

На правах рукописи

Гришин Леонид Игоревич

ИМПУЛЬСНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ НАНОТЕРМИТОВ НА ОСНОВЕ
СМЕСЕЙ АЛЮМИНИЯ С ОКИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2022

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

**Научный
руководитель:**

Долгобородов Александр Юрьевич

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур Российской
академии наук

**Официальные
оппоненты:**

Ермолаев Борис Сергеевич

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории взрывных процессов в конденсированных средах,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.
Семенова Российской академии наук, г. Москва

Сычев Александр Евгеньевич

Кандидат технических наук, заведующий лаборатории физического
материаловедения, Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, г.
Черноголовка

**Ведущая
организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, г. Черноголовка

Защита состоится...

С диссертацией можно ознакомиться...

Отзывы и замечания по автореферату...

Автореферат разослан

Ученый секретарь...

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Термитные составы на основе смесей металлов и твердых окислителей имеют долгую историю создания, исследования и применения. К традиционному использованию термитных композиций можно отнести сварку металлов и их использование в качестве иницирующих, осветительный и зажигательных составов [1].

Традиционные термитные смеси на основе компонентов микронного размера имеют довольно высокие температуры продуктов, но относительно низкие скорости горения, порядка 1 см/с. Заметное ускорение реакций в термитных составах можно добиться с помощью наноразмерных компонентов. В 1960-ых годах в Институте химической физики АН СССР были получены порошки ультрадисперсного алюминия [2], использование которых позволяло получить заметное увеличение скоростей горения твердотопливных составов. Кроме того, было показано, что в сочетании с обычными энергоемкими материалами микронного размера, наноразмерные композиции позволяют лучше контролировать скорости выделения энергии. Это открыло области применения, выходящие за пределы твердотопливных ракет. Однако, что касается термитных составов с наноразмерными компонентами, то их активное исследование началось только в 2000-х годах. Подобные составы наиболее часто называются нанотермитами (НТ). В настоящее время имеется большое количество публикаций, как по разработке различных способов создания НТ, так и по изучению их свойств. Обзор последних достижений в этой области можно найти, например, в [3, 4]. Проведенные исследования показали, что, переход к наноразмерным смесям имеет ряд преимуществ. В результате увеличения поверхности контакта между топливом и окислителем и уменьшению ограничений по тепло- и массопереносу, нанотермиты имеют более низкую температуру и задержку воспламенения, существенно более высокую скорость распространения пламени по сравнению с их микронными аналогами. Это находит свое применение при решении ряда технических задач, таких как разработка новых инициаторов, газогенераторов, микродвигателей, энергетических добавок для взрывчатых веществ и топлив и др. В частности, рассматривается возможность использования НТ в системах электроискрового и лазерного иницирования. Среди многообразия термитных композиций наиболее привлекательными по энергосодержанию являются смеси Al с оксидами Cu, Mo и V. В данной работе было проведено исследование процесса иницирования и распространения процесса взрывного горения в данных системах при лазерном и электроискровом иницировании.

Среди способов создания НТ был выбран как традиционный способ ультразвукового смешения наноразмерных порошков, так и метод предварительной механохимической активации в шаровых мельницах, который, как было показано в предыдущих работах, позволяет получать смеси с высокими скоростями горения. Ранее были проведены исследования механоактивации составов Al/MoO₃ и Al/CuO [5, 6]. В настоящей работе проведено исследование по изменению реакционной способности V₂O₃ и его смеси с алюминием в процессе механоактивации.

Развитие новых способов получения наноразмерных энергетических материалов на основе смесей окислитель-горючее, а также исследование процессов иницирования и распространения горения в таких системах является актуальной задачей как для понимания закономерностей взрывного горения, так и для создания научных основ технологии создания составов с повышенными скоростями энерговыделения для новых иницирующих и зажигательных устройств.

Цель работы

Установить основные закономерности лазерного и электроискрового иницирования и распространения процесса горения в термитных смесях алюминия с оксидами металлов с

повышенной реакционной способностью, полученных с использованием метода предварительной механохимической активации и наноразмерных исходных компонентов.

Задачи исследования

1. Изучить закономерности механической активации оксида висмута и его смеси с алюминием, определить изменение реакционной способности в зависимости от времени и условий активации. Определить температуру и задержки воспламенения, скорость горения и температуру продуктов.
2. Изучить процесс импульсного лазерного инициирования нанотермитов на основе смесей алюминия с оксидами металлов, определить критические (минимальные) задержки и энергию инициирования. Исследовать влияние светопоглощающих добавок на порог инициирования.
3. Исследовать закономерности электроискрового инициирования в зависимости от состава, плотности и интенсивности инициирующего импульса.
4. Изучить закономерности развития и распространения процесса высокоскоростного горения при различных способах инициирования.

Научная новизна работы

В работе впервые исследован процесс механохимической активации смеси оксида висмута с алюминием. Показано, что в результате механической активации реакционная способность резко увеличивается, что приводит к снижению температуры начала реакции $\text{Al} + \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$. Определены оптимальные условия активации, при которых достигаются наиболее высокие скорости горения.

Впервые экспериментально измерены задержки воспламенения, минимальная энергия инициирования лазерным излучением и зависимости скорости горения и минимальной энергии лазерного импульса в широком диапазоне плотности нанотермитов на основе смесей алюминия с оксидами меди, висмута, молибдена и никеля. Исследовано влияние светопоглощающих добавок на порог инициирования НТ.

Впервые определены критические условия электроискрового инициирования механоактивированного состава Al/CuO . При низкой плотности энергии искры формируется нестационарный пульсирующий режим горения. Для получения стационарных режимов сгорания образцов с минимальным временем необходимо использовать разряд с энергией более 5 мДж/мм^2 .

Практическая значимость работы

Результаты, полученные в ходе работы, могут быть использованы для разработки научных основ технологии получения создания новых энергетических составов с повышенными скоростями энерговыделения для инициирующих и зажигательных устройств. Определены практически важные характеристики, такие как минимальная энергия и задержки инициирования, зависимости скорости горения от компонентного состава и плотности.

Методология и методы исследования

В работе использовались традиционные методы физики горения и взрыва. Механическая активация проводилась шаровых мельницах, вибрационной конструкции Аронова и планетарной Активатор-2SL. Исходные материалы и продукты реакции анализировались с помощью методов электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа. Для измерения яркостной

температуры использовался пирометр. Высокоскоростная съемка процессов осуществлялась с помощью скоростных видеокамер CORDIN-222 и Phantom Miro LS 310.

Достоверность результатов

Экспериментальные методики, приборы, оборудование – отличаются высоким уровнем разработки, что обеспечивает надежные и качественные данные. Также достоверность подтверждается частичным согласием с работами других авторов. Результаты имеют физический смысл и находят отражение в текущем представлении о предмете исследования.

Личный вклад автора

При непосредственном участии, либо лично автором проводилось получение механически активированных образцов, измерение всех необходимых свойств, а также обсуждение и анализ экспериментальных данных. Также с участием автора проходило планирование, подготовка и проведение экспериментов. Помимо этого, был осуществлен сбор и анализ литературы по соответствующей тематике для изучения и выдвижения гипотез.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях: - Международная конференция XXI Харитоновские тематические научные чтения, Саров, 15-19 апреля 2019, XXXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Europyro 2019 - 44th International Pyrotechnics Society Seminar, June, 3 – 7th, 2019, TOURS, FRANCE, VI Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛаПлаз-2020», 11-14 февраля 2020, Москва, XV всероссийский симпозиум по горению и взрыву. (Москва, 29 ноября – 4 декабря 2020 г), XXXV International Conference on Equations of State for Matter (ELBRUS-2020), March 1–6, Elbrus, Russia, Всероссийская научно-техническая конференция «Боеприпасы. Конструкция, технология, испытания» памяти академика РАРАН В.В. Калашникова 19 - 21 мая 2021 года, Международная научная конференция "Современная Химическая физика – на стыке физики, химии и биологии", 29 ноября - 3 декабря 2021 г., Черногоровка., VII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз 2021», 23 - 26 марта 2021 г., Москва, XXXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (ELBRUS 2021), March 1–6, 2021, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022, 22 - 25 марта 2022 года, Москва, НИЯУ МИФИ.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах, 5 статей и 7 тезисов докладов в трудах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации

Общий объем диссертации составляет 103 страницы текста, включая 39 рисунков. Список использованной литературы содержит 76 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении данной работы было 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 приводится обзор литературных данных по известным способам получения нанотермитов, а также изучению их свойств. Проведенные исследования показали, что, наноразмерные смеси имеют ряд преимуществ. В результате увеличения поверхности контакта между топливом и окислителем и уменьшению ограничений по тепло- и массопереносу, нанотермиты имеют более низкую температуру и задержку воспламенения, существенно более высокую скорость распространения пламени по сравнению с их микронными аналогами. Среди способов создания нанотермитов наиболее производительными и относительно дешевыми является метод ультразвукового перемешивания исходных наноразмерных компонентов, а также метод предварительной механохимической активации в шаровых мельницах.

Во второй главе приводятся характеристики исследуемых материалов и использованные методики.

Исходные материалы

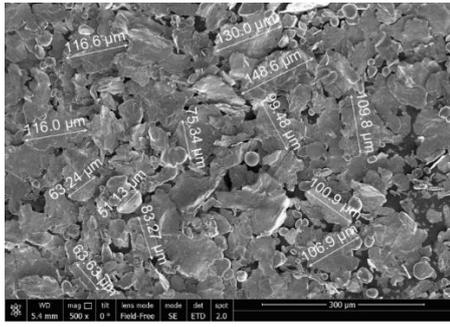
В качестве объектов экспериментального исследования были выбраны термитные смеси алюминия с окислителями, обладающие высоким экзотермическим эффектом реакции. Из окислителей использовались оксиды меди, молибдена и висмута. Максимальный тепловой эффект реакций Al с этими окислителями превосходит теплоту взрывчатого разложения обычных бризантных ВВ, (например, ТНТ – 2,72 кДж/г и 4,49 кДж/см³).

Таблица 1. Тепловые эффекты термитных реакций [7]

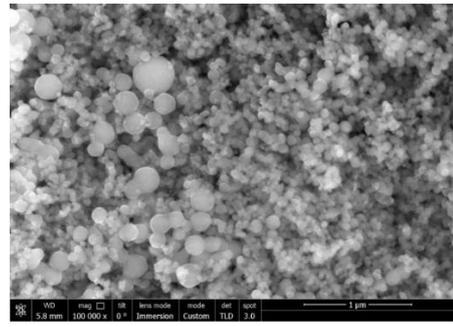
Реакция	Плотность г/см ³	Q,		Газовыделение, 1 атм. [Г газа/Г смеси]	T _{ad} , [K]
		кДж/г	кДж/см ³		
2Al + Bi ₂ O ₃ → 2Bi + Al ₂ O ₃	7.188	2,12	15,23	0.8940	3319
2Al + MoO ₃ → Mo + Al ₂ O ₃	3.808	4,71	17,92	0.2473	3688
2Al + 3CuO → 3Cu + Al ₂ O ₃	5.109	4,08	20,83	0.3431	2843

В качестве исходных порошков использовались промышленные порошки с микронными частицами: пиротехническая алюминиевая пудра (ПП-2Л) с чешуйчатыми частицами толщиной 1-2 мкм и линейными размерами 20-100 мкм, химически чистые порошки окислителей: CuO (ЧДА) со среднемассовым размером $\langle\delta\rangle = 20 \div 50$ мкм; MoO₃ (ХЧ) $\langle\delta\rangle = 40$ мкм и Bi₂O₃ (ХЧ) $\langle\delta\rangle = 50$ мкм. Наноразмерные порошки - наноалюминий nAl $\langle\delta\rangle \approx 100$ нм (получен в ИНЭПХФ РАН левитационно-струйным методом с использованием модифицированной установки MIGEN). Содержание активного алюминия в порошке составляло около 90%. Порошок nCuO с размером частиц 50-80 нм и удельной поверхностью S=20 м²/г (ООО «Передовые порошковые технологии», Томск). Наноразмерные Bi₂O₃ и MoO₃ получали путем измельчения ХЧ порошков в энергоемкой планетарной мельнице «Активатор-2SL». После измельчения порошки представляли собой субмикронные конгломераты, состоящие из фрагментированных частиц размером от 20 до 200 нм. СЭМ-изображения использованных порошков представлены на рис. 1.

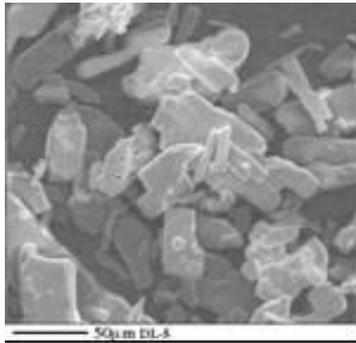
Для проверки размеров и чистоты исходных компонентов проводился предварительный рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализ.



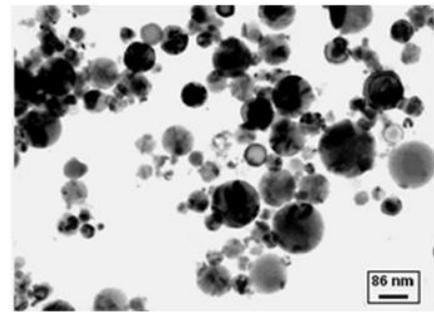
Al - ПП-2л



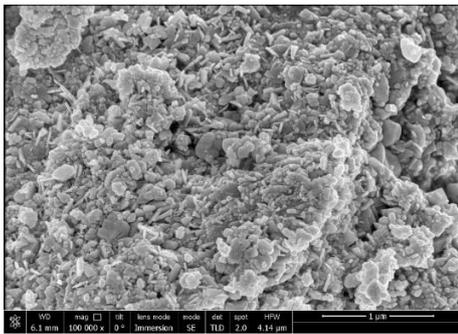
nAl (ФИЦ ХФ РАН)



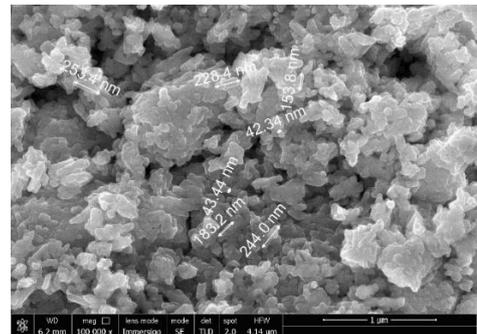
CuO (ЧДА)



nCuO (Томск)



nV₂O₃



nMoO₃

Рис. 1. SEM исходных порошков

Способы приготовления

Ультразвуковое перемешивание

НТ на основе наноразмерных порошков готовились по специальной технологии в инертном растворителе с помощью мощного ультразвукового диспергатора (УЗД) МЭФ93-Т. (Рис. 2)

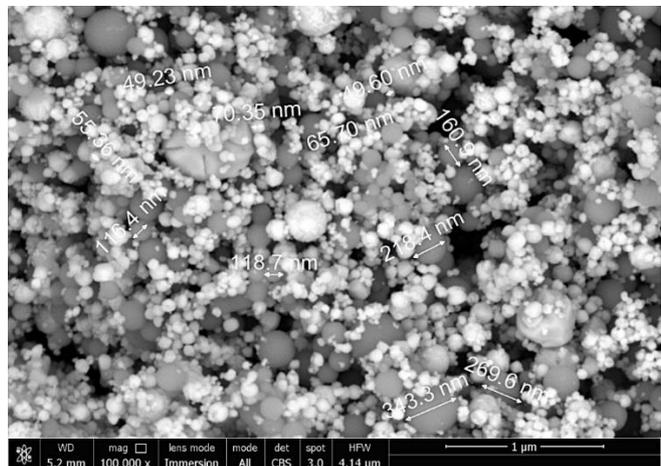


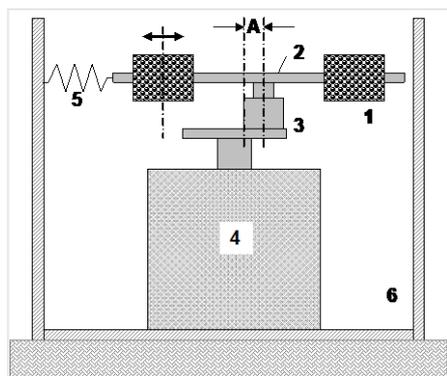
Рис. 2. Ультразвуковой диспергатор и смесь nAl/nCuO

В процессе изготовления НТ сначала в стеклянный сосуд высыпали порошки $n\text{CuO}$, MoO_3 или Bi_2O_3 (MoO_3 и Bi_2O_3 предварительно измельчались в мельнице). Затем добавляли гексан (100 мл) и смесь обрабатывали ультразвуком в течение 10 минут, для разделения конгломератов. $n\text{Al}$ добавляли к смеси оксид/гексан и обрабатывали ультразвуком в течение еще 30 минут при непрерывном водяном охлаждении (без охлаждения смесь нагревалась до температуры кипения гексана через 8 минут). После обработки суспензию высушивали в вытяжном шкафу, просеивали через сито и для полного удаления гексана сушили под вакуумом.

Все операции с составами проводились с большой осторожностью из-за высокой чувствительности свежеприготовленных нанотермитов к трению, удару и электростатическому разряду. За один цикл изготавливалось и хранилось не более 10 г термитной смеси.

Механохимическая активация.

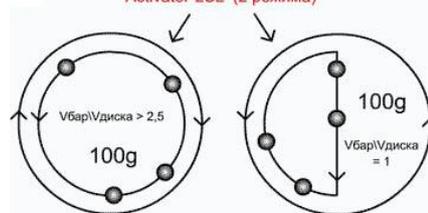
Метод получения НТ с помощью предварительной механоактивации обладает существенными преимуществами перед другими способами по производительности. При этом кроме измельчения и перемешивания порошков частиц микронного размера с созданием высокой поверхности контакта, также происходит образование дефектов кристаллической структуры окислителей, что позволяет увеличивать скорость протекания реакции между реагентами, и, соответственно, повышать скорость энерговыделения в процессах горения и детонации. Режимы механической обработки подбираются таким образом, чтобы добиться максимально возможной однородности перемешивания и активации смеси без протекания химической реакции между компонентами.



Вибрационная мельница Аронова



простая лабораторная мельница
Активатор-2SL (2 режима)



Планетарная мельница Активатор – 2SL

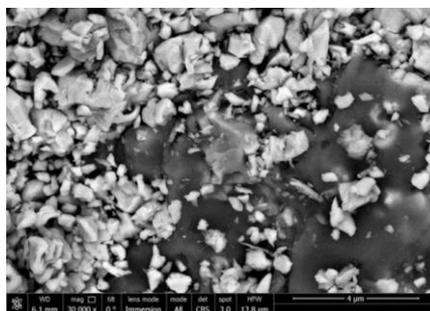


Рис. 3 - Схемы использованных шаровых мельниц и СЭМ изображение полученного композита Al/CuO .

НТ из исходных микронных компонентов готовились в две стадии. На первой стадии микронные окислители измельчались в планетарной мельнице до субмикронного размера. Затем порошки окислителей и Al смешивались и активировались при различных условиях.

Процесс МА может включать не только фрагментацию компонентов, образование дефектов и образование композита, но и процессы химического взаимодействия металл-окислитель. Поэтому в данной работе значительное внимание уделено этим «паразитическим» процессам, и найдены оптимальные условия механической активации, которые позволяют получать максимальные скорости энерговыделения.

Смешение и активацию компонентов проводили в двух типах шаровых мельниц: в вибрационной мельнице конструкции Аронова или в планетарной мельнице «Активатор-2sl» со стальными барабанами с шарами (см. рис. 3). Масса шаров - 200-300 г. Разовая загрузка порошков составляла 10-25 г. Активацию проводили циклами по 60 сек при полном времени активации t_a от 1 до 20 мин. Для характеристики механохимической активации в различных типах активаторов используют величину дозы активации $D_a = J \times t_a$ (кДж/г), где J - удельная энергонапряженность активатора (Вт/г). t_a - время активации (с). Максимальная энергонапряженность для мельницы Аронова составляет $J = 3,7$ Вт/г, а для мельницы "Активатор-2sl" $J = 9,7$ Вт/г. Далее в результатах приводятся как время активации, так и доза.

Экспериментальные методики.

Для исследования исходных компонентов и продуктов реакции использовались стандартные методы электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии. Использовались электронный растровый Nova NanoSEM 450 с системами для энергодисперсионного микроанализа и рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 (медная рентгеновская трубка). Реакционную способность НТ при медленном нагревании (10 °С/мин) оценивали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) с использованием системы одновременного термического анализа (Netzsch STA 449C Jupiter) в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром (QMS 403 C Aelos).

Для визуализации процессов горения и использовались скоростные видеокамеры Phantom Miro LC310 (скорость съемки от 3 260 до 650 000 кадр/с, время экспозиции от 1 мкс) и Cordin 222-4G (16 кадров, время экспозиции от 2,5 нс)

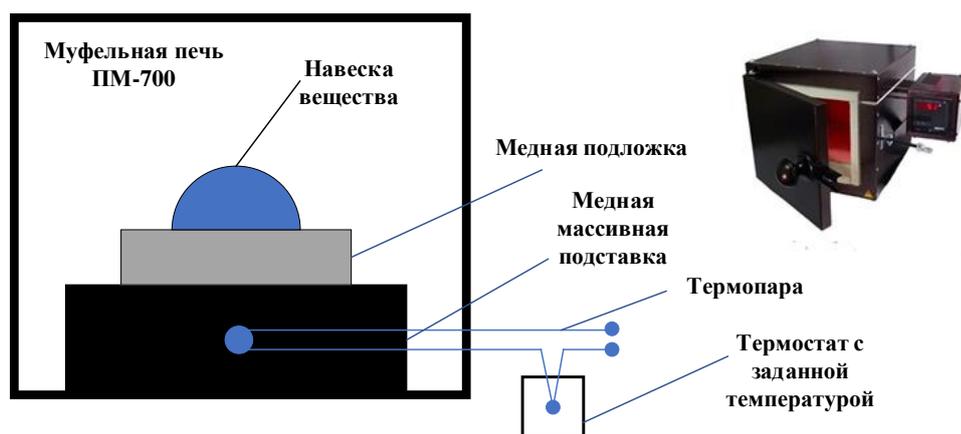


Рис. 4 – Схема установки по измерению температуры воспламенения

Метод измерения температуры воспламенения

Для приготовленных НТ с помощью методики зажигания горячей поверхностью определялась температура воспламенения T_{hot} . Одновременно с T_{hot} определялась временная задержка воспламенения. Метод позволяет с минимальными затратами оценить

оптимальные условия приготовления смесей, а главное, с достаточной степенью надежности контролировать качество изготовленной партии НТ.

Схема установки показана на рис.4. Нагрев воспламеняющей поверхности (толстая медная пластина) осуществлялся в муфельной печи ПМ–700, а контроль температуры проводится медь-константановой термопарой с термостатируемым вторым спаем с точностью до 1°С. Установка позволяет устанавливать и поддерживать заданную Т поверхности подложки не менее 50 с. Навеска исследуемого порошка массой 30 ± 1 мг помещалась в контейнер, вводилась в печь и сбрасывалась на нагретую поверхность. Задержка воспламенения определялась секундомером с точностью 1 с. Тестирование работы установки проведено по известной температуре вспышки гексогена.

Метод измерения температуры продуктов горения

Для измерения температуры продуктов был использован метод оптической пирометрии, основанный на определении температуры тела по излучаемому потоку энергии при непрерывном спектре излучения. Методы оптической пирометрии основаны на законах Кирхгофа, Планка, Стефана-Больцмана, приближении Вина и Рэлея-Джинса для теплового излучения абсолютно черного тела

В опытах регистрировалось излучение продуктов со свободной поверхности зарядов. Для измерений использовался скоростной пятиканальный пирометр с временным разрешением 1 нс (ИОФ РАН). Пирометр (рис. 5) состоит из оптической части с объективами и светоделительной системы на основе интерференционных селективных зеркал, выделяющих пять широких спектральных диапазонов. Световой поток от изучаемого объекта через систему объективов и светофильтров поступает на фотоприемники ФЭУ Hamamatsu H10720-01 со спектральным диапазоном 230-870 нм. Перед ФЭУ устанавливаются интерференционные светофильтры 400, 500, 600, 700 и 800 нм с шириной полосы пропускания 10–20 нм. Для регулировки интенсивности светового потока дополнительно перед ФЭУ помещаются нейтральные светофильтры НС-2, НС-6, НС-9 или НС-10 с известными коэффициентами поглощения на используемых длинах волн. Для регистрации сигналов использовались 4-х канальные цифровые осциллографы LeCroy 7200 или Rigol DS7024 с полосами пропускания 2 ГГц и 200 МГц.

В работе определялась только яркостная температура продуктов. Определить значения истинной температуры не представляется возможным, поскольку нельзя оценить быстрое изменение излучающей способности продуктов с меняющимся в процессе реагирования составом без грубых и малообоснованных предположений. Для получения значений яркостной температуры использовался стандартный метод актиничных потоков. По этому методу градуировка проводится по эталонному источнику с известной площадью излучающей поверхности. В эксперименте вместо эталона на том же расстоянии помещается исследуемый объект с такой же площадью поверхности. В случае одинаковых условий градуировки и эксперимента (одинаковые коэффициенты пропорциональности между амплитудой сигнала и световым потоком; площадь светящегося объекта; коэффициент пропускания светофильтров, расстояние от светящегося объекта до фотоприемника) при наличии двух сигналов от эталонного V_1 и исследуемого источника $V_{экс}$ можно получить яркостную температуру, используя зависимость: $f(V_{экс}/V_1) = f(T_я)$. С использованием приближения Вина в случае использования интерференционных светофильтров с узкой полосой пропускания 10-15 нм по отношению сигналов в эксперименте и в градуировочном опыте можно получить яркостную температуру объекта на длине волны λ .

Начальная калибровка пирометра проводилась по излучению вольфрамовой ленточной лампы СИРШ 8,5-200-1, а в условиях взрывной камеры перед экспериментом - по свечению фронта детонации нитрометана, температура которого принималась равной 3700 К. По методу актиничных потоков градуировка проводится по эталонному источнику с известной излучающей поверхностью (заряд нитрометана, свечение продуктов

регистрируется через диафрагму 5 мм). В эксперименте вместо нитрометана на том же расстоянии помещается исследуемый объект с той же диафрагмой. Тогда яркостная температура определяется по соотношению сигналов в градуировочном опыте и в эксперименте:

$$T_{\text{эксп}}(V) = \{1/T_{\text{нм}} + [I_g (V_{\text{нм}}/V_{\text{эксп}}) + E_{\lambda}(l_{\text{нм}} - l_{\text{эксп}})] / [0,4329(C_2/\lambda)]\}^{-1}$$

где $V_{\text{нм}}$ и $V_{\text{эксп}}$ – величины сигналов в градуировочном опыте с нитрометаном и в эксперименте, $T_{\text{нм}}=3700$ К; λ - длина волны в максимуме пропускания интерференционного светофильтра; E_{λ} – коэффициент поглощения нейтрального светофильтра на длине волны интерференционного фильтра λ ; $l_{\text{нм}}$ и $l_{\text{эксп}}$ – толщины нейтральных светофильтров в опыте с нитрометаном и в эксперименте. Ошибка определения температуры по данному методу составляет 150 К.

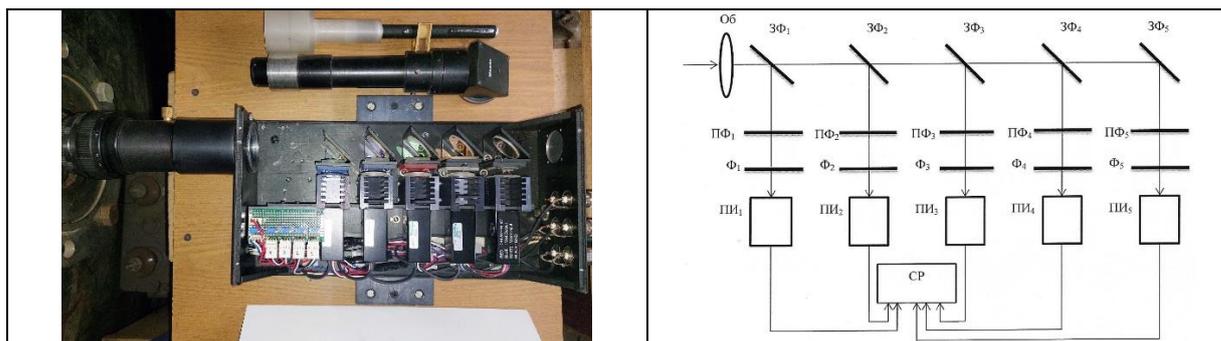


Рис. 5. Фотография и оптическая схема пирометра.

Об - входной объектив; ПФ₁₋₅- интерференционные светофильтры 1-5 каналов; ЗФ₁₋₅ – зеркала-фильтры (45) 1-6 каналов; Ф₁₋₅- нейтральные светофильтры типа НС 1-5 каналов; ПИ₁₋₅ - приемники оптического излучения 1-5 каналов на базе ФЭУ Н10721-01 Hamamatsu; СР - система регистрации на базе осциллографов LeCroy и Rigol.

В третьей главе приведены результаты исследования закономерностей механической активации оксида висмута и его смеси с алюминием. В качестве исходных компонентов в работе использовали порошки α - Bi_2O_3 марки “х.ч.” (частицы с размерами 40-50 мкм) и алюминиевую пудру марки ПП-2Л.

Механоактивацию порошков проводили в шаровых мельницах Аронова и Активатор 2sl (см. Главу 2) в инертной среде. Масса загрузки составляла 12 грамм. После обработки проводили рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализ, а также calorimetrical studies.

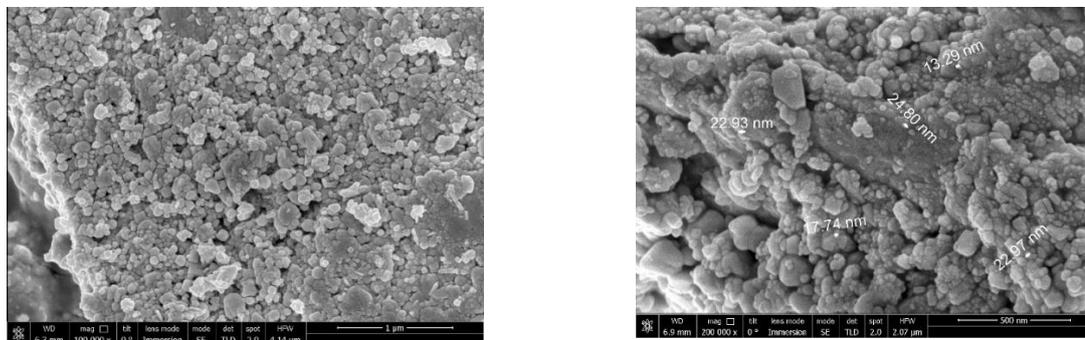


Рис. 6. SEM изображение Bi_2O_3 обработанного в мельнице Активатор 2sl в течение 2 мин и 4 мин.

На рис. 6 приведены SEM изображения частиц Bi_2O_3 , обработанных в мельнице Активатор 2sl в течение 2 и 4 минут. Видно, что уже 2 мин обработки в мельнице приводит

к образованию частиц субмикронного размера, а увеличение до 4 мин - приводит к агрегации "сплавлению" наночастиц.

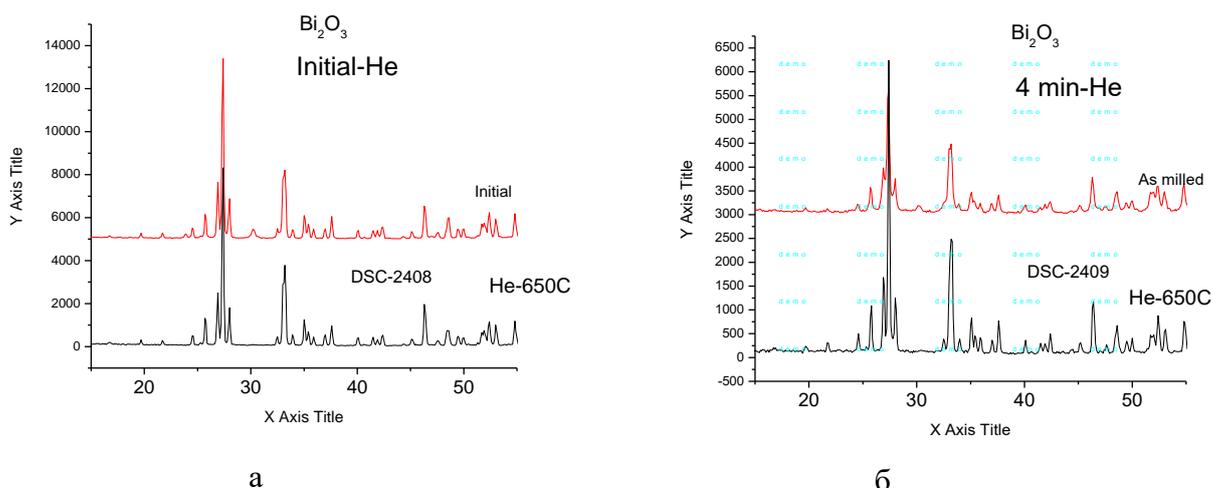


Рис. 7. Дифрактограммы исходного (а) и активированного 4 мин (б) Bi_2O_3 до и после прогрева в He до 650 С.

На рис. 7 приведены дифрактограммы исходного и активированного Bi_2O_3 , которые показывают, что при активации происходит лишь небольшое уширения линий без существенного сдвига, однако ширина дифракционных линий немного увеличивается.

Реакционная способность исходного и механически активированных образцов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ была сопоставлена на примере реакции восстановления Bi_2O_3 при прогреве в атмосфере CO. На рис. 8 показаны ДСК и ТГ кривые и выделение кислорода. При прогреве в CO уменьшается масса образца и выделяется CO_2 . Естественно полагать, что уменьшение массы обусловлено отрывом атома кислорода от оксида для образования CO_2 из CO. Дифракционные данные подтверждают, что после прогрева образцов в CO образуется фаза Bi. Следует отметить, во всех образцах присутствуют только фазы Bi_2O_3 и Bi. Таким образом, протекает реакция $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{Bi} + \text{CO}_2$, при этом при достижении 200 С наибольшая потеря массы и выделение кислорода наблюдается при активации в течение 2 мин.

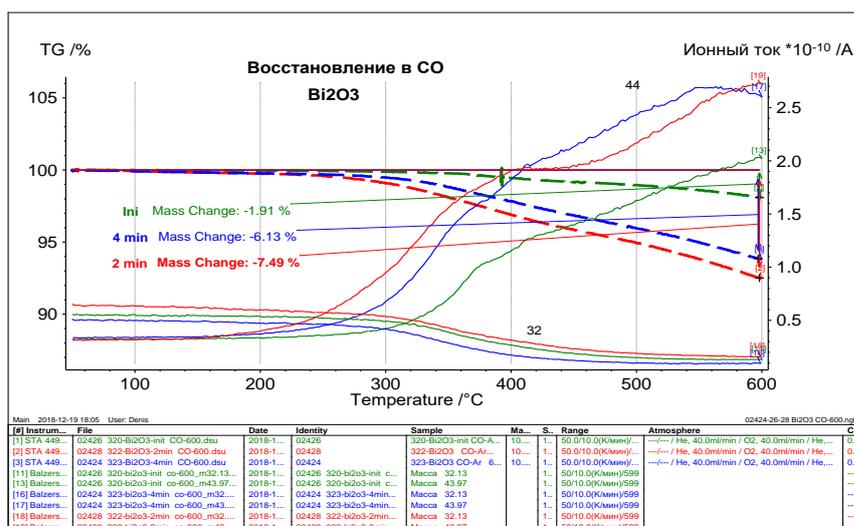


Рис. 8. Уменьшение массы, снижение парциального давления O_2 (32) и выделение CO_2 (44) при прогреве исходного и активированных образцов в атмосфере CO (активация в планетарной мельнице 2 и 4 мин).

Таким образом, совокупность данных показывает, что активация Bi_2O_3 в течение 2 мин в планетарной мельнице дает достаточно мелкие наноразмерные частицы с более высокой реакционной способностью по сравнению с исходным оксидом. Активированный в таких условиях порошок был использован для дальнейших исследований.

Смеси Al с Bi_2O_3 готовились в весовом соотношении 15/85 с небольшим избытком алюминия по отношению к стехиометрии компонентов. При помоле в барабаны добавляли по 15 мл гексана, чтобы избежать взрывного протекания реакции. Для полученных образцов проводили дифракционные, калориметрические, термогравиметрические и масс-спектральные измерения. Температуру воспламенения и время задержки при контакте с горячей поверхностью измеряли по методике, описанной в главе 2.

Дифракционный анализ показал, что в результате активации на дифрактограммах кроме линий Al и Bi_2O_3 появляются линии Bi , свидетельствующие о начале реакции $2\text{Al} + \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Bi}$ уже при минимальных дозах активации (6 мин в вибрационной мельнице и 2 мин в планетарной)

Влияние механоактивации на ускорение превращения смеси $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 15/85 проверяли, прежде всего, путем медленного прогрева (10 град/мин) не активированных и активированных смесей в ячейке ДСК. На рис. 9 приведено сравнение тепловых эффектов исходной и активированной смесей

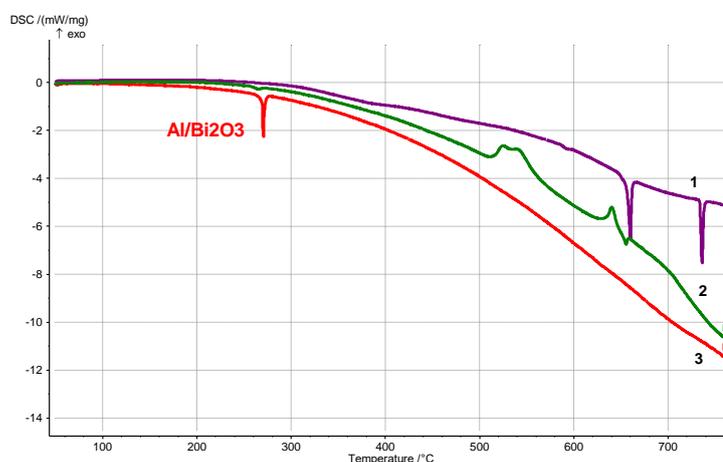


Рис. 9. Тепловые эффекты при прогреве смеси $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 15/85 до (1) и после механической активации (2, 3), кривая 3 получена при повторном прогреве активированного образца.

Кривая 1 на рис. 9 соответствует тепловым эффектам при прогреве смеси до ее МА. Два эндотермических пика при 650 и 730 градусах Цельсия объясняются плавлением алюминия и фазовым переходом. На дифрактограмме же присутствуют фазы Al и Bi_2O_3 , но отсутствует фаза Bi , таким образом реакция не протекает при прогреве исходной смеси до 750 С. Кривая 2 соответствует прогреву активированного образца. На кривой сначала виден слабый эндотермический пик плавления металлического висмута, который образовался в ходе МА, экзотермические пики, отвечающие 530 и 620 градусам, отвечающие за реакции Al и Bi_2O_3 и эндотермический пик сохранившегося Al . Таким образом, можно предположить, что, прогрев механически активированной смеси до 760 приводит к полному протеканию реакции.

На рис. 10. приведены кривые задержек воспламенения при контакте с горячей поверхностью. Как показано на рисунке проще всего воспламеняется образец времени активации 12 минут. Его минимальная температура воспламенения 267 градусов, а при $T=320$ С он вспыхивает мгновенно. При снижении температуры подложки ниже некоторого значения T воспламенения не происходит. На рис. 10 эти температуры обозначены вертикальными стрелками.

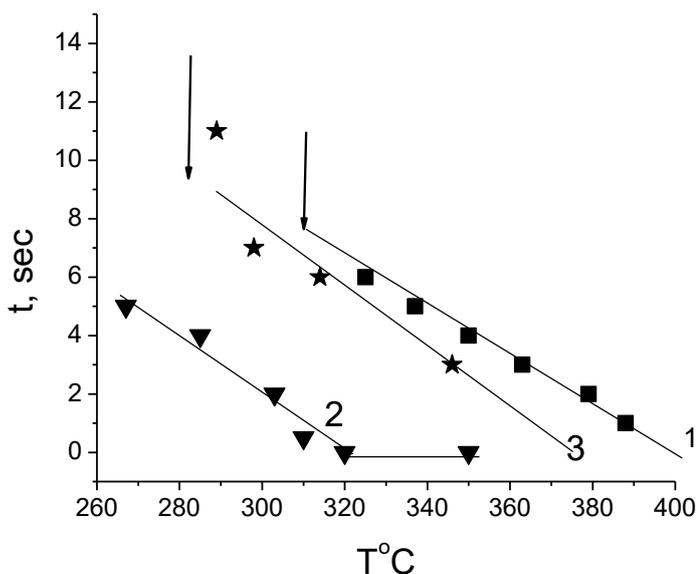


Рис. 10. Задержка воспламенения активированных смесей Al/Bi₂O₃ 15/85 с, нагретой до температуры T. Время механоактивации в вибрационной мельнице 6, 12 и 15 мин для 1,2 и 3 кривых соответственно

Температура продуктов горения измерялась по методике, описанной в главе 2. Постановка опытов и пример записи яркостной температуры на 4-х длинах волн показаны на рис. 11. Порошки засыпались в трубку диаметром 10 мм и уплотнялись до плотности 0,4 от максимальной, иницирование проводилось электрической искрой. Регистрация свечения проводилась из центра заряда через диафрагму 5 мм. Характер записи излучения свидетельствуют о неоднородности фронта горения при выходе на поверхность образца. Максимальное значение температуры (около 3100 К) достигается через 25 мкс после появления горения на поверхности образца.

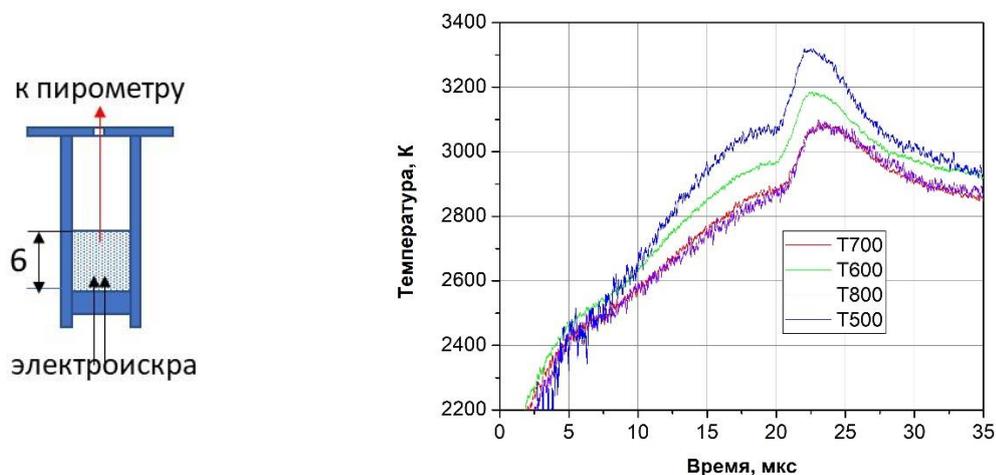


Рис. 11. Постановка опытов и яркостная температура продуктов горения Al/Bi₂O₃ 15/85 на длинах волн 500, 600, 700 и 800 нм.

Также была измерена скорость горения механоактивированных смесей Al/Bi₂O₃ 15/85 с плотностью 3,0 г/см³ (пористость 58%). Порошки порционно засыпались в пластиковые трубки с внутренним диаметром 6 мм и уплотнялись вручную. Горение инициировали нагревом нихромовой проволоки. В отверстия трубки на определённых расстояниях вводились световоды. Световое излучение продуктов горения регистрировалось фотодиодами. Получена зависимость скорости горения от времени активации. На расстоянии 60 мм от точки поджига получены скорости горения 130 м/с, 220 м/с и 180 м/с для смесей со временем активации 6, 12 и 15 мин.

Таким образом, совокупность по данным активации термитной смеси Al/Bi₂O₃ показала существенное повышение ее реакционной способности.

В исходной смеси Al/Bi₂O₃ реакцию между компонентами не удалось провести при $T \leq 800^\circ\text{C}$ при медленном нагреве и при $T \leq 400^\circ\text{C}$ при быстром разогреве. Механическая активация смеси компонентов сопровождается взаимодействием между ними уже в процессе помола и приводит к резкому снижению температуры начала реакции при последующем прогреве.

При малом времени активации поверхность контакта компонентов, по-видимому, еще недостаточно велика, поэтому глубина превращения при помоле минимальна, а скорость термического превращения в диапазоне $270\text{--}500^\circ\text{C}$ существенно ниже, чем для образцов, активированных в течение 12 и 15 мин (вибрационная мельница). Это приводит к тому, что воспламенение при контакте с горячей поверхностью происходит при более высоких температурах. С точки зрения параметров воспламенения и максимальной скорости горения оптимальное время активации Al/Bi₂O₃ 12 мин в вибрационной мельнице и 8 мин в планетарной.

В четвертой главе приведены результаты по импульсному инициированию нанотермитов на основе наноалюминия при лазерном инициировании.

В последнее время широко изучаются различные аспекты лазерного инициирования, которое имеет существенные преимущества по сравнению с традиционными способами за счет высокой помехоустойчивости и стабильности срабатывания. С появлением мощных лазерных диодов стало возможным создавать эффективные компактные системы инициирования для различных устройств. Особый интерес представляет лазерное воспламенение наноразмерных смесей металлов с окислителями и взрывчатыми веществами, которые рассматриваются в качестве замены традиционных воспламенителей и детонаторов.

В данной работе были проведены исследования инициирования НТ nAl/CuO, nAl/Bi₂O₃, nAl/MoO₃ и nAl/NiO импульсом малогабаритного лазерного диода с максимальной мощностью до 8 Вт. На поверхности образцов создавались импульсы с плотностью мощности излучения до 800 Вт/см^2 . В работе определялись: время задержки зажигания, минимальная плотность энергии и скорость горения в зависимости от пористости и состава композиций. Также было изучено влияние введения светопоглощающих добавок сажи, графена, углеродных нанотрубок (CNT) и наноразмерных частиц никеля nNi на чувствительность НТ к лазерному излучению и скорость горения.

Составы для исследований готовились ультразвуковым перемешиванием наноразмерных порошков по методике, описанной в главе 2. Приготовленные смеси порционно загружались в цилиндрический канал мишени из текстолита. Диаметр канала от 4 до 8 мм, длина от 4 до 10 мм. Переднюю и тыльную стороны мишени закрывали покровными стеклами толщиной 0.13 мм.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 12. Для инициирования НТ использовался лазерный диод с длиной волны излучения 808 нм. Излучение фокусировалось на поверхности образцов линзой. Средняя мощность лазерного излучения в плоскости расположения образцов измерялась калориметрическим оптическим измерителем «FieldBest-II» перед каждым опытом и не превышала $W_{max}=3.3\text{ Вт}$. Эффективная площадь поперечного сечения пучка S_{eff} изменялась оставляла от 0,42 до 1,5 мм², соответственно плотность мощности излучения I_{max} изменялась от 230 до 786 Вт/см² (без учета потерь).

Длительность лазерного импульса (t_{imp}) задавалась управляющим компьютером, блок управления вырабатывал TTL-импульс прямоугольной формы, передний фронт которого запускает цифровой осциллограф, высокоскоростную камеру Phantom Miro LC310 и включает лазер с задержкой 100 мкс, а задний фронт – отключает лазер с задержкой 20 мкс.

Свечение продуктов горения с передней и задней поверхности образцов регистрировалось многоканальным пирометром.

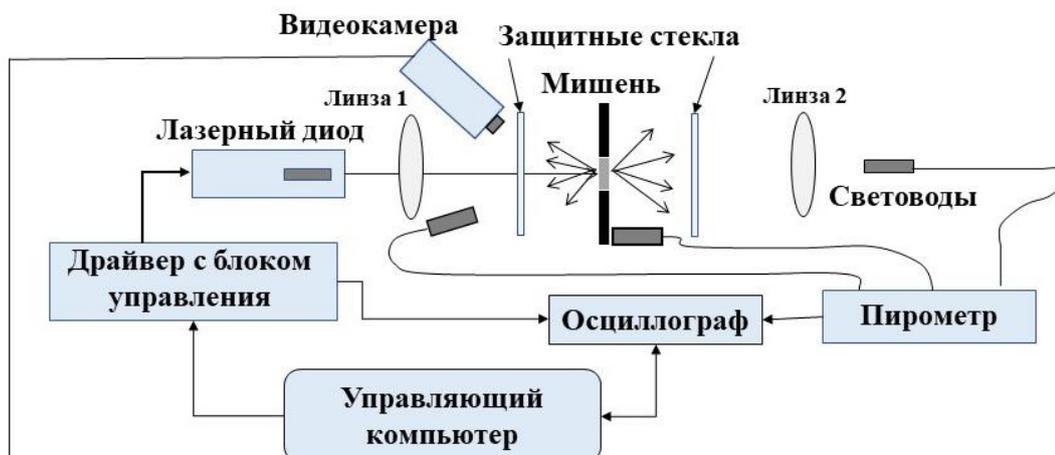


Рис. 12 - Схема экспериментальной установки:

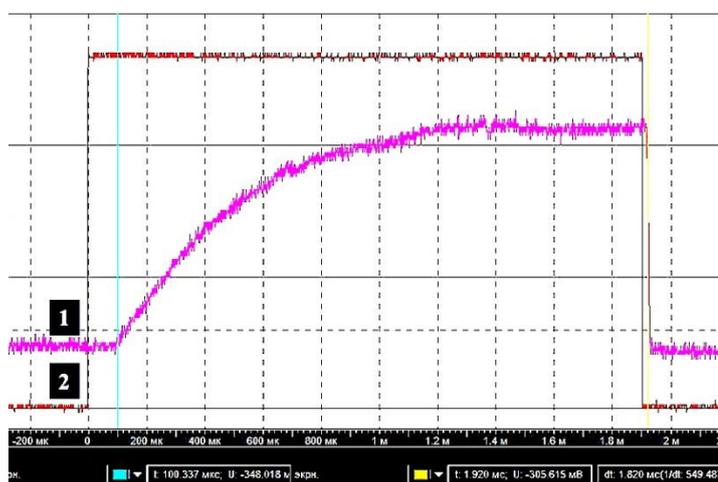


Рис. 13. Осциллограммы: 1 - лазерного импульса ($t_{imp}=1820$ мкс); 2 - TTL импульса (1900 мкс)

На рис. 13 приведен пример осциллограмм импульса лазера, зарегистрированного пирометром (1), и соответствующего ему TTL-импульса (2). Максимальная величина амплитуды импульса излучения достигала 90% максимального значения за 650 мкс.

В экспериментах определялась минимальная плотность энергии E_{ign} инициирования НТ с вероятностью 100% и задержка инициирования t_{ign} . E_{ign} определялась численным интегрированием временной зависимости плотности мощности излучения $I(t)$ от 0 до t_{ign} (момент появления свечения на фронтальной поверхности образца) при $t_{imp} > t_{ign}$ или интегрированием от 0 до t_{imp} при $t_{imp} \leq t_{ign}$. Временной интервал Δt между появлением свечения на тыльной и фронтальной сторонах мишени (по регистрации пирометра) позволяет определить среднюю скорость горения (u) исследуемого НТ. Для каждого состава проводилось от 10 до 15 опытов.

Полученные данные демонстрируют сильную зависимость критических параметров инициирования и скоростей горения НТ от пористости. Наименьшую энергию инициирования и задержку показали составы с пористостью 85-90%. Некоторые результаты по критическим параметрам инициирования пористых НТ приведены в таблице 1 (в таблице указаны значения $\Psi = (F/O)_{act} / (F/O)_{st}$. Здесь F – масса nAl, O – масса

окислителя, подстрочные индексы *act* и *st* соответствуют фактическому и стехиометрическому соотношению компонентов).

Таблица 2. Критические параметры лазерного инициирования НТ с высокой пористостью

НТ	ψ	ϵ , %	Добавка	I_{max} , Вт/см ²	u , м/с	t_{ign} , мс	E_{ign} , Дж/см ²	J_{cr} , мДж
Al/CuO	1.1	91	-	625	590±20	1.0±0.1	0.39±0.02	1.7
		89	Сажа	688	420±10	0.72±0.02	0.25±0.01	1.1
		91	CNT	665	400±30	1.0±0.1	0.4±0.1	1.7
	1.3	90	-	660	350±30	1.0±0.1	0.34±0.03	1.5
		91	Графен	665	400±30	0.8±0.1	0.29±0.02	1.25
		91	nNi	640	400±30	1.1±0.1	0.48±0.02	2.1
Al/Bi ₂ O ₃	1.6	86	Сажа	685	370±10	1.9±0.2	1.1±0.1	4.7
		85	-	702	360±10	0.9±0.1	0.36±0.02	1.5
	1.1	220±10			1.0±0.1	0.40±0.02	1.7	
	1.3	220±10			1.0±0.1	0.39±0.02	1.7	
	1.8	88			70±20	1.7±0.1	0.86±0.04	3.7
Al/MoO ₃	1.2	84	-	685	110±10	1.2±0.1	0.29±0.05	2.1
Al/NiO	1.3	88	-	570	30±5	2.4±0.2	1.1±0.1	4.7

График зависимости E_{ign} от пористости НТ nAl/CuO при двух значениях мощности I_{max} (рис. 14) демонстрирует существенное снижение E_{ign} с увеличением пористости. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что для лазерного излучения меньшей мощности (при пористости ~85%) требуемая для инициирования НТ энергия возрастает на порядок.

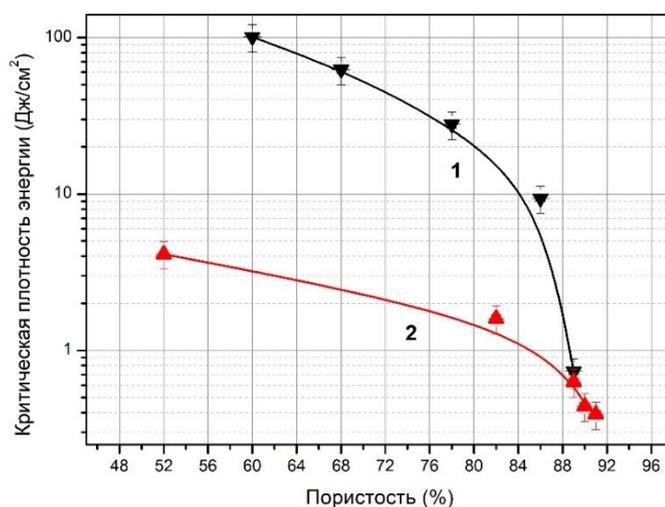


Рис. 14. Критическая плотность энергии инициирования E_{ign} для nAl/CuO ($\Psi=1.1$) в зависимости от пористости: 1 – $I_{max}=207$ Вт/см²; 2 – $I_{max}=650$ Вт/см²

График зависимости скорости горения НТ nAl/CuO от пористости показан на рис. 15. Зависимость хорошо аппроксимируется функцией вида: $u = \exp(4.57 - 0.0609\epsilon + 0.000881\epsilon^2)$ и хорошо согласуется с данными других авторов.

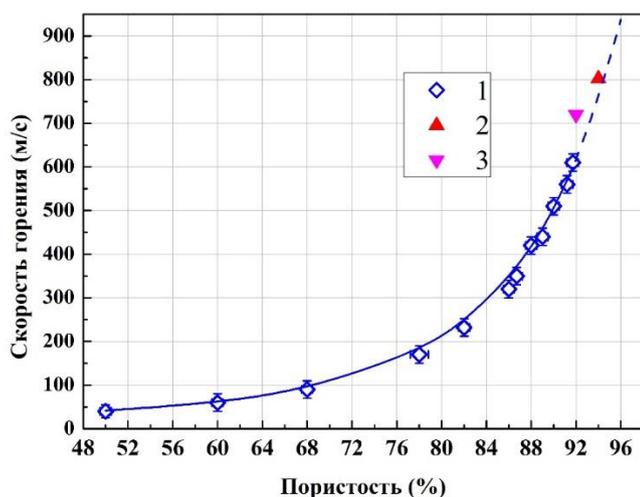


Рис. 15. Зависимость скорости горения от пористости НТ Al/CuO ($\Psi=1.1$):

1 – данная работа, 2 – данные [8], 3 – данные [9].

Изучение влияния светопоглощающих добавок показало, что введение сажи (размеры частиц около 10 нм) до 1% может время задержки зажигания и критическую энергию импульса более, чем в два раза. Это, видимо, говорит о том, что частицы сажи, обладая большой поглощательной способностью, близкой к единице, действуют как дополнительные активные центры разогрева, из которых возникают очаги реакции. Вместе с тем, с увеличением содержания сажи до 5% сказывается ее роль, как инертного «балласта», и при тех же пороговых значениях энергии лазерного импульса скорость горения падает в 2 раза. В последующих экспериментах инертная добавка не превышала 1% от массы НТ.

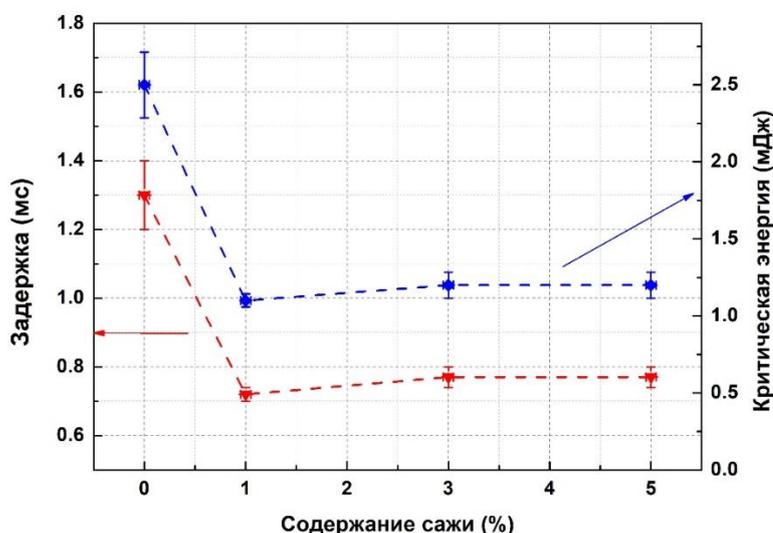


Рис. 16. Влияние содержания сажи на задержку и критическую энергию иницирования НТ Al/CuO ($\Psi=1.1$, $\varepsilon=89\%$).

Неожиданные результаты получены для НТ Al/CuO с другими добавками. Графен практически не дал никакого эффекта, а nNi – почти на 20% увеличил пороговую энергию иницирования. Интересный эффект обнаружен при добавлении углеродных нанотрубок (CNT). Мало того, что снижения порога иницирования не произошло, так еще на 50% упала скорость горения смеси. Возможно, это связано с аномально высокой теплопроводностью CNT. Сажа, добавленная в НТ Al/Vi₂O₃ ($\Psi=1.6$), привела к 2-х кратному увеличению энергии иницирования при той же скорости горения. Этот эффект неожиданно и пока не имеет объяснения.

Визуализация процесса иницирования с фронтальной поверхности показала фрактальный характер распространения реакции по поверхности образца. На рис. 17 показаны кадры фиксации свечения горячих продуктов по поверхности НТ Al/CuO ($\Psi=1.1$,

$\epsilon=89\%$). Цифры на кадрах здесь и далее соответствуют времени (в микросекундах) от начала TTL-импульса. Скорость регистрации составляла 301075 кадр/с (интервал 3.34 мкс) при размере кадра 64×64 пикселя и времени экспозиции 0.75 мкс. Пунктиром обозначена граница исследуемого образца.

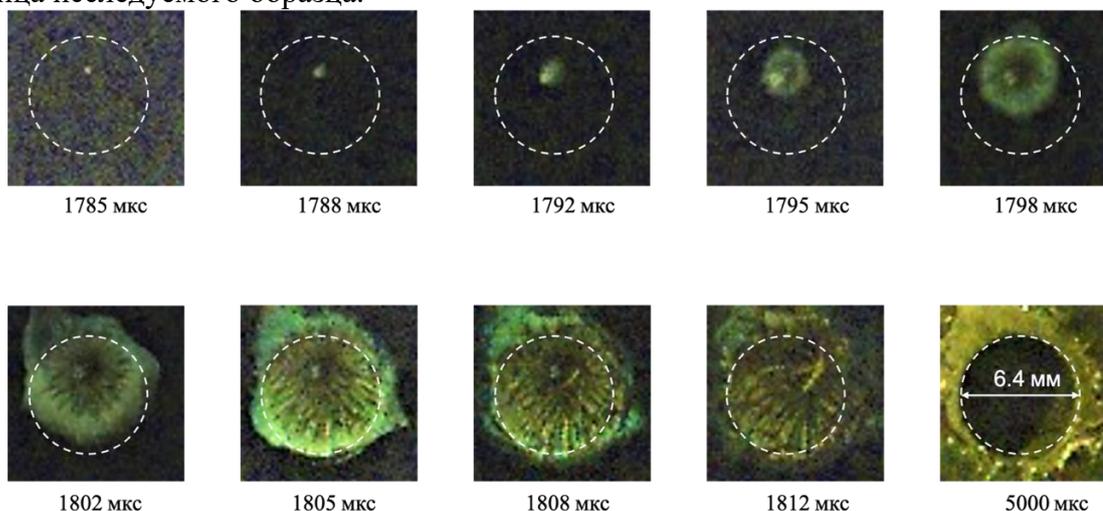


Рис. 17. Кадры распространения реакции по поверхности образца НТ при $\epsilon=89\%$

Завершение реакции на поверхности произошло на 1805 мкс или через 20 мкс после начала воспламенения, и это время согласуется с длительностью первого пика пирометрических измерений с фронтальной поверхности. Радиальная скорость распространения реакции по поверхности резко меняется от 80 м/с на начальном этапе до 400 м/с на расстоянии 1 мм от боковой поверхности образца. На кадрах можно четко различить характерные следы струй, по которым распространяется реакция по поверхности.

Приведенные выше результаты по измерению скорости горения НТ были получены на коротких образцах в условиях практически свободного разлета продуктов реакции. Однако, данные предыдущих работ [8] показывают, что на скорость реакции НТ существенное влияние оказывает рост давления. Для оценки такого влияния был проведен ряд экспериментов по исследованию распространения горения Al/CuO ($\epsilon=85-87\%$) в закрытых тонких стеклянных трубках разной длины. Иницирование осуществлялось лазерным лучом с плотностью мощности 690 Вт/см². Значение скорости при минимальной длине трубки согласуется с данными, полученными в мишенях из текстолита соответствующей толщины. Средняя скорость горения в этих условиях заметно возрастает с увеличением длины трубки и после 45 мм имеет тенденцию к выходу на стационар. Особенно интересный результат получен для случая распространения горения в трубках с зазором (рис.18). Заряд помещался в стеклянную трубку высотой 120 мм с внутренним диаметром 4 мм. Внутри с помощью перегородок из ваты (1,5 мм) был сделан зазор 27 мм. После иницирования горение распространялось с нарастающей скоростью (до 850 м/с). После торможения в перегородке в воздушном зазоре продукты горения ускорились до скорости более 1600 м/с, а затем вновь инициировали горение заряда в конце трубки с прежней скоростью около 850 м/с. Эти эксперименты свидетельствуют о ведущей роли высокоскоростного разлета продуктов в обеспечении высоких скоростей горения НТ. Возможно, что это промежуточные высокотемпературные продукты окисления типа монооксида алюминия AlO, однако этот вопрос требует специального исследования.

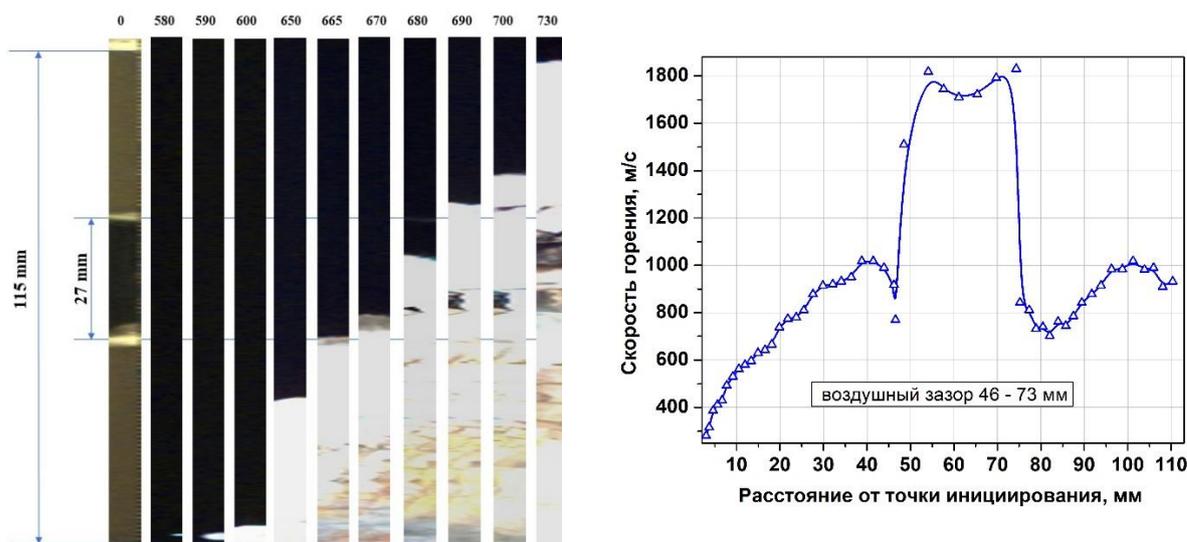


Рис. 18. Кинограмма горения Al/CuO ($\epsilon=85\%$) в вертикальной стеклянной трубке с воздушным промежутком и изменение скорости горения по длине трубки.

Таким образом, в ходе исследования лазерного инициирования нанотермитов Al/CuO, Al/Bi₂O₃, Al/MoO₃ и Al/NiO получены следующие результаты:

- Экспериментально измерены задержки воспламенения и минимальная энергия инициирования.
- Определены зависимости скорости горения и энергии инициирующего лазерного импульса от пористости НТ. Показано, что с увеличением плотности скорость горения НТ резко падает. Полученные результаты подтверждают ведущую роль механизма конвективного горения при низких плотностях с плавным переходом к более медленному кондуктивному режиму распространения при снижении пористости НТ.
- Мощность лазерного излучения начинает заметно влиять на пороговую энергию инициирования НТ, когда задержка воспламенения становится сравнимой с характерным временем теплоотдачи в материал мишени.
- Исследовано влияние светопоглощающих добавок на порог инициирования НТ. Более чем в два раза снизились минимальные критические параметры инициирования для Al/CuO с добавкой 1% сажи.
- Проведены измерения яркостной температуры продуктов горения для НТ. Наиболее резкое нарастание температуры и ее максимальное значение получено для Al/CuO.
- Показано, что скорость горения НТ Al/CuO в трубках возрастает с увеличением их длины; этот эффект может быть связан с существенным ростом давления в условиях затрудненного разлета продуктов реакции.
- Получены данные скоростной видеосъемки, подтверждающие очаговый механизм инициирования и струйный механизм горения исследованных НТ. Высокая скорость распространения реакции (до 800 м/с) обеспечивается опережающим распространением горячих промежуточных продуктов со сверхзвуковыми скоростями (более 1600 м/с).

В пятой главе приведены результаты исследования электроискрового инициирования нанотермитов.

Электроискровое инициирование обладает рядом отличительных особенностей: кратковременность выделения энергии (~ 1 мкс), точность синхронизации с другими процессами (~ 1 мкс), возможностью генерации химически активных частиц во время разряда. Конечной целью данного исследования является оптимизация параметров механоактивации НТ для эффективного применения в разных условиях.

На основании предыдущих исследований в качестве основного объекта исследования была выбран НТ на основе механоактивированной смеси Al/CuO 19/81 на основе пудры ПП-2Л, поскольку по совокупности предыдущих данных этот состав показал наибольшую скорость горения и температуру, а также имеет наибольший объемный тепловой эффект (более 20 кДж/см³ при полном реагировании). Механоактивация состава проводилась по методике, описанной в Главе 2.

В результате активации получали полидисперсную смесь довольно крупных конгломератов плоских фрагментов частиц Al (~ 1 - 10 мкм) с субмикронными частицами CuO. В силу разных прочностных характеристик материала компонентов, разброса в размерах и форме частиц, конгломераты представляли собой неупорядоченные структуры с многочисленными, но разделенными, точками контакта компонентов. Эти точки контакта компонентов, предположительно, могут служить первичными очагами химической реакции $2Al+3CuO=Al_2O_3+3Cu$.

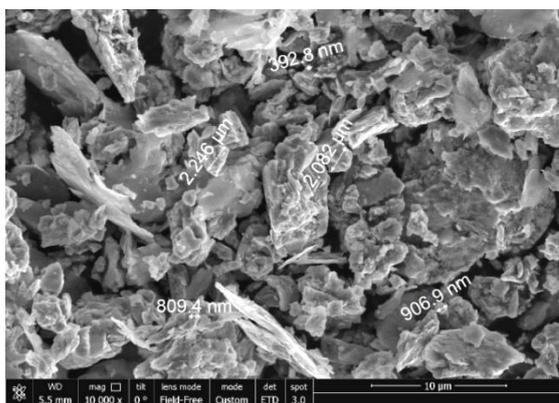


Рис. 19. Механоактивированная смесь конгломератов из плоских фрагментов частичек Al (~10 μm) с субмикронными частицами CuO насыпной плотности с пористостью 55 - 65 %.



Рис. 20. Осциллограмма искрового разряда. 1 - $U(t)$; 2 - $I(t)$; 3 - $P(t)$

Для создания электрической искры использовался источник импульсов тока 40-350 А, вырабатывающий импульсы длительностью около 1 мкс по основанию. Зарядное напряжение источника составляло от 500 до 5000 В. Энерговыведение в искре E_d зависело от установленного зарядного напряжения. На рис. 20 показаны осциллограммы измерения падения напряжения в искре $U(t)$ и $I(t)$, а также мощности энерговыведения в искре $P(t)=U(t)*I(t)$. Энергия искры получалась численным интегрированием.

$$E_d = \int U(t) I(t) dt$$

Использовались различные конфигурации постановки экспериментов. В опытах изменялась пористость, энергия электроискрового инициирования, использовалась различная форма заряда: насыпной полусферический, линейный, заряд в каналах различных диаметров, расстояние между электродами. В большинстве опытов использовались медные электроды с плоскими круглыми торцами с расстоянием между ними 0,5-1,5 мм.

При воспламенении насыпных навесок (≤ 1 г) НТ искрой с энергией более 20 мДж химическое взаимодействие компонентов происходит в форме факельного горения со значительным разбросом продуктов реакции (рис. 21). Характерная скорость расширения области свечения составляет ~100 м/с. По совокупности данных скоростного фотографирования, осциллограмм срабатывания электроконтактных датчиков и трековым отметкам на тонких фольгах область свечения (факел) следует характеризовать как расширяющийся поток реагирующих кластеров и холодных компонентов смеси в облаке

излучающей плазмы продуктов горения. По пирометрическим измерениям яркостная температура продуктов реакции для смеси Al/CuO, активированной в вибрационной мельнице, возрастала от 2400 К (при $t_a = 2$ мин) до максимального значения 3400 К (при $t_a = 8$ мин).

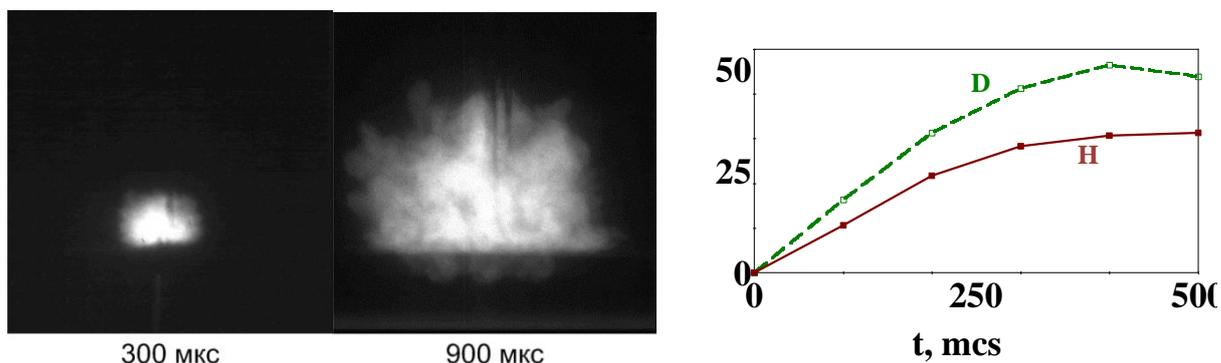


Рис. 21. Типичные фотографии и графическое представление динамики расширения области свечения при сгорании навески смеси Al/CuO в свободном пространстве. H и D – высота и диаметр области свечения.

Похожее факельное горения наблюдается при инициировании и горении термитной композиции, размещенной в оболочке со свободной поверхностью. При достижении волны горения композита в оболочке на свободную поверхность формируется факел из реагирующих фрагментов смеси. Для оценки яркостной температуры факела проведены пирометрические измерения на длинах волн 500, 600, 700 и 800 нм в экспериментальных сборках с разной геометрией факельного пространства. При разлете продуктов в трубке диаметром 10 мм (см. рис. 22) температура продуктов реакции для смеси Al/CuO, активированной в вибрационной мельнице, возрастала от 2400 К (при $t_a = 2$ мин) до максимального значения 3400 К (при $t_a = 8$ мин), что согласуется с предыдущими исследованиями по оптимальным условиям активации Al/CuO [10].

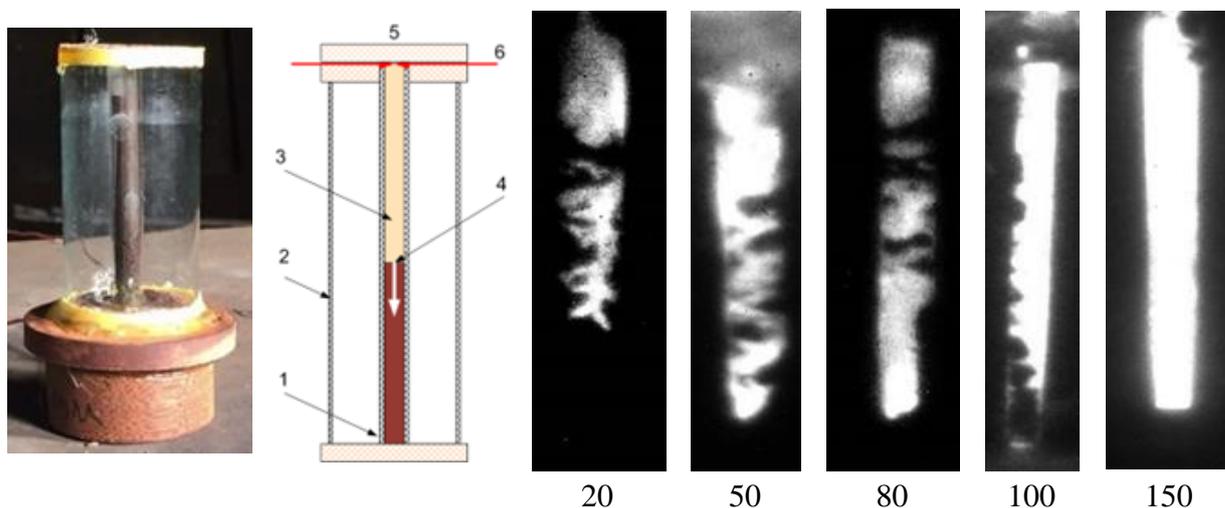


Рис. 22. Постановка экспериментов и кадры съемки процесса горения механоактивированной смеси Al/CuO в стеклянных трубках в водяной оболочке при различной энергии искры (мДж)

Энергия инициирующей искры оказывает существенное влияние на характер распространения процесса горения в каналах. С ростом энергии уменьшается время задержки развития стационарного горения и меняется динамика “разгона” реакции. На рис. 22 приведены фотографии, фиксирующие неоднородности свечения в теле волны горения. Опыты проводились в стеклянных трубках диаметром 6 мм высотой 110 мм, которые для

предотвращения засветки разлетающимися продуктами помещались в стаканы с водой. Фотографии получены в экспериментах с НТ Al/CuO, отличающихся только значением энергии искры. При энергии искры 20 мДж формируется фрактальный характер свечения продуктов с наличием темных областей, что свидетельствует о неполноте сгорания смеси. При увеличении энергии более 100 мДж практически сразу фиксируется полная засветка без темных областей. Разброс значений стационарной скорости оказался в пределах ~10%. Характерной особенностью неоднородностей является их сохранение их формы во времени, что может свидетельствовать о неполноте сгорания смеси и перколяционном характере переноса реакции при низких значениях энергии искры.

Критические условия инициирования механоактивированной смеси Al/CuO (удельная энергии искры и задержка) определялась постановке опытов с фиксируемым объемом воздушного промежутка между плоскостью расположения электродов и смеси, использовались навески 0,1 г в канале диаметром 3 мм, высота зарядов 6 мм (см. рис. 23). Заряд инициировался через воздушную полость, размеры которой задавались промежуточной пластиной с отверстием 2,5 мм различной высоты (0-3,2 мм). Это позволяло определить площадь контакта плазмы искрового разряда со смесью. Время начала свечения продуктов со свободной поверхности фиксировалось ФЭУ, что позволяло определить время сгорания образцов.

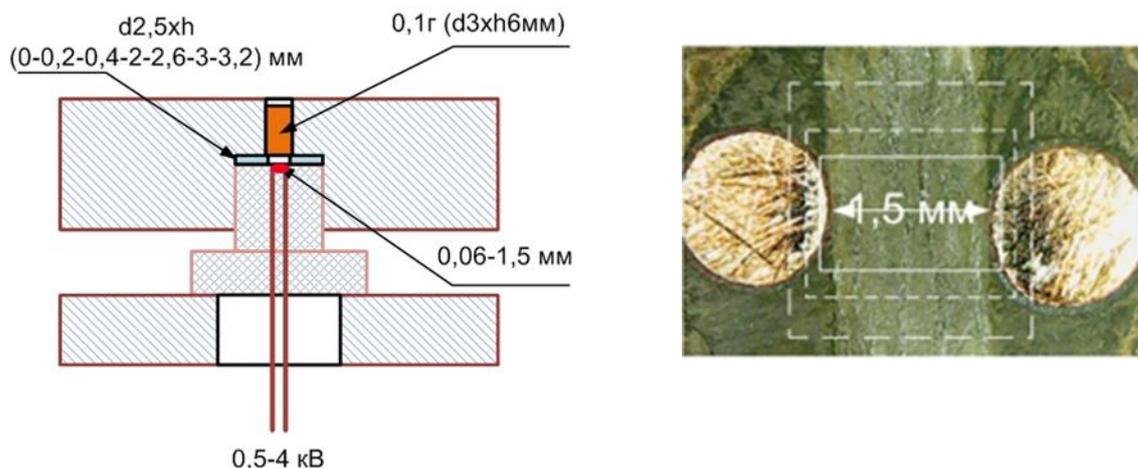


Рис. 23. Постановка экспериментов и форма электродов для определения критической удельной энергии искры

При энергии искры 20 мДж и плотности энергии $0,7 \text{ мДж/мм}^2$ инициирование носило вероятностный характер, наблюдались отказы. При увеличении энергии до 30 мДж и плотности энергии более 1 мДж/мм^2 наблюдалось 100% инициирование.

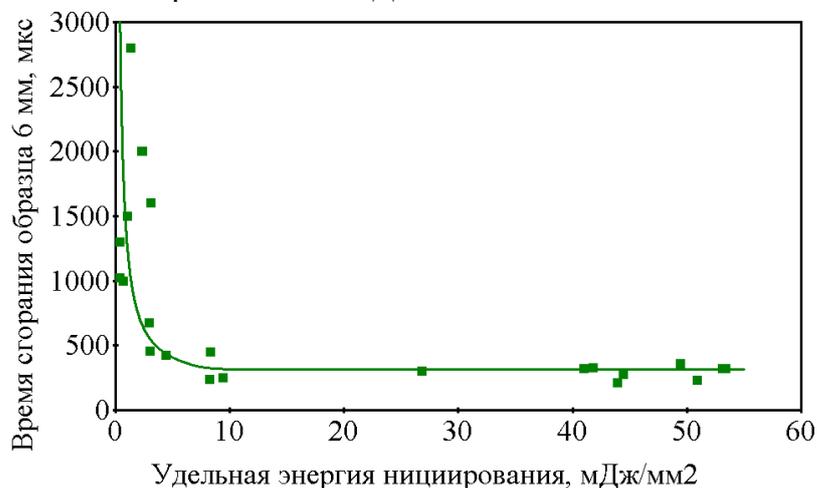


Рис. 24. Время сгорания образцов 6 мм в зависимости удельной энергии искры

Была проведена оценка задержки инициирования, которая необходима при оценке возможности использования составов в инициирующих устройствах. Напрямую определить задержку инициирования в этих опытах нельзя, но можно определить время сгорания образцов фиксированной толщины в зависимости от энергии инициирования. На рис. 24 показано время сгорания образцов 6 мм в зависимости удельной энергии искры. Полученные, данные показывают возможность инициирования Al/CuO искровым разрядом с удельной энергией 0,7 мДж/мм², однако для получения стационарных режимов сгорания образцов с минимальным временем необходимо использовать разряд с энергией более 5 мДж/мм².

В целом результаты показали перспективность предварительной механохимической активации для получения быстрогорящих термитных составов на основе алюминия и оксидов металлов для систем электроискрового инициирования. Наиболее высокая реакционная способность, скорость горения и температура продуктов получена для активированных смесей Al/CuO при дозе активации около 2 кДж/г. Определены зависимости периода индукции и скорости распространения фронта горения в зависимости от пористости смесей и амплитуды инициирующего импульса. При низком уровне тока инициирующего импульса наблюдался нестационарный пульсирующий режим горения. Результаты в целом показали преобладающий характер фильтрационного механизма распространения горения в исследованных смесях. После выхода горения на свободную поверхность догорание смеси протекает в облаке диспергированных компонентов смеси и горячих продуктов с температурой свыше 3000 °К. Для надежного инициирования стационарного режима горения смеси необходима удельная энергия искры более 5 мДж/мм².

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследовано изменение реакционной способности оксида висмута и его смеси с алюминием в зависимости от условий механохимической активации. Реакционная способность активированного Bi₂O₃ проверена на примере его восстановления в атмосфере СО. Механическая активация повышает степень восстановления Bi₂O₃ при 600°С в 2,5 раза и снижает температуру начала восстановления примерно на 100°С. Механохимическая активация Al/Bi₂O₃ приводит к снижению температуры воспламенения и повышению скоростей горения. Оптимальное время активации 12 мин в вибрационной мельнице и 5 мин в планетарной.
2. Экспериментально определены задержки воспламенения, минимальная энергия инициирования и скорости горения для нанотермитов Al/CuO, Al/Bi₂O₃, Al/MoO₃ и Al/NiO при лазерном инициировании. Минимальная энергия и задержка инициирования получены для НТ Al/CuO с добавкой 1% сажи. Определены зависимости скорости горения и энергии инициирующего лазерного импульса от пористости НТ. Показано, что с увеличением плотности скорость горения НТ резко падает.
3. Определены критические условия электроискрового инициирования механоактивированного состава Al/CuO. При низкой плотности энергии искры формируется нестационарный пульсирующий режим горения. Для получения стационарных режимов сгорания образцов с минимальным временем необходимо использовать разряд с энергией более 5 мДж/мм².
4. Результаты в целом показали преобладающий характер фильтрационного механизма распространения горения в исследованных смесях. Высокая скорость распространения реакции (до 800 м/с) обеспечивается опережающим распространением горячих промежуточных продуктов со сверхзвуковыми

скоростями (более 1600 м/с). После выхода горения на свободную поверхность догорание смеси протекает в облаке диспергированных компонентов смеси и горячих продуктов с температурой свыше 3000 °К.

Список цитируемой литературы:

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1973. 320 с.
2. Ген М.Я., Зискин М.С., Петров Ю.И., Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования // ДАН СССР. – 1959. – Т. 127. – С. 366–368
3. Energetic Nanomaterials. Synthesis, Characterization, and Application. Zarko, V.E.; Gromov, A. (Eds.) Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; 392p.
4. Polis, M., Stolarczyk, A., Glosz, K., Jarosz, T. Quo Vadis, Nanothermite? A Review of Recent Progress. // Materials. 2022, 15(9) 3215.
5. Streletskii A.N., Sivak M.V. Dolgoborodov A.Yu. Nature of high reactivity of metal/solid oxidizer nanocomposites prepared by mechanoactivation: a review // J. Mater. Sci. 2017. V. 52(20), P. 11810–11825.
6. Долгобородов А.Ю., Кириленко В.Г., Стрелецкий А.Н. и др. Механоактивированный термитный состав Al/CuO // Горение и взрыв, 2018. Т. 11(3), С. 117-124.
7. Fischer S., Grubelich M. Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals // SAND98-1176C, 1998
8. Sanders V., Asay B., Foley T., Tappan B., Pacheco A., Son S. Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO, and Bi₂O₃) // Journal of Propulsion and Power, 2007. V. 23. P. 707-714
9. В.В. Гордеев, М.В. Казутин, Н.В. Козырев, А.О. Кашкаров, И.А. Рубцов, К.А. Тен, С.И. Рафейчик. Исследование механизма горения нанотермитных систем. // Ползуновский Вестник. 2018. №2, С. 96-101
10. A.N. Streletskii, I.V. Kolbanev, G.A. Vorobieva, A.Yu. Dolgoborodov, V.G. Kirilenko, B.D. Yankovskii. Kinetics of mechanical activation of Al/CuO thermite. // J. Mater. Sci. 2018. -V 53(9), P. 13550-13559

Основные результаты диссертации представлены в следующих публикациях:

1. Monogarov, K.A., Pivkina, A.N., Grishin, L.I., Frolov, Y.V., Dilhan, D. Uncontrolled re-entry of satellite parts after finishing their mission in LEO: Titanium alloy degradation by thermite reaction energy// Acta Astronautica. 2017. V. 135(1), P. 69-75
2. Streletskii, A.N., Vorob'eva, G.A., Kolbanev, I.V., Leonov, A.V., Kirilenko, V.G., Grishin, L.I., Dolgoborodov, A.Y. Mechanochemistry of Bi₂O₃. Mechanical Activation and Thermal Reactions in a High-Energy Al+ Bi₂O₃ System // Colloid Journal. 2019. V.81(5), P. 575-582
3. С.Ю. Ананьев, Л.И. Гришин, А.Ю. Долгобородов, Б.Д. Янковский. Ударно-волновое инициирование термитной смеси Al+CuO // Физика горения и взрыва, 2020, Т. 56, №2, С. 107-117
4. B D Yankovsky, A Yu Dolgoborodov, L I Grishin, S Yu Ananev. Study of combustion wave propagation in linear charges from mechanically activated thermite mixtures// Journal of Physics: Conference Series. 1787. 012017.
5. S Yu Ananev, L I Grishin, B D Yankovsky, V G Kirilenko and A Yu Dolgoborodov. Effect of mechanical activation on combustion characteristics of Al–CuO powder mixture// Journal of Physics: Conference Series 1787. 012016
6. Dolgoborodov AY, Kirilenko VG, Brazhnikov MA, Grishin LI, Kuskov ML, Valyano GE. Ignition of nanothermites by a laser diode pulse // Defence Technology. 2022. V. 18(2), P 194-204

7. В. Г. Кириленко, Л.И. Гришин, А.Ю. Долгобородов, М.А. Бражников. Лазерное инициирование нанотермитов Al/CuO и Al/Bi₂O₃// Горение и взрыв. 2020, Т. 13. №1, С. 148-150
8. В.Г. Кириленко, Л.И. Гришин, А.Ю. Долгобородов, М.А. Бражников, М.Л. Кусков, Г.Е. Вальяно. Особенности горения нанотермитов на основе nanoалюминия при лазерном инициировании// Горение и взрыв. 2022, Т. 15. №1, С. 82-97.
9. Б.Д. Янковский, С.Ю. Ананьев, А.Ю. Долгобородов, Л.И. Гришин, Г.С. Вакорина. Зажигание газовой смеси продуктами горения термитного состава Al/CuO// Горение и взрыв. 2022, Т. 15. №1, С. 72-81.