замедлительной смеси увеличилась.

В результате исследования установлено, что скорость горения замедлительной смеси мало зависит от давления инертного газа и это позволяет использовать их в герметизированных замедлительных устройствах. Состав не чувствителен к механическим воздействиям, безопасен в производстве и на всех стадиях обращения, обладает высокой физико-химической стабильностью.

Литература

- [1]. Шидловский А.А. Основы пиротехники: учеб. пособие. М.: Машиностроение, 1973. 321 с.
- [2]. Жуков Б.П. Энергетические конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь. М.: Янус-К, 2000. 596 с.
- [3]. Полард Ф.Б., Арнольд Дж. Б. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. М.: Мир, 1970. 400 с.
- [4]. Hardt A.P. Pyrotechnics. Post Falls. Idaho. USA: Pyrotechnica Publications, 2001. 430 p.
- [5]. Jacqueline Akhavan, The chemistry of explosive, The Royal Society of chemistry, 2004. 382 p.
- [6]. Curtin W.A., Sheldon B.W. CNT-reinforced ceramics and metals // Mater. Today. 2004. № 7 (11). P. 44-49.
- [7]. Li C.D., Wang X.J., Liu W.Q., Wu K., Shi H.L., Ding C., et al., Microstructure and strengthening mechanism of carbon nanotubes reinforced magnesium matrix composite // Mater. Sci. Eng. A 2014. 597. P. 264-269.
- [8]. Suarez S., Ramos-Moore E., Lechthaler B., Mücklich F. Grain growth analysis of multiwalled carbon nanotube-reinforced bulk Ni composites // Carbon-2014. 70. P. 173-178.
- [9]. Sivakumar R., Guo S.Q., Nishimura T., Kagawa Y. Thermal conductivity in multi-wall carbon nanotube/silica-based nanocomposites // Scr. Mater. 2007. 56. P. 265-268.
- [10]. Кузнецов В.Л. Многослойные углеродные нанотрубки, Институт Катализа СО РАН. http://catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1513
- [11]. Аввакумов Е.Г., Поткин А.Р., Самарин О.И. – Бюл. Изобрет. А.с. № 975068 (СССР). Планетарная мельница / 1982. – № 43.

Reinforced composite material with carbon nanotubes and their application to pyrotechnic delay compositions

Sh.E. Gabdrashova¹, M.I. Tulepov¹, G.A. Spanova¹, M.A. Korchagin², B. Elouadi³

¹Al-Farabi Kazakh National University, ave. Al-Farabi 71, Almaty, Kazakhstan

²Institut of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze 18, Novosibirsk, Russia

³University of La Rochelle, 23 ave. France

Abstract

The original delay composition cannot ensure the reliability and safety of the ammunition under complicated environment, for example low precision of burning rate at high density charge. To improve delay precision, combustion reliability, carbon nanotubes are added into pyrotechnics delay compositions. In recent years, reinforced composite material with carbon nanotubes are of considerable interest. The unique properties of carbon nanotubes make it possible to use them in various industries, including pyrotechnics. We have developed a slow pyrotechnic composition based on modified components. Titanium and carbon nanotubes were mixed by the ball-milling method. Particle size analysis showed that particle size exponential declined with increase in milling time. Results of scanning electron microscopy showed that carbon nanotubes were dispersed in titanium powder after 2 min. of mechanoactivation. Ti/carbon nanotubes were applied to fuel agent of delay composition. We studied the burning rate of BaCrO₄/carbon nanotubes/Ti delay composition. It is proved that certain amount of carbon nanotubes added to delay composition can increase delay precision and further doing so achieved less temperature dependence.

Keywords: Belay composition, carbon nanotubes, pyrotechnic composition, titanium.

Көміртекті нанотүтікшелермен беріктенген композициялық материалдар және олардың пиротехникалық баяулаулатқыш құрамдарда қолданылуы

Ш.Е. Габдрашова¹, М.И. Тулепов¹, Г.А. Спанова¹,
М.А. Корчагин², В. Elouadi³

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті,
әл-Фараби даңғ. 71, Алматы қ., Қазақстан

²Қатты дене химиясы және механохимия институ-
ты, Кутателадзе көш. 18, Новосибирск, Ресей

³Ла-Рошель Университеті, А. Энштейн даңғ. 23,
Ла-Рошель, Франция

Аңдатпа

Белгілі баяулатқыш құрам қоршаған орта-
ның күрделі жағдайында қару-жарақтардың қа-
уіпсіздігін және сенімділігін қамтамасыз ете ал-
майды, мысалы, заряд тығыздығы жоғары болған
кезде жану жылдамдығы дәлдігінің төмен болуы.
Көміртекті нанотүтікшелер баяулатқыш құрамға
кідіріс дәлдігін және дәйектілігін арттыру үшін
қосылды. Соңғы жылдары көміртекті нанотүтік-
шелермен беріктенген композициялық материал-
дар үлкен қызығушылық көрсетуде. Көміртекті

нанотүтікшелердің ерекше қасиеттері оларды
көптеген салада қолдануға мүмкіндік береді. Со-
ның ішінде пиротехникада да. Біз модифицир-
ленген компоненттер негізінде баяулатқыш пи-
ротехникалық құрам жасадық. Ті және көміртекті
нанотүтікшелер шарлы диірмен әдісімен арала-
стырылды. Бөошектер өлшемін анықталғын ана-
лиз нәтижелері бойынша, бөлшектер өлшемдері
ұнтақтау уақытын арттырған сайын экспонен-
циалды кеміді. Сканирлеуші электронды микро-
скопия нәтижелері 2 минут механоактивациядан
кейін көміртекті нанотүтікшелер титан бөлшек-
терінің ішіне еңгендігін көрсетеді. Ті/көміртекті
нанотүтікшелер баяулатқыш құрамның жанғыш
элементі ретінде қолданылады. Біз BaCrO₄/көмір-
текті нанотүтікшелер/Ті баяулатқыш құрамы-
ның жану жылдамдығын зерттедік. Баяулатқыш
құрамға қосылыпқан көміртекті нанотүтікше-
лердің белгілі мөлшері кідіріс дәлдігін арттыра-
тындығы анықталды.

Түйін сөздер: баяулатқыш құрам, көміртекті на-
нотүтікшелер, пиротехникалық құрам, титан.