

## Воспламенение смесей вольфрама с тетрафторэтиленом

С.Г. Вадченко, М.И. Алымов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*[vadchenko@ism.ac.ru](mailto:vadchenko@ism.ac.ru)

Смеси политетрафторэтилена (ПТФЭ) с металлами широко используются в пиротехнике благодаря высоким температурам, развиваемым при их горении. Это воспламенительные составы на основе смесей ПТФЭ с магнием и алюминием [1], замедлители горения [2], тепловые ловушки для защиты вертолетов и самолетов. Методом взрывного компактирования смесей порошков ПТФЭ с металлами, изготавливаются полимерные композиционные материалы различного назначения (конструкционные, антифрикционные, тепло-, звукоизоляционных и др.) [3]. В некоторых случаях необходима высокая плотность энерговыделяющих композитов, которая может быть достигнута с использованием в качестве наполнителя металлов с большим удельным весом, таких как вольфрам. В отличие от хорошо изученных реакций ПТФЭ с алюминием и магнием [4], сведений о кинетике реакции взаимодействия с вольфрамом, воспламенения, горения и детонации его смесей с ПТФЭ в литературе практически нет. В данной работе начаты исследования процессов воспламенения смесей порошков вольфрама и тетрафторэтилена с добавками алюминия.

Исходные компоненты – порошки вольфрама с размером частиц менее 10 мкм, фторопласта Ф-4НТД-2 (низкомолекулярный тонкодисперсный политетрафторэтилен) дисперсностью менее 5 мкм и алюминия АСД-1, дисперсностью менее 20 мкм смешивали в соотношении W-70 вес.%, Al-5 вес.%, (C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-25 вес.%. Смесь такого состава выбирали, чтобы основным продуктом реакции был карбид вольфрама WC. Добавки алюминия использовали в качестве энерговыделяющей добавки, которая инициировала реакцию горения. Смесей готовили в валковой мельнице и планетарной шаровой мельнице АГО-2. Из смеси порошков прессовали цилиндрические образцы диаметром 3 мм высотой 0,5–1 мм и массой 0,01–0,02 г. Давление прессования составляло 145 МПа. Образцы из порошка фторопласта прессовали при давлении 18 МПа. Воспламенение и горение смесей исследовали в атмосфере аргона при атмосферном давлении. Схема проведения экспериментов показана на рис. 1. Температуру воспламенения составов T<sub>c</sub> определяли в устройстве, внешний вид

которого показан на рис. 1. В экспериментах использовали микротаблетки диаметром 3 мм и высотой 0,5–1 мм. Масса таблеток составляла 0,01–0,02 г. Таблетки подвешивались в тигле из нитрида бора на термопару ВР5/ВР20 сваренную из прокатанных до толщины 10–15 мкм проволок. Нагрев таблетки осуществлялся тепловым излучением от тигля, который, в свою очередь, нагревался от графитовой фольги, через которую пропускался электрический ток.

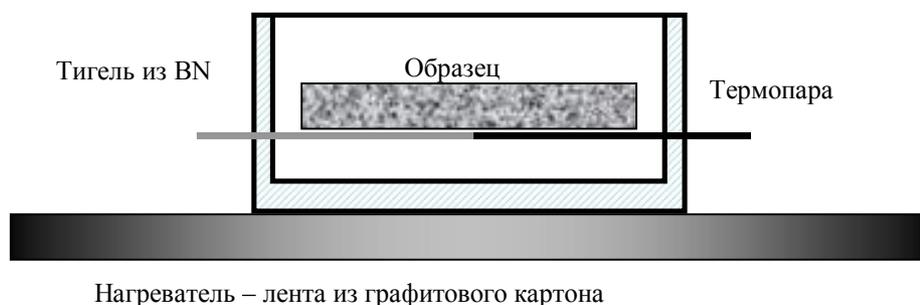


Рис. 1. Схема устройства для определения температуры воспламенения смесей.

Расчетные значения адиабатической температуры горения и состав продуктов реакции по программе «Thermo» приведены в таблице.

Исходная смесь	$T_{ad}$ , К	WC,	W <sub>2</sub> C	W	C	WF <sub>4</sub> , WF <sub>5</sub> (gas)	AlF <sub>3</sub> (gas)	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , CF <sub>2</sub> (gas)
W(70вес.%) + Al(5вес.%) + (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )n (25 вес.%)	3050	68.6	–	10	–	9	14.4	–
W (75вес. %) + (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) n(25 вес.%)	1635	57	–	–	–	32.4	–	10.4
WC (70вес. %) + Al (5вес. %) + (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )n (25 вес. %)	2840	–	64.1	–	7.2	12	15.5	–

Из таблицы видно, что расчетная адиабатическая температура горения смеси вольфрама с ПТФЭ не высока, и добавка 5 вес.% алюминия почти удваивает ее. Термограммы нагрева образцов показаны на рис. 2. При медленном нагреве образец прогревается равномерно и воспламеняется одновременно, на термограммах при этом наблюдается один пик температуры, при увеличении скорости нагрева наблюдается несколько всплесков, обусловленных неоднородностью температурного поля в образце. В предвоспламенительный период при нагреве смесей наблюдаются стадии аморфизации и плавления фторопласта (изотермический участок при температуре около 320°C). На кадрах видеозаписи процесс фазового перехода в образцах наблюдается в виде концентрической волны, распространяющейся от боковой поверхности образца к его центру. При фазовом переходе образец не меняет

геометрических размеров. При дальнейшем нагреве выше температуры термодеструкции ПТФЭ происходит вспенивание образца (около 600°C), вызванное испарением легколетучих полимеров и продуктов разложения (при температурах выше температуры деструкции 415°C). Воспламенение смеси  $Al+(C_2F_4)_n$  происходит при температурах ниже температуры плавления алюминия, что вызвано высокой активностью газообразных продуктов деструкции ПТФЭ и приводит к инициированию горения вольфрама с фторопластом. Дополнительной возможной причиной воспламенения смеси при температуре около 600°C может быть экзотермический эффект, наблюдаемый вблизи этой температуры при ДТА ПТФЭ и объясняемый окислительной термодеструкцией [5, 6].

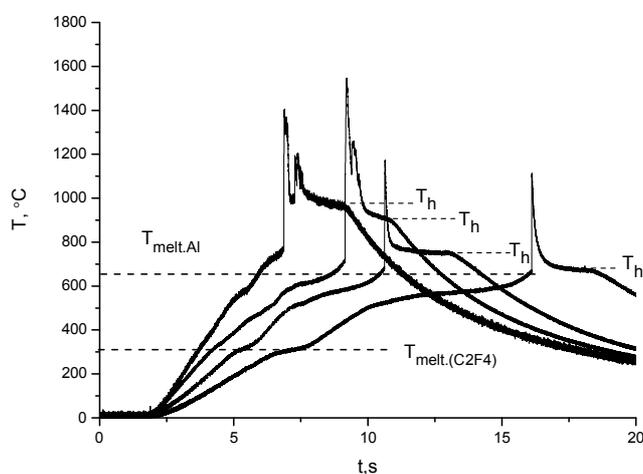


Рис. 2. Термограммы нагрева смесей  $W-Al-(C_2F_4)_n$  при различных температурах нагревателя  $T_h$ .

На рис. 3а показаны термограммы нагрева исходной смеси  $W(75\text{вес.}\%)+(C_2F_4)_n$  (25 вес%) и ее повторного нагрева после реакции. В области 600–700°C наблюдается ускорение роста температуры, но к воспламенению оно не приводит. Повторный нагрев образца свидетельствует о его инертности и завершении реакции. Без добавок алюминия горение вольфрама с фторопластом не инициируется вплоть до температур 1100 °C. Для определения ведущих стадий реакции были исследованы термограммы нагрева образцов, спрессованных из смесей, в которых вместо вольфрама использовался карбид вольфрама  $WC(70\text{вес.}\%)+Al(5\text{вес.}\%)+(C_2F_4)_n$  (25 вес%). На рис. 3б показаны термограммы нагрева смесей, в которых порошок вольфрама заменен на карбид вольфрама. Полученные результаты подтверждают результаты термодинамических расчетов (основное энерговыделение обеспечивают малые добавки

алюминия) и для технических приложений, вольфрам может быть заменен на более дешевый карбид вольфрама, имеющий близкую к вольфраму плотность.

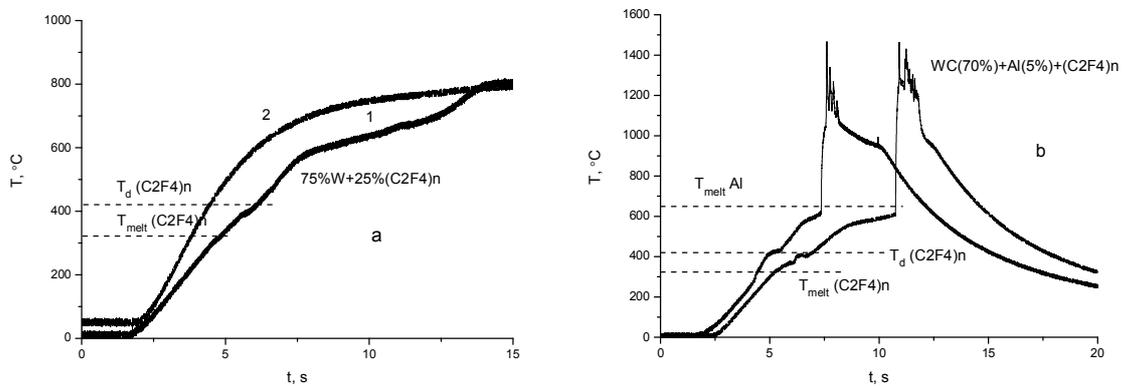
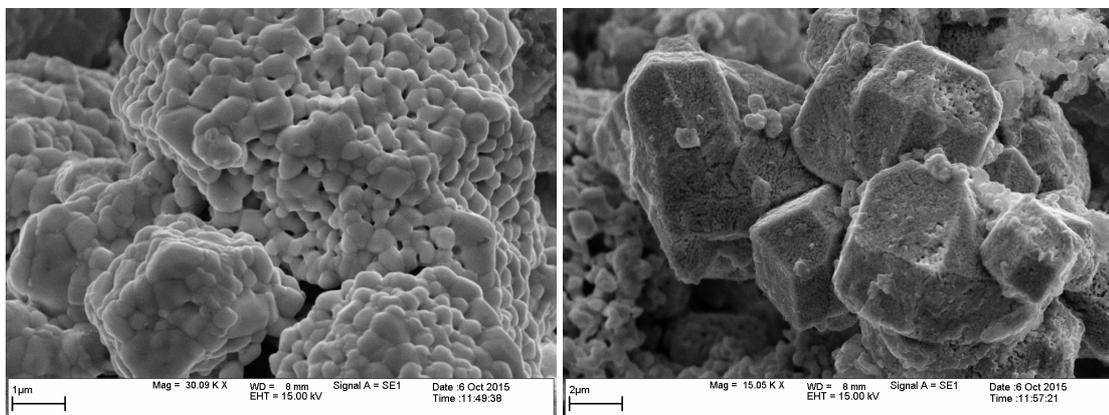


Рис. 3. Термограммы нагрева смесей W+ C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>: 1–нагрев исходного образца, 2–повторный нагрев (a) и смесей WC+Al+C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (b).

Горение системы W+ Al+(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> протекает в пульсирующем режиме с образованием фазы WC и небольших количеств W и W<sub>2</sub>C. Фаз, содержащих алюминий, не обнаружено, т.к. образующийся газообразный фторид алюминия удаляется из образца в процессе горения.



a

b

Рис. 4. Фотографии продуктов горения смеси 70%W+5%Al+25%(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, a – WC, b – W.

В процессе горения образуется мелкозернистые структуры (рис. 4a), представляющие собой спек зерен карбида вольфрама, выросших на поверхности исходных частиц вольфрама. Часть крупных частиц вольфрама остается не прореагировавшей (рис. 4b). Количество непрореагировавших частиц вольфрама, а также фазы W<sub>2</sub>C, незначительно, о чем свидетельствуют результаты термодинамического расчета и данные рентгенофазового анализа (рис. 5).

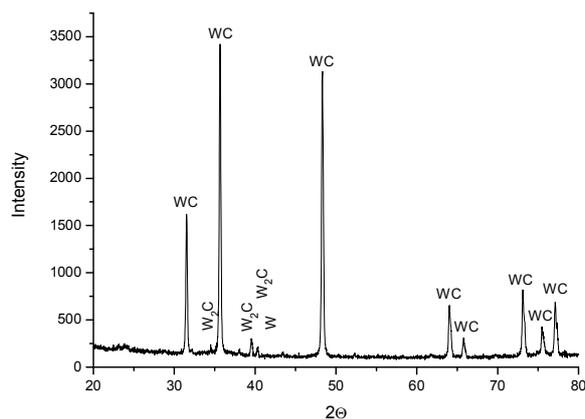


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов реакции в системе  $W+Al+(C_2F_4)_n$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00777\_a)

### Литература

- [1] Ф.Б. Полард, Дж.Б. Арнольд, Вспомогательные системы ракетно-космической техники, Мир, Москва, 1970, стр. 400.
- [2] Д.Б. Демьяненко, А.С. Дудырев, И.Г. Страхов, М.Н. Цынбал, Изв. Санкт-Петер. Гос. технол. Инс., 42, 16, (2012) 3-6.
- [3] Н.А. Адаменко, А.В. Фетисов, А.В. Казуров, Взрывная обработка металлополимерных композиций, Волгоград, изд-во ВолгГТУ, 2007, стр. 251.
- [4] С.А. Зелепугин, А.Ю. Долгобородов, О.В. Иванова, А.С. Зелепугин, Ударно-волновой синтез в твердых смесях, Изд-во ИОА СО РАН, Томск, 2012, стр. 230.
- [5] В.М. Бузник, В.Г. Курявый, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), ЛП, 3, (2008) 131-139
- [6] А.В. Тарасов, А.С. Алиханян, И.В. Архангельский, Неорганические материалы, 45, 7, (2009) 1-6.