

УДК 534.222.2

# ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Y.-J. Wang<sup>1</sup>, L. Guo<sup>1</sup>, Z.-S. Jiang<sup>2</sup><sup>1</sup>Пекинский технологический институт, 100081 Пекин, Китай, yajunwang@bit.edu.cn<sup>2</sup>Цзяннаньская индустриальная группа, 411207 Сянтань, Хунань, Китай

Для оптимизации синтеза реагирующих компонентов и улучшения воспламенительных свойств Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследованы факторы, влияющие на энергетические характеристики реакций нанотермитов. Учитывались тип оксидов, размер частиц Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и молярное соотношение горючего компонента к оксиду. Все образцы получены методом ультразвукового смешивания. Состав синтезированных композитов Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подтвержден методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Исследование энергетических характеристик, включая максимальное давление, время задержки воспламенения и скорость роста давления, проводилось в закрытой бомбе. Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> демонстрирует наилучшие энергетические характеристики среди приготовленных нанотермитов Al/CuO, Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Этот композит оптимального стехиометрического состава Al (100 нм)/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (47 нм) характеризуется максимальным давлением 4559 кПа. При этом скорость роста давления составляет 11.398 ГПа/с и время задержки воспламенения наименьшее — 27.20 мс. Результаты показывают, что размер частиц нано-Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также сильно влияет на энергетические характеристики.

Ключевые слова: Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанотермит, факторы влияния, энергетические характеристики.

DOI 10.15372/FGV20190207

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время метастабильные межмолекулярные композиты, особенно нанотермиты, становятся все более привлекательными в качестве наноэнергетических материалов [1]. По сравнению с классическими термитами, состоящими из частиц микронного размера, нанотермиты, частицы которых имеют диаметр около 100 нм, характеризуются довольно высокими температурами и скоростями горения в связи с их относительно высокими энергетическими плотностями. Их приготовление, характеристики, испытания, построение моделей, численное моделирование, механизм реакции и прикладное использование подробно изучены. На данный момент в центре внимания исследователей находятся вопросы, связанные со сложностью термитной реакции и множеством влияющих факторов. Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — один из новых типов нанотермитов, обладающий довольно высокой воспламеняемостью, быстрой

скоростью роста давления и высокой адиабатической температурой горения [2, 3].

В работе [4] показано, что давление, создаваемое композитом Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в три раза выше по сравнению с традиционными термитами. В работе [5] проведено сравнение четырех нанотермитов, содержащих оксиды — Al/CuO, Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al/MoO<sub>3</sub> и Al/WO<sub>3</sub>. Установлено, что Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает самой высокой воспламеняемостью и средним давлением. При его горении получено самое большое количество газообразных продуктов, что соответствует расчетам с образованием равновесных составов. В экспериментах [6] по исследованию горения композита Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в открытом поддоне также обнаружено, что его воспламеняемость и скорость горения выше, чем у композитов Al/MoO<sub>3</sub>, Al/WO<sub>3</sub>, Al/CuO.

В работе [7] изучали влияние размера частиц алюминия и толщины оболочки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на воспламеняемость Al/Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для композитов, состоящих из наночастиц Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером 50 нм и наночастиц Al размеров 3 мкм ÷ 100 нм, давление составило 9 ÷ 13 МПа. В [3, 4] изучали синтез и характеристики наночастиц Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для высокоэнергетического газогенера-

© Yajun Wang, Liang Guo, Zisheng Jiang, 2019.

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China. <sup>2</sup>Jiangnan Industry Group Co. Ltd, Xiangtan 411207, Hunan, China.

тора. Максимальное давление ( $\approx 12$  МПа) достигнуто при горении композита Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с синтезированными кристаллическими наночастицами Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером 40 ÷ 50 нм.

В исследовании воспламеняемости метастабильных межмолекулярных композитов [8] установлена корреляция между максимальным давлением и скоростью распространения пламени в системе Al/CuO. В [9] при изучении композита Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавкой бора максимальное давление (1.3 МПа) получено при массовом содержании 0.25 %.

В данной работе путем измерения давления в закрытой бомбе исследовано влияние оксидов, размера частиц Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и молярного соотношения между горючим и окислителем на энергетические характеристики нанотермита Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

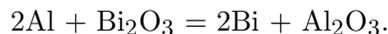
### 1.1. Приготовление наночастиц Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Оксиды висмута получены обычным гидротермальным методом. Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O в количестве 2.425 г вводили в (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> объемом 10 мл методом смешивания. Затем в этот раствор, продолжая смешивание, в течение 0.5 ч добавляли C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в количестве 30 мл до обесцвечивания раствора. Конечный раствор помещали в автоклав из нержавеющей стали объемом 50 мл с тефлоновым покрытием и нагревали до 160 °С в течение 10 ч. После охлаждения до комнатной температуры приготовленные образцы промывали три раза деионизированной водой и спиртом и высушивали при 60 °С в течение 6 ч. Затем образцы прокаливали при разных температурах (300, 325, 350, 375, 400 °С) в течение 2 ч при скорости нагрева 10 °С/мин. В результате были получены частицы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разного размера.

Для приготовления нанотермитов использовались частицы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80 нм), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 нм) и CuO (40 нм) компании «Beijing DK Nano Technology», Китай.

### 1.2. Приготовление нанотермитов

Образцы нанотермитов Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al/CuO изготавливались методом ультразвукового смешивания. Молярное соотношение  $\phi$  между алюминием и оксидом рассчитывалось из уравнения



Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (47 нм) в количестве 0.5 г, растворенный в 10 мл *n*-гексана, помещали в пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли нано-Al (размер частиц 100 нм) в разном молярном соотношении ( $\phi = 1.5$  (0.04825 г),  $\phi = 2$  (0.06434 г),  $\phi = 2.5$  (0.07238 г),  $\phi = 3$  (0.09651 г) и  $\phi = 3.5$  (0.11259 г)). Смесь перемешивали в ультразвуковом аппарате KQ-300E (компания «Kunshan Ultrasonic Instruments») при частоте 40 кГц и мощности 300 Вт в течение 30 мин. После высушивания при 60 °С в течение 6 ч все реагенты собирали для последующего использования. Таким же образом были приготовлены композиты стехиометрического состава Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 нм), Al/CuO (40 нм) и Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с частицами Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размеров 80, 53, 96, 178 и 293 нм.

### 1.3. Измерения характеристик материала и давления

Структуру и морфологию образцов Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяли с помощью растровой электронной микроскопии (SEM, Hitachi S-4700). Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа (D8 Advance, Bruker Corporation). Воспламеняемость определяли путем измерения давления. Образец композита массой 0.5 г зажигали электрическим воспламенителем в закрытой бомбе с объемом камеры сгорания 50 мл. На рис. 1 показана экспериментальная установка для измерения давления. Изменение давления во время реакции нанотермитов фиксировалось датчиком давления CY-YD-205 (компания

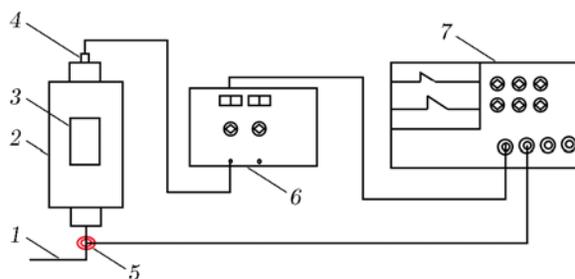


Рис. 1. Схема экспериментальной установки измерения давления:

1 — источник питания, 2 — закрытая бомба, 3 — ниша для реакции, 4 — датчик давления, 5 — вольтметровый щуп осциллографа, 6 — усилитель заряда, 7 — осциллограф

«Sinocera Piezotronics») с чувствительностью  $12.02 \text{ пКл}/10^5 \text{ Па}$  и диапазоном давления  $0 \div 30 \text{ ГПа}$ . Напряжение регистрировалось осциллографом Tektronix DPO3054 со скоростью сбора данных  $5 \text{ кГц}$  после применения усилителя заряда YE5853 (компания «Sinocera Piezotronics») с коэффициентом усиления  $10 \text{ мВ}$  и чувствительностью  $120 \times 0.01 \text{ пКл}$ .

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Рентгенофазовый анализ

Кристаллическая структура частиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  исследовалась методом рентгенофазового анализа. В табл. 1 приведены кристаллическая структура и размер частиц образцов ( $d$ ), прокаленных при разных температурах ( $T_b$ ), в сравнении с эталоном JCPDS № 78-1793 для  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и № 65-2366 для  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и с результатами расчета по уравнению Дебая — Шемера. Стабильная кристаллическая структура  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  без примесей получена при  $T_b \approx 598 \text{ К}$ . При уменьшении температуры прокаливания до  $T_b = 573 \text{ К}$  получен  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  с аморфно-кристаллической структурой. Кроме того,  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  присутствовал при  $T_b > 623 \text{ К}$  и оставался в стабильном и беспримесном состоянии при  $T_b \approx 673 \text{ К}$ . Размер частиц увеличивался с повышением температуры.

Рентгенограммы образцов ( $\text{Al}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $47 \text{ нм}$ ) и  $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $47 \text{ нм}$ )) регистрировались в интервале углов  $2\theta = 20 \div 70^\circ$  с шагом сканирования  $0.02 \text{ град/с}$  с применением  $\text{Cu } K\alpha$ -излучения (длина волны  $\lambda = 0.15406 \text{ \AA}$ ). Результаты представлены на рис. 2. Для алюминия существуют три выраженных дифракционных пика при  $2\theta = 38.52, 44.77$  и  $65.12^\circ$ , которые принадлежат плоскостям

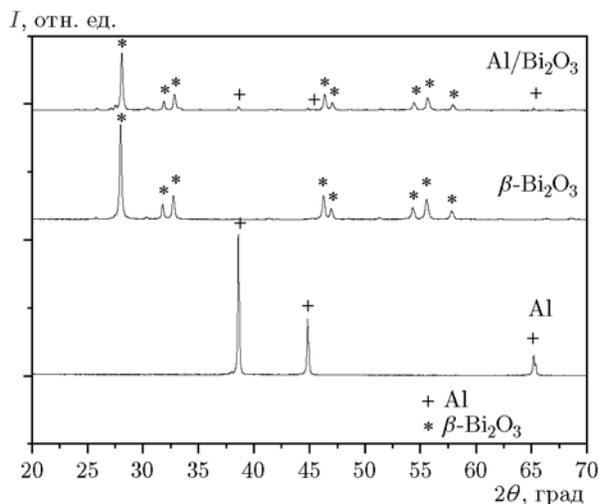


Рис. 2. Рентгенограммы алюминия, частиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $47 \text{ нм}$ ) и композита  $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $47 \text{ нм}$ )

(111), (200) и (220) гранецентрированной кубической решетки  $\text{Al}$  (эталон JCPDS № 04-0787). Для  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  дифракционные пики ( $47 \text{ нм}$ ) наблюдаются при углах  $2\theta = 28.09, 31.91, 32.85, 46.36, 47.08, 54.41, 55.60, 57.90^\circ$  и принадлежат кристаллографическим плоскостям  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ : (201), (002), (220), (222), (400), (203), (421), (213) (эталон JCPDS № 78-1793). Кроме того, рентгенограмма образца  $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ , за исключением пиков  $\text{Al}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , не содержит других пиков, что указывает на отсутствие изменений в кристаллической структуре или химической реакции.

### 2.2. Растровая электронная микроскопия

SEM-изображения композитов  $\text{Al}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  с разным размером частиц оксидов показаны на рис. 3. На рис. 3,а видно, что частицы  $\text{Al}$  со средним размером  $d = 100 \text{ нм}$  были гладкими и однородными. Частицы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  размером  $d = 47 \text{ нм}$ , приведенные на рис. 3,б, имели сферическую форму и слегка агломерировались. Как правило, образцы  $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ , приготовленные методом ультразвукового смешивания, были однородными. Из рис. 3,в видно, что поверхность  $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $47 \text{ нм}$ ) гладкая и однородная, несмотря на агломерацию. На изображениях  $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $53 \text{ нм}$ ) на рис. 3,г наблюдаются пластинчатые и булавовидные частицы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и агломераты. Это может быть связано с существованием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с аморфной структурой. Однако на рис. 3,д для  $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  с диаметром

Таблица 1  
Температура прокаливания  
и кристаллическая фаза оксида висмута

$T_b$ , К	Кристаллическая фаза	$d$ , нм
573	Аморфная и $\beta$	53
598	$\beta$	47
623	$\beta$ и $\alpha$	96
648	$\alpha$ и $\beta$	178
673	$\alpha$	293

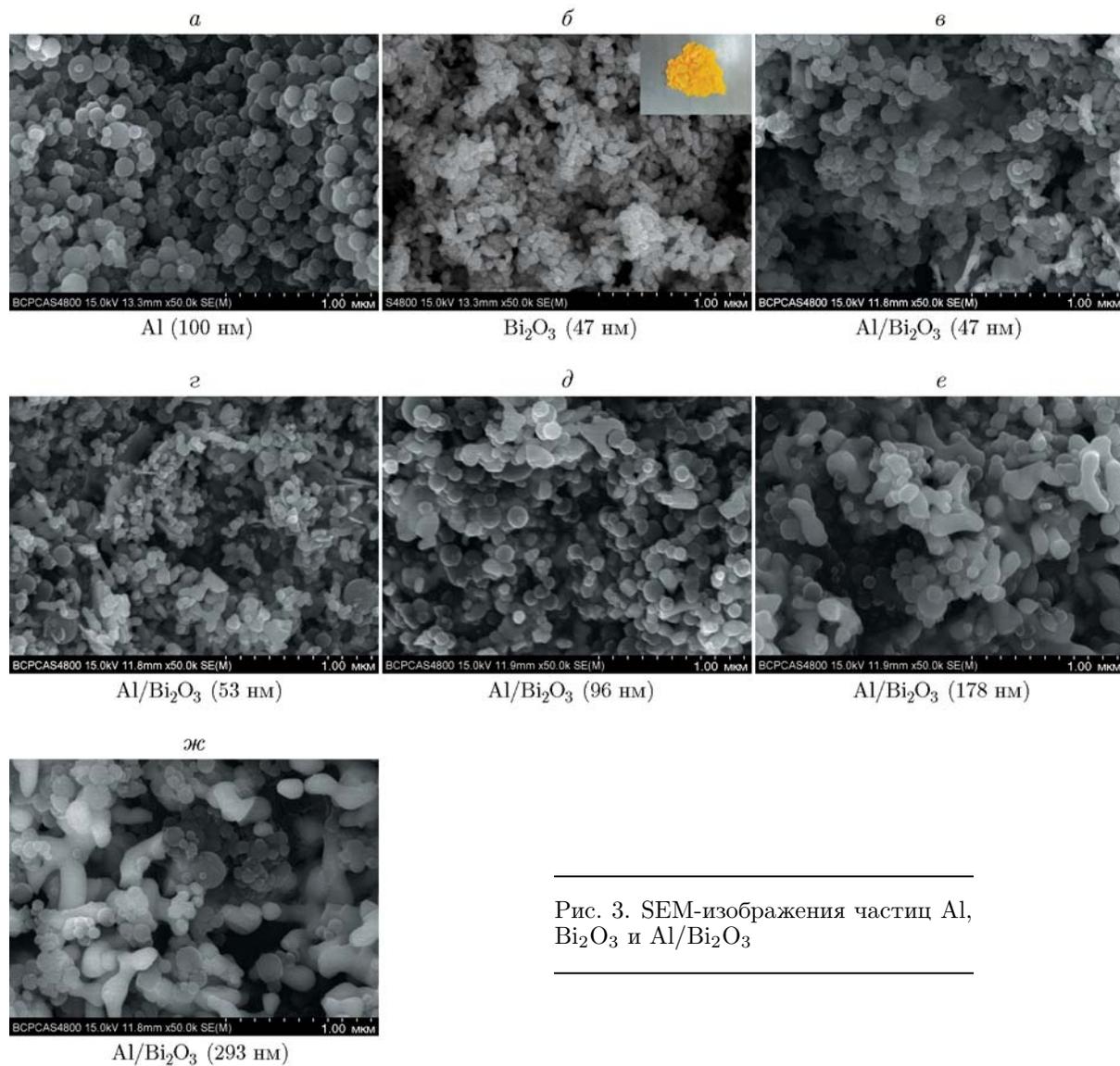


Рис. 3. SEM-изображения частиц Al,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$

частиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  96 нм агломераты практически отсутствуют, так как размеры горючего компонента и окислителя практически совпадают. Агломераты появились снова при размере частиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  178 и 293 нм (рис. 3, *е, ж*). Это может указывать на то, что образование агломератов происходит при большом различии размеров двухфазных частиц.

### 2.3. Воспламеняемость нанотермита с разными типами оксидов

На рис. 4 показано изменение давления нанотермитов с тремя разными размерами частиц оксида. В табл. 2 приведены значения

пикового давления  $p_{\text{max}}$  и времени его достижения  $t_{p_{\text{max}}}$  для образцов Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (47 нм), Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (80 нм), Al/CuO и Al/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Пиковое давление композита Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (47 нм) составило 4559 кПа, что в 1.10 раза больше, чем у Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (80 нм), в 1.49 раза больше, чем у Al/CuO, и в 2.98 раза больше, чем у Al/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В данном случае скорость роста давления составляла 11.398 ГПа/с для композита Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (47 нм), 2.063 ГПа/с для Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (80 нм), 1.274 ГПа/с для Al/CuO и 0.273 ГПа/с для Al/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Время задержки зажигания  $t_{\text{ign}}$ , определяемое как время между включением электрической цепи и началом роста давления,

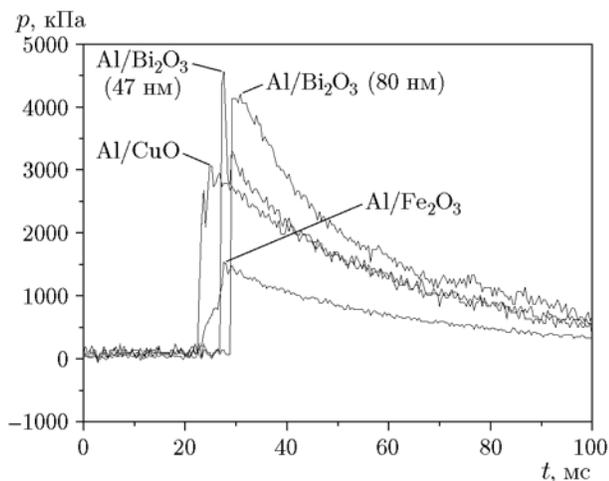


Рис. 4. Кривые воспламеняемости нанотермита с разными оксидами

Таблица 2

Давление и скорость роста давления нанотермитов с разными оксидами

Нанотермит	$p_{\max}$ , кПа	$t_{\text{ign}}$ , мс	$t_{p_{\max}}$ , мс	$\dot{p}$ , ГПа/с
Al/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 531	22.00	27.60	0.273
Al/CuO	3 057	22.40	24.80	1.274
Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (47 нм)	4 559	27.20	27.60	11.398
Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80 нм)	4 126	28.80	30.80	2.063

Примечание.  $p_{\max}$  — пиковое давление,  $t_{\text{ign}}$  — время задержки зажигания,  $t_{p_{\max}}$  — время достижения пикового давления,  $\dot{p}$  — скорость роста давления.

также приведено в табл. 2. Эти данные полезны для определения воспламеняемости нанотермитов.

В работе [5] было показано, что композит Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется более высокой воспламеняемостью, чем композит Al/CuO. Это может быть связано с тем, что температура кипения Bi самая низкая (1 560 °С) по сравнению с Fe (3 000 °С) и Cu (2 562 °С). Во время реакций нанотермитов максимальная температура системы может достигать 3 046 °С, поэтому испарение и газификация Bi и продукта реакции в течение очень короткого времени улучшают воспламеняемость. В [10] время задержки зажигания электрическим воспламенителем частиц Al (50 нм) и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (200 нм) установлено равным 45 мс, что соответствует результатам данной статьи. Однако в [7] задержка

зажигания составила приблизительно 0.1 мс. Такое различие может быть связано с разными способами определения времени задержки зажигания и разными методами зажигания. В [7] для зажигания использовали электрическую катушку, помещенную в нижнюю часть образца, что привело к малому времени задержки зажигания.

#### 2.4. Воспламеняемость нанотермита с разным молярным соотношением

На рис. 5 показано изменение во времени давления для нанотермитов Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разным молярным соотношением компонентов. Давление и скорость его роста приведены в табл. 3. При одном и том же размере частиц Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (47 нм) время задержки зажигания увеличивалось, а скорость роста давления уменьшалась при изменении соотношения Al : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от стехиометрического состояния ( $\phi = 2.0$ ) до избытка горючего Al ( $\phi = 2.5, 3.0, 3.5$ ) или его недостатка ( $\phi = 1.5$ ). При  $\phi = 2$  достигнуто максимальное давление (4 559 кПа). Время задержки зажигания нанотермита стехиометрического состава оказалось самым коротким, что свидетельствует о самой высокой чувствительности. Исходя из механизма диспергирования расплава [11] установлено, что горючий компонент Al в составе метастабильного межмолекулярного композита плавится и испаряется во время быстрого нагрева. При использовании большого количества Al ( $\phi = 2.5,$

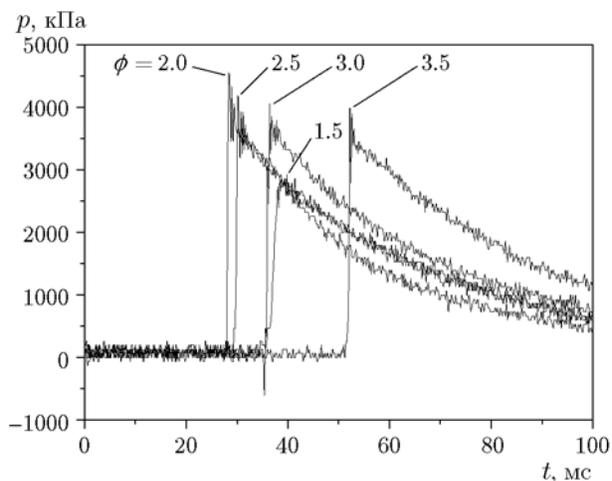


Рис. 5. Кривые воспламеняемости композита с разным молярным соотношением компонентов

Таблица 3  
Давление нанотермитов Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
с разным молярным соотношением компонентов

$\phi$	$p_{\max}$ , кПа	$t_{ign}$ , мс	$t_{p_{\max}}$ , мс	$\dot{p}$ , ГПа/с
1.5	2 928	34.40	39.80	0.542
2.0	4 559	27.20	27.60	11.398
2.5	4 193	29.20	30.20	4.194
3.0	4 059	35.40	36.40	4.059
3.5	3 893	51.20	52.20	3.893

3.0, 3.5) для расплавления его частиц требуется значительная энергия от электрического воспламенителя, что приводит к увеличению времени задержки зажигания. При малом количестве частиц Al ( $\phi = 1.5$ ) скорость теплопередачи уменьшается и соответственно растет время задержки зажигания.

Подобные результаты получены для композита Al/MoO<sub>3</sub> в работах [12, 13]. На распространение реакции влияет не только химическая энергия, выделяемая во время реакции, но и механизм распространения. В [13] показано, что наиболее эффективный перенос тепловой энергии реакции осуществляется по конвективному механизму. В этом случае время задержки зажигания было минимальным при оптимальном стехиометрическом соотношении компонентов. В [14] исследовали влияние стехиометрического соотношения на давление и время задержки зажигания композитов Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и пришли к аналогичному заключению.

### 2.5. Воспламеняемость нанотермита с разным размером частиц Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На энергетические характеристики влияет также размер частиц оксида. На рис. 6 показано, что пиковое давление 3 627 ÷ 4 559 кПа получено во время реакций Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при размере частиц оксидов от 293 до 47 нм. Все зависимости  $p(t)$  подобны. Однако при  $d = 47$  нм пиковое давление Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было максимальным (4 559 кПа), а время задержки зажигания составило 27.20 мс, что явно меньше, чем в случае размера частиц Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 293 нм, когда оно составляло 38 мс. Давление и скорость его роста приведены в табл. 4. Результаты показывают, что малый размер частиц окислителя увеличивает скорость их нагрева, что приводит к уменьшению времени нагрева. Уменьшение размера ча-

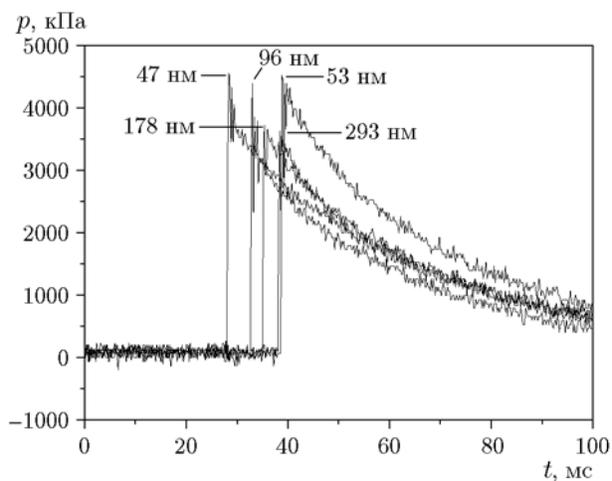


Рис. 6. Кривые воспламеняемости композита с разным размером частиц Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 4  
Давление и время задержки зажигания композита с разным размером частиц оксида

$d_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ , нм	$p_{\max}$ , кПа	$t_{ign}$ , мс	$t_{p_{\max}}$ , мс	$\dot{p}$ , ГПа/с
47	4 559	27.20	27.60	11.398
53	4 525	38.40	38.80	11.313
96	4 392	32.60	33.00	10.980
178	3 727	35.00	35.40	9.318
293	3 627	38.00	38.40	9.068

стиц уменьшает линейные масштабы, связанные с диффузией газа от частиц. Перераспределение энергии происходит быстрее при использовании более мелких частиц Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура также возрастает быстрее, что приводит к уменьшению времени, необходимого для расплавления частиц алюминия и их реагирования с оксидами. Все эти факторы приводят к увеличению скорости роста давления и уменьшению времени задержки зажигания, что подтверждено исследованиями [15].

Однако в случае, когда размер частиц Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивался с 47 до 53 нм, пиковое давление почти не уменьшалось, но время задержки зажигания сильно возрастало. Это может быть обусловлено более низкой степенью кристаллизации Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $d = 53$  нм. Результаты рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии показали присутствие аморфного Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (53 нм), прокаленного при 300 °С. Это, возможно, препятствовало

взаимодействию Al и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и уменьшало чувствительность реакции и, как следствие, увеличивало время задержки зажигания. Поэтому кристаллическая структура может быть еще одним важным фактором, влияющим на воспламеняемость композитов Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

На самом деле, механизм протекания химической реакции межмолекулярного композита (ММК) очень сложен. В процессе реакции реализуется множество физических и химических механизмов, таких как зажигание, горение, тепловыделение, теплопередача, массоперенос, диффузия, конвекция, изменение фазы, плавление, испарение, волны давления и образование сложных промежуточных продуктов, которые тесно взаимосвязаны и воздействуют друг на друга [1]. При этом горючий компонент Al и окислитель в ММК находятся в наноразмерном диапазоне частиц и обладают уникальными кинетическими характеристиками реакции, такими как размерная зависимость, диффузия и механизм энерговыделения [11]. Это сильно отличается от традиционной твердофазной реакции. Для реакции ММК свойственна неустановившаяся природа ее протекания, соединяющая в себе характер сверхбыстрой реакции и комплекса реакций в газовой, жидкой и твердой фазах.

Во время реакции ММК с разными оксидами образуются различные промежуточные продукты:  $\text{BiO}$  и  $\text{BiO}_2$  при реакции Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  при реакции Al/ $\text{CuO}$  [16]. Эти сложные реакционные процессы не позволяют полностью изучить механизм реакции ММК.

Механизм воспламенения во время реакции ММК также очень сложный. Он тесно связан с другими физическими и химическими механизмами и имеет много влияющих факторов. Исследование реакций нанотермитов на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  показало, что высокие температура и давление образуются за микросекунды при скорости распространения теплового фронта  $\approx 2500$  м/с [3]. Определенное значение числа Маха  $M \approx 7.35$  показало, что высокие температура и давление способствуют режиму гиперзвуковой детонации. В работе [16] построена модель давления для ММК на основе локального термодинамического равновесия. Самое высокое конечное давление наблюдалось для Al/ $\text{CuO}$  и Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , в основном оно было обусловлено частичным разложением жидкого оксида алюминия, так как теплота реакции способствует поддержанию высокой конеч-

ной температуры реакции  $3300$  °С.

В работе [17] моделировали кинетику реакции ММК и предположили, что во время реакции образуется и распространяется одномерная детонационная волна. По-видимому, высокое давление обусловлено тем, что время реакции значительно меньше, чем время воздействия ударной волны, распространяющейся от реагентов. Таким образом, вся энергия реакции передается газообразным продуктам почти мгновенно.

## ВЫВОДЫ

Нанотермиты Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с высокой воспламеняемостью были получены методом ультразвукового смешивания. Исследовано влияние типа оксидов, соотношения горючего компонента к окислителю и размера частиц оксидов на энергетические характеристики реакций термитов.

Полученные результаты показывают, что оксиды оказывают большое влияние на способность нанотермита к воспламенению. Композит Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  характеризуется самой высокой воспламеняемостью, наименьшим временем задержки зажигания и наибольшей скоростью роста давления среди исследованных нанотермитов (Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , Al/ $\text{CuO}$  и Al/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Очевидно, что существует оптимальное молярное соотношение для нанотермита Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . При увеличении размера частиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  давление нерегулярно монотонно уменьшалось. Это свидетельствует о том, что кристаллическая структура может быть еще одним важным фактором, влияющим на воспламеняемость во время реакций.

Исследование выполнено при поддержке Ведущей государственной лаборатории науки и технологии взрыва (Пекинский технологический институт, Китай) (проект № УВКТ16-06).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Y. J., Li Z. X., Yu H. Y., Feng C. G. Reaction mechanism of metastable intermolecular composite // Prog. Chem. — 2016. — V. 28, N 11. — P. 1689–1704.
2. Wang Y. J., Jiang Z. S., Feng C. G. Metastable intermolecular composite Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and its applications // Prog. Chem. — 2016. — V. 28, N 2-3. — P. 391–400.
3. Martirosyan K. S. Nanoenergetic gas-generators: Principles and applications // J.

- Mater. Chem. — 2011. — V. 21, N 26. — P. 9400–9405.
4. **Martirosyan K. S., Wang L., Vicent A., Luss D.** Synthesis and performance of bismuth trioxide nanoparticles for high energy gas generator use // Nanotechnology. — 2009. — V. 20, N 40. — P. 405609.
  5. **Sanders V. E., Asay B. W., Foley T. J., Tappan B. C., Pacheco A. N., Son S. F.** Reaction propagation of four nanoscale energetic composites (Al/MoO<sub>3</sub>, Al/WO<sub>3</sub>, Al/CuO, and Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) // J. Propul. Power. — 2007. — V. 23, N 4. — P. 707–714.
  6. **Puszynski J. A., Bulian C. J., Swiatkiewicz J. J.** Processing and ignition characteristics of aluminum-bismuth trioxide nanothermite system // J. Propul. Power. — 2007. — V. 23, N 4. — P. 698–706.
  7. **Wang L., Luss D., Martirosyan K. S.** The behavior of nanothermite reaction based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al // J. Appl. Phys. — 2011. — V. 110, N 7. — P. 074311.
  8. **Malchi J. Y., Yetter R. A., Foley T. J., Son S. F.** The effect of added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the propagation behavior of an Al/CuO nanoscale thermite // Combust. Sci. Technol. — 2008. — V. 180, N 7. — P. 1278–1294.
  9. **Wang L.** Nanoenergetic Gas Generators. — Houston: Univ. of Houston, 2011.
  10. **Huang F. T., Zhang L., Zhu S. G.** Preparation, performance and long-term storage of nano Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Acta Armamentarii. — 2015. — V. 36, N 8. — P. 1430–1436.
  11. **Levitas V. I., Asay B. W., Son S. F., Pantoya M.** Melt dispersion mechanism for fast reaction of nanothermites // Appl. Phys. Lett. — 2006. — V. 89. — P. 071909.
  12. **Pantoya M. L., Granier J. J.** Combustion behavior of highly energetic thermites: Nano versus micron composites // Propell., Explos. Pyrotech. — 2005. — V. 30, N 1. — P. 53–62.
  13. **Dutro G. M., Yetter R. A., Risha G. A., Son S. F.** The effect of stoichiometry on the combustion behavior of a nanoscale Al/MoO<sub>3</sub> thermite // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32, N 2. — P. 1921–1928.
  14. **Park C. D., Mileham M., Burgt L. G., Muller E. A., Stiegman A. E.** The effects of stoichiometry and sample density on combustion dynamics and initiation energy of Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metastable interstitial composites // J. Phys. Chem. — 2010. — V. 114, N 6. — P. 2814–2820.
  15. **Weismiller M. R., Malchi Y. J., Lee J. G., Yetter R. A., Foley T. J.** Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminum containing thermites // Proc. Combust. Inst. — 2011. — V. 33, N 2. — P. 1989–1996.
  16. **Baijot V., Glavier L., Ducere J.-M., Rouhani M. D., Rossi C., Esteve A.** Modeling the pressure generation in aluminum-based thermites // Propell., Explos. Pyrotech. — 2015. — V. 40, N 3. — P. 402–412.
  17. **Martirosyan K. S., Zyskin M., Jenkins C. M., Horie Y.** Modeling and simulation of pressure waves generated by nano-thermite reactions // J. Appl. Phys. — 2012. — V. 112, N 9. — P. 094319.

*Поступила в редакцию 15.01.2018.*

*После доработки 29.03.2018.*

*Принята к публикации 23.05.2018.*

---