

На правах рукописи



Ананьев Сергей Юрьевич

Физико-химические превращения углеродных наноструктур и реакционно-способных смесей при ударно-волновых воздействиях

01.04.14 Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук.

Научный руководитель: **Долгобородов Александр Юрьевич,**
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, главный научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Разоренов Сергей Владимирович,**
доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, заведующий лабораторией

Шаргатов Владимир Анатольевич,
кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», доцент кафедры химической физики

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук

Защита состоится «26» декабря 2018 г. в ___ ч. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.110.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2, актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН и на сайте <https://jiht.ru/>.
Отзывы и замечания по автореферату просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета

Автореферат разослан “_____” _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.110.02,
кандидат физико-математических наук



М.М. Васильев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Определение закономерностей различных физико-химических процессов в конденсированных средах при интенсивных ударно-волновых воздействиях является одной из фундаментальных задач физики высоких плотностей энергии. В данной работе рассмотрены два важных направления – исследования прочности углеродных нанотрубок и изучение протекания химических реакций в реакционно-способных смесях твердых компонентов в условиях импульсных ударно-волновых нагрузок.

Наноструктуры на основе углерода являются одним из перспективных материалов, обладающих высокой прочностью. В частности, это относится к углеродным нанотрубкам (УНТ), используемым в качестве армирующих волокон в композитах, что должно обеспечивать экономический эффект за счет снижения износа материалов. Экспериментальное исследование структурной устойчивости УНТ при динамических и статических нагрузках является первым шагом в разработке таких композитов.

Актуальность исследований физико-химических превращений в смесях с различной структурой при высоких давлениях и температурах определяется возросшим в последнее время интересом к новым энергетическим материалам с повышенными характеристиками энерговыделения. Для подготовки реакционно-способных систем используется предварительная механохимическая активация. Принципиальное преимущество и новизна такой активации состоит в том, что интенсивная механоактивация в планетарных или вибрационных мельницах приводит не только к перемешиванию компонентов на субмикронном уровне, но и к созданию дополнительных дефектов кристаллической структуры, повышающих общую химическую активность. Исследование перспективных механоактивированных энергетических композитов является актуальной задачей для формирования представления о механизме и роли механоактивации.

Цели диссертационной работы состоят в получении фундаментальной информации о структурных превращениях и химических реакциях веществ при высоких давлениях и температурах, а также экспериментальное исследование возможности создания новых энергоемких составов на основе смесей окислитель-горючее с повышенными скоростями энерговыделения в процессах горения и детонации с использованием наноразмерных компонентов и метода предварительной механохимической активации.

Для достижения поставленных целей были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1) Выполнить эксперименты по ступенчатому ударно-волновому нагружению УНТ в диапазоне давлений 14–98 ГПа с использованием ампул сохранения плоской

геометрии. Исследовать сохраненный материал, выполнить анализ полученных данных, определить характер и последовательность структурных превращений УНТ. Определить пределы стабильности УНТ при высоких давлениях и температурах. Определить возможность повышения прочности композиционной керамики на основе карбида кремния, легированной углеродными нанотрубками.

2) Провести экспериментальные исследования протекания реакции Al+Ni при ударно-волновом нагружении. Определить оптимальные условия ударно-волнового синтеза интерметаллида NiAl в цилиндрических ампулах сохранения. Определить оптимальные условия механоактивации смеси Al+Ni. Исследовать возможность протекания реакции Al+Ni в микросекундном диапазоне в условиях плоского нагружения высокоскоростными ударниками.

3) Исследовать ударно-волновое инициирование химических реакций в термитных смесях Al с оксидами металлов. Определить оптимальные условия механоактивации смесей алюминий-оксид для получения составов с наиболее высокими параметрами быстропротекающих процессов. Экспериментально определить яркостную температуру с помощью оконной методики. Экспериментально определить скорость горения для зарядов насыпной плотности.

Научная новизна

Впервые исследованы структурные превращения УНТ при ударно-волновом нагружении в диапазоне давлений до 98 ГПа. Полученные пределы сохранения структурной устойчивости одностенных и двустенных нанотрубок дополняют данные статических исследований и представляют самостоятельный интерес с фундаментальной точки зрения.

Впервые показана возможность ударно-волнового синтеза однородных по составу образцов интерметаллида NiAl из механоактивированных смесей порошков Al и Ni.

Впервые получены результаты по ударно-волновому инициированию и развитию реакции в механоактивированных термитных смесях.

Проведенные в данной работе эксперименты являются оригинальными, а примененные передовые методики исследований обеспечили соответствие полученных результатов мировому уровню.

Теоретическая и практическая значимость работы

Практической значимостью исследования УНТ является возможность их использования в качестве армирующего материала для повышения прочности композиционных материалов.

При взрывном синтезе интерметаллидов NiAl с использованием цилиндрических ампул сохранения нет принципиальных ограничений на размер получаемых заготовок, что важно для практических приложений. Синтез

интерметаллида при взрывном нагружении может оказаться благоприятным для получения ультрамелкозернистой структуры с повышенными пластическими свойствами.

Высокоэнергоемкие составы на основе смесей Al+оксид металла привлекательны не только как объекты фундаментальных исследований, но также как прототипы высокоплотных реакционных материалов различного назначения. В зависимости от состава, плотности и других физико-химических свойств реакционные материалы могут создавать различные эффекты от повышения температуры и образования вторичных очагов возгорания до увеличения фугасного действия.

Методология исследований предполагала проведение ударно-волновых экспериментов с использованием ампул сохранения различной геометрии, диагностику параметров процессов методами высокоскоростной фотографии, лазерной интерферометрии, оптической пирометрии и анализ продуктов превращений методами электронной микроскопии, рентгено-дифракционного и элементного анализов.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Пределы структурной устойчивости двустенных и одностенных углеродных нанотрубок при ударно-волновом нагружении.
- 2) Условия взрывного нагружения ампул сохранения, при которых реакция в смеси Ni-Al протекает практически полностью с образованием интерметаллида NiAl с небольшим количеством Al_3Ni_5 (< 5 %).
- 3) Количественные характеристики динамики реагирования реакционно-способных смесей алюминия с оксидами ряда металлов при импульсном ударно-волновом и электроискровом инициировании.
- 4) Оптимальные условия получения механоактивированных смесей Al с Ni и Al с CuO с повышенной реакционной способностью при горении и ударно-волновых воздействиях.

Личный вклад автора

Личный вклад автора являлся определяющим в работе и состоял в обсуждении поставленных задач, планировании, подготовке и проведении взрывных экспериментов, обработке полученных данных, анализе и интерпретации результатов, формулировке научных выводов и написании статей.

Достоверность полученных результатов

Применявшиеся в работе экспериментальные методики и приборы отличаются высоким уровнем разработки и позволили получить достоверные количественные и качественные данные. Выводы достаточно хорошо аргументированы полученными автором оригинальными экспериментальными результатами.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Russia, 2013, 2015, 2017; International Conference on Equations of State for Matter, Russia, 2014, 2016, 2018; Научная конференция МФТИ, Москва, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017; Международная конференция «Харитоновские тематические научные чтения», Саров, 2013, 2015, 2017; XIV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, Казань, 2014; Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва ИХФ РАН, Москва, 2014, 2017; VII Всероссийская конференция «Энергетические конденсированные системы», Черногоровка, 2016; XIII Международная конференция «Забабахинские научные чтения», Снежинск, 2017.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах, а также 9 статей в сборниках трудов российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения с основными результатами работы, списка сокращений и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 113 страниц текста, включая 57 рисунков. Список использованных литературных источников содержит 86 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, освещена степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

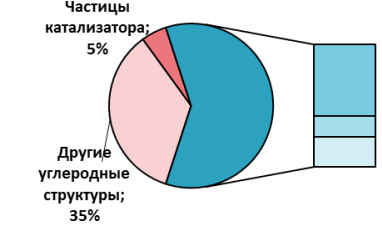
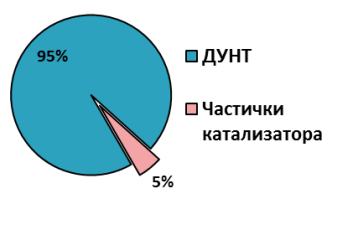

В первой главе описаны экспериментальные исследования структурных превращений нескольких типов УНТ, различающихся числом стенок и чистотой исходного материала, при ударно-волновом нагружении до давлений 14–98 ГПа, а также проведены исследования по повышению прочности матричных керамических материалов на основе SiC с добавками УНТ при квазистатических и динамических нагрузках.

В работе было исследовано три типа УНТ (*Таблица 1.1*). Исходный образец нанотрубок запрессовывался в стальные ампулы сохранения плоской геометрии до плотности 1.3 г/см³. Ампула нагружалась ударом алюминиевого (Ø100 мм, толщина 5–10 мм) ударника, ускоренного подрывом заряда ВВ. Максимальное давление в образце достигалось после нескольких отражений ударной волны от стенок ампулы и

варьировалось в пределах 14–98 ГПа. Продолжительность импульса давления составляла 0.6–1.9 мкс. Максимальные температуры в образцах оценивались с использованием уравнений состояния фуллерена C₆₀ и составляли от 550° К при 14 ГПа до 2750° К при 98 ГПа. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) выполнялись совместно с группой Ксавьера Дево (Xavier Devaux) в университете Лотарингии (Франция) на микроскопе CM200TEM с ускоряющим напряжением 200 кВ. Анализ методом комбинационного рассеяния света (КР) проводился в Техническом университете Лулео (Швеция) совместно с группой А.В. Солдатова с использованием лазерного излучения на пяти различных длинах волн на лазерных установках WITec CRM200 (532 и 632.8 нм), Bruker Senterra (785 нм) и Jobin-Yvon T64000 (458 и 514 нм).

Таблица 1.1

Типы исследуемых нанотрубок

 <p>Частицы катализатора; 5%</p> <p>Другие углеродные структуры; 35%</p> <p>ДУНТ; 35%</p> <p>ОУНТ; 10%</p> <p>МУНТ; 15%</p>	 <p>ДУНТ</p> <p>Частички катализатора</p> <p>95%</p> <p>5%</p>	 <p>ОУНТ</p> <p>Частички катализатора</p> <p>95%</p> <p>5%</p>
<p>CVD-УНТ с содержанием нанотрубок в исходном материале 60 %; Ø ОУНТ: 1 нм; Ø ДУНТ: 1.6-12 нм; Ø МУНТ: 15 нм; длина 2–10 мкм</p>	<p>CVD-ДУНТ с содержанием нанотрубок в исходном материале 95 %; Ø 3–5 нм; длина 1–5 мкм</p>	<p>HiPCO-ОУНТ с содержанием нанотрубок в исходном материале 95 %; Ø 0.8-1.2 нм; длина 0.1–1 мкм</p>

Образец первого типа (УНТ 60 %) нагружался до 14, 19, 26, 36, 52, 98 ГПа. Значительные повреждения УНТ начинаются при давлениях свыше 36 ГПа – УНТ сплющиваются, ломаются или раскрываются по оси до формирования листов графена. После давлений 52, 98 ГПа на ПЭМВР видны только сильно поврежденные нанотрубки, *Рис. 1.1*. Анализ пиков RBM-моды на спектре КР сохранённых образцов подтверждает более высокую структурную стабильность трубок с небольшим диаметром. Все пики RBM-моды полностью исчезают после давлений выше 36 ГПа, что свидетельствует о разрушении нанотрубок. Отношение интенсивностей D- и G-пиков растет с увеличением давления в эксперименте, *Рис. 1.2бв*, после 36 ГПа D-пик превосходит G-пик, что свидетельствует о значительном увеличении доли дефектов в структуре образца – это коррелирует с исчезновением RBM-моды. Пороговое значение давления структурной стабильности ДУНТ из образца первого типа находится между 26 и 36 ГПа.

Образец второго типа (ДУНТ 95%) подвергался ударно-волновому нагружению до давлений 7, 19, 26, 30, 36, 52, 67 ГПа. ПЭМВР-анализ образцов после 30 ГПа показал небольшое число поломанных нанотрубок, *Рис. 1.3*. После 36 ГПа в образце, кроме поломанных, выявлены частично «раскрытые» УНТ, а также многослойные

образования графена, что сопровождается резким увеличением отношения интенсивностей D- и G-пиков на спектре КР, *Рис. 1.4*. После 52 и 67 ГПа неповрежденных УНТ практически не обнаружено. ДУНТ большого диаметра оказались более восприимчивы к ударно-волновому сжатию, поскольку сигналы RBM-моды от их исчезают раньше, чем от ДУНТ малого диаметра, *Рис. 1.4а*, что подтверждает зависимость между предельным давлением разрушения и диаметром УНТ в экспериментах со статическим давлением [1]. После давлений свыше 30 ГПа RBM-мода не дает сигналов, интенсивности D- и G-пиков эквивалентны, но после 36 ГПа D-пик уже в значительной степени превосходит G-пик, *Рис. 1.4в*. Виден явный сдвиг и уширение G-пиков после ударно-волнового нагружения до 36 ГПа, *Рис. 1.4б*. Учитывая близкое к единице значение I_D/I_G и отсутствие сигналов RBM-моды после нагружения до 30 ГПа, пороговое значение давления структурной устойчивости ДУНТ типа лежит в промежутке между 26 и 30 ГПа, что дает более точную оценку критического давления для ДУНТ вследствие лучшей чистоты образца.

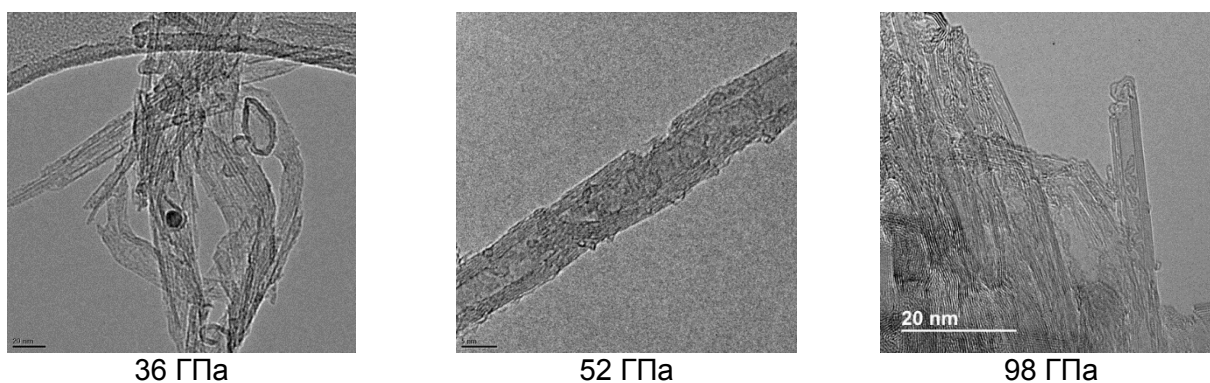


Рис. 1.1. ПЭМВР-фотографии образцов УНТ (60%) после ударно-волнового нагружения

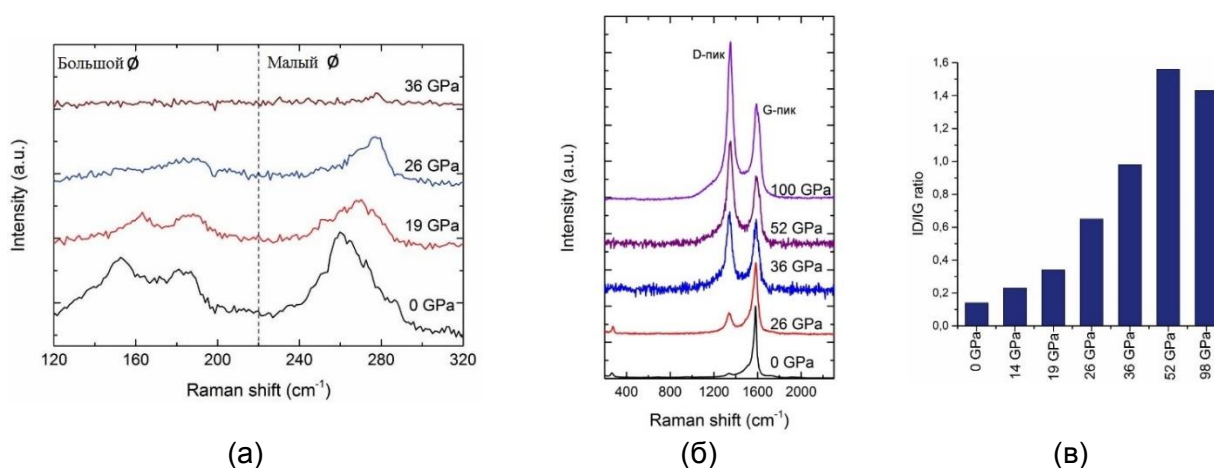


Рис. 1.2. Анализ образцов УНТ (60%) методом КР
 (а) – профили RBM-моды; (б) – профили D- и G-пиков; (в) – отношение интенсивностей D- и G-пиков

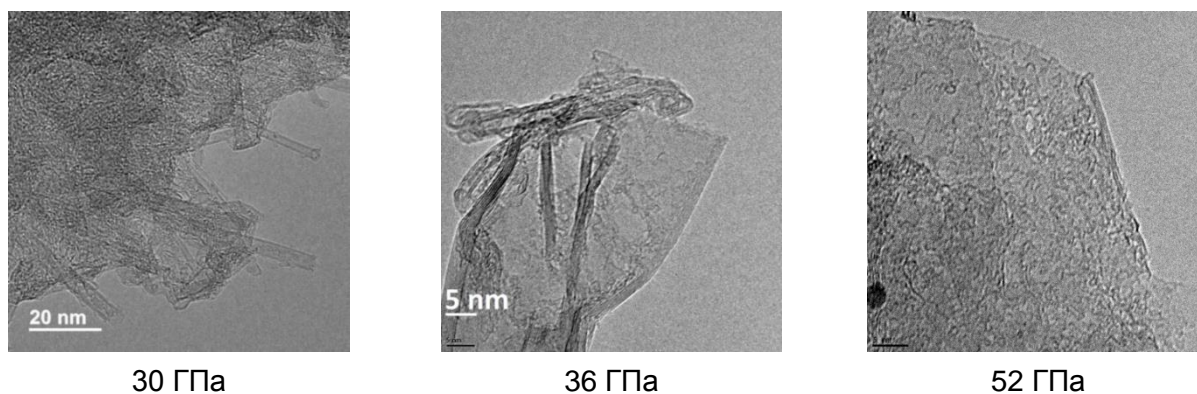


Рис. 1.3. ПЭМВР-фотографии образцов ДУНТ (95%) после ударно-волнового нагружения

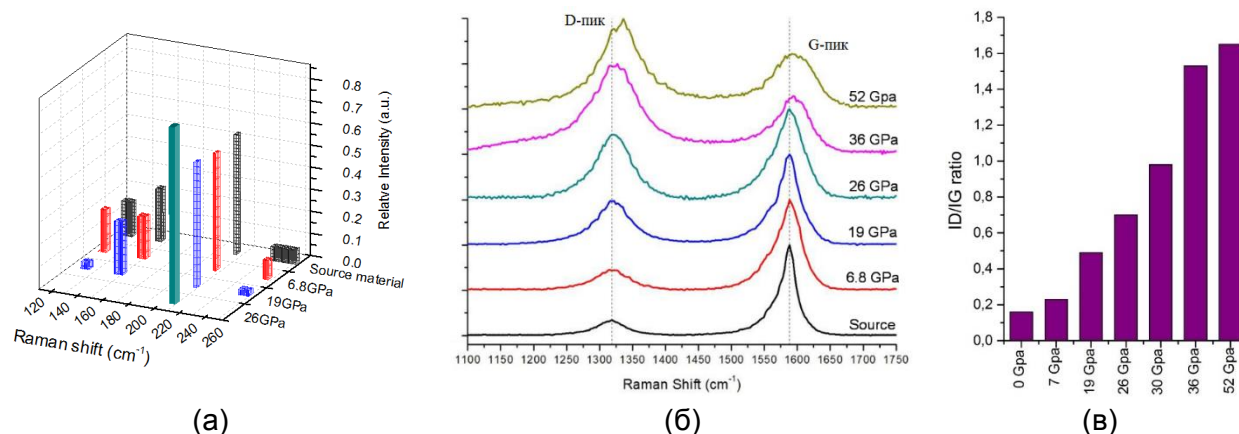


Рис. 1.4. Анализ образцов ДУНТ (95%) методом КР
 (а) – профили RVM-пиков; (б) – отношения интенсивностей D- и G-пиков;
 (в) – профили D- и G-пиков

Образцы нанотрубок третьего типа (ОУНТ) нагружались до 19, 26, 36, 52 ГПа. Целые ОУНТ полностью исчезают уже после нагружения до 26 ГПа, *Рис. 1.5*. Большинство нанотрубок разрушаются и превращаются в кусочки «мятого» графена. Данные ПЭМВР коррелируют со спектрами КР – у образца ОУНТ после давлений выше 26 ГПа отсутствуют сигналы RVM-моды. После 19 ГПа сигналы RVM-моды практически не снизились – в образце сохранилось преобладание нанотрубок, *Рис. 1.6а*. В отличие от образцов ДУНТ, не наблюдается корреляция между пороговым давлением и диаметром нанотрубки, что может быть вызвано воздействием высокой температуры в процессе нагружения образцов – расчётная температура разогрева образцов была близка к 850° К для 26 ГПа, поэтому возможен комбинированный эффект от воздействия высокой температуры и давления, однако вклад разогрева в разрушение УНТ сложно оценить. Высокое значение I_D/I_G после 26 ГПа (*Рис. 1.6в*), а также отсутствие сигналов RVM-моды означает полное разрушение нанотрубок, поэтому пороговое давление структурной стабильности ОУНТ находится между 19 и 26 ГПа, ближе к 19 ГПа. Так же, как и с образцами второго типа, видны сдвиг и уширение D- и G-пиков после нагружения до давлений выше 26 ГПа, *Рис. 1.6б*.

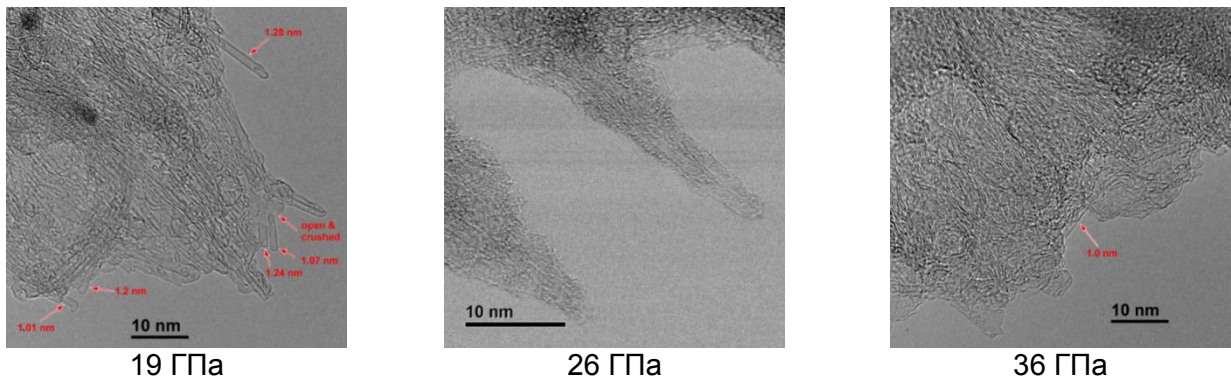


Рис. 1.5. ПЭМВР-фотографии образцов ОУНТ после ударно-волнового нагружения

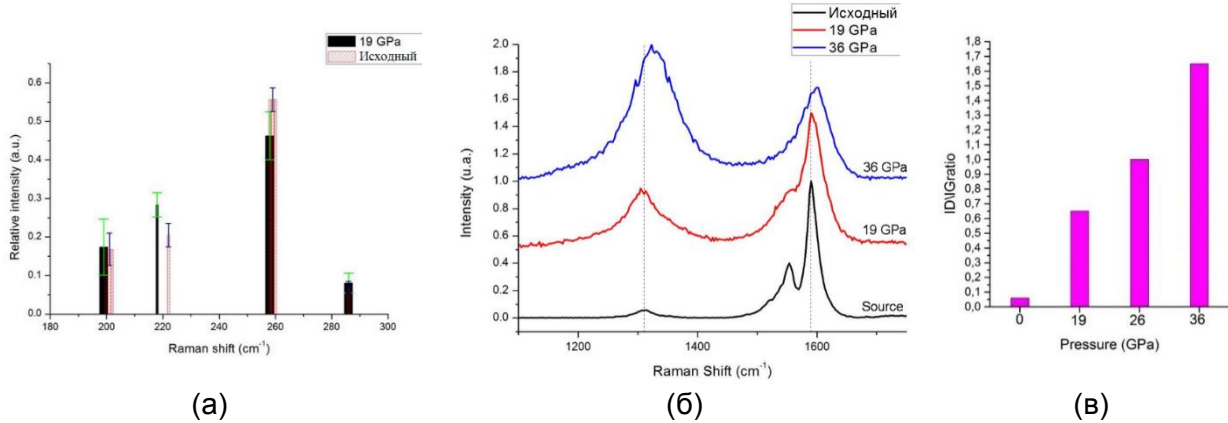


Рис. 1.6. Анализ образцов ОУНТ методом КР
 (а) – профили RVM-пиков; (б) – отношение интенсивностей D- и G-пиков;
 (в) – профили D- и G-пиков

Сравнение эффектов динамического и статического нагружения УНТ показывает, что динамическое сжатие оказывает большее влияние на структуру нанотрубок, чем статическое в сопоставимых давлениях [2]. Так, увеличение структурных повреждений при статическом сжатии образцов УНТ (60%) начинается только с 36 ГПа, а неповреждённые ОУНТ обнаруживаются при статическом сжатии вплоть до 35 ГПа. Различное поведение УНТ при динамическом и статическом сжатии можно объяснить возникновением сильных сдвиговых напряжений при ударном нагружении, приводящих к поломке и срезанию нанотрубок. Существенную роль в механизме разрушения нанотрубок при динамическом сжатии играют остатки катализатора, которые могут разрушать УНТ в процессе нагружения.

Совместно с Акоповым Ф.А. и сотрудниками РХТУ (Лукин Е.С., Попова Н.А.) изготовлены матричные композиты на основе SiC с УНТ. Для приготовления композитов использовали микронные порошки SiC со спекающими добавками из смеси алюмомагнезиальной шпинели и алюмоиттриевого граната (SiC+МУНТ-А) или с добавками аморфного бора $B_{ам}$ (SiC+МУНТ-В). Для армирования в материал добавляли 8% об. МУНТ. Образцы изготавливали горячим прессованием в среде аргона. Теоретическая плотность составила 3.13 г/см^3 для SiC+МУНТ-А и 3.03 г/см^3 для SiC+МУНТ-В. Прочностные свойства полученной керамики приведены в

Таблице 1.2. Полученные методом горячего прессования высокоплотные образцы с добавками аморфного бора пористостью менее 3 % продемонстрировали повышение пределов упругости и прочности на изгиб при статических воздействиях более чем вдвое по сравнению с керамикой на основе чистого карбида кремния.

Таблица 1.2

Сравнение упругих характеристик армированных композитов с керамическими образцами реакционноспеченного SiC

Состав образцов	Плотность ρ , г/см ³	Пористость, %	$\sigma_{изг}$, МПа	Модуль упругости, ГПа		
SiC+МУНТ-А	2.95	5.7	210	600		
SiC+МУНТ-А	3.13	0	450	750		
SiC+МУНТ-В	2.95	2.6	500	770		
SiC	3.039	–	330	390		
Прочность при статическом изгибе образцов армированных композитов по испытаниям по ГОСТ 25.604-82						
Образец	l, мм	P, кгс	b, мм	h, мм	$\sigma_{изг}$, МПа	
SiC+МУНТ-А	15	83	4.4	4.5	210±5.0	
SiC+МУНТ-В	21	78	4.6	3.3	490±5.0	

Эксперименты по ударно-волновому нагружению композитов проводились в ИПХФ РАН совместно с А.С. Савиных и Г.В. Гаркушиным. Образцы $\varnothing 25$ мм и толщиной 4–6 мм с пористостью около 3 % нагружались ударом 2 мм алюминиевой пластины, разогнанной до 0.6 и 1.8 км/с, через алюминиевый экран толщиной 2 мм. Измерения проводились комплексом VISAR с временным разрешением 0.8 нс. Регистрировалась профили скорости свободной поверхности образца как функции времени с последующим расчетом динамического предела упругости и динамической прочности на разрыв. Образцы имели достаточно высокую пористость, что привело к существенному нарастанию скорости на ударном фронте. В процессе нагружения при скорости ударника 1.8 км/с фиксировался выход на поверхность образца упругой волны, сопровождающийся скачком скорости поверхности, затем плавное нарастание скорости до максимального значения и разгрузочная часть импульса нагружения до момента откольного разрушения. В экспериментах максимальное давление превышало динамический предел упругости. В сравнении с экспериментами по нагружению высокоплотной керамики SiC измеренные значения σ_{HEL} SiC+МУНТ существенно ниже. Наиболее вероятной причиной отсутствия повышения динамической прочности легированной керамики является высокая остаточная пористость полученных образцов SiC+МУНТ.

Во второй главе описаны эксперименты по ударно-волновому синтезу интерметаллида NiAl в ампулах сохранения для получения конечного продукта за времена порядка 30 мкс, исследованы различные схемы механической активации смеси Al-Ni и возможность протекания реакции в микросекундном диапазоне при ударном сжатии механоактивированной смеси Al-Ni.

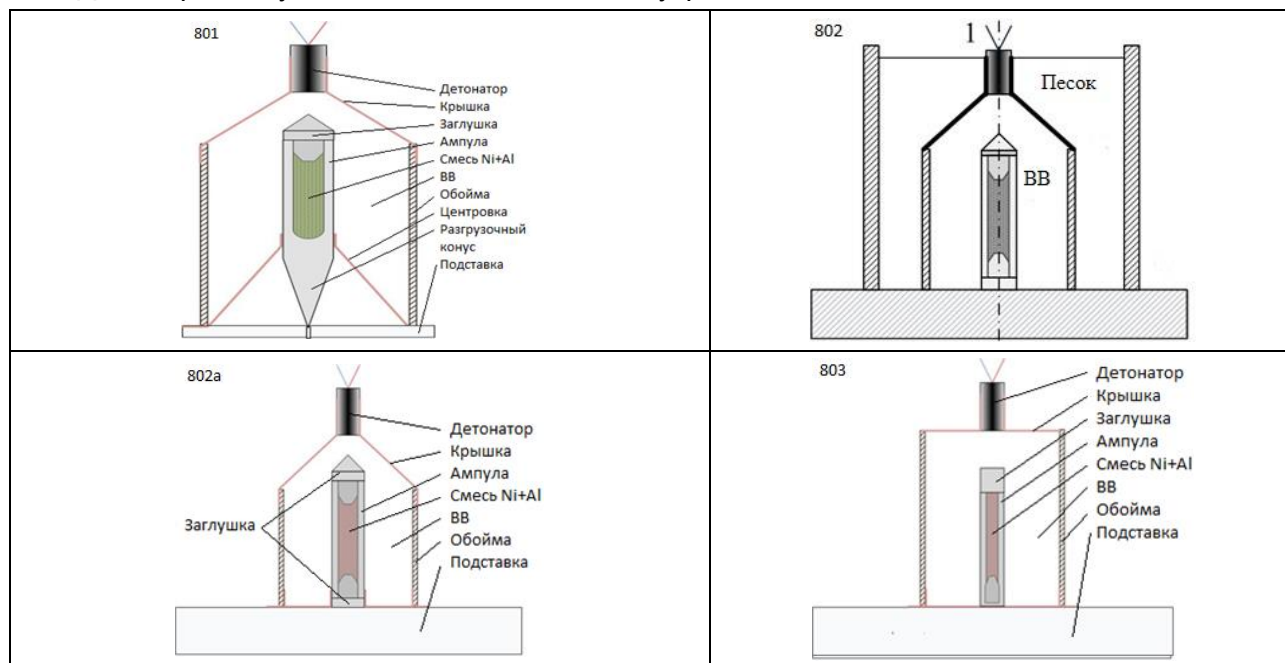
В экспериментах с цилиндрическими ампулами сохранения для осуществления симметричного обжатия использовали заряды на основе порошкообразного гексогена. Заряды формировали засыпанием порошка гексогена в корпус сборки до плотности 1.1 г/см^3 , что обеспечивало скорость детонации на уровне 6.4 км/с . Масса зарядов варьировалась в пределах $160\text{--}300 \text{ г}$. Исходный порошок алюминия представлял собой изолированные гранулы округлой формы линейным размером $1\text{--}10 \text{ мкм}$, покрытые тонкой плотной пленкой Al_2O_3 с размерами частиц $2\text{--}4 \text{ мкм}$. Порошок никеля представлял собой рыхлые конгломераты размером до 6 мкм , состоящие из субмикронных частиц. Порошки в массовой пропорции $\text{Ni/Al } 70/30$ смешивались в шаровой мельнице с нагрузкой $1:5$. Полученную смесь прессовали в ампулы до плотности $0.55\text{--}0.7$ от расчётной 5.27 г/см^3 . Пористость утрамбованного порошка составила $0.31\text{--}0.42$.

Для обеспечения заданных параметров нагружения и условий сохранения ампул конструктивные элементы взрывных сборок имели разное исполнение, *Таблица 2.1*. Скольжение детонационной волны вдоль поверхности ампулы вызывало в ней волну сжатия. Анализ ударно-волновой динамики показал, что динамическое воздействие на стенки ампул продолжалось более 30 мкс и изменялось в диапазоне до 25 ГПа , *Рис. 2.1*. Оценка температуры ампул сохранения согласно измерению скорости ее уменьшения после динамического нагружения дала значения $400\text{--}450 \text{ К}$.

Таблица 2.1

Конфигурации ампул сохранения

Диаметры ампул: внешний – $10, 14 \text{ мм}$, внутренний – $5, 8 \text{ мм}$; длина полости: 30 мм



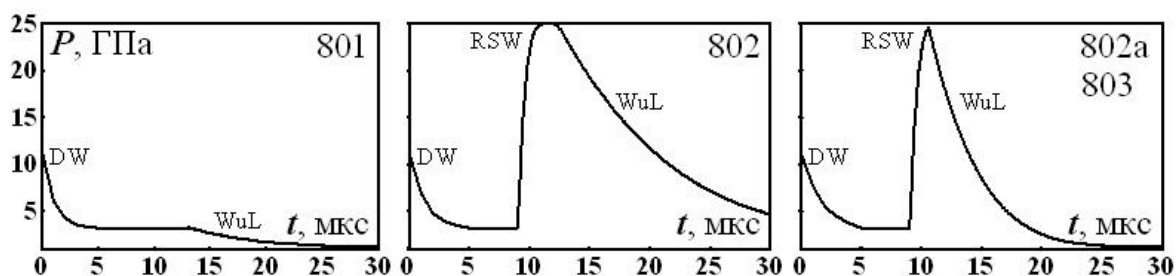


Рис. 2.1. Расчётное давление на поверхности стенок ампул
 DW – обозначение детонационной волны, RSW – обозначение отраженной ударной волны, WuL – обозначение волны разгрузки. Шкалу давления для сборки 802a следует умножить на коэффициент 1.4

Рентгенофазовый анализ на дифрактометре Ultima IV в линии $K\alpha$ меди показал образование интерметаллида NiAl во всех компактированных образцах. В образцах 801 и 802 также присутствовал Ni в количестве, не превышающем ~ 2 об. %, в образце 803 помимо интерметаллида NiAl присутствовал интерметаллид Al_3Ni_5 количестве ~ 5 об. %, свободный Ni не обнаружен. Таким образом, в случае конфигурации 803 обеспечена наибольшая полнота реагирования. В образце 801 поры имеют преимущественно правильную круглую форму диаметром 6–13 мкм, наблюдается микропористость (Рис. 2.2). В образце 802 поры имеют круглую форму диаметром 2–6 мкм, с включением крупных пор и трещин размерами 100–200 мкм, присутствует микропористость. В образце 802a микроструктура краевой области образует прерывистую сетку и изобилует микроскопическими порами, а в срединной области поры неправильной формы образуют изолированные друг от друга скопления. В образце 803 поры распределены равномерно и имеют круглую форму диаметром 0.5–3 мкм. Программными методами по снимкам плотность полученных образцов оценена в $4.5\text{--}5.8 \text{ г/см}^3$, доля непрореагировавшего вещества в 0.07–0.39.

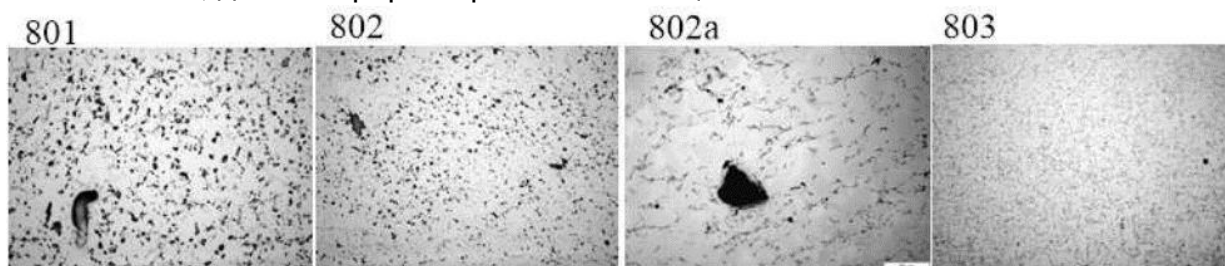


Рис. 2.2. Микрофотографии компактированной смеси порошков Ni-Al вблизи стенки ампулы в среднем сечении

Судя по микроструктурам, при взрывном обжиге ампул в смесях порошков Ni+Al сжатие и высокая температура продуктов детонации разогревают смесь у стенок в начале ампулы и инициируют реакцию, которая приводит к образованию интерметаллида в виде вытянутых зерен-дендритов, Рис. 2.3а,б. В начале ампул они ориентированы перпендикулярно стенкам ампулы, в конце ампул зерна-дендриты полностью вытянуты вдоль образца, в осевой части образуются зерна неправильной

формы. Затем, под воздействием ударных волн и последующей разгрузки в объеме ампул в материале происходят сдвиговые деформации, приводящие к образованию поперечных разрывов, *Рис. 2.3з.*

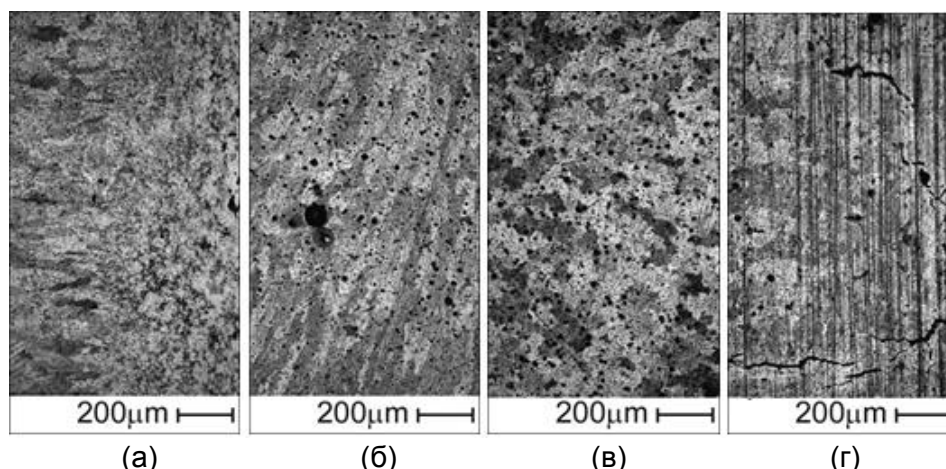


Рис. 2.3. Характерные микроструктуры интерметаллида NiAl в разных точках компактов (а) – периферия в начале компакта; (б) – периферия в конце компакта; (в) – ось компакта; (г) – конец компакта

Для выяснения возможности протекания реакции Ni+Al в микросекундном диапазоне непосредственно за фронтом ударной волны проведены эксперименты по ударно-волновому нагружению образцов плоскими ударниками. Для повышения реакционной способности проводилась предварительная механоактивация смесей, а также использовались наноразмерные порошки.

Для смесей микронных частиц основе порошков Ni ПНК-1 и Al ПП-2л с характерными размерами агломератов частиц около 100 мкм проведена серия опытов (*Таблица 2.2*) по механической активации (МА) эквиатомного состава стехиометрической смеси Al/Ni 31.5/68.5 в двух типах активаторов (Aronova и SPEX-8000). Ni-Al механохимически синтезируется практически полностью при 10 мин активации, а при более низких временах в системе сохраняются только исходные компоненты. Для восстановления стехиометрии после активации в инертной среде в опытах, начиная с D9, помол в инертной среде дополняли 1-минутной МА в присутствии гексана.

Таблица 2.2

Список активированных смесей Al-Ni

№	Смесь	Активатор	Масса состава, г	Среда	Длительность, мин
1	D7	Aronova	8.57	Ar + Hexane	5', 10', 20'
2	D8	SPEX-8000	6.86	Ar	10', 20', 30', 40', 60', 90', 120', 180'
3	D9	Aronova	12	Ar	5', 10', 10'+1' (Hexane)
4	D10	Aronova	12	Ar	7' (Ar)+ 1' (Hexane)
5	D11	Aronova	12	Ar	5' (Ar)+ 1' (Hexane)
6	D12	Aronova	24	Ar	1' (Ar) + 1' (Hexane по 30")
7	D13	Aronova	24	Ar	7' (Ar по 1') + 1' (Hexane по 30")

Реакцию синтеза Ni+Al в режиме СВС проводили при нагреве в муфеле образца массой 1 г в атмосфере инертного газа, возникновение реакции наблюдали визуально и фиксировали температуру вспышки. «Медленный», безвзрывной синтез реализовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при навеске 20 мг и скорости разогрева 10 град/мин. Механическая активация заметно снижает температуру СВС (с 630° до 310° С) и температуру начала твердофазной реакции при медленном прогреве. Из сравнения результатов следует, что активация в условиях опыта D10 характеризуется максимальным тепловым эффектом, эта схема активации принята за оптимальную.

Для опытов по ударно-волновому нагружению из составов с оптимальным временем активации прессованием в стальных пресс-формах изготавливались таблетки толщиной 2–5 мм с пористостью 20 %. Измерена скорость ударной волны в образце и скорость контактной границы образца с водяным окном. Явных особенностей, связанных с реакцией между компонентами, за время регистрации не наблюдается. Обработка результатов показана на Рис. 2.4 на диаграмме P-u. Для ударной адиабаты нереагирующей смеси Ni-Al приведена расчетная кривая, полученная в предположении аддитивности удельных объемов с использованием ударных адиабат компонентов.

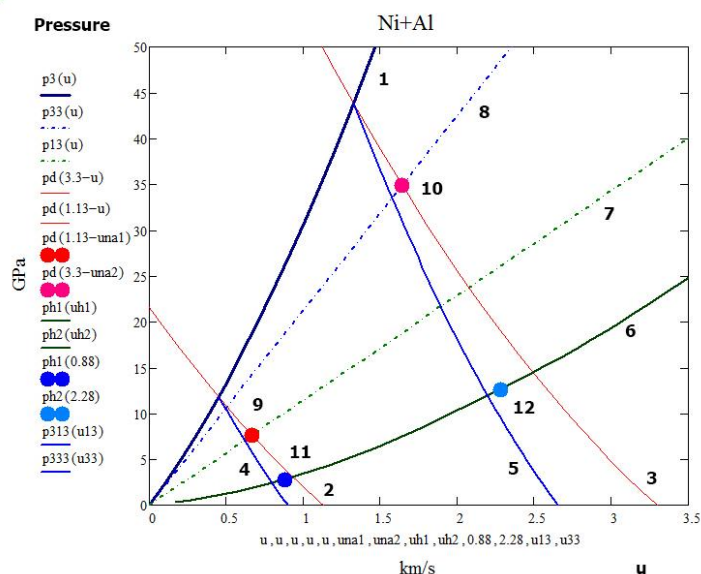


Рис. 2.4. Данные на ударной адиабате и изоэнтропе смеси Ni-Al
 1 – расчетная ударная адиабата; 2,3 – ударные адиабаты ударников; 4,5 – «зеркальные» изоэнтропы Ni-Al; 6 – адиабата воды; 7,8 – лучи $\rho_0 D$; 9,10 – точки на ударной адиабате; 11,12 – точке на изоэнтропе.

Полученные результаты не дают возможность оценить глубину протекания реакции, однако наблюдается существенное отклонение данных в сторону более высоких массовых скоростей по сравнению с расчетами для нереагирующей смеси, что потребовало дополнительных исследований. Помимо микронных смесей, изготавливались образцы на основе наноразмерных порошков Al – 100 нм, Ni – 80 нм.

Опыты проводились в двух постановках. В первой с использованием лазерного интерферометра VISAR определялась скорость границы образца с водяным окном, во второй за образцами помещались индикаторы CCl_4 или CHBr_3 , в которых определялся профиль давления по измерениям яркости свечения ударного фронта. Скорости алюминиевых ударников в опытах с VISAR – 1.4 и 3.3 км/с, с индикаторами – 2.9 и 3.6 км/с. По измерениям временных профилей в опытах с образцами различной толщины методом догоняющей разгрузки определялась скорость звука за ударным фронтом, а также состояние на изоэнтропе при разгрузке ударно-сжатой смеси Al+Ni в воду, CCl_4 или CHBr_3 [3]. Анализ данных (Рис. 2.5) позволяет предположить начало реакции за времена менее 1 мкс, однако не позволяет сделать заключения о степени протекания реакции. Анализ осложняется отсутствием данных по ударным адиабатам пористых образцов из наноразмерных Al и Ni. Имеющиеся в литературе данные по ударным адиабатам пористых Al и Ni относятся к смесям на основе микронных компонентов. Ударное сжатие пористых материалов из наноразмерных частиц должно приводить к существенно большему разогреву системы по сравнению с образцами из микронных частиц. Поэтому сложно оценить вклад разогрева системы за счет химической реакции или за счет сжатия пористого образца из наночастиц.

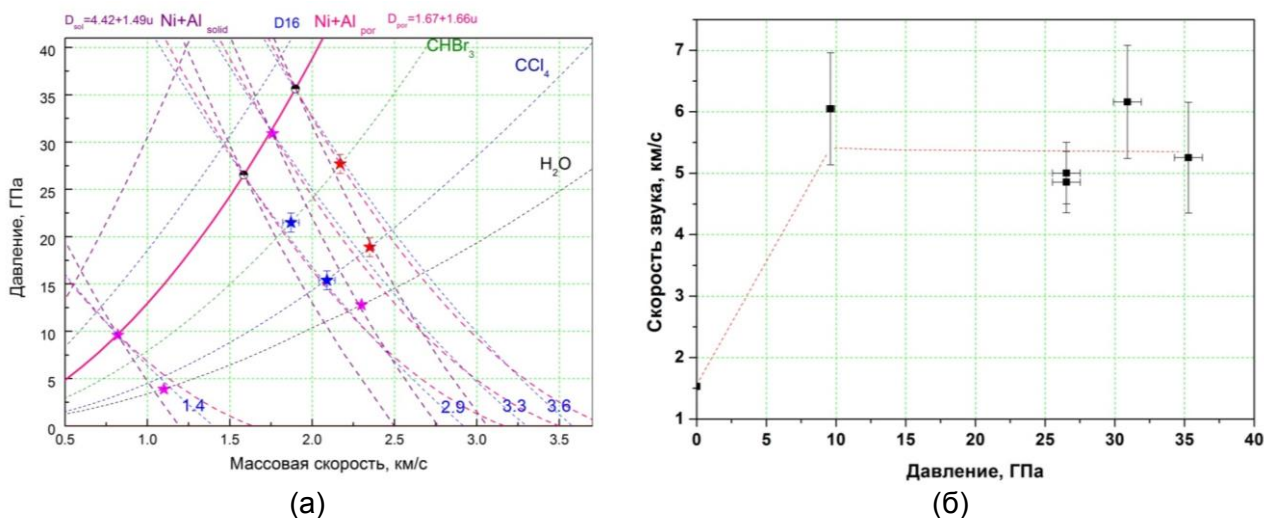


Рис 2.5. (а) – ударная адиабата смеси Ni-Al и экспериментальные точки (звездочки) на изоэнтропах разгрузки в воду, CHBr_3 и CCl_4 при скоростях алюминиевого ударника 1.4, 2.9, 3.3 и 3.6 км/с. (показаны также ударные адиабаты использованных в экспериментах материалов и расчетная адиабата беспористой смеси Ni+Al с зеркальными отражениями); (б) – скорость звука (Эйлерова) за фронтом ударной волны в смеси нанопорошков Ni-Al

В третьей главе отражены результаты сравнительного исследования по отбору наиболее быстро реагирующей высокоплотной термитной смеси на основе порошков Al и оксидов металлов; результаты поиска оптимальных режимов механоактивации $2\text{Al} + 3\text{CuO}$, электроискровому и ударно-волновому инициированию этой смеси, динамике догорания облака продуктов.

Исследовались реакции в смесях металл-окислитель, реагирующих с высокой теплотой: $\text{Hf}+(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, $\text{Zr}+(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, $\text{Al}+\text{CuO}$, $\text{Al}+\text{WO}_3$, $\text{Al}+\text{MoO}_3$, $\text{Al}+\text{MoO}_3+(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, $\text{Al}+\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{AlCuO}+\text{HfC}_2\text{F}_4$. В качестве исходных металлических материалов и окислителей использованы промышленные порошки с размерами частиц 20–100 мкм, а также наноразмерный порошок MoO_3 . Компоненты смешивали в разных весовых пропорциях, механоактивацию пределах 7-15 мин проводили в вибрационной мельнице, затем изготавливали образцы в виде таблеток $\varnothing 8$ мм.

Исследование динамики области химического превращения проводили при диспергировании материала образцов через сопло типа «очко» в стальной преграде, съемку области свечения проводили камерой Cordin 222-4G с экспозицией 50–100 нс в течение 1600 мкс. В зависимости от состава смесей скорость перемещения области свечения изменялась от 260 до 450 м/с. Скорость расширения области свечения варьировалась от 3.5 до 35 $\text{мм}^2/\text{мкс}$. Наиболее яркое свечение получено для активированных составов Al/CuO (18.5/81.5 вес.) и Al/MoO_3 (25/75 вес.), при этом длительность свечения не превышала 250 мкс. Наибольшая длительность свечения получена для комбинированной смеси $\text{AlCuO}+\text{HfC}_2\text{F}_4$, что связано с активным догоранием гафния с кислородом воздуха.

Дальнейшая работа была сосредоточена на изучении смеси $2\text{Al}+3\text{CuO}$. В качестве исходных компонентов использовались микронные и наноразмерные порошки: промышленная пиротехническая пудра Al ПП-2л (50–100 мкм \times 2–5 мкм), CuO (20–50 мкм), наноразмерные V-Alex (100–200 нм) и $n\text{CuO}$ (50–80 нм). Смеси готовились в стехиометрическом весовом соотношении Al/CuO 18.5/81.5, теоретическая максимальная плотность такой смеси 5.13 $\text{г}/\text{см}^3$. Для смешения и активации смесей использовались вибрационная мельница конструкции Аронова и планетарная «Активатор-2SL». Полное время активации изменялось от 1 до 60 мин. Механохимическую обработку смесей проводили в инертной среде в присутствии гексана. Для составов используются следующие обозначения: $\text{Al}/\text{CuO}(v)$ и $\text{Al}/\text{CuO}(p)$ – микронные компоненты, активация в вибрационной и планетарной мельницах, $n\text{Al}/n\text{CuO}$ – наноразмерные порошки, активация в планетарной мельнице.

Для оценки характеристик и оптимальных условий приготовления МАЭК использовался метод определения температуры горячей поверхности, разработанный В.Г. Кириленко (ИХФ РАН) [4], при котором определяется температура T воспламенения навески МАЭК при контакте с предварительно нагретой медной поверхностью. Одновременно с T определялась временная задержка воспламенения, которая возрастала с уменьшением T и при некотором минимальном значении последней происходил необратимый срыв процесса воспламенения. Температуры воспламенения большинства смесей, активированных в условиях, при которых в МАЭК нет конечных продуктов реакции, лежат в диапазоне от 200° до 350° С.

Избыточная активация составов (2–5 кДж/г), когда на стадии активации в смеси уже наблюдается частичная реакция с образованием Cu , ведет к дальнейшему снижению T до 170°C и одновременно к снижению скорости горения.

Измерения скоростей горения МАЭК проводились в опытах с низкоплотными зарядами пористостью от 50–75 % в металлических, пластиковых или стеклянных трубках диаметром от 5–10 мм. Наибольшее число опытов проведено при иницировании горения импульсным (30–50 мс) нагревом нихромовой проволоки (2.8–3 Ом). По результатам опытов определялась средняя скорость горения на расстоянии 100 мм от места поджига. Механоактивация до оптимальных доз приводит к значительному увеличению скорости горения, *Рис. 3.1а*. Величина скорости зависит от размера и формы частиц исходных компонентов, плотности и дозы активации. Наиболее высокие скорости были получены для смесей Al/CuO(v) и Al/CuO(p) при относительной плотности около 0.3. Процесс ускоряется от медленного горения со скоростями на уровне 10 м/с до высокоскоростного 400–700 м/с. Данные по скоростям горения показали, что МАЭК на основе пиротехнической пудры при дозе активации около 1.8 кДж/г обладают наибольшей реакционной способностью.

Яркостная температура продуктов горения измерялась в видимом диапазоне с помощью четырехканального пирометра с эффективными длинами волн 500, 600, 700 и 800 нм). Порошок МАЭК массой около 5 г порционно засыпался в металлическую трубку диаметром 15–20 мм и уплотнялся до плотности 0.3–0.4 от максимальной. Для иницирования использовался нагрев нихромовой проволоки или электрический разряд между двумя электродами. В зависимости от состава и условий активации температура T_b продуктов горения различных МАЭК изменялась от 2500°K до 3800°K . Наибольшая T_b (до 3800°K) получена для Al/CuO(v) при дозе активации около 2 кДж/г, *Рис. 3.1б*. Дальнейшее увеличение дозы приводит к снижению температуры, что согласуется с данными по температурам воспламенения и скоростям горения. Для всех исследованных смесей наблюдается большой разброс яркостных температур на различных длинах волн (до 400°K), что может свидетельствовать о существенной неравновесности состояния продуктов химической реакции.

Динамика разлета продуктов при ударно-волновом иницировании различных по активации смесей изучалась в опытах с нагружением прессованных таблеток (массой 1 г и пористостью 10–36 %) через стальной поршень (1 г) продуктами взрыва заряда гексогена (1 г). В результате ударно-волнового воздействия в смеси инициировалась химическая реакция, продукты которой выбрасывались через сопло в стальной преграде диаметром 3–5 мм. При выходе ударной волны на границу таблетки с воздухом в материал таблетки отражается волна разрежения, в которой происходит диспергирование таблетки на кластеры с очагами первичного иницирования химического взаимодействия. Одинаковая динамика инертного и

реагирующего потоков (Рис. 3.2) показывает, что выделение химической энергии в потоке частиц практически не влияет на его скорость. Трековые следы поперечных фольгах-свидетелях подтверждают присутствие дисперсного материала смеси в потоке.

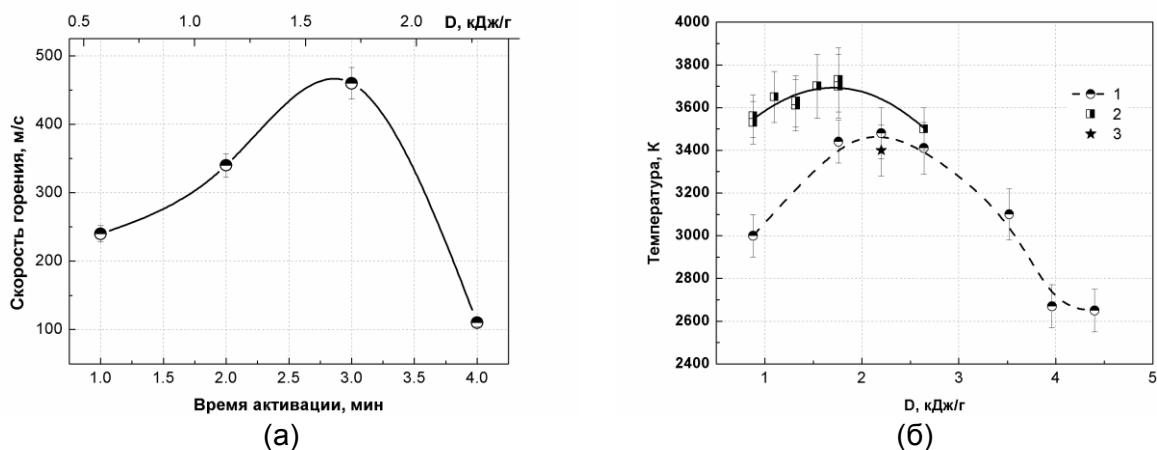


Рис. 3.1. (а) – скорость горения Al/CuO(p) в зависимости от времени (дозы D) активации; (б) – зависимости яркостной температуры от дозы активации для различных смесей: 1 – Al/CuO(v); 2 – Al/CuO(p); 3 – nAl/nCuO

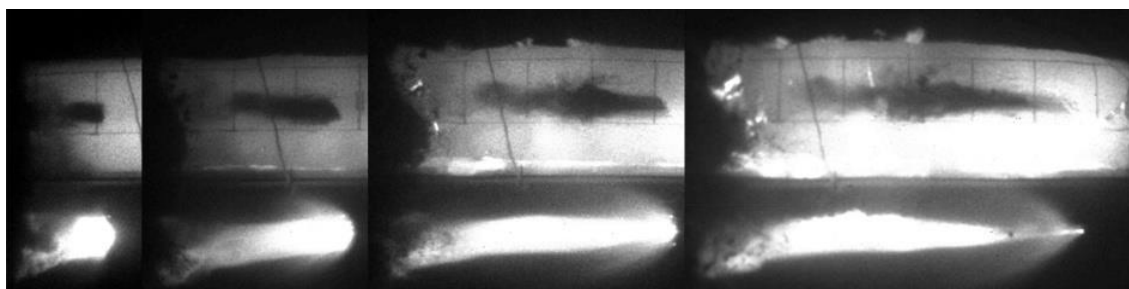


Рис 3.2 Кадры скоростной фотосъемки процесса разлета продуктов при одновременном взрывном нагружении инертной (LiF+CuO) и реагирующей (Al+CuO) смесей через сопло 5.5 мм. Скорость потоков 491 м/с. Экспозиция 1 мкс, между кадрами 350 мкс

Динамика потока определена при скоростном фотографировании области свечения в течение 5 мс и по хронограммам замыкания плазмой потенциальных электродов. Скорость центра области свечения увеличивается от ~240 до ~650 м/с с увеличением диаметра сопла, а увеличение площади продольного сечения области свечения достигает 35 мм²/мкс к моменту времени 200 мкс. Динамика сгорания материала диспергированных таблеток из смесей с временами активации 2–20 мин практически не различается до 500 мкс, затем площадь продольного сечения области свечения идет на убыль. Скорость потока практически не меняется при нагружении таблеток с разной (15–35 %) исходной пористостью. По измерениям в нескольких опытах среднее значение удельного электрического сопротивления газообразных частично ионизованных продуктов реакции в потоке составляет 10⁷ Ом*мм²/м.

В опытах по электроискровому (длительность импульса тока через искру ~1 мкс) инициированию компактированной смеси с пористостью 50–70 % в стеклянной

трубке диаметром 5.5 мм при токах <150 А через электрическую искру формируется неустойчивый режим горения, имеющий фрактальную структуру (Рис. 3.3б). По мере увеличения тока искры однородность свечения возрастает и при 350 А горение смеси идет в однородном режиме. Опыты выявили наиболее сильное влияние времени механоактивации, пористости смеси и амплитуды тока на период индукции (интервал времени от момента иницирования до образования границы между горячей и исходной смесями) и скорость протекания химического взаимодействия. Это предполагает ведущую роль фильтрационного механизма в переносе энергии для иницирования химического взаимодействия на холодных участках смеси.

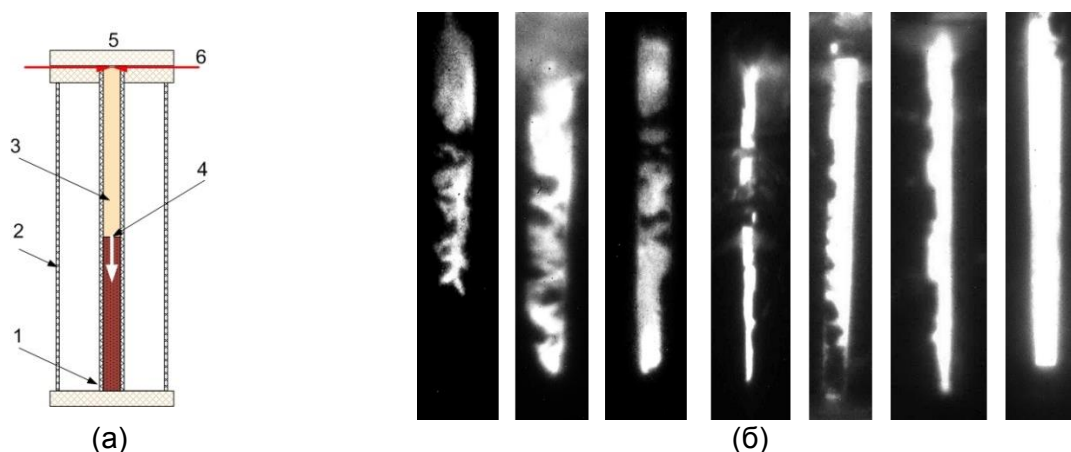


Рис. 3.3. Неоднородности свечения при различных токах искры
 (а) – схема сборки: 1 – стеклянная трубка; 2 – контейнер с водой; 3 – горящая смесь; 4 – граница между горячей и исходной смесью; 5 – электроискровой промежуток 0.1–1.0 мм; 6 – электроды \varnothing 0.1–0.5 мм;
 (б) – возрастание тока иницирования слева-направо

Газообразные продукты реакции конденсируются в форме частиц с размерами от нескольких нм до сотен мкм. На Рис. 3.4а показана крупная (>10 мкм) шарообразная частица Al_2O_3 , состоящая из слипшихся субмикронных частичек Al_2O_3 , жидкая медь застыла на поверхности в виде капли и прослоек между мелкими частичками Al_2O_3 . Также в продуктах содержится большое количество наноразмерной медной «пыли», сконденсировавшейся из парообразной фазы, Рис. 3.4б.

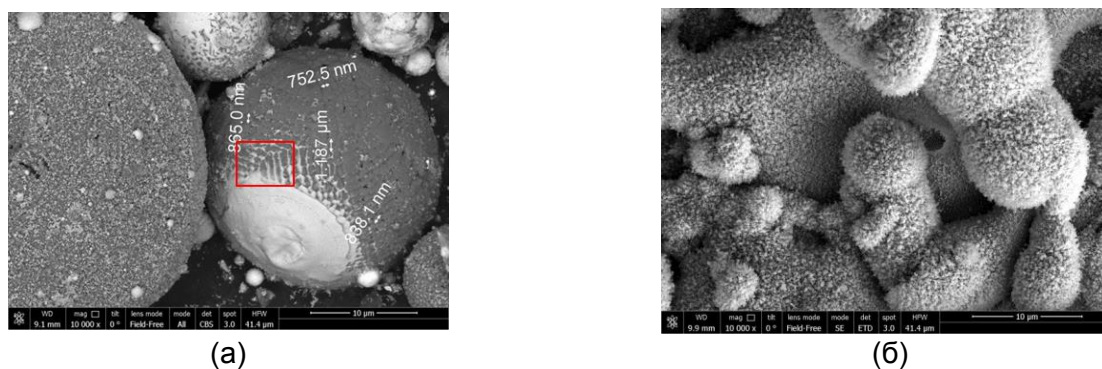


Рис. 3.4. Продукты горения смеси Al/CuO(v)
 (а) – шарообразные частицы Al_2O_3 , светлые – Cu, темные – Al_2O_3 ;
 (б) – конденсат из наночастиц Cu

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. При динамическом сжатии до пороговых давлений нанотрубки ломаются, укорачиваются, сжимаются и «разворачиваются» в листы графена. Пороговое давление структурной устойчивости ДУНТ находится в промежутке 26–30 ГПа, ОУНТ – между 19 и 26 ГПа, ближе к уровню 19 ГПа, что существенно ниже, чем при статическом сжатии;
2. Изучены механические свойства керамических композитов на основе SiC, упрочненных УНТ, при статическом и ударно-волновом нагружении. Показано, что введение УНТ увеличивает прочность керамики при квазистатическом нагружении более, чем в два раза.
3. Найдены условия взрывного нагружения ампул сохранения, при которых реакция Ni-Al протекает практически полностью с образованием интерметаллида NiAl с небольшим количеством Al_3Ni_5 (< 5 %) при давлении ударного сжатия свыше 10 ГПа. Исследована возможность протекания реакции Ni-Al в микросекундном диапазоне. Полученные результаты пока не дают возможность оценить глубину протекания реакции, однако наблюдается существенное отклонение данных в сторону более высоких массовых скоростей по сравнению с расчетами для нереагирующей смеси;
4. Изучена динамика ударно-волнового и электроискрового инициирования реакции в механоактивированных термитных смесях Al с оксидами металлов. Наибольшая интенсивность свечения наблюдается у смесей Al/CuO, Al/MoO₃ и Al/CuO+Hf/Ф4, причем смесь с MoO₃, при равных условиях, сгорает быстрее. При ударно-волновом инициировании смеси Al/CuO в свободном пространстве формируется поток исходных частиц и светящееся облако газообразных продуктов реакции, распространяющееся со сверхзвуковой скоростью. Распространение химической реакции в потоке обеспечивается разлетающимися кластерами продуктов, переносящими первичные очаги химической реакции. Выделение химической энергии в потоке частиц не влияет на его скорость. В облаке присутствуют газообразные частично ионизованные продукты реакции, образующие при остывании кластеры и наночастицы конечных твердых продуктов. В зависимости от типа смеси и дозы активации яркостная температура в облаке продуктов составляет 2500–3800° К. Использование наноразмерных компонентов нецелесообразно, поскольку не позволяет получить более высокие параметры.
5. Определены оптимальные условия повышения реакционной способности смесей Al с Ni, Al с CuO в механохимических активаторах. Для смесей на основе микронных порошков Al и Ni максимальный тепловой эффект достигается при перемешивании в мельнице Аронова в течение 7-ми минут в атмосфере аргона с последующей обработкой в течение 1-ой минуты в среде гексана. Для стехиометрических смесей на основе микронных порошков Al и CuO максимальные параметры достигаются при дозе активации около 2 кДж/г).

Список цитируемой литературы

1. X. Yang, G. Wu, J. Dong Structural transformations of double-wall carbon nanotubes bundle under hydrostatic pressure. // Applied Physics Letters, 2006, 89, 113101;
2. S. You, M. Mases, I. Dobryden et al. Probing structural stability of double-walled carbon nanotubes at high non-hydrostatic pressure by Raman spectroscopy // High Press. Res., 2011, 31, N1, 186-190;
3. Гоголя М.Ф., Долгобородов А.Ю. Индикаторный метод исследования ударных и детонационных волн // Химическая физика. 1994. №12. С.118-127.
4. А.Ю. Долгобородов, В. Г. Кириленко, А.Н. Стрелецкий, И.В. Колбанев и др. Механоактивированный термитный состав Al/CuO // Горение и взрыв, 2018, Т.11, №3, С. 103-113.

Основные результаты диссертации представлены в следующих публикациях:

1. Maxime Noël, Sergey Ananev, Mattias Mases, Xavier Devaux, Juhan Lee, Ivan Evdokimov, Manuel Dossot, Edward McRae, Alexander V. Soldatov Probing structural integrity of single walled carbon nanotubes by dynamic and static compression // Physica Status Solidi (b) 2014, V.8, I. 11, p. 935–938;
2. Ananev S.Yu., Deribas A.A., Drozdov A.A., Dolgoborodov A.Yu., Morozov A.E., Povarova K.B., Yankovsky B.D. Dynamic compaction of Ni and Al micron powder blends in cylindrical recovery scheme // Journal of Physics: Conf Ser., 2015, V653, N1, pp.12037-12040;
3. Ananev S.Yu., Dolgoborodov A.Yu., Shiray A.A., Yankovsky B.D. Shock initiation of exothermic reactions in mechanically activated mixtures // Journal of Physics: Conference Series (JPCS), 2016, V.774, N.1., pp. 12069-12078;
4. Ananev S.Yu., Yankovsky B. D., Dolgoborodov A.Yu. The combustion of Al+CuO powder mixture under shock wave initiation of the reaction // Journal of Physics: Conference Series (JPCS), 2018, V. 946, C.1, pp. 12054-12061;
5. Botella Vives, Pablo and Devaux, Xavier and Dossot, Manuel and Garashchenko, Viktor and Beltzung, Jean-Charles and Soldatov, Alexander and Ananev, Serg Single-walled carbon nanotubes shock-compressed to 0.5 Mbar // Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics, 2017, V254, I.11;
6. А.Н. Жуков, В.В. Якушев, С.Ю. Ананьев, В.В. Добрыгин, А.Ю. Долгобородов Исследование алюминидов никеля, образовавшегося при ударно-волновом нагружении смесей алюминия с никелем в плоских ампулах сохранения // Физика горения и взрыва, 2018, т. 54, N1 стр. 72-80;
7. В.В. Якушев, С.Ю. Ананьев, А.В. Уткин, А.Н. Жуков, А.Ю. Долгобородов Ударная сжимаемость смесей микро- и наноразмерных порошков никеля и алюминия // Физика горения и взрыва, 2018, т. 54, N5 стр. 45-50.

Ананьев Сергей Юрьевич

**Физико-химические превращения углеродных наноструктур и реакционно-
способных смесей при ударно-волновых воздействиях**

АВТОРЕФЕРАТ

Формат 60x84/16

Подписано в печать 25 октября 2018 г

Печать офсетная

Тираж 100 экз.

Уч.-изд.л.

Заказ N

Усл.-печ.л.

Бесплатно

ОИВТ РАН. 125412, Москва, Ижорская ул., 13, стр. 2