

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур
Российской академии наук

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

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Долгобородов Александр Юрьевич

Москва — 2018

Оглавление

Введение.....	3
ГЛАВА 1. Прочность углеродных нанотрубок и композитной керамики при динамических нагрузках.....	12
Введение.....	12
1.1 Получение и свойства УНТ:.....	12
1.2 Структурная стабильность УНТ при динамической нагрузке	18
1.3 Композитная керамика на основе SiC, легированная УНС	36
Выводы к главе 1	42
ГЛАВА 2. Ударно-волновое сжатие системы Ni+Al.....	43
Введение.....	43
2.1 Ударно-волновой синтез интерметаллида NiAl в ампулах сохранения.....	45
2.2 Ударно-волновое сжатие механоактивированной смеси Ni-Al плоскими волнами.....	51
Выводы к главе 2.....	69
ГЛАВА 3. Ударно-волновое инициирование термитных смесей	70
Введение.....	70
3.1 Ударно-волновое инициирование смесей Al с различными окислителями	72
3.2 Импульсное инициирование термитной смеси Al+CuO.....	81
Выводы к главе 3	100
Заключение	101
Список сокращений и условных обозначений.....	103
Список литературы	104

Введение

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, а также изучение протекания химических реакций в реакционно-способных смесях твердых компонентов в условиях импульсных ударно-волновых нагрузок.

Актуальность

В настоящее время исследования различных наноструктурных материалов в условиях ударно-волновых воздействий широко проводятся во всех передовых странах. Исследования проводятся как с целью изучения закономерностей протекания различных физико-химических процессов, так и с целью создания новых материалов.

Наноструктуры на основе углерода являются одним из перспективных материалов, обладающих высокой прочностью. В частности, это относится к использованию углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве армирующих волокон в композитах, например, в керамической матрице, 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.

В работе проводятся исследования физико-химических превращений в твердых материалах и смесях с различной структурой при высоких давлениях и температурах. Для подготовки реакционно-способных систем используется предварительная механохимическая активация. Принципиальное преимущество и новизна такой активации состоит в том, что в отличие от обычных механических методов перемешивания смесей интенсивная механоактивация в планетарных или вибрационных мельницах приводит не только к перемешиванию компонентов на

субмикронном уровне, что создает новые реакционные поверхности и очаги, 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.

Степень разработанности темы

Большая часть исследований в области структурной стабильности углеродных нанотрубок выполнена с использованием техники высоких статических давлений [1–5]. Известны три работы, направленные на исследование фазовых превращений углеродных нанотрубок при динамическом нагружении [6–8]. В работах [6; 7] в качестве исходного материала использовалась неочищенная смесь многостенных углеродных нанотрубок с графитоподобными полиэдрическими частицами, что не позволило детально исследовать связь между структурой и свойствами материала. В работе [8] ученые из Калифорнийского университета исследовали отклик ориентированного массива нанотрубок на динамическое воздействие, роняя на него стальной шарик со скоростью до 2 м/с (т.е. при весьма скромных параметрах нагружения). Таким образом, структурные превращения и стабильность углеродных нанотрубок при динамическом нагружении к настоящему моменту исследованы явно недостаточно.

Исследования ударно-индуцированных реакций в высокоэнергоемких составах на основе смесей Al(Mg)+оксид металла активно проводятся в большинстве развитых стран (США, Франция, Канада, Китай и др.). Актуальность исследований определяется возросшим в последнее время интересом к новым энергетическим материалам с повышенными характеристиками энерговыделения. Исследования ведутся в рамках государственных программ и проектов [9], некоторые системы доведены до практического использования [10], а также активно проводятся исследования по оптимизации и разработке новых систем [11]. В частности, на конференции «Shock Compression of Condensed Matter – 2013» (США, Сиэтл) был представлен цикл работ по исследованиям процессов в

композитах на основе Al-Ni при ударно-волновом нагружении [12–14], которые проводились с целью создания так называемых «активных оболочек» для боевых частей военного применения. Среди многообразия термитных смесей особое внимание привлекает состав Al+CuO, позволяющий получать один из наиболее высоких экзотермических эффектов на единицу объема смеси (более 20 кДж/см³). Помимо высокого тепловыделения для низкоплотных составов на основе наноразмерных порошков Al+CuO получены также экстремально высокие скорости горения до 2500 м/с (плотность зарядов ~ 5 % от максимальной) [15]. Скорость распространения реакции в таких конденсированных системах имеет сильную зависимость от эффективной площади контакта реагентов. Для изменения этой поверхности можно использовать два основных метода: 1) уменьшение размера частиц вплоть до наноразмеров с последующим однородным перемешиванием компонентов с получением так называемых высокоэнергетических наноструктурированных материалов [16], и 2) использование механохимических активаторов для получения [17–19] механоактивированных энергетических композитов. В последнем случае реакционная способность смесей увеличивается не только за счет перемешивания компонентов на субмикронном уровне, но и за счет создания долгоживущих структурных дефектов (поверхностных и внутренних) обеспечивающих получение дополнительных центров инициирования реакции.

Цели работы

Работа направлена на решение фундаментальной задачи физики высоких плотностей энергии — определение основных закономерностей физико-химических процессов в конденсированных средах при интенсивных динамических воздействиях.

Целями работы являются:

- 1) Получение фундаментальной экспериментальной информации о структурных превращениях и химических реакциях веществ под воздействием высоких давлений и температур;

2) Установление взаимосвязей между особенностями структуры веществ, физическими условиями воздействия и термодинамическими параметрами превращений;

3) Экспериментальное исследование возможности создания новых энергоемких составов на основе смесей окислитель-горючее с повышенными скоростями энерговыделения в процессах горения и детонации с использованием метода предварительной механохимической активации и исходных наноразмерных компонентов.

Задачи исследования

Для достижения поставленных целей были сформулированы и решены следующие задачи:

1) Охарактеризовать исследуемые углеродные наноструктуры в исходном состоянии различными методами. Выполнить эксперименты по ступенчатому ударно-волновому нагружению исследуемых углеродных наноструктур в диапазоне давлений 14–98 ГПа с использованием сборок сохранения плоской геометрии. Исследовать материал, сохраненный после ударно-волнового нагружения. Выполнить анализ полученных экспериментальных данных, определить характер и последовательность фазовых переходов и структурных превращений исследуемых углеродных наноструктур при ударно-волновом нагружении. Сделать выводы о пределах стабильности углеродных наноструктур 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 в шаровой мельнице планетарного типа 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 углеродных нанотрубок 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 *углеродных нанотрубок* является возможность их использования в качестве армирующего материала при изготовлении композиционных материалов. Легирование керамики на основе карбида кремния углеродными нанотрубками приводит к повышению пределов упругости и прочности на изгиб при статических воздействиях более чем вдвое по сравнению с чистой керамикой.

При взрывном синтезе *интерметаллидов NiAl* с использованием ампул сохранения цилиндрической геометрии нет принципиальных ограничений на размер получаемых заготовок, что весьма важно для практических приложений. Кроме того, синтез интерметаллида непосредственно при взрывном нагружении может оказаться благоприятным для получения ультрамелкозернистой структуры с повышенными пластическими свойствами. Таким образом, этот метод может быть использован для исследования химических реакций при высоких давлениях и температурах и синтеза метастабильных фаз.

Высокоэнергетические составы на основе смесей Al(Mg)+оксид металла привлекательны не только как объекты фундаментальных исследований, но также как прототипы высокоплотных реакционных материалов различного назначения. Основой для разработки способов их получения являются фундаментальные теоретические и экспериментальные исследования. 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. Представленные в работе результаты по механоактивации и исследованию различных составов «окислитель-горючее» находятся на передовом уровне, что подтверждается многочисленными приглашениями на международные конференции.

Методология и методы исследования

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

На защиту выносятся следующие положения:

Пределы структурной устойчивости двустенных и одностенных углеродных нанотрубок при ударно-волновом нагружении. Установлено, что двустенные

углеродные нанотрубки сохраняют структурную стабильность до давлений 26 ГПа, а одностенные — до 19 ГПа.

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 %);

Количественные характеристики динамики реагирования реакционно-способных смесей алюминия с оксидами ряда металлов при импульсном ударно-волновом и электроискровом инициировании;

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 состоит в обсуждении поставленных задач, планировании, подготовке и проведении взрывных экспериментов по исследованию углеродных нанотрубок и реакционно-способных смесей методами лазерной интерферометрии, оптическими методами, а также методами ударного нагружения с сохранением образца, обработке полученных данных, анализе и интерпретации результатов, формулировке основных научных выводов и написании статей.

Достоверность

Применявшиеся в работе экспериментальные методики и приборы отличаются высоким уровнем разработки и позволили получить надежные количественные и качественные данные. Достоверность полученных результатов и научная новизна не вызывают сомнений. Исследование отличается надежностью, выводы достаточно хорошо аргументированы полученными автором оригинальными экспериментальными результатами.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: — International

Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Elbrus, Russia, 2013, 2015, 2017; — International Conference on Equations of State for Matter, Elbrus, 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 (РКТС-14), Казань, 2014; — Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва ИХФ РАН, Москва, 2014, 2017; — XII International symposium on explosive production of new materials: science, technology, business and innovations, Coimbra, Portugal, 2016; — VII Всероссийская конференция Энергетические конденсированные системы, Черноголовка, 2016; — XIII Международная конференция Забабахинские научные чтения, Снежинск, 2017.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 7 статей в научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 9 статей в сборниках трудов российских и международных конференций и 27 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения с основными результатами работы, списка сокращений и списка литературы.

Во *введении* описана структура работы.

В *первой главе* экспериментально исследованы фазовые переходы и структурные превращения углеродных наноструктур (несколько типов углеродных нанотрубок, различающихся числом стенок и чистотой исходного материала, и сверхструктур на их основе, в частности, сферических центрированных агломератов нанотрубок), при ударно-волновом до давлений от 14 до 98 ГПа.

Во *второй главе* описаны эксперименты по ударно-волновому синтезу интерметаллида NiAl в ампулах сохранения для получения конечного продукта за времена порядка 30 мкс с последующим медленным остыванием. Здесь же исследуются различные схемы механической активации смеси Al-Ni и возможность

протекания реакции в микросекундном диапазоне при ударном сжатии механоактивированной смеси Al-Ni.

В третьей главе отражены исследования различных комбинаций механоактивированных смесей типа «окислитель-горючее». Описана динамика ударно-волнового и электроискрового инициирования реакции в механоактивированных термитных смесях Al с оксидами различных металлов.

Общий объем диссертации составляет 113 страниц текста, включая 57 рисунков. Список использованных литературных источников содержит 86 наименований.

ГЛАВА 1. Прочность углеродных нанотрубок и композитной керамики при динамических нагрузках

Введение

Одним из перспективных направлений практического использования углеродных нанотрубок (УНТ) является создание различных композиционных материалов с небольшими добавками УНТ, позволяющими повысить прочность изделий при статических и динамических нагрузках. В данной работе проведено исследование структурной стабильности УНТ двух типов при динамических воздействиях в диапазоне давлений до 98 ГПа. А также получены данные по исследованию повышения прочности матричных керамических материалов на основе SiC с добавками углеродных наноструктур при квазистатических и динамических нагрузках.

1.1 Получение и свойства УНТ:

Нанотрубки, в основном, получают электродуговым методом, методом лазерной абляции и методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD-метод). При лазерной абляции порошок графита, содержащий металлический катализатор испаряется лазером в высокотемпературном реакторе, заполненном инертным газом. Нанотрубки «растут» на подложке, в то время как испаренный углерод конденсируется на холодной поверхности. Выход продукта составляет около 70 % преимущественно одностенных нанотрубок. Диаметр получаемых УНТ может меняться через изменение температуры реакции. УНТ также могут быть получены с помощью электрической дуги между графитовыми электродами. Вследствие низкой чистоты получаемого продукта (70–90 %), необходимы очищающие процедуры. Средний диаметр УНТ, полученных этим методом, составляет 1.4 нм. Кроме того, в

конечном продукте нанотрубки в основном находятся в пучках. Наиболее популярный метод получения УНТ — метод газофазного разложения СО на частицах Fe при высоком давлении (HiPCO, The high-pressure carbon monoxide process). Углерод и газ, содержащий пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ используются для получения суперчистого продукта (97 % нанотрубок), состоящего в основном из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Основным преимуществом этого процесса является низкая стоимость, по сравнению с другими методами, и возможность серийного изготовления УНТ. Размер и распределение диаметров грубо контролируется давлением СО.

Методы анализа УНТ

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и спектроскопия комбинационного рассеяния света (Raman spectroscopy, КР) являются двумя наиболее распространенными инструментами для характеристики УНТ. В особенности, спектроскопия КР является мощным инструментом для определения характеристик УНТ благодаря ее методу анализа, неразрушающему образец, и информации, которую она позволяет получить и которая не может быть получена с помощью других методов.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (High Resolution Transmission Electron Microscopy, ПЭМВР) позволяет изучить слоистую структуру, чистоту, длину и распределение диаметров УНТ и т.д. Другие методы микроскопии, такие как атомно-силовая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия (Scanning Electron Microscopy, SEM) могут быть также использованы для характеристики распределения длины. Однако главным недостатком этих методик для экспериментов с высокими давлениями является невозможность анализа образцов без специальной подготовки, например, такой как ультразвуковая обработка. Спектроскопия комбинационного рассеяния, наоборот, дает возможность наблюдения нанотрубок непосредственно при высоком давлении и температуре. Измерение электрического сопротивления при высоком давлении или

температуре также представляет полезную информацию о фазовых переходах УНТ.

Спектроскопия комбинационного рассеяния является одним из методов колебательной спектроскопии и дает информацию об уровнях энергии с низкой частотой в системе. Этот метод позволяет наблюдать колебания молекул УНТ. Ключевым явлением этого устройства является эффект неупругого рассеяния оптического излучения на молекулах вещества. Спектр комбинационного рассеяния УНТ имеет характерные и уникальные черты [20], показанные на *Рисунке 1.1а*:

- G-пик. Этот пик связан с оптическими колебаниями двух смежных атомов углерода в решетке нанотрубки. При этом G⁺-пик вызван колебаниями атомов вдоль оси нанотрубки, а G⁻-пик связан с колебаниями в перпендикулярных оси направлениях. Сдвиг вниз по частоте последнего пика связан с наличием небольшого числа низкочастотных фононных мод, колеблющихся в перпендикулярных к графеновому листу направлениях.

- RBM-пики. Особенность спектра КР углеродных нанотрубок является наличие в области низких частот радиальной дыхательной моды (RBM — Radial Breathing Mode), которая характерна только для нанотрубок и связанной с симметричными колебаниями атомов углерода в радиальной направлении. Частота колебаний этой моды обратно пропорционально диаметру d нанотрубки и связана с ним соотношением

$$w_{RBM} = \frac{A}{d} + B \quad (1),$$

где w_{RBM} — частота колебаний, $A = 218\text{--}248 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1}$, d — диаметр нанотрубки, $B = 0\text{--}6.5 \text{ см}^{-1}$. Данное соотношение позволяет характеризовать распределение нанотрубок по диаметрам в образце, *Рисунок 1.1б*. Исчезновение RBM-пигов является проявлением разрушения УНТ, также, как и внезапные изменения в спектре КР при различных давлениях.

- D-пик. Наличие данного пика в спектре КР указывает на присутствие определенных дефектов в нанотрубках. Соотношение G и D пиков показывает интенсивность различного рода дефектов. Для хороших образцов D полоса на несколько порядков меньше, чем G. Если интенсивности этих двух пиков одинаковы, то это говорит о большом числе дефектов в образце.

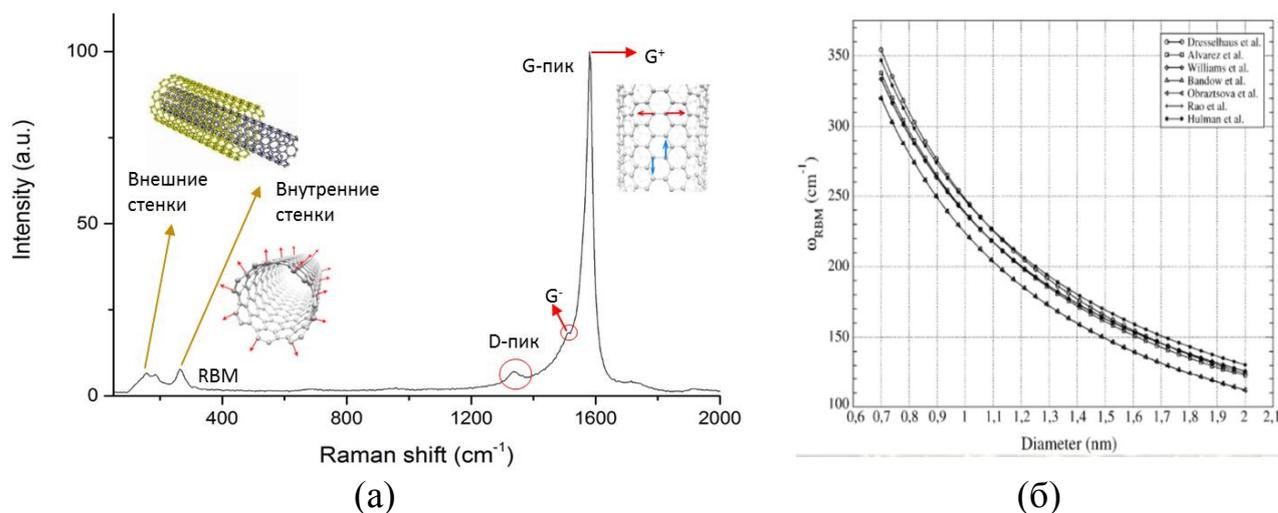


Рисунок 1.1 (а) — спектр КР двустенной углеродной нанотрубки; (б) — зависимость частоты колебаний RBM-моды от диаметра нанотрубки [21]

Недавние исследования показывают, что двустенные нанотрубки (ДУНТ) могут быть идеальными наполнителями для композитных наноматериалов, где необходимы высокие прочностные свойства [22], поскольку выявлено, что величина давления, разрушающего ДУНТ, не зависит от окружающей среды. Синтез мономерных нанокристаллов является сложным процессом из-за его нестабильности. Эдгар Беландрия и соавторы смогли удержать теллур внутри ДУНТ и доказали его роль в качестве защитного «контейнера», выдерживающего внешнее давление до 11 ГПа [22]. Как сказано выше, одной из главных задач исследования УНТ при высоком давлении является измерение их структурной стабильности. Рисунок 1.2а показывает экспериментально полученные данные о связи между частотой КР и приложенного статического давления.

Разрушение нанотрубок

Предполагается, что фазовый переход нанотрубок происходит под действием высокого давления. На определенном этапе происходит утолщение/разрушение нанотрубок с возможным последующим переходом к новому состоянию углерода. Жао и соавторы привели основания для полигонизации, овализации, деформации и полимеризации нанотрубок в своей статье о поведении УНТ при высоком давлении [24].

Общим методом изучения этих фазовых переходов является отслеживание изменений в спектре КР. Связь диаметра нанотрубки и порогового давления разрушения может быть проанализировано положением RBM-пигов и их относительной интенсивности. Поскольку отношение интенсивностей D- и G-пигов указывает на количество дефектов в образце нанотрубок, его можно эффективно использовать для исследования структурной стабильности УНТ при высоких давлениях.

Стабильность углеродных нанотрубок при статическом сжатии зависит от их диаметра и количества слоев. Теоретически предсказано, что если диаметр нанотрубки больше некоторой критической величины, предельное давление, которое она выдерживают без разрушения, обратно пропорционально кубу ее диаметра [25]:

$$P_d = \frac{k}{d_t^3} \quad (2),$$

где P_d — предельное давление, k — коэффициент пропорциональности, d_t — диаметр нанотрубки. В случае ДУНТ d_t является усредненным диаметром внутренней и наружной трубок. Нанотрубки с диаметром меньше критического выдерживают давления в несколько десятков ГПа (для одностенных нанотрубок — 24 ГПа), при этом двустенные нанотрубки более стабильны по отношению к статическому сжатию, чем одностенные. Эгияр и соавторы экспериментально наблюдали разрушение ДУНТ. Они доказали предсказанное соотношение между предельным значением давления разрушения УНТ и её диаметром [22].

На *Рисунке 1.2a* видна корреляция этого соотношения с экспериментальными данными. Чен и соавторы продемонстрировали механическую стабильность ОУНТ при сжатии квазигидростатическим методом до давлений 35–40 ГПа, и предположили, что стабильность ОУНТ под высоким давлением может возникнуть в результате структурной модификации взаимосвязанной конфигурации через обратимую sp^3 гибридизацию [26]. Из их экспериментов следует возникновение обратимых, частично обратимых и необратимых переходов ОУНТ. Результаты экспериментов показаны на *Рисунке 1.2б*.

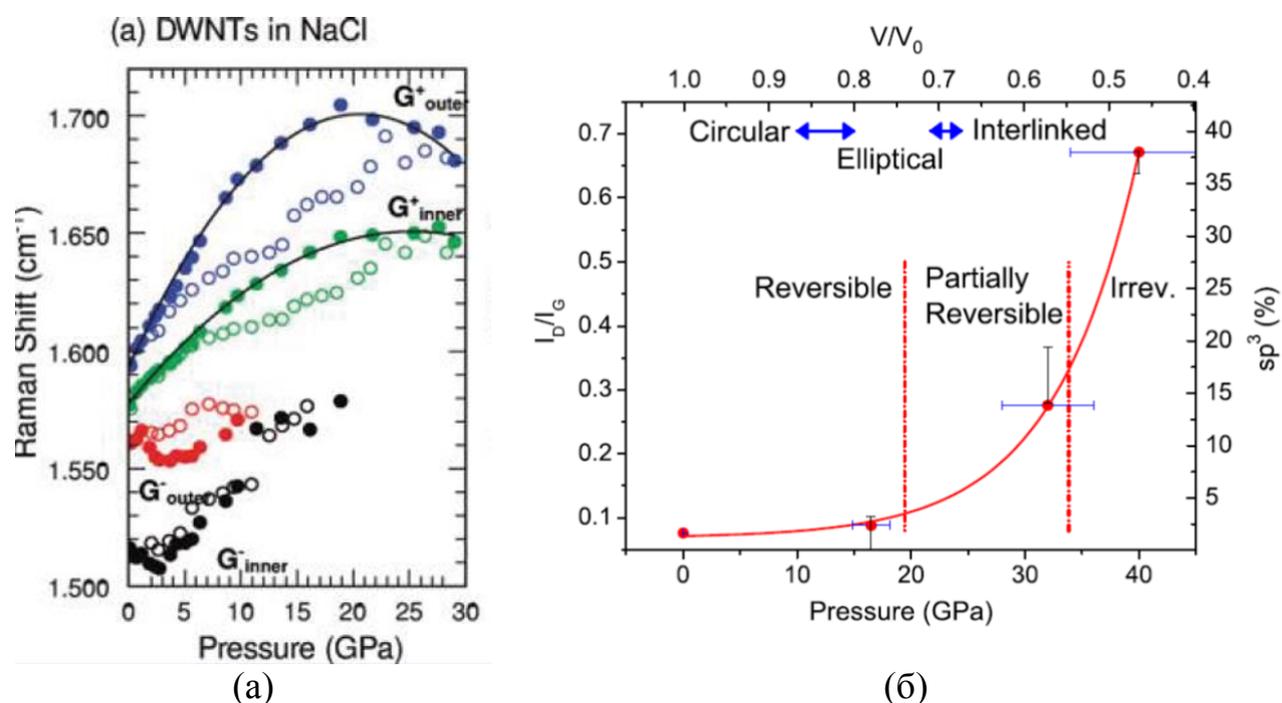


Рисунок 1.2 (а) — связь давления и частоты при статическом сжатии чистых ДУНТ в растворе NaCl [22]; (б) — зависимость отношения относительных частот D- и G-пиков от приложенного статического давления [26]

Эксперименты, проведенные в 2011 году в камере с алмазными наковальнями, показали высокую структурную стабильность ДУНТ, подверженных воздействию статического давления до 35 ГПа [27]. Мазес и соавторы измеряли электрическое сопротивление тетрагональной фазы полимера C_{60} для исследования фазовых переходов при высоких давлениях [28]. Представляется возможным использовать эту методику для характеристики фазовых переходов УНТ в качестве

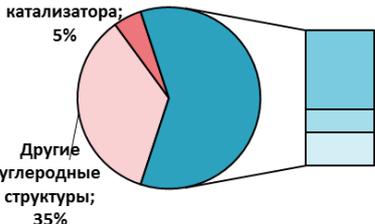
дополнения к анализу методом КР, так как только часть УНТ могут быть обнаружены монохроматическим светом.

1.2 Структурная стабильность УНТ при динамической нагрузке

Характеристики исследуемых нанотрубок

Характеристики образцов нанотрубок, исследуемых в работе, представлены в Таблице 1.1.

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>УНТ с содержанием нанотрубок в исходном материале около 60%</p>	<p>ДУНТ с содержанием нанотрубок в исходном материале около 95 %</p>	<p>ОУНТ с содержанием нанотрубок в исходном материале 95 %</p>

Тип 1 — «грязный» образец УНТ с содержанием нанотрубок в исходном материале около 60%. Образцы были произведены компанией «Chear Tubes Inc.» методом каталитического пиролиза углеводородов (CVD-метод). Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (Рисунок 1.3а) показали, что исследуемый материал содержит около 60 % нанотрубок, 35–38 % других углеродных структур и 2–5 % частиц остаточного металла-катализатора. Из всего количества нанотрубок примерно 40–50 % — двустенные, 10–15 % — одностенные, а остальные — многостенные с 3–6 стенками. Таким образом, содержание ДУНТ в исходном образце составляло 30–35 %. Диаметр нанотрубок составляет от 1 нм для ОУНТ до 15 нм для МУНТ, в то время как диаметр ДУНТ

лежит в диапазоне от 1.6 до 12 нм. Длина нанотрубок составляет 2–10 мкм.

Тип 2 — «чистый» образец с содержанием около 95% ДУНТ с диаметрами 3–5 нм и длинами пучков от 1–5 мкм (*Рисунок 1.3бв*), производства компании «Nanolab Inc.». Данный образец также был получен методом каталитического пиролиза углеводородов.

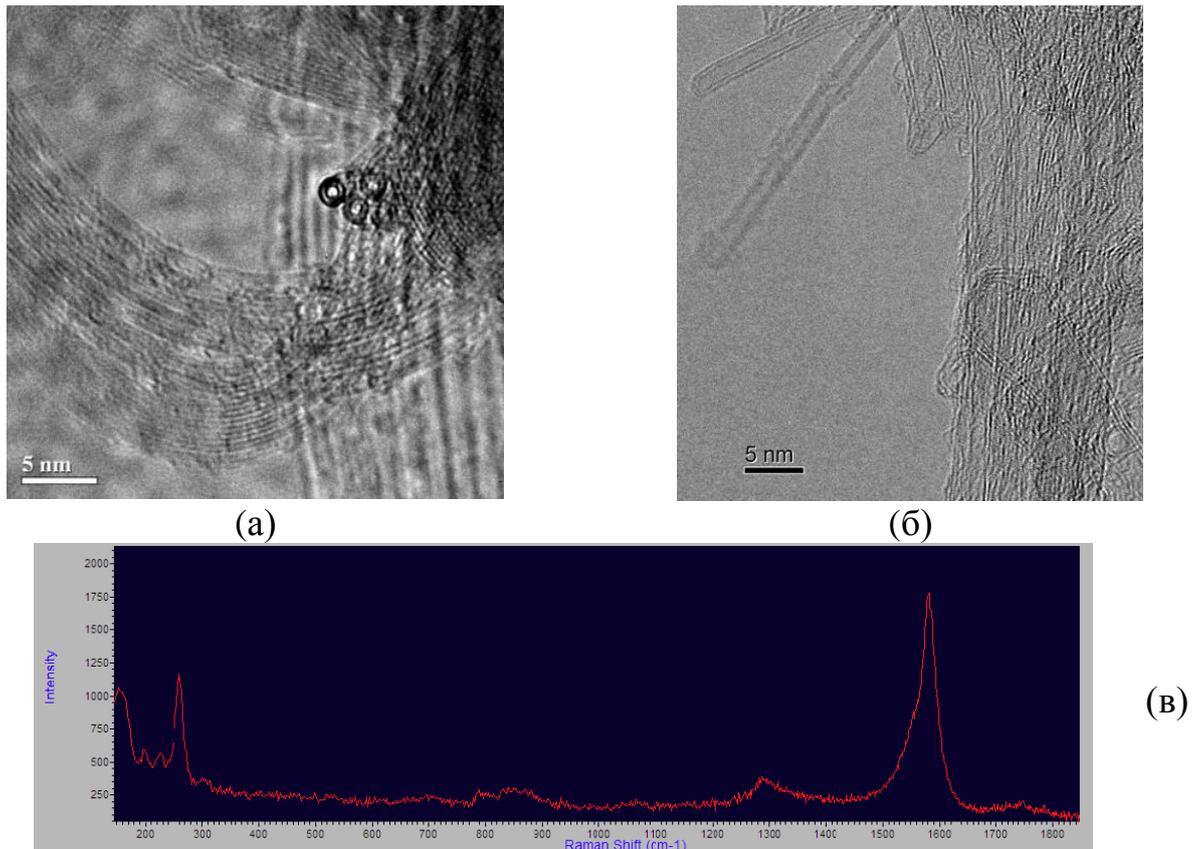
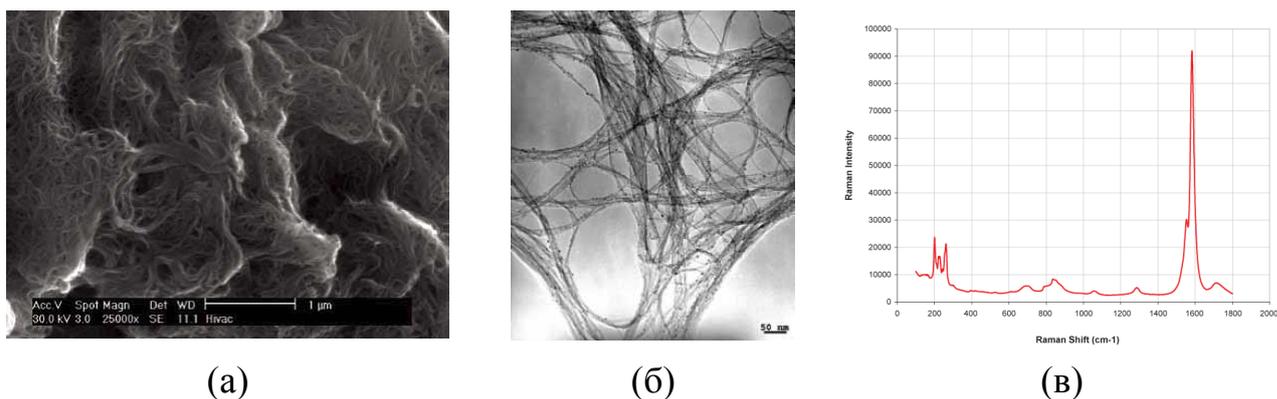


Рисунок 1.3 — (а) – ПЭМ-снимки исходного материала УНТ 60%;
(б) — ПЭМ-снимки ДУНТ 95%; (в) — спектр КР исходного образца ДУНТ 95%

Тип 3 — «суперчистый» образец одностенных углеродных нанотрубок производства компании «NanoIntegris Inc.». Образец был получен методом HiPCO. Исходный образец содержит 95 % ОУНТ с диаметрами от 0.8 до 1.2 нм и длинами пучков от 0.1 до 1 мкм, *Рисунок 1.4*. Это наиболее чистый образец из трех, но с ним проведено наименьшее количество экспериментов.



(а) (б) (в)

Рисунок 1.4 — снимки исходного материала ОУНТ

(а) — методом сканирующей электронной микроскопии; (б) — методом просвечивающей электронной микроскопии; (в) — спектр КР

Постановка экспериментов

Эксперименты по ударно-волновому нагружению проводились в лаборатории №1.1.1 Объединенного института высоких температур Российской академии наук, во взрывной камере ВБК-2, а также (один эксперимент) во взрывной камере Технического университета Фрайбергской горной академии в Германии. Исходный образец нанотрубок — порошкообразный материал запрессовывался в стальные ампулы сохранения плоской геометрии. Схема и общий вид экспериментальной сборки, а также вид ампулы сохранения представлены на *Рисунке 1.5*.



Рисунок 1.5 — схема, ампулы сохранения и общий вид экспериментальной сборки; 1 — детонатор; 2 — генератор ударной волны; 3 — взрывчатка; 4 — направляющее кольцо; 5 — ударник; 6 — столбики; 7 — охрannое кольцо; 8 — основание ампулы сохранения; 9 — крышка ампулы сохранения; 10 — медные прокладки; 11 — основание

Ампула сохранения нагружалась ударом алюминиевого (диаметр – 100 мм, толщина от 5–10 мм) или стального ударника, ускоренного подрывом одной или заряда взрывчатого вещества (ВВ) (диаметр 100 мм) откалиброванной массы. Максимальное давление в образце достигалось после нескольких отражений ударной волны от стенок ампулы. Основание призвано предотвратить разрушение ампулы ударной волной после ее выхода поверхность. Графики на *Рисунке 1.6* отображают характерные зависимость давления в ампуле от скорости ударника и изменение профиля давления с течением времени.

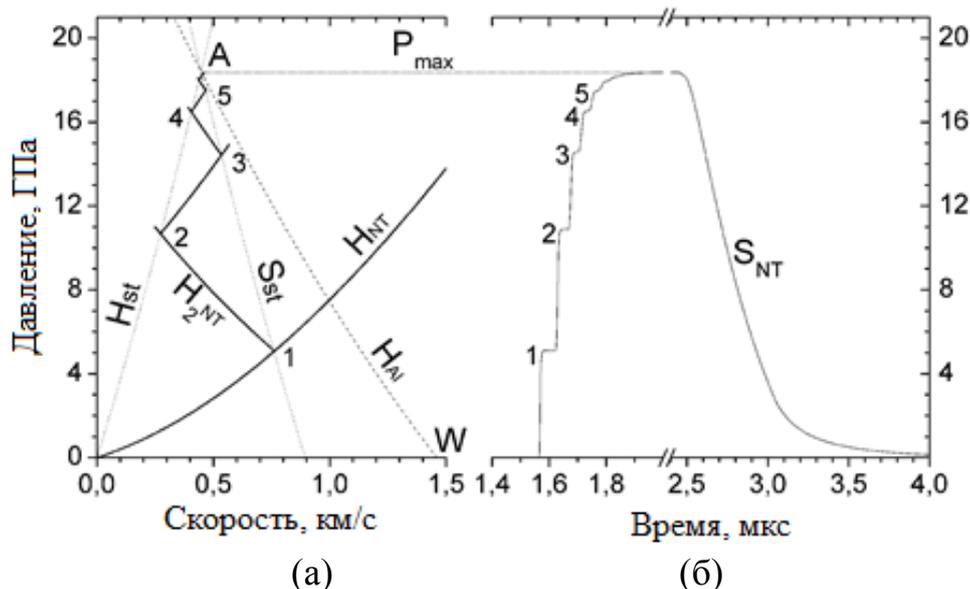


Рисунок 1.6 — характерные: (а) зависимость давления в ампуле от скорости ударника; (б) изменение давления в ампуле с течением времени

С помощью комбинаций различных ударников и зарядов максимальное давление в образце варьировалось от 14 до 98 ГПа. Плотность образцов в ампулах составляла 1.3 г/см^3 . Продолжительность импульса давления составляла от 0.6 до 1.9 мкс. Для подсчета максимальных температур в образцах использовались уравнения состояния фуллерена C_{60} [29; 30]. Максимальная температура в образце во время эксперимента варьировалась от 550° K для при 14 ГПа до 2750° K при 98 ГПа, *Таблица 1.2*. Для получения давлений свыше 52 ГПа алюминиевый ударник заменялся стальным, а также применялся заряд ВВ диаметром 80 мм, *Таблица 1.3*.

Таблица 1.2 — расчётные температуры в экспериментах

Давление	14 ГПа	19 ГПа	26 ГПа	30 ГПа	36 ГПа	52 ГПа	98 ГПа
T_{\max} , °К	~ 550 К	~ 650 К	~ 850 К	~ 1000 К	~ 1100 К	~ 1500 К	~ 2750 К

Типичный процесс подрыва шашки и полет ударника зарегистрированы высокоскоростной камерой Cordin 222-4G, *Рисунок 1.7*. После подрыва деформированная ампула обтачивалась на токарном станке и вскрывалась для последующего анализа сохраненного образца.

Таблица 1.3 — параметры сборок с медными вкладышами

Давление, ГПа	Ударник, высота (h, мм), диаметр (Ø, мм)	Скорость, км/с	Масса заряда, г	База полета, мм	Кольцо, высота (h, мм) диаметр (Ø, мм)	Прокладки
14	Al; h = 7; Ø90	1.13	150	9	h = 16 Ø150	—
19	Al; h = 4; Ø150	1.5	150	8	—	—
26	Al, h = 10, Ø90	2.5	750	25	h = 16 Ø150	ПММА 10 мм
30	Al, h = 10, Ø90	2.5	750	25	h = 16 Ø150	Al 5мм, ПММА 5 мм
36	Al, h = 10, Ø90	2.5	750	25	h = 16 Ø150	
43.5	Al; h = 5; Ø90	3.35	750	25	h = 11 Ø150	Al 5 мм, ПММА 5 мм
52	Al; h = 5; Ø90	3.35	750	25	h = 11 Ø150	—
56	Al; h = 5; Ø90	3.5	1350	25	h = 11 Ø150	—
67	Fe, h = 4, Ø80	2.6	480	25	—	—
98	Fe, h = 4, Ø80	2.8	810	25	—	—

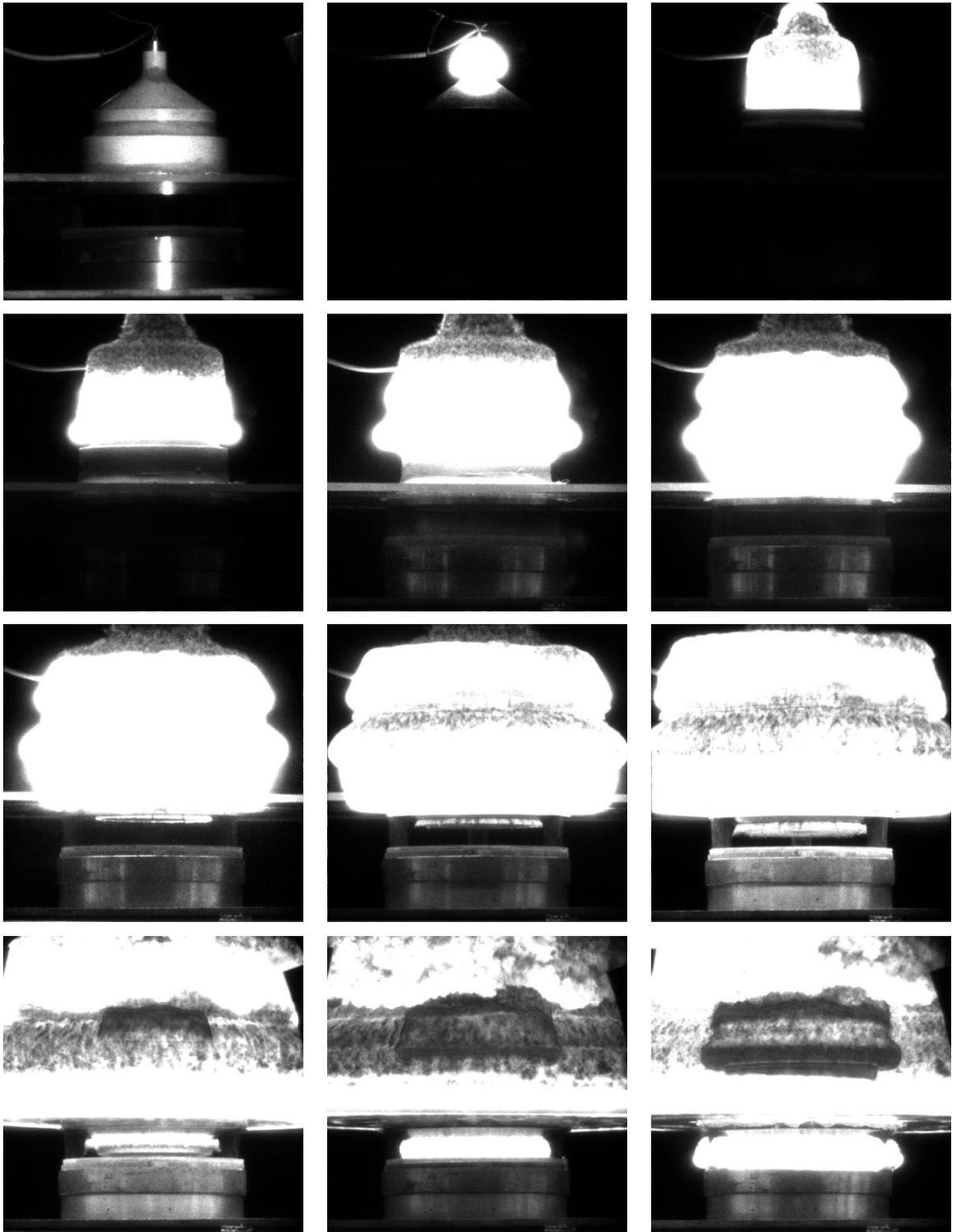


Рисунок 1.7 — процесс подрыва заряда и полет ударника

Методы анализа сохраненных образцов

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и сканирующей электронной микроскопии выполнялись в университете Лотарингии (Франция) группой Ксавьера Дево (Xavier Devaux). Для определения длины пучков нанотрубок использовался сканирующий электронный микроскоп Phillips XL30FEG с ускоряющим напряжением 5 кВ. Для выявления дефектов, возникших в нанотрубках вследствие ударно-волнового нагружения, использовался просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения Phillips CM200TEM с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для этого образцы, диспергированные в спирте, помещали на решетку микроскопа. Чтобы минимизировать облучение, процесс фокусировки был максимально быстрым.

Анализ образцов методом КР проводился с использованием лазерного излучения на пяти различных длинах волн, на трех лазерных установках: WITec CRM200 (532 и 632.8 нм), Bruker Senterra (785 нм) и Jobin-Yvon T64000 (458 и 514 нм) с разрешениями 1 см^{-1} , 4 см^{-1} и 2 см^{-1} соответственно. Исследования выполнялись на оборудовании в Техническом университете Лулео (Швеция) группой А.В. Солдатова. Чтобы избежать тепловых влияний, лазерную обработку проводили с особым вниманием. Базовые значения, такие как плотность пучка и время экспозиции были определены в точках, где не происходит сдвиг пиков или изменения профиля вследствие лазерного нагрева. Все спектры КР, обсуждаемые в этой работе, были получены при базовых значениях.

Образцы УНТ после процедуры ударно-волновой нагружения были подготовлены четырьмя различными способами для анализа методом КР. Первая группа образцов, после изъятия из ампулы сохранения, перемалывалась в порошок. Для анализа эти образцы помещались между двумя стеклянными пластинами. Вторая и третья группа образцов были дополнительно обработаны после размалывания в порошок. Вторую группу диспергировали в растворе, содержащем 1 % додецилбензолсульфонат натрия (SDBS) в дистиллированной воде; далее обрабатывали ультразвуком, 20 минут на мощностях 52 Вт и 39 Вт для

CVD-образцов и NiPCO-образцов, соответственно. Третью группу диспергировали в этаноле и обрабатывали таким же образом. После этих действий капли диспергированных растворов УНТ помещали на предметное стекло и сушили. Последнюю группу образцов, не обрабатывали вовсе, УНТ этой группы не снимали со стальной поверхности ампулы сохранения. Образец на поверхности из нержавеющей стали помещался непосредственно в установку для проведения анализа методом КР.

Причиной таких различных способов подготовки образцов было желание получить более четкий и сильный спектр КР от CVD-образцов с низкой чистотой. На начальном этапе работы, дисперсия образцов в растворе SDBS считалась лучшим способом для подготовки образцов, поскольку эти образцы давали мощные сигналы без изменения положения пиков в спектре КР. Таким образом, большинство спектров, проанализированных в этой работе, были получены из образцов, диспергированных в растворе SDBS. На последнем этапе работы, спектры КР, измеренные непосредственно из ампулы сохранения оказались лучше, чем спектры образцов, диспергированных в растворе SDBS. Предполагалось, что разница в спектрах, обусловленная различными методами подготовки образцов, не существенна по сравнению с разницей обусловленной воздействием ударной волны.

Результаты анализа образцов первого типа

Максимальные давления, до которых нагружались образцы нанотрубок первого типа (УНТ 60 %), составляли 14, 19, 26, 36, 52, 98 ГПа.

Фотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, не дают возможности сделать вывод о характере повреждений УНТ, однако они наглядно показывают высокую негетогенность образца и частички металлического катализатора, *Рисунок 1.8*.

После ударного сжатия до 14 и 19 ГПа, ПЭМВР показывает незначительные повреждения двустенных нанотрубок, на поверхности пучков наблюдается

небольшое количество сломанных нанотрубок. При дальнейшем повышении давления повреждения становятся значительнее, и некоторые ДУНТ ломаются. В образце, нагруженном до 36 ГПа, некоторые нанотрубки сплющены, поломаны или даже «раскрыты» (открыты по оси нанотрубки до формирования листов графена). После нагружения до давлений 52 и 98 ГПа видны только сильно поврежденные нанотрубки, *Рисунок 1.9*.

Сравнение RBM-пиков сохранённых образцов подтверждает более высокую структурную стабильность трубок с меньшим диаметром — после 26 ГПа почти не прослеживаются пики на частотах 120–220 см^{-1} , соответствующие УНТ с большим диаметром, *Рисунок 1.10а*. Все пики RBM-моды полностью исчезают после давлений выше 36 ГПа, что свидетельствует о разрушении нанотрубок.

D-пики увеличиваются с ростом давления в ударной волне, наблюдается постепенное увеличение отношения интенсивностей с ростом давления в эксперименте, *Рисунок 1.8бв*. Уже после нагружения до 36 ГПа D-пик превосходит G-пик, что свидетельствует о значительном увеличении доли дефектов в структуре образца. Это хорошо коррелирует с исчезновением RBM-пиков после давлений свыше 36 ГПа.



Рисунок 1.8 — Снимок УНТ (60%) после нагружения до 36 ГПа, полученный методом сканирующей электронной микроскопии

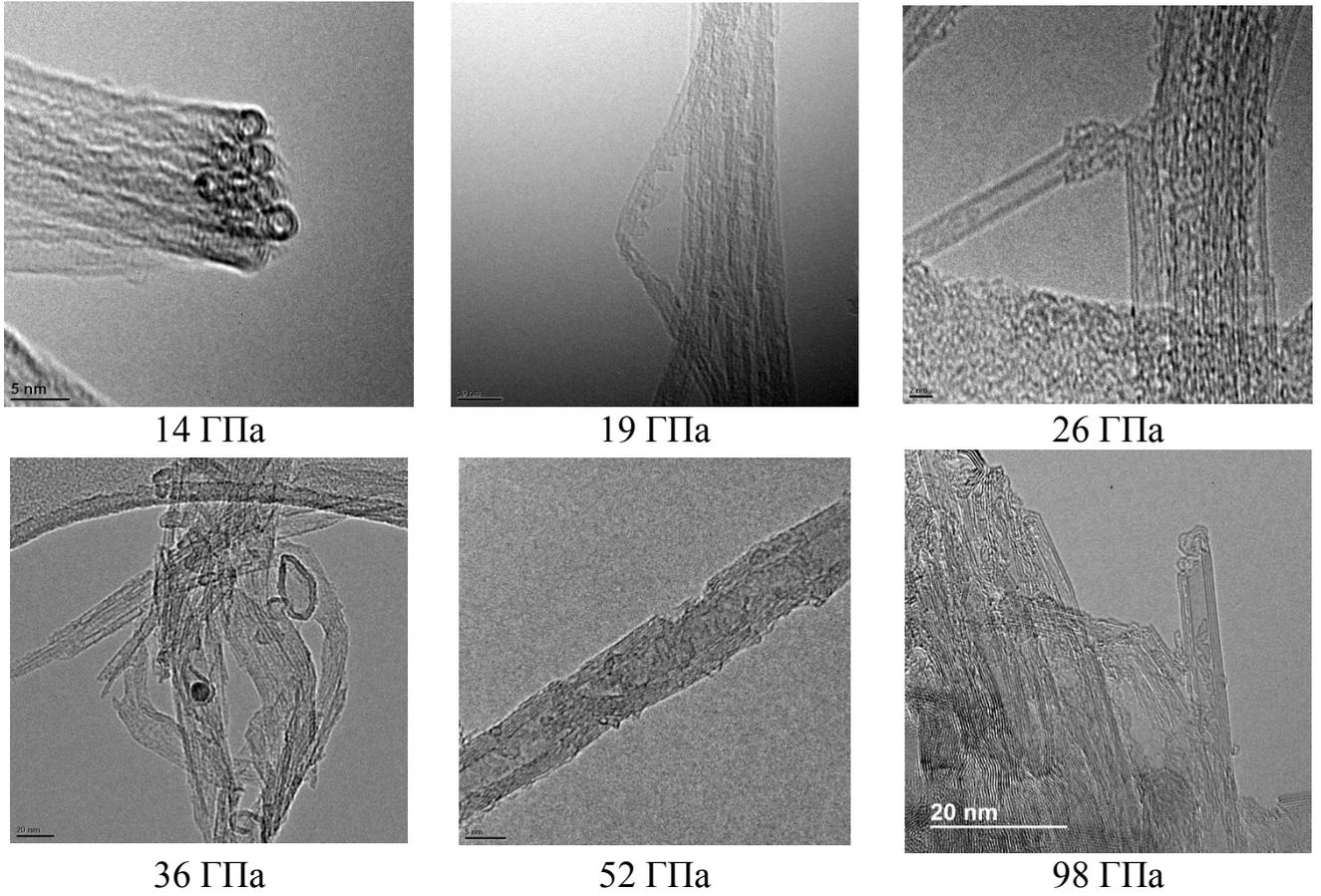


Рисунок 1.9 — ПЭМВР-фотографии образцов УНТ (60%) после ударно-волнового нагружения

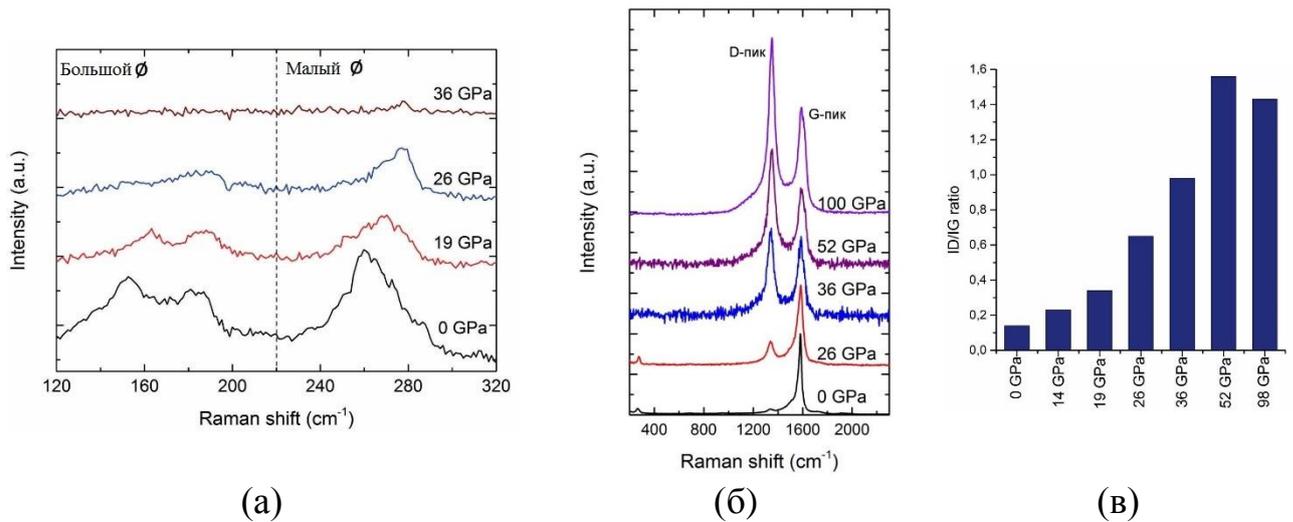


Рисунок 1.10 — анализ образцов УНТ (60%) методом КР

(а) — профили RVM-пиков исходного материала и после ударно-волнового нагружения; (б) — профили D- и G-пиков; (в) — отношение интенсивностей D- и G-пиков

Результаты анализа образцов второго типа

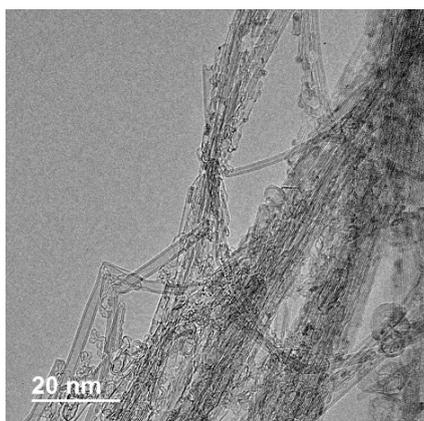
Образцы нанотрубок второго типа (ДУНТ 95%) подвергались ударно-волновому нагружению до давлений 7, 19, 26, 30, 36, 52, 67 ГПа.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что исходный материал содержал в основном ДУНТ, а также небольшое количество ОУНТ, МУНТ, и других углеродных структур, *Рисунок 1.11*. Анализ образцов, после 7, 19 и 26 ГПа, методом просвечивающей микроскопии не проводился. Анализ образцов, нагруженных до 30 ГПа показал небольшое число поломанных нанотрубок, *Рисунок 1.11*. В образце, нагруженном до 36 ГПа, кроме поломанных, были выявлены частично «раскрытые» УНТ, а также большое число графеноподобных структур (нанотрубок, которые были "раскрыты" вдоль оси с образованием листов графена) (*Рисунок 1.12*), что подтверждает резкое увеличение отношения интенсивностей D- и G-пигов на спектре КР. Также видны многослойные образования графена. После 52 и 67 ГПа, неповрежденных УНТ практически нет, лишь углеродные структуры, похожие на «мятые» слои графена, (*Рисунок 1.11*).

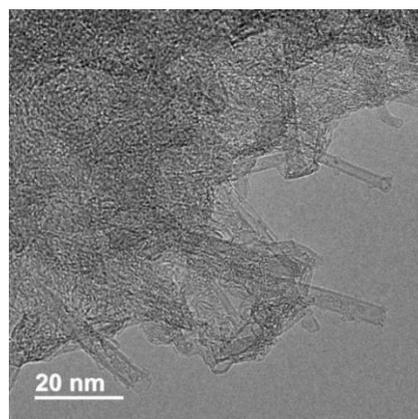
Как было видно из ПЭМВР-фотографий, материал, полученный CVD-методом, неоднородный и становится еще более неоднородным после ударно-волнового нагружения. С учетом стандартных отклонений, нельзя сделать вывод, что произошли изменения RBM-профилей образцов, нагруженных до 6.8 ГПа, *Рисунок 1.13а*. После 19 ГПа относительная интенсивность пика самой низкой частоты RBM-моды (130 см^{-1} , диаметр УНТ около 1.9 нм) уменьшается. После 26 ГПа, относительные интенсивности RBM-пигов на двух нижних частотах (130 см^{-1} и 155 см^{-1} , диаметр нанотрубок 1.9 нм и 1.6 нм соответственно) и на самой высокой частоте (253 см^{-1} , диаметр 0.9 нм) не обнаруживаются. Есть сигнал только от самого высокого пика на частоте 215 см^{-1} , диаметр УНТ 1.1 нм. После нагружения до давлений свыше 36 ГПа RBM-пики не дают сигналов даже на более высокой мощности лазера, *Рисунок 1.13*.

Сигналы RBM-моды от УНТ большого диаметра (на низких частотах), уменьшаются или исчезают раньше, чем сигналы на более высоких частотах, *Рисунок 1.13а*. Другими словами, нанотрубки большого диаметра оказались более восприимчивы к ударно-волновому сжатию, чем нанотрубки меньшего диаметра. Этот результат коррелирует с зависимостью между предельным давлением разрушения и диаметром УНТ (в экспериментах со статическим давлением).

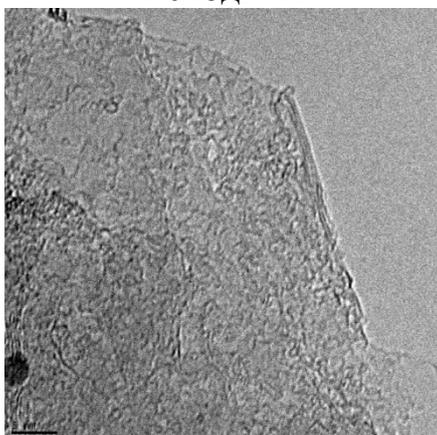
Отношение интенсивностей D- и G-пиков увеличивается с ростом максимального давления, *Рисунке 1.13б*. После нагружения до 30 ГПа интенсивности D- и G-пиков эквивалентны, но после 36 ГПа D-пик уже в значительной степени превосходит G-пик. Отсутствие сигналов RBM-моды в этих образцах, нагруженных свыше 30 ГПа, означает преобладание в них углеродных структур, отличных от нанотрубок. Учитывая высокое (близкое к единице) значение отношения ID/IG после ударно-волнового нагружения до давления 30 ГПа и отсутствие сигнала от RBM-пиков после давлений свыше 30 ГПа, пороговое значение давления структурной устойчивости ДУНТ предположительно лежит в промежутке между 26 и 30 ГПа. Это дополнительно подтверждается результатами предыдущих исследований для УНТ первого типа [31].



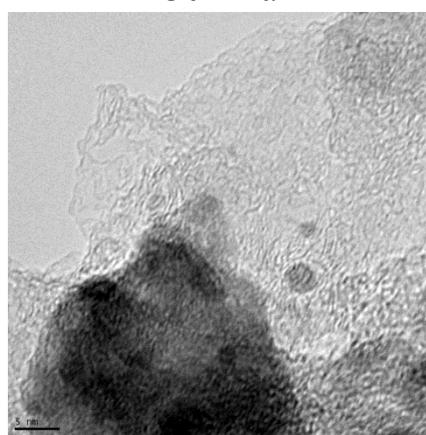
Исходный



30 ГПа

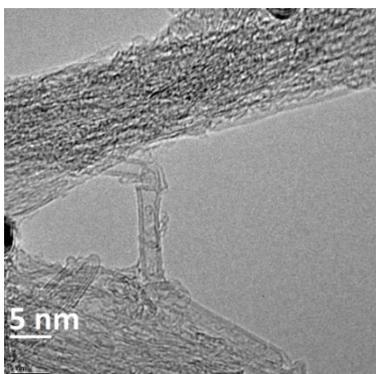


52 ГПа

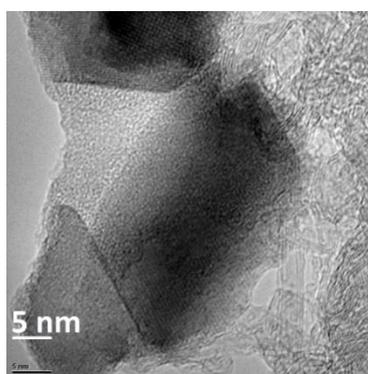


67 ГПа

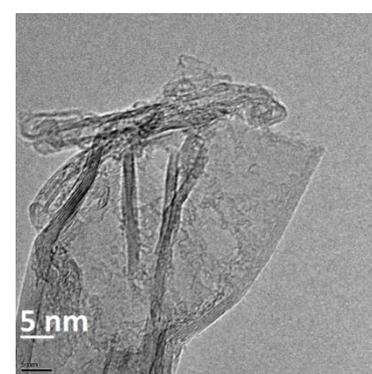
Рисунок 1.11 — ПЭМВР-фотографии образцов ДУНТ (95%) до и после ударно-волнового нагружения



(а)



(б)



(в)

Рисунок 1.12 — ПЭМВР-фотографии образцов ДУНТ (95%) после ударно-волнового нагружения до 36 ГПа. (а) — частично разрушенные УНТ; (б) — многослойные структуры графена;

(в) — «раскрытая» в лист графена нанотрубка

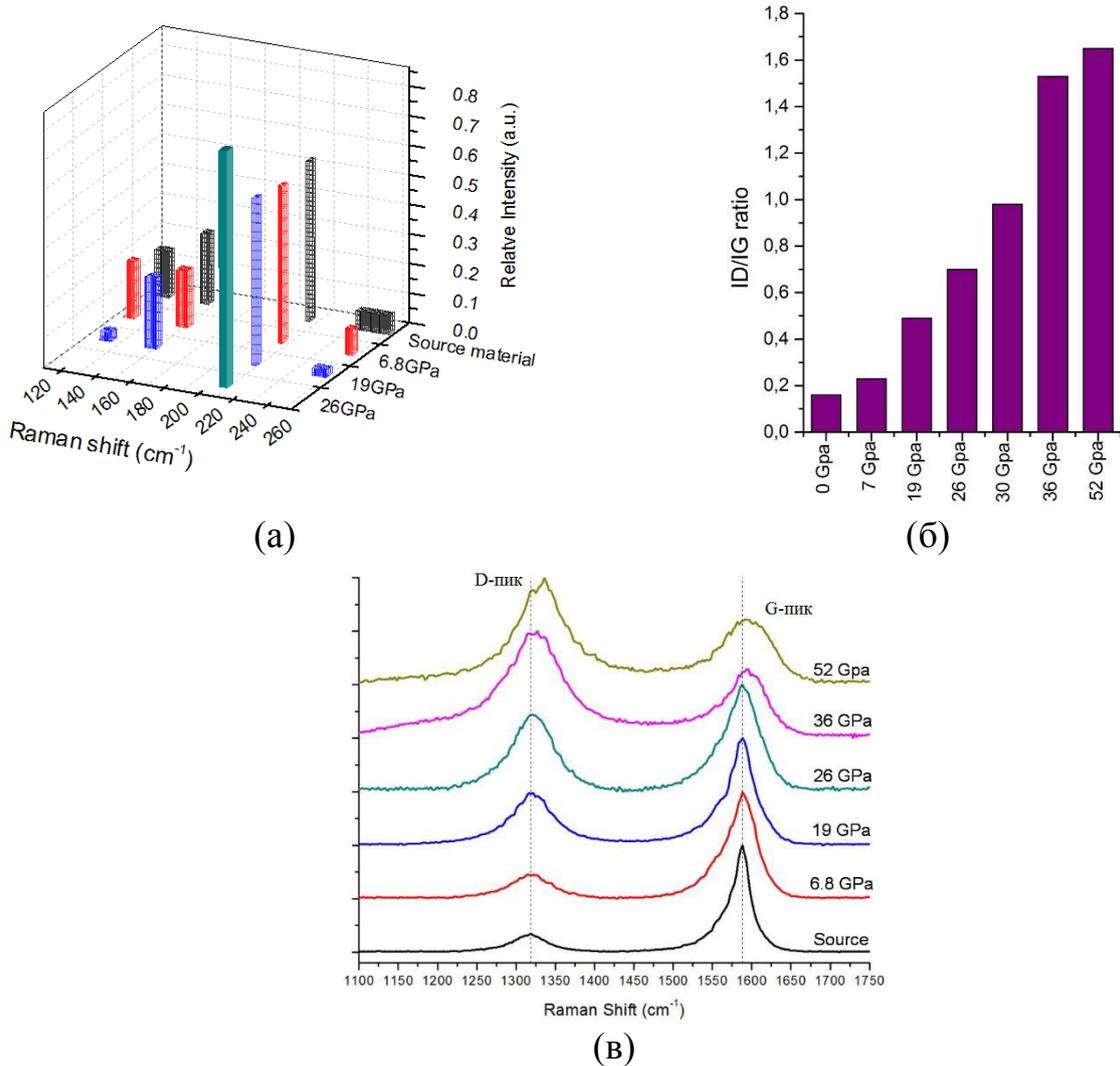


Рисунок 1.13 — анализ образцов ДУНТ (95%) методом КР
 (а) — профили RBM-пигов; (б) — отношения интенсивностей D- и G-пигов;
 (в) — профили D- и G-пигов

D-пик увеличивается с ростом давления в ударной волне, и после нагружения до давлений свыше 36 ГПа его интенсивность превышает интенсивность G-пика, Рисунок 1.13б. Виден явный сдвиг и уширение G-пигов после ударно-волнового нагружения до 36 ГПа, Рисунок 1.13в, Рисунок 1.16.

Результаты анализа образцов третьего типа

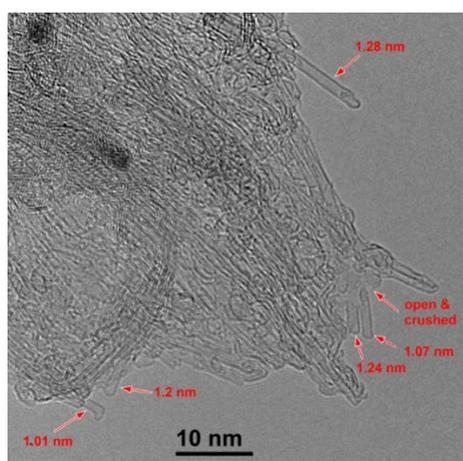
Образцы нанотрубок третьего типа (ОУНТ) подвергались ударно-волновому нагружению до давлений 19, 26, 36, 52 ГПа.

После нагружения до 19 ГПа ОУНТ сохранились, но в значительной степени повредились, это видно на *Рисунке 1.14*. Некоторые из них сломались, другие «раскрылись». Анализ показал, что целые ОУНТ полностью исчезают уже после нагружения до 26 ГПа. Большинство нанотрубок разрушаются и превращаются кусочки «мятого» графена. Эти результаты коррелируют со спектрами комбинационного рассеяния материала, сохраненного после нагружения.

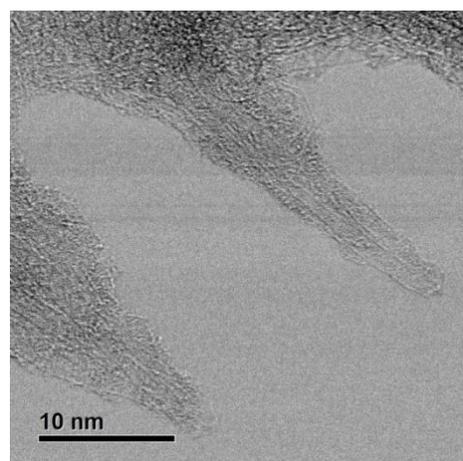
У образца ОУНТ, нагруженного до давлений выше 26 ГПа, отсутствуют сигналы RBM-моды, что означает, что большинство из нанотрубок были разрушены, и подтверждается результатами ПЭМВР. С другой стороны, после 19 ГПа сигналы RBM-моды у образца практически не снизились, *Рисунок 1.15а*. Значит, после 19 ГПа в образце сохраняется преобладание нанотрубок. В отличие от образцов ДУНТ, не наблюдается корреляция с соотношением (2) между пороговым давлением и диаметром нанотрубки, что может быть вызвано воздействием высокой температуры в процессе нагружения образцов. Ранее нашей группой предполагалось, что влиянием температуры можно пренебречь по сравнению с последствиями ударного сжатия из-за короткого времени воздействия ударной волны. В работе отмечено [28] было показано, что при нагреве лазерным лучом одностенных нанотрубок до 870° К почти все УНТ подверглись разрушению, кроме нанотрубок наибольшего диаметра. Расчётная температура разогрева образцов УНТ в ударно-волновых экспериментах была близка к 850° К для 26 ГПа, поэтому возможен комбинированный эффект от воздействия высокой температуры и давления в эксперименте, однако вклад разогрева в разрушение УНТ сложно оценить.

Высокое значение ID/IG для образца ОУНТ после 19 ГПа и еще более высокое значение отношения интенсивностей D- и G-пиков после 26 ГПа (*Рисунок 1.15б*), а также отсутствие сигналов RBM-моды означает полное разрушение нанотрубок, что подтверждается результатами ПЭМВР. На основании полученных данных можно сделать вывод, что пороговое давление структурной стабильности ОУНТ находится между 19 и 26 ГПа. Так же, как и с образцами

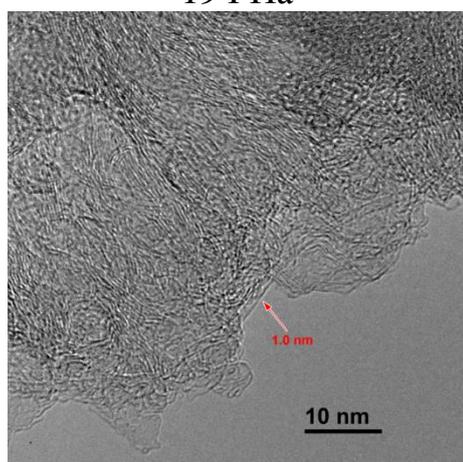
второго типа, виден явный сдвиг и уширение пиков после ударно-волнового нагружения до давлений выше 26 ГПа, *Рисунок 1.15вг*, *Рисунок 1.16*. Эти результаты позволяют предположить возникновение нового материала на основе углерода после ударно-волнового нагружения.



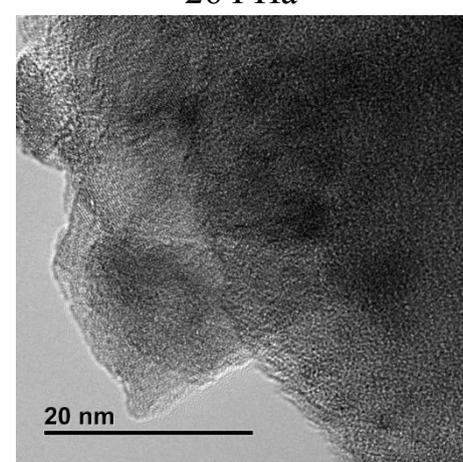
19 ГПа



26 ГПа



36 ГПа



52 ГПа

Рисунок 1.14 — ПЭМВР-фотографии образцов ОУНТ после ударно-волнового нагружения

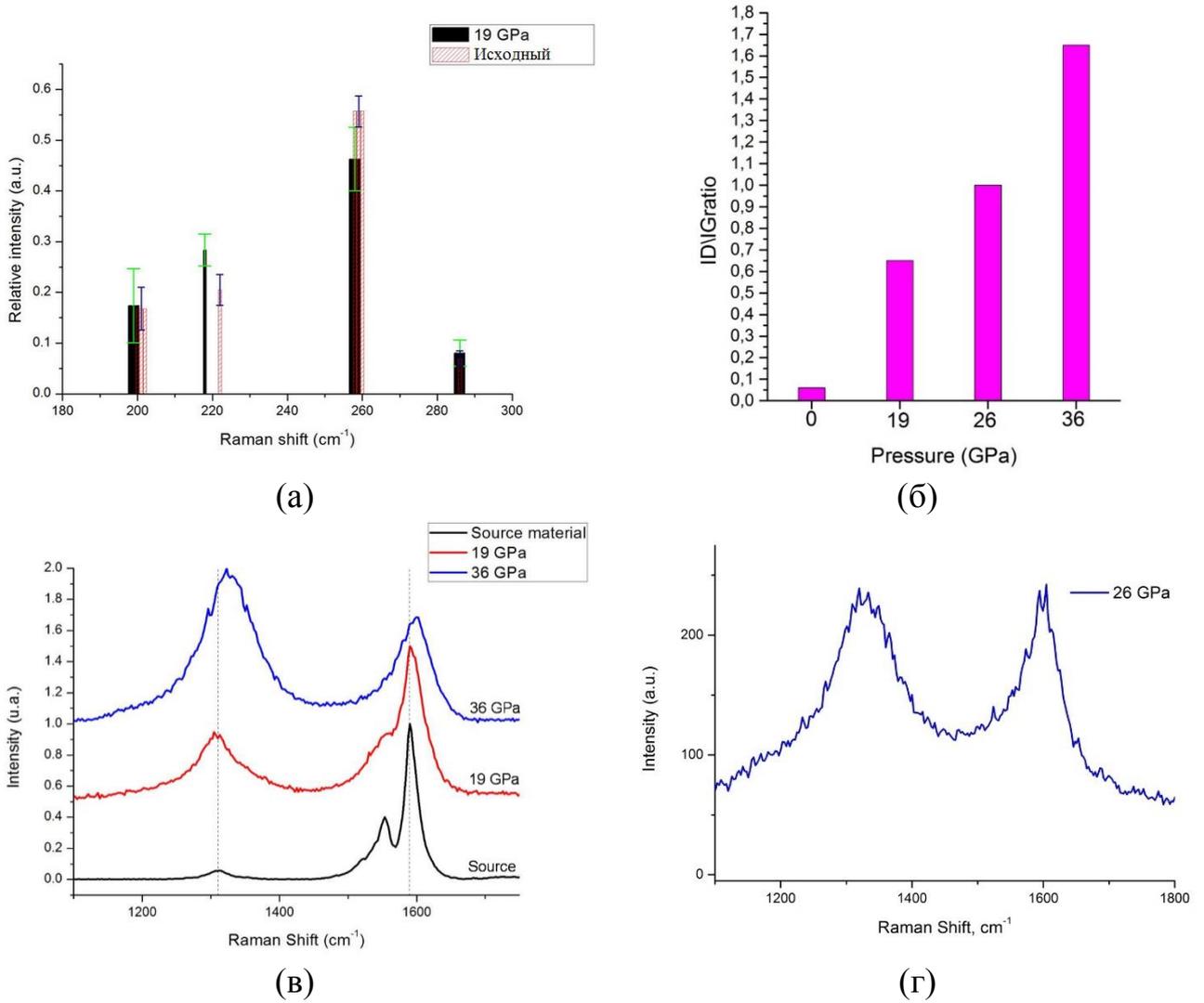


Рисунок 1.15 — анализ образцов ОУНТ методом КР. (а) — профили RBM-пигов; (б) — отношение интенсивностей D- и G-пигов; (в), (г) — профили D- и G-пигов

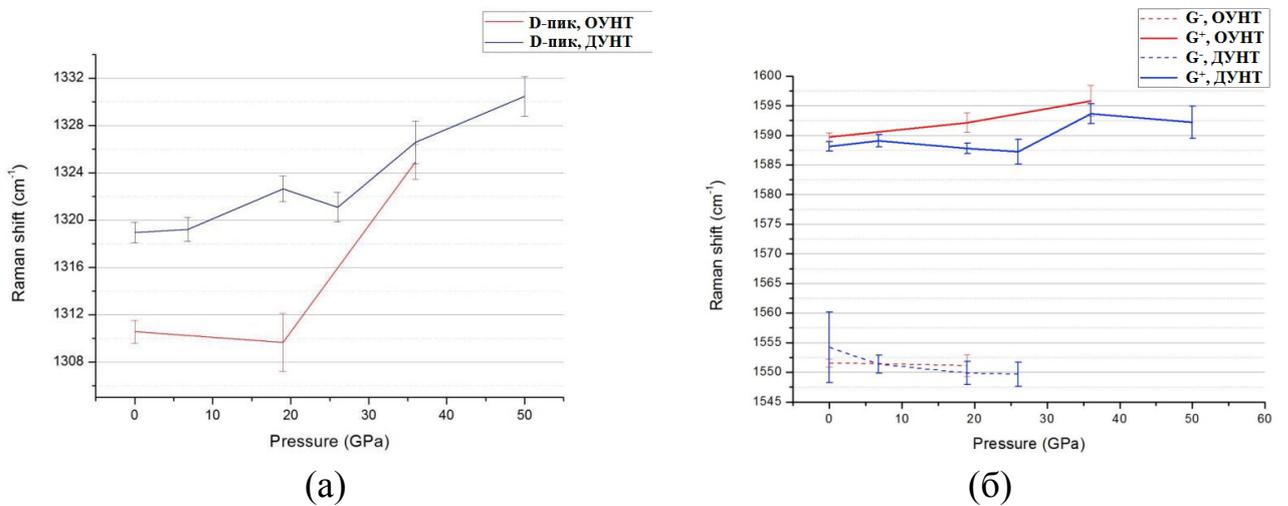


Рисунок 1.16 — сдвиг положения D-пигов (а) и G-пигов (б) после ударно-волнового нагружения ДУНТ (95%) и ОУНТ

Сравнение результатов динамического и статического сжатий

Вследствие сильной неомогенности образцов первого типа (УНТ 60%), скачок отношения интенсивностей D- и G-пиков выражен не очень сильно, *Рисунок 1.17*. Однако, по результатам ПЭМВР-анализа и анализа методом КР, можно уверенно сказать, что пороговое значение давления структурной стабильности образцов первого типа находится между 26 и 36 ГПа. Сравнение эффектов динамического и статического [27] нагружения ДУНТ показывает, что динамическое сжатие оказывает большее влияние на структуру нанотрубок, чем статическое в сопоставимых давлениях. Так, увеличение структурных повреждений при динамическом сжатии выше 26 ГПа при статическом сжатии начинается с 36 ГПа.

Исходя из результатов анализа, пороговое значение давления структурной устойчивости ДУНТ (95%) находится в промежутке между 26 и 30 ГПа, что, исходя из чистоты образцов второго типа, дает более точную оценку критического давления для двустенных нанотрубок. Пороговое значение давления структурной устойчивости ОУНТ (95%) находится между 19 и 26 ГПа, ближе к уровню 19 ГПа.

Бланк и соавторы [32] сообщали об образовании сверхтвердой углеродной фазы из ОУНТ под высоким давлением (до 60 ГПа) в сочетании со сдвиговыми деформациями. На ПЭМВР-снимке, представленном в их статье, можно наблюдать сильно «сморщенные» графитовые образования. Так как подобные изображения были получены в данной работе с образцами ДУНТ 95% и с образцами ОУНТ, можно сделать предположение об образовании подобной твердой фазы углерода. Однако наличие такого фазового перехода не может быть подтверждено только лишь ПЭМВР-анализом. Сравнение результатов динамического и статического сжатий HiPCO-образцов ОУНТ показывает, что при динамическом сжатии неповрежденные УНТ обнаруживаются вплоть до 26 ГПа, а при статическом — вплоть до 35 ГПа. Различное поведение УНТ при динамическом и статическом сжатии можно объяснить тем, что при динамическом сжатии резко возросшее давление распределяется неравномерно по образцу, вследствие чего в образце

возникают сильные сдвиговые напряжения, приводящие к поломке и срезанию нанотрубок. Также существенную роль в механизме разрушения нанотрубок при динамическом сжатии могут играть остатки катализатора, которые до нагружения объединены в крупные кластеры, а после распределены равномерно по всему образцу. Эти остатки катализатора могут разрушать нанотрубки при столкновении с ними в процессе разлета.

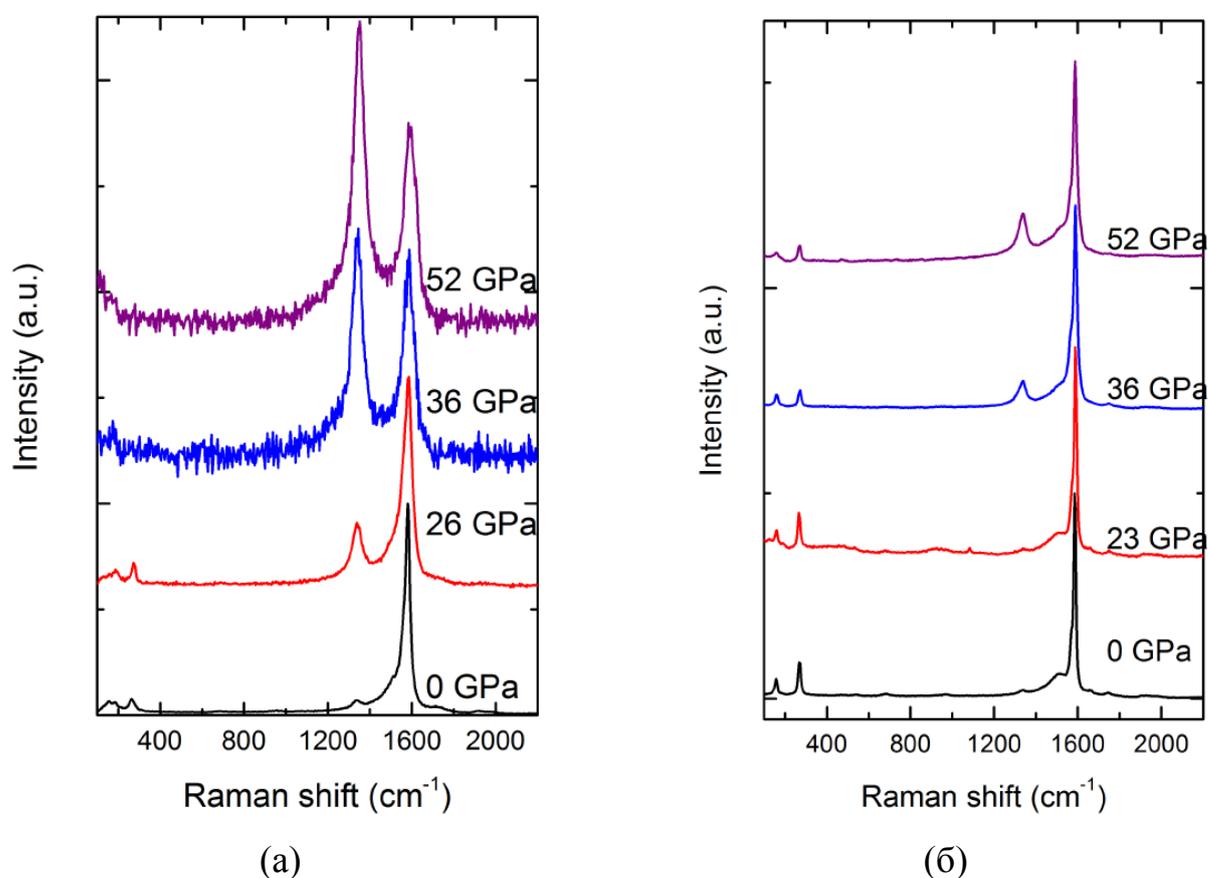


Рисунок 1.17 — сравнение результатов динамического (а) и статического (б) сжатий УНТ (60%) [27]

1.3 Композитная керамика на основе SiC, легированная УНС

Проведены исследования композитной керамики на основе карбида кремния, легированной УНС. Совместно с Акоповым Ф.А. и сотрудниками РХТУ (Лукин Е.С., Попова Н.А.) разработан способ получения матричных композитов на основе SiC с УНТ, изучена их структура и механические свойства в статических условиях

(микротвердость, прочность на изгиб и др.). На основе результатов статических испытаний был проведен отбор наиболее перспективных образцов, для которых выполнены взрывные эксперименты по определению динамического предела упругости и откольной прочности.

Для приготовления композитов SiC+УНТ 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, полученные методом каталитического пиролиза метановодородной смеси на железисто-кобальтовом катализаторе. Образцы изготавливали методом горячего прессования в среде аргона. Для изготовленных образцов определяли плотность, статические пределы прочности при изгибе и модуль упругости. Теоретическая плотность керамики составила 3.13 г/см^3 для SiC+МУНТ-А и 3.03 г/см^3 для SiC+МУНТ-В. Для статических испытаний были изготовлены образцы с плотностью менее 2%. Для ударно-волновых экспериментов изготавливали образцы диаметром 25 мм толщиной 3–6 мм. Для такого типа образцов не удалось на данном этапе получить максимальную плотность, пористость образцов составляла более 3%.

В первоначальном виде МУНТ представляли разрозненные агрегаты, сrostки, жгуты, *Рисунок 1.18*. Для дезагригации и образования монодисперсной системы МУНТ диспергировались в течение часа на зондовой ультразвуковой установке УЗДН-21. В качестве среды диспергирования использовался 0.1% раствор поливинилового спирта, соотношение количества нанотрубок и раствора оценивается как 1:10. Порошок α -SiC с оксидной добавкой перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 часов в дистиллированной воде. Затем суспензию сушили при температуре $70\text{--}90^\circ \text{C}$ до влажности 3–5% с последующей протиркой порошка через сито № 0063. Порошок шихты α -SiC-оксидная добавка (или α -SiC- $B_{аморф}$), суспензию раствора поливинилового спирта и УНТ (1:5) перемешивали на планетарной мельнице в корундовых барабанах корундовыми

шарами при соотношении материал–мельющие тела–среда (1–1–2) для наилучшей гомогенизации, так как гомогенизация исходной смеси является важным фактором, влияющим на свойства конечного композита. Гомогенную суспензию сушили при температуре 80–90° С до влажности 5 % с последующей протиркой-грануляцией порошка через сито № 01. Из гранулированной шихты методом горячего прессования формовали и спекали образцы в виде дисков диаметром 25 мм в атмосфере чистого аргона при температуре 1450–1900° С с изотермической выдержкой 20 мин.

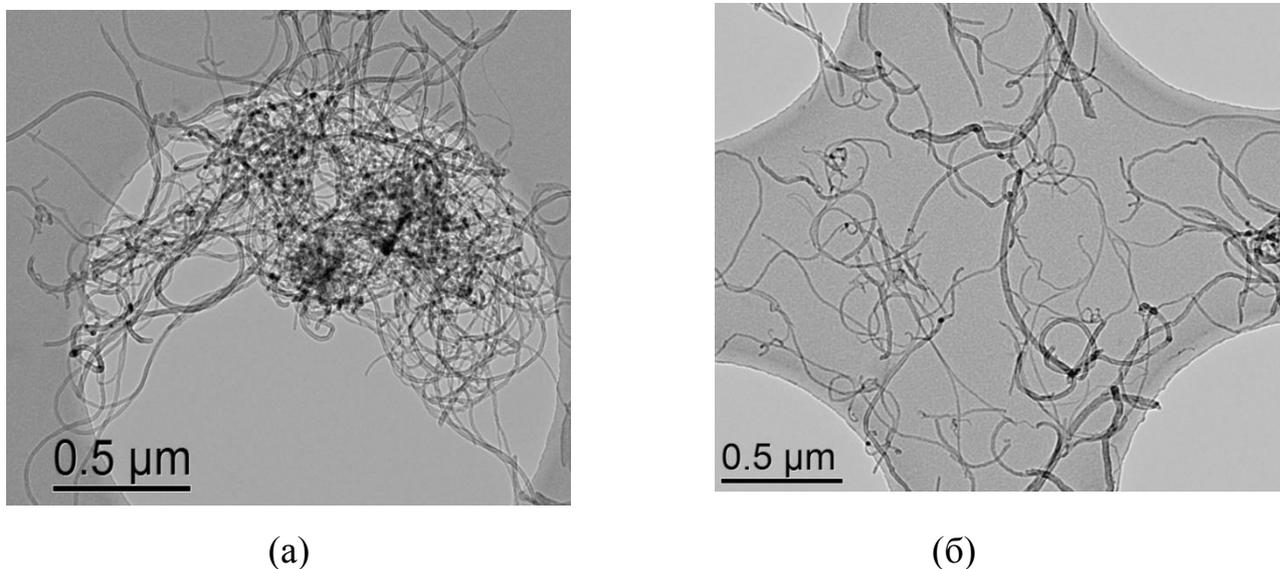


Рисунок 1.18 — изображение с ПЭМВР многослойных углеродных нанотрубок (а) — исходные; (б) — после ультразвукового диспергирования

Механические свойства композитов SiC+МУНТ

Прочностные свойства полученной керамики приведены в *Таблицах 1.5–1.6*. 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 1.5 — сравнение упругих характеристик армированных композитов с керамическими образцами реакционноспеченного SiC

Состав образцов	Плотность ρ , г/см ³	Пористость, %	$\sigma_{\text{изг}}$, 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

Таблица 1.6 — прочность при статическом изгибе образцов армированных композитов по испытаниям по ГОСТ 25.604-82

Образец	l, мм	P, кгс	b, мм	h, мм	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа
SiC+МУНТ-А	15	83	4.4	4.5	210±5.0
SiC+МУНТ-Б	21	78	4.6	3.3	490±5.0

Ударно-волновое нагружение композитов SiC+МУНТ

Эксперименты по ударно-волновому нагружению изготовленных композитов проводились в ИПХФ РАН совместно с А.С. Савиных и Г.В. Гаркушиным. Схема экспериментов ударного нагружения показана на *Рисунке 1.19*. Образцы диаметром 25 мм и толщиной 4–6 мм нагружались ударом 2 мм алюминиевой пластиной со скоростями 0.6 и 1.8 км/с через алюминиевый экран толщиной 2 мм. Экран был предназначен для отсечения воздушной волны, образующейся перед летящим ударником. Метание ударников осуществлялось с применением взрывных устройств.

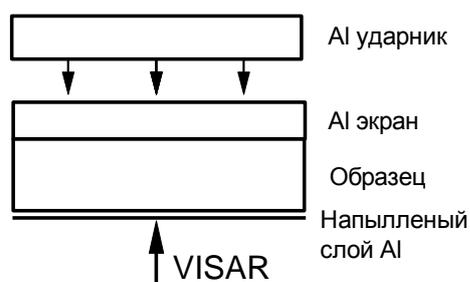


Рисунок 1.19 — схема нагружения образцов керамических композитов

В экспериментах регистрировалась профили $u_{fs}(t)$ скорости свободной поверхности образца как функции времени с последующим расчетом динамического предела упругости (HEL) и динамической прочности на разрыв (откольной прочности). При измерениях использовался тот факт, что структура ударной волны и динамика волновых взаимодействий в исследуемом материале определяются, помимо термодинамического уравнения состояния вещества, процессами упругопластического деформирования и разрушения в материале. Измерения проводились с использованием лазерного доплеровского измерителя скорости VISAR [33], имеющего в использовавшейся конфигурации временное разрешение 0.8 нс. Для отражения лазерного излучения на поверхность образца предварительно вакуумным напылением наносилось покрытие из алюминия.

На *Рисунке 1.20* представлены профили скорости свободной поверхности для образцов ряда образцов композитов SiC+МУНТ толщиной 4–6 мм при скорости нагружения 1.8 км/с и 0.62 км/с. Образцы имели достаточно высокую пористость, что привело к существенному нарастанию скорости на ударном фронте, что свидетельствует о неоднородности процесса деформирования. В силу низкого уровня критических разрушающих напряжений для подобных материалов, во всех экспериментах откольный импульс после разрушения очень слабо выражен и практически сразу затухает, и откольная пластина продолжает двигаться с примерно постоянной скоростью. В процессе нагружения в экспериментах при скорости удара 1.8 км/с фиксируется 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 этих экспериментах максимальное давление превышает динамический предел упругости.

В сравнении с экспериментами по нагружению высокоплотной керамики SiC (*Рисунок 1.21*) измеренные значения σ_{HEL} SiC+МУНТ существенно ниже. Наиболее вероятной причиной отсутствия повышения откольной прочности легированной керамики является высокая остаточная пористость полученных образцов

SiC+МУНТ. Для повышения параметров прочности при динамическом воздействии требуется доработка технологии горячего прессования для получения более высокоплотных образцов.

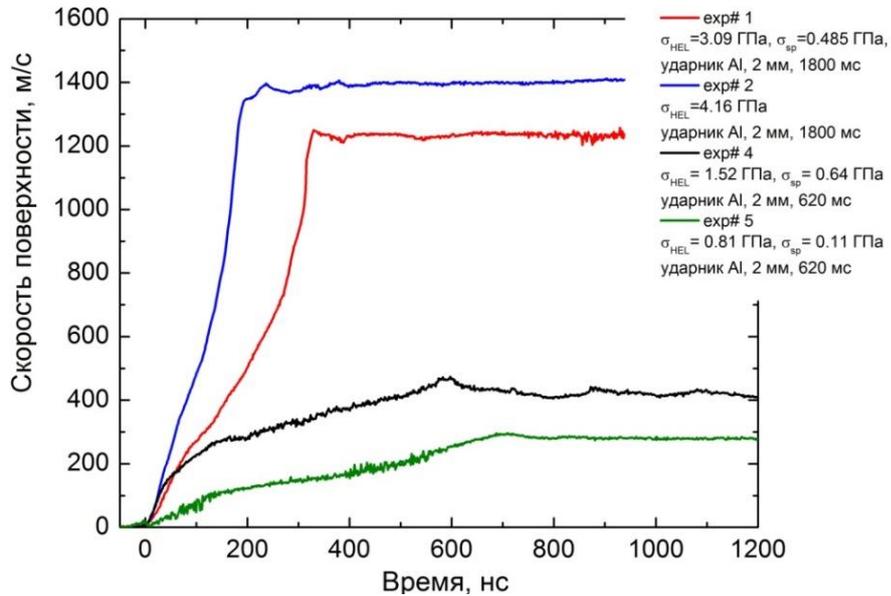


Рисунок 1.20 — профили скорости свободной поверхности образцов керамики SiC+МУНТ: 1 — SiC+МУНТ-В плотность $\rho_0 = 2.78$ г/см³; 2 — SiC+МУНТ-В $\rho_0 = 2.94$ г/см³; 4 — SiC+МУНТ-В $\rho_0 = 2.44$ г/см³; 5 — SiC+МУНТ-А $\rho_0 = 2.56$ г/см³

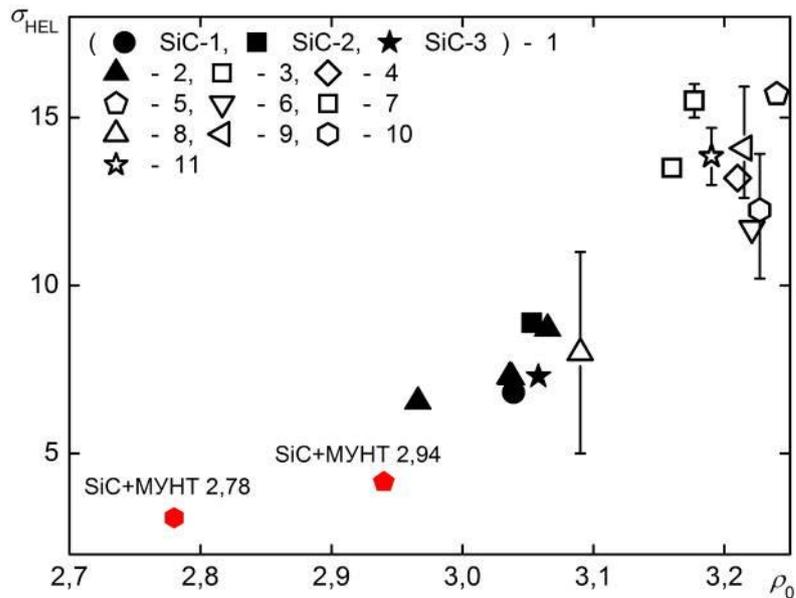


Рисунок 1.21 — зависимость динамического предела упругости от плотности композитов SiC+МУНТ и керамики на основе чистого SiC по данным различных работ [34–41]

Выводы к главе 1

Углеродные нанотрубки при динамическом сжатии сохраняют структурную устойчивость до определенного порога по давлению, выше которого происходят различные разрушения с изломами, укорачиваются, сжимаются и «разворачиваются» в листы графена. Согласно результатам анализа образцов после ударно-волнового нагружения пороговое значение давления структурной стабильности нанотрубок первого типа (УНТ 60%) находится в пределах между 26 и 36 ГПа, а двустенных второго типа (ДУНТ 95%) — между 26 и 30 ГПа. Пороговое значение давления структурной устойчивости одностенных трубок (ОУНТ 95%) существенно ниже и находится между 19 и 26 ГПа, ближе к уровню 19 ГПа.

Введение углеродных наноструктур в керамику на основе SiC увеличивает пределы упругости и прочности на изгиб при статических воздействиях более чем в два раза сравнению с керамикой на основе чистого карбида кремния. Полученные результаты позволяют предполагать увеличение прочности керамических материалов при импульсном динамическом воздействии за счет предотвращения развития трещин в волнах разгрузки.

Данные по динамическому пределу упругости для образцов SiC+МУНТ в целом лежат на одной зависимости с данными для чистой керамики на основе SiC, однако из-за более низкой плотности не достигают предельных величин высокоплотных образцов. В дальнейшем следует провести работу по совершенствованию технологии получения высокоплотных образцов.

ГЛАВА 2. Ударно-волновое сжатие системы Ni+Al

Введение

Соединения Al-Ni обладают высоким для интерметаллидов тепловым эффектом образования (энтальпия образования, $-\Delta H_{298} = 120 \div 133.7$ кДж/моль), что делает возможным протекание реакции в смесях порошков Ni и Al в самоподдерживающемся режиме [42]. Получению NiAl и AlNi₃ в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) или теплового взрыва (ТВ), посвящено большое количество работ, а также имеются данные по ударно-волновому синтезу в ампулах сохранения [43]. Согласно обзору в статье А.Н. Жукова и соавторов [44], в работах [45–48] изучалась реакция в смесях с исходным составом, соответствующим соединению AlNi₃. В работе [47] получено что в начальный момент реакции происходит образование алюминидов никеля, по составу отличных от AlNi₃. После реакции в продуктах кроме AlNi₃ обнаруживаются NiAl и Ni (в работе [48] — Ni, Al, Al₃Ni₂ и Al₃Ni₅). В работах [49–59] исследовались смеси, по составу близкие к NiAl. В некоторых работах указывается на образование NiAl через промежуточные фазы, в других отмечается образование NiAl без промежуточных фаз. Результатом реакции является алюминид никеля NiAl, в котором другие фазы системы Al-Ni либо не обнаруживаются, либо содержатся в небольшом количестве в качестве примеси. В работе [53] с помощью метода динамической рентгенографии показано, что в первый момент времени происходит образование твердого раствора с объемно-центрированной структурой типа α -Fe, в дальнейшем наблюдается упорядочение атомов алюминия и никеля с образованием структуры AlNi типа CsCl.

Реакции в системе Al-Ni обычно инициируются за счет локального или общего разогрева смеси тем или иным способом. Наибольший тепловой эффект и наивысшие температуры достигаются в эквипомных составах [56]. Механохимическая активация исходных смесей, как и дисперсность исходных

никеля и алюминия, может влиять на скорость и характер реакции [45; 46; 49–52; 60–66]. При этом скорости реакций составляют секунды или доли секунд [57; 58; 67]. Инициирование подобных реакций ударной волной может приводить к ускорению реакции на несколько порядков, вплоть до реализации так называемой твердофазной детонации [68–70]. В работе [71] исследовались образцы, сохраненные после воздействия ударной волны. При этом исходный состав образцов сильно отличался от эквиатомного. Рентгенофазовый анализ продуктов реакции показал их многофазность, состав образцов не соответствовал термодинамически равновесному состоянию, следующему из фазовой диаграммы Al-Ni.

Одно из возможных направлений получения компактных заготовок из NiAl — взрывное компактирование порошка интерметаллида с целью получения монолитных цилиндрических заготовок. Цилиндрические ампулы сохранения являются эффективным инструментом для нагружения порошковых материалов для получения новых материалов, в том числе и интерметаллидов [72]. В данной работе показана принципиальная возможность синтеза интерметаллида NiAl непосредственно из смеси порошков Ni и Al с использованием ампул сохранения цилиндрической геометрии.

Эксперименты в ампулах сохранения не могут показать, когда произошла реакция — в процессе ударного нагружения или после него, т. е. когда реакция только инициирована ударной волной. Для более детального изучения этого процесса требуется проведение экспериментов, основанных на регистрации быстропротекающих процессов, происходящих в процессе ударного нагружения. Поскольку проводить такие эксперименты имеет смысл с быстрореагирующими образцами, а твердофазные реакции в диффузионном режиме протекают достаточно медленно, в ходе работы использовались методы увеличения реакционной способности. Одним из важнейших факторов, определяющих скорость твердофазных реакций, является поверхность контакта реагентов. Для увеличения этой поверхности в работе использован метод предварительной

механохимической активации (МА). При МА происходит измельчение и перемешивание компонентов на субмикронном уровне, а также образование дефектов кристаллической структуры, что позволяет увеличивать скорость протекания химической реакции на поверхности реагентов и, соответственно, управлять процессами энерговыделения [73–75]. В ходе работы предполагалось изучить как изменение свойств системы Al-Ni в ходе предварительной механоактивации, так и провести экспериментальные измерения параметров ударных волн при нагружении металлическими ударниками во взрывных экспериментах. Для исследования структуры полученных композитов использованы современные методы электронной микроскопии, рентгено-дифракционного и элементного анализа.

2.1 Ударно-волновой синтез интерметаллида NiAl в ампулах сохранения

Постановка экспериментов

В экспериментах с цилиндрическими ампулами сохранения для осуществления симметричного обжатия использовали заряды на основе порошкообразного гексогена. Для этого использовали промышленный порошок гексогена (ГОСТ 20395-74). Размер 90 % кристаллитов порошка находился в пределах 80–220 мкм при среднем значении 135 мкм. Среднее значение кристаллической плотности зерен порошка гексогена, определенное на основании данных рентгеноструктурного анализа шести проб, составляло $\rho_{ст} = 1.789 \pm 0.009$ г/см³. Заряды формировали путем засыпки порошка гексогена в корпус сборки. Конечная плотность зарядов составляла 1.1 г/см³, что обеспечивало скорость детонации на уровне 6.4 км/с. Масса зарядов в разных экспериментах менялась от 160 до 300 г.

Для обеспечения заданных параметров нагружения и условий сохранения ампул от последующих разрушений конструктивные элементы взрывныхборок имели разное исполнение и размеры. Исходный порошок алюминия представлял

собой изолированные гранулы округлой формы линейным размером 1–10 мкм, покрытые тонкой плотной пленкой Al_2O_3 . Преобладающий размер частиц 2–4 мкм. Порошок карбонильного никеля представлял собой рыхлые конгломераты размером до 6 мкм с сильно развитой поверхностью, состоящие из частиц субмикронных размеров. Анализ исходных порошков выполнен на растровом микроскопе LEO 1420, *Рисунок 2.1*.

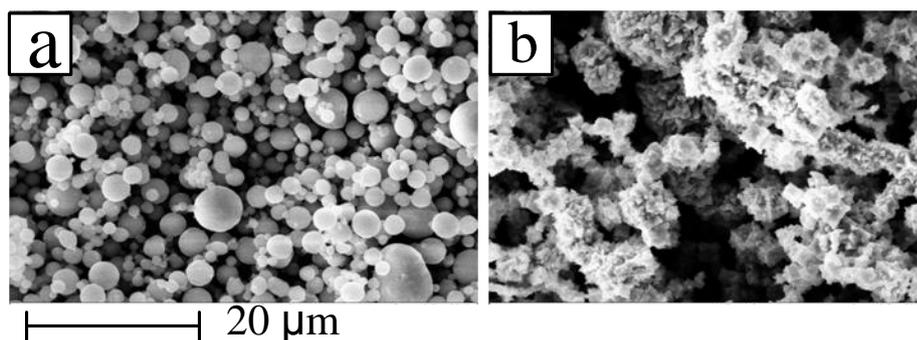


Рисунок 2.1 — фотографии исходных порошков Al (a) и Ni (b).

Порошки в массовой пропорции $\text{Ni}/\text{Al}=70/30$ были смешаны в шаровой мельнице с шаровой нагрузкой 1:5. Скорость вращения составляла 76 оборотов в минуту. Продолжительность перемешивания составляла 1 час. Расчетная плотность такой смеси равна $\rho_{\max} = 5.27 \text{ г/см}^3$. Затем полученную смесь утрямбовывали внутри цилиндрической ампулы до плотности ρ_{press} , составляющей от 0.55 до 0.7 от ρ_{\max} . Пористость утрямбованного порошка составила 0.31–0.42, и рассчитывалась по формуле

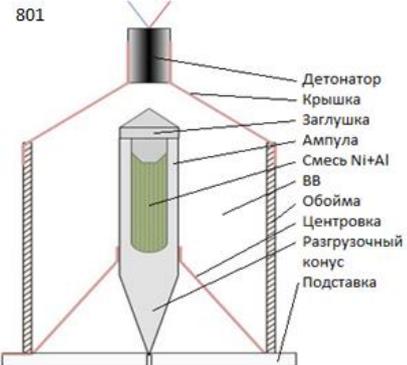
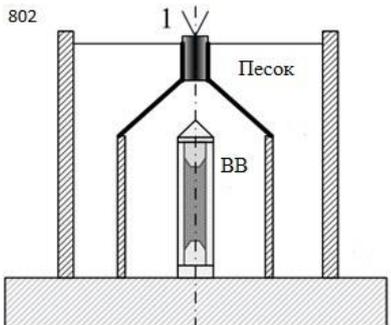
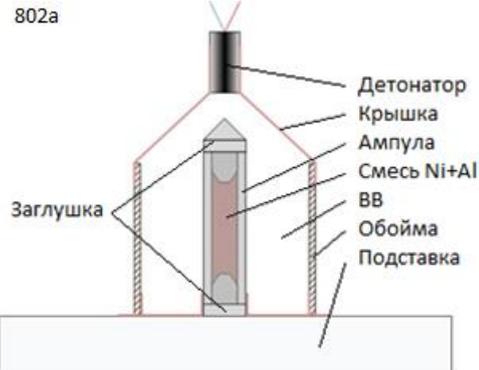
$$\varepsilon_{\text{press}} = 1 - \rho_{\text{press}} / \rho_{\max}, \quad (3)$$

где ρ_{press} — плотность прессованной смеси, ρ_{\max} — расчётная плотность.

Четыре наиболее оптимальные конфигурации ампул и схемы взрывного нагружения приведены в *Таблице 2.1*. Помимо влияния конструктивных особенностей взрывных сборок, сохранность ампул обеспечивалась размещением самихборок на торцевом срезе цилиндрической бочки. При этом сборки устанавливали над песчаным демпфером ударных волн и уловителем осколков.

Скольжение детонационной волны вдоль поверхности ампулы вызывало в ней волну сжатия [76]. Анализ ударно-волновой динамики в конструкциях разных взрывных сборок показал, что динамическое воздействие на стенки ампул продолжается 30 мкс и более и изменяется в диапазоне до 25 ГПа, *Рисунок 2.2*. Оценка температуры ампул сохранения согласно измерению скорости ее уменьшения после динамического нагружения дала значения 400–450 К. После опытов ампулы вскрывались и проводился электронно-микроскопический и рентгенофазовый анализ полученных образцов.

Таблица 2.1 — конфигурации ампул сохранения

Схема сборки	Характеристика ампул
<p>801</p>  <p>Детонатор Крышка Заглушка Ампула Смесь Ni+Al ВВ Обойма Центровка Разгрузочный конус Подставка</p>	<p>внешний диаметр: 14 мм внутренний диаметр: 8 мм длина полости: 30 мм верхняя часть ампулы имеет конус симметрирования детонационной волны нижняя часть ампулы является конусом, обеспечивающим плавное снижение внешнего давления</p>
<p>802</p>  <p>Песок ВВ</p>	<p>внешний диаметр: 14 мм внутренний диаметр: 8 мм длина полости: 30 мм верхняя часть ампулы имеет конус симметрирования детонационной волны</p>
<p>802a</p>  <p>Детонатор Крышка Ампула Смесь Ni+Al ВВ Обойма Подставка Заглушка</p>	<p>внешний диаметр: 14 мм внутренний диаметр: 8 мм длина полости: 30 мм верхняя часть ампулы имеет конус симметрирования детонационной волны</p>

Продолжение Таблицы 2.2

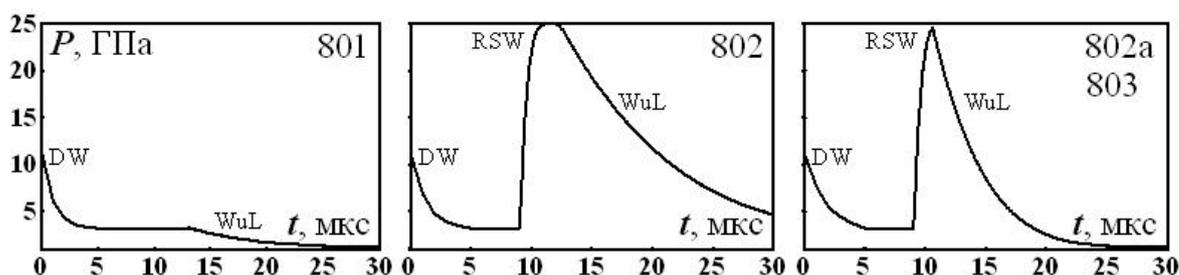
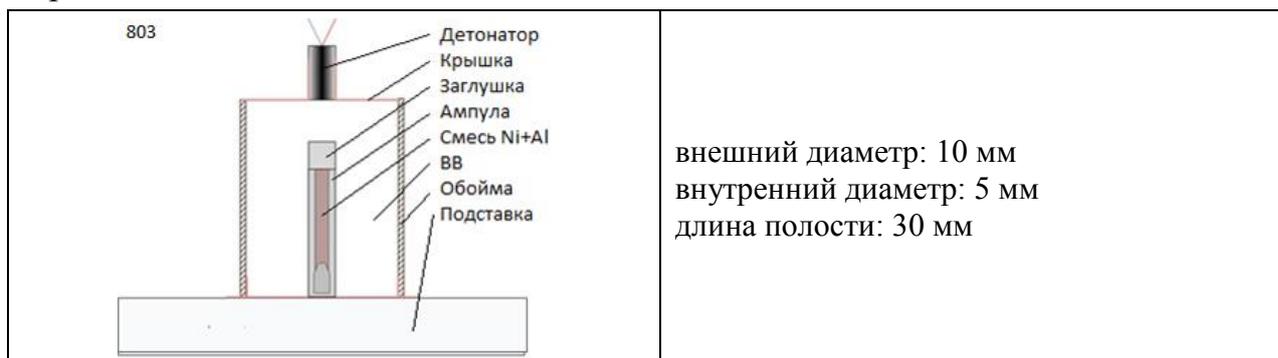


Рисунок 2.2 — схема изменения давления во времени на поверхности стенок каждой экспериментальных ампул

DW — обозначение детонационной волны, RSW — обозначение отраженной ударной волны, WuL — обозначение волны разгрузки. Шкалу давления для сборки 802a следует умножить на коэффициент 1.4.

Результаты анализа сохраненных образцов

Рентгенофазовый анализ на дифрактометре Ultima IV в линии $K\alpha$ меди показал образование интерметаллида NiAl во всех компактированных образцах. Однако в образцах 801 и 802 также присутствует Ni в количестве, не превышающем ~ 2 об. %, в образце 803 помимо интерметаллида NiAl присутствует интерметаллид Al_3Ni_5 количестве ~ 5 об. %, свободный Ni не обнаружен. Это может быть связано с более маленьким диаметром ампулы. Таким образом, в случае конфигурации 803 обеспечена наибольшая полнота реагирования.

Микрофотографии компактированной смеси порошков Ni-Al вблизи стенки ампулы в среднем сечении после взрывного нагружения показаны на *Рисунке 2.3*. На снимках видна остаточная пористость. В материале 801 поры имеют преимущественно правильную круглую форму диаметром 6–13 мкм, наблюдается микропористость (< 1 мкм). В материале 802 поры также имеют круглую форму

диаметром 2–6 мкм, с включением крупных пор и трещин размерами 100–200 мкм и присутствует микропористость (< 1 мкм). В материале 802а микроструктура краевой области образует прерывистую сетку и изобилует микроскопическими порами, а в срединной области поры неправильной формы образуют изолированные друг от друга скопления. В материале 803 поры распределены равномерно и имеют круглую форму диаметром 0.5–3 мкм.

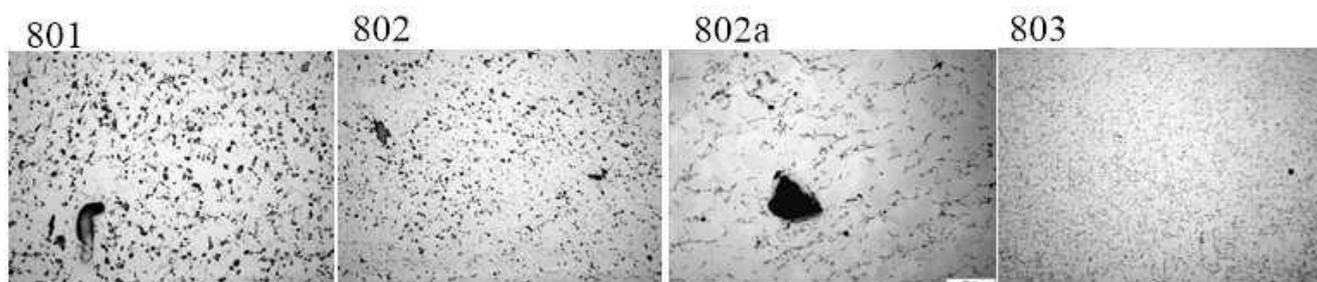


Рисунок 2.3 — микрофотографии образцов

Судя по микроструктурам, при взрывном обжати ампул в смесях порошков Ni и Al происходят по крайней мере два процесса [77]. Во-первых, сжатие и высокая температура продуктов детонации разогревают смесь у стенок в начале ампулы и инициируют реакцию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, которая приводит образованию интерметаллида в виде вытянутых зерен-дендритов (Рисунок 2.4). В начале ампул они ориентированы перпендикулярно стенкам ампулы (Рисунок 2.4а). В конце ампул зерна-дендриты полностью вытянуты вдоль образца (Рисунок 2.4б). В центральной (осевой) части образуются равноосные зерна неправильной формы (Рисунок 2.4в) [78]. Степень сжатия среды влияет на ее конечную пористость. Во-вторых, под воздействием ударных волн и последующей разгрузки в объеме ампул в материале происходят сдвиговые деформации, приводящих к образованию поперечных разрывов (Рисунок 2.4г).

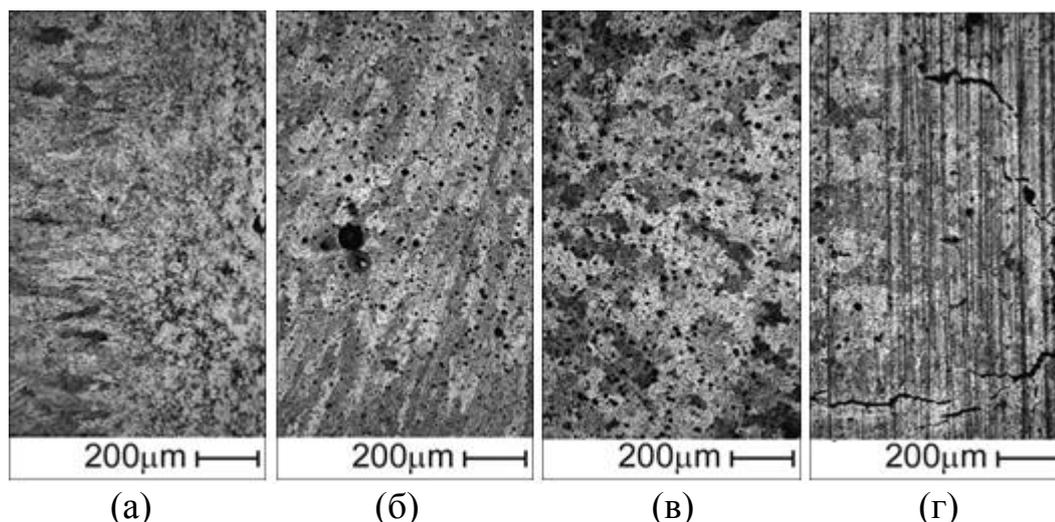


Рисунок 2.4 — характерные микроструктуры интерметаллида NiAl в разных точках компактов после взрывного нагружения: (а) — периферия в начале компакта, (б) — периферия в конце компакта, (в) — ось компакта, (д) — конец компакта

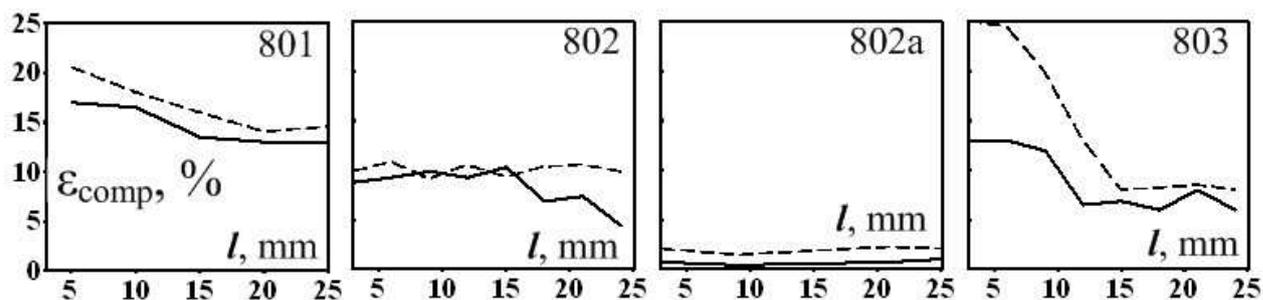


Рисунок 2.5 — распределение пористости компактированных образцов вдоль направления распространения ударной волны;
Линии: сплошные — на поверхности; прерывистые — в центре

На *Рисунке 2.5* показано распределение пористости компактированных образцов вдоль направления распространения ударной волны, сделанное с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan SEM VEGA-9 TS. Найденная пористость оказалась обратно пропорциональна давлению. Вклад в пористость трещин, как следствия разрушающего действия волн разгрузки, не учитывался. Неравномерное распределение пор по длине образца 803 может быть связано с резким падением давления в середине компакта за счет взаимодействия между ударной волной и волной разгрузки. Данные *Рисунка 2.5* позволили оценить плотность полученных образцов, а также долю непрореагировавшего вещества

$$\rho_{comp} = (1 - \varepsilon_{comp}) \rho_{NiAl}, \quad (4)$$

$$\varphi_{rel} = \frac{\varepsilon_{comp}}{\varepsilon_{press}} = \frac{1 - \rho_{comp} / \rho_{max}}{1 - \rho_{press} / \rho_{max}}, \quad (5)$$

где ρ_{comp} — плотность компактированной смеси, ε_{comp} — пористость синтезированного в результате обжата интерметаллида NiAl (измеренная по образцам), ρ_{NiAl} — расчетная плотность интерметаллида NiAl, φ_{rel} — доля непрореагировавшего вещества, ρ_{max} — расчетная плотность исходной смеси, Расчёты показали значения плотности 4.5–5.8 г/см³, доли непрореагировавшего вещества 0.07–0.39. Полученные результаты опубликованы в [79].

2.2 Ударно-волновое сжатие механоактивированной смеси Ni-Al плоскими волнами

Для выяснения возможности протекания реакции Ni+Al в микросекундном диапазоне непосредственно за фронтом ударной волны были проведены эксперименты по ударно-волновому нагружению образцов плоскими ударниками, разогнанными продуктами взрыва. Опыты проводились в двух постановках: в первой с использованием лазерного интерферометра VISAR определялась скорость границы образца с водяным окном, а во второй — за образцами помещались индикаторы CCl₄ или CHBr₃, в которых определялся профиль давления по измерениям яркости свечения ударного фронта. 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 CCl₄ или CHBr₃. Предполагалось, что протекание химической реакции за фронтом ударных волн может привести к изменению вида профилей ударных волн, хода изоэнтроп разгрузки и зависимостей скорости звука от давления.

Для повышения реакционной способности проводилась предварительная механоактивация смесей, а также использовались наноразмерные порошки. Образцы изготавливались из эквимолярных смесей порошков никеля и алюминия (Ni/Al — 68.5/31.5 % вес.) прессованием в стальных пресс-формах с усилием 8 т/см². Использовались механоактивированные смеси на основе микронных порошков никеля ПНК-1 и алюминия ПП-2л, с характерными размерами агломератов частиц около 100 мкм. Смеси на основе наночастиц готовились из наночастиц Ni и Al, изготовленных в ИНЭПХФ РАН на установке МИГЕН методом Гена-Миллера. Изображения нанопорошков, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведены на *Рисунке 2.6*. Средние размеры частиц исходных порошков Al — 100 нм, Ni — 80 нм.

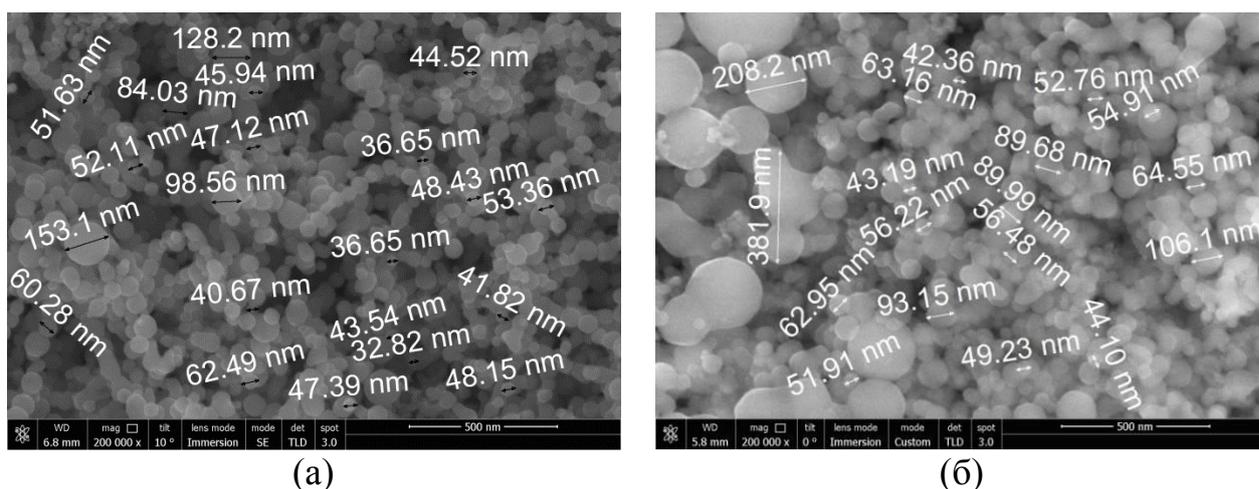


Рисунок 2.6 — СЭМ-изображения порошков
(а) — nanoNi; (б) — nanoAl

Механоактивация смесей порошков Ni и Al из микронных порошков

Смеси на основе наноразмерных порошков, обладающие повышенной реакционной способностью, получали осторожным перемешиванием порошков в гексане в мельнице «Активатор-2SL» в течение 15 мин при пониженной мощности (40 Гц), что предотвращало начало реакции компонентов. Для смесей микронных частиц была проведена работа по оптимизации процесса повышения реакционной способности с помощью метода предварительной механоактивации. Максимально возможно активированные смеси Ni-Al из микронных частиц изготавливались в

количестве десятки грамм, но так, чтобы синтез в процессе активации не начинался. Проведена серия опытов по механической активации (МА) эквимольного состава стехиометрической смеси Al/Ni 31.5/68.5 в двух типах активаторов (Aronova и SPEX-8000). Условия активации приведены в *Таблице 2.2*. Далее в тексте исследуемые препараты указываются по наименованию смеси в таблице.

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'')
8	D14	Aronova	24	Ar	
9	D15	Aronova	24	Ar	1' (Ar) + 1' (Hexane по 30'')
10	D16	Aronova	24	Ar	7' (Ar по 1') + 1' (Hexane по 30'')
11	D17	Aronova	24	Ar	7' (Ar по 1') + 1' (Hexane по 30'')
12	D18	Aronova	24	Ar	7' (Ar по 1') + 1' (Hexane по 30'')

После каждого отбора пробы образец продувался аргоном. Опыты 1–7 проведены для выбора условий активации и сопоставления дефектности и реакционной способности. Опыты 8–12 проводили в двух стандартных режимах активации для набора необходимого количества материала аналогично опытам D12 (*Таблица 2.2, №6*) и D13 (*Таблица 2.2, №7*).

Электронно-микроскопический анализ

Микроструктуры компонентов порошков Ni, Al, D7_20', D8_10' и D8_60' изучались на растровом электронном микроскопе по стандартной методике. Объектами анализа являлись поверхности препаратов, полученных растиранием вручную рыхлых субмиллиметровых агрегатов из предоставленных на исследование порошков между листами бумаги. Наиболее крупными после такого препарирования оказались фракции в препарате порошка D8_60'. Препараты были прикреплены при помощи электропроводного клея к держателям образцов электронного микроскопа. Для исключения возможной экранировки электропроводным покрытием тонких элементов микроструктуры последнее на препараты не наносилось. В связи этим на всех образцах в той или иной степени (в небольшом количестве) наблюдались эффекты электростатической зарядки.

Исследование показало, что пробу порошка Ni составляют агрегаты полиэдрических форм, приповерхностные слои которых, как правило, представляют собой колонии пластинчатых дендритов. Размеры таких агрегатов в поперечнике в основном укладываются в диапазон ~ 1–5 мкм, а составляющих их дендритов в интервал ~ 50–200 нм (*Рисунок 2.7, левый столбец*). Проба порошка Al представлена протяжёнными до нескольких десятков микрометров пластинами (*Рисунок 2.7, правый столбец*).

В препарате D7_20' помимо протяжённых пластин наблюдаются также более мелкие образования, которые при более детальном рассмотрении представляются в той или иной степени деформированными, претерпевшими деградацию агрегатами Ni, но тем не менее наследовавшими структуру колоний пластинчатых дендритов на своих поверхностях (*Рисунок 2.8, в окружностях*).

В препарате D8_10' количество деформированных агрегатов Ni (*Рисунок 2.8, в окружностях*) фиксируется в существенно большем количестве по сравнению с препаратом D7_20'.

Препарат D8_60' представлен угловатыми и значительно более изометричными агрегатами по сравнению с предыдущими препаратами –

количество «плоских» агрегатов резко падает, *Рисунок 2.9*. Размеры таких агрегатов в препарате D8_60' могут достигать ~ 100 мкм. Мелкие агломераты с наследованной в той или иной степени структурой дендритных колоний на своих поверхностях здесь не регистрируются. Однако на поверхности агрегатов наблюдаются отдельные пластинчатые частицы от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров протяжённостью, которые могут содержать Ni.

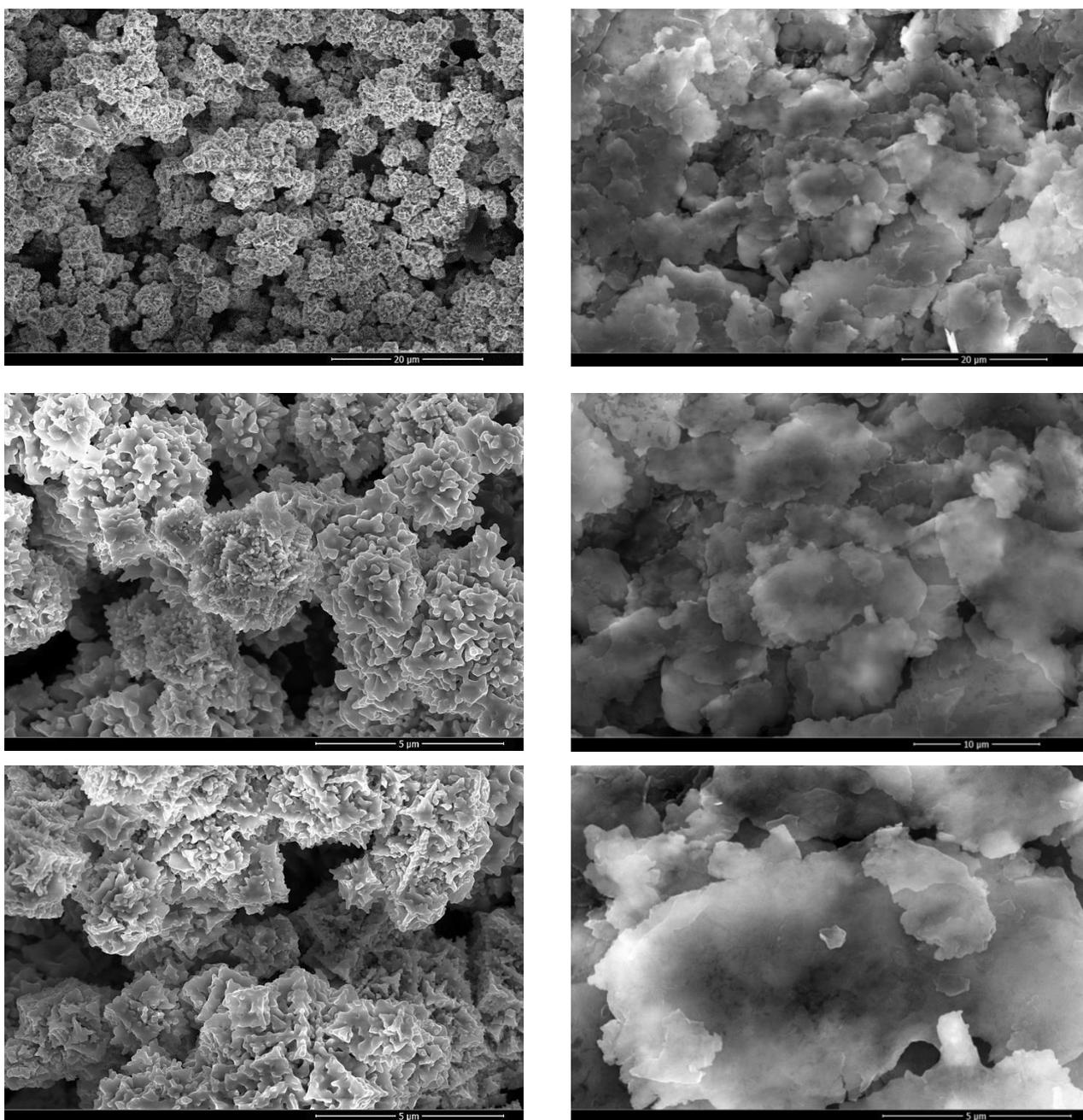


Рисунок 2.7 — микроструктуры препаратов: Ni ПНК-1 – левый столбец и Al ПП-2л – правый столбец

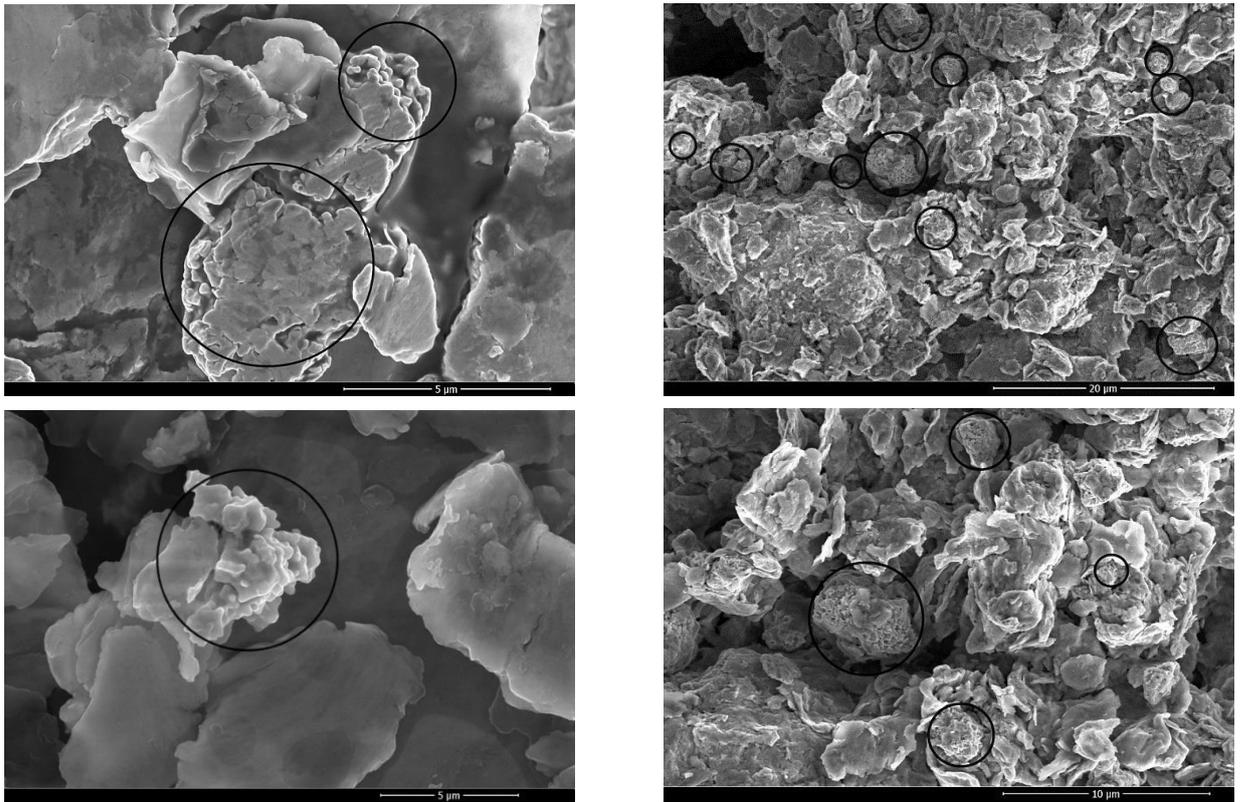


Рисунок 2.8 — микроструктуры препаратов: D7_20' – левый столбец, D8_10' – правый столбец

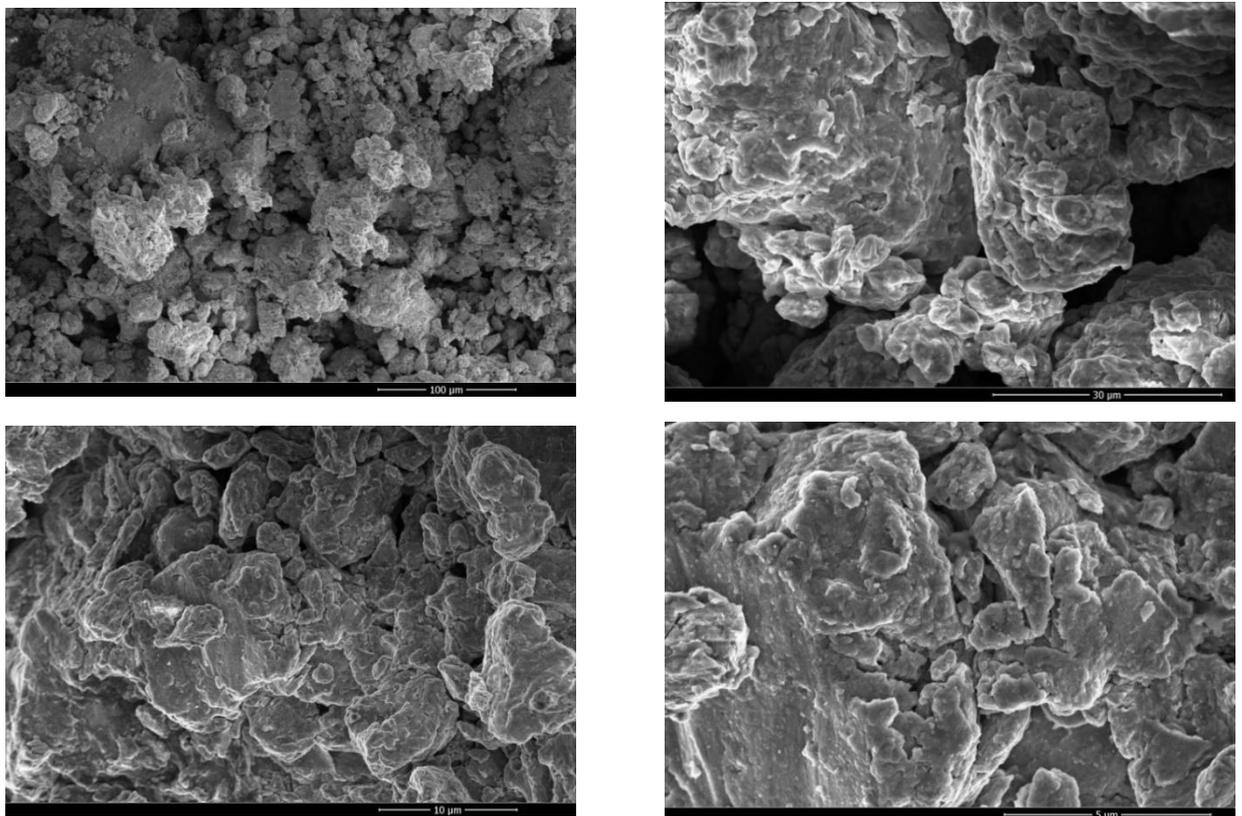


Рисунок 2.9 — микроструктура препарата D8_60'

Рентгенофазовый анализ

На *Рисунке 2.10* приведены примеры дифрактограмм экваторной системы Ni+Al после МА в разных мельницах, а в *Таблице 2.3* сопоставлен фазовый состав системы после МА. В опыте 1 (D7, ароновская мельница, гексан) при максимальной активации в 20' сохранились исходные компоненты и активация была слаба. В опыте 2 (D8, мельница Spex, аргон) проводился многочисленный отбор промежуточных проб. Оказалось, что при максимальной продолжительности удалось довести реакцию до частичного механохимического синтеза (7 вес. % продукта), однако для этого необходимо 180 мин, что не подходит для приготовления большой партии.

Опыты D9–D13 проводили в ароновской мельнице в атмосфере аргона. Оказалось, что Ni-Al механохимически синтезируется практически полностью при 10 мин активации (*Рисунок 2.10а*, левая дифрактограмма и *Таблица 2.3, №7*), а при более низких временах в системе сохраняются только исходные компоненты.

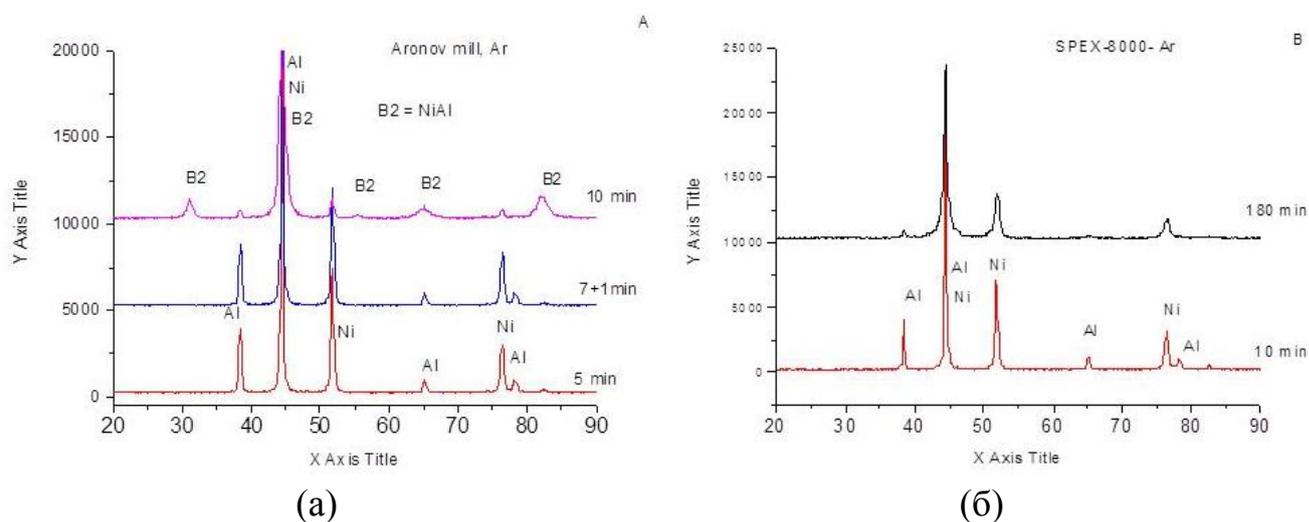


Рисунок 2.10 — примеры дифрактограмм после механической активации в ароновской мельнице (а) — опыты D9 (5 и 10 мин) и в мельнице SPEX-8000 (б) — опыт D8

При активации в инертной среде стехиометрия смеси после разгрузки из барабана изменяется, обогащаясь никелем. Это обусловлено тем, что часть порошка, прежде всего алюминий, остается на шарах и стенках барабана. Поэтому во всех опытах, начиная с D9, помол в инертной среде дополняли 1-минутной МА в присутствии гексана. Это приводило к полному извлечению порошка из барабана и восстановлению заданной стехиометрии.

В процессе МА линии алюминия и никеля уширяются, а их периоды уменьшаются. Результаты расчета периодов и анализа уширений приведены в *Таблице 2.3*. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) в этом случае были оценены снизу, по формуле Шеррера. В остальных случаях разделялись размеры ОКР и микроискажения.

Таблица 2.3 — фазовый состав, периоды и дефектная структура системы Ni-Al после МА в разных условиях

			Al			Ni		
			a, Å	L, nm	ε, %	a, Å	L, nm	ε, %
	Смесь	Состав	4.049	—	—	3.524	—	—
1	Initial	Al, Ni	4.0484	> 52	—	3.5248	> 42	—
2	D7_20' Hex	Al, Ni	4.0440	> 29	—	3.5226	> 23	—
Мельница SPEX-8000, Ar								
3	D8_10', Ar	Al, Ni	4.0447	> 29 170±80	0.13±0.02	3.5232	> 28 33±2	0.07±0.02
4	D8_60', Ar	Al, Ni	4.0431	>29	—	3.5214	> 21	—
5	D8_180', Ar	Al, Ni, NiAl-7 %	—	—	—	—	15±1	0.13±0.04
Aronova, Ar								
6	D9_5	Al, Ni	—	84±24	0.24±0.03	—	35±2	0.09±0.02
7	D9_10	NiAl-95 % Al, Ni	—	—	—	—	25±2	0
Aronova, Ar + домол 1 мин в гексане								
8	D10_7+1	Al, Ni	—	69±18	0.24±0.03	—	33±2	0.11±0.01

Из *Таблицы 2.3* (№5 и №7) видно, размеры ОКР обеих фаз постепенно уменьшаются и в состоянии предсинтеза или частичного синтеза составляют 15–25 нм для никеля.

Реакция синтеза Ni+Al может быть проведена в режиме теплового взрыва (СВС) и «медленного» твердофазного синтеза. СВС проводили при нагреве в муфеле образца массой 1 г в атмосфере инертного газа, возникновение реакции наблюдали визуально и фиксировали температуру, при которой произошла вспышка. «Медленный», безвзрывной синтез реализовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при навеске 20 мг и скорости разогрева 10 град/мин.

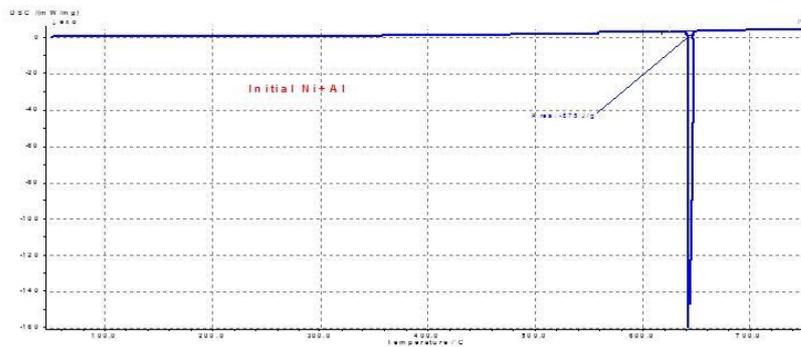
В *Таблице 2.4* сопоставлены температуры возникновения СВС для разных активированных образцов. Видно, что МА существенно снижает температуру СВС, с 630° до 310° С. Следует отметить, что продуктом СВС в опытах №2 и №4 *Таблицы 2.4* оказался интерметаллид NiAl. Формирование единственного эквиатомного продукта NiAl подтверждает сохранение стехиометрии образца после домола в гексане. Минимальная температура начала СВС оказалась у образца №5 *Таблицы 2.4* (180 мин активации в SPEX). Для этого образца характерна наиболее дефектная структура — минимальный размер ОКР никеля. После синтеза зафиксированы два продукта: NiAl и Ni₃Al(Al) с заметно увеличенным параметром. Увеличение параметра связано, по-видимому, с образованием твердого раствора алюминия в интерметаллиде Ni₃Al(Al). В опыте №5 активацию проводили без домола в гексане, стехиометрия была обеднена алюминием.

Для 5-ти активированных в различных условиях образцов были проведены ДСК-измерения, *Рисунок 2.11*, *Таблица 2.4*. Во всех случаях зарегистрированы экзотермические тепловые эффекты. При прогреве исходной неактивированной смеси наблюдается взрывное протекание реакции (*Рисунок 2.11а*) при температуре 643° С, что близко к температуре СВС (*Таблица 2.4*). На *Рисунке 2.11бвг* приведены ДСК-кривые образцов №2–4 *Таблицы 2.4*. Механическая активация приводит к понижению температуры начала реакции. С ростом дозы форма кривых

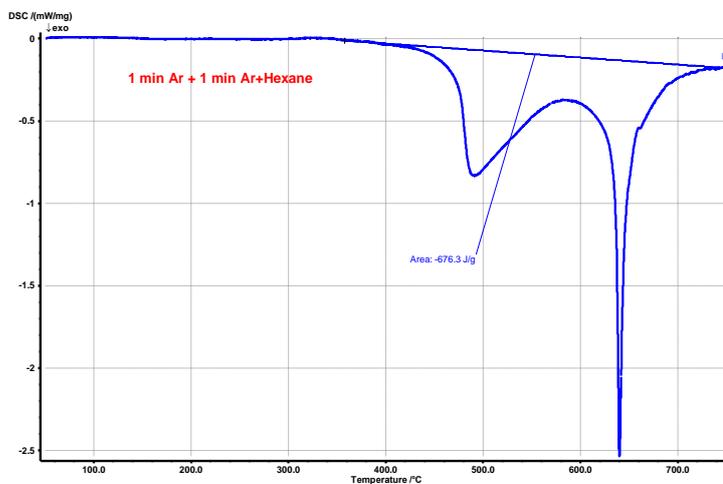
усложняется, температура начала синтеза снижается, доля низкотемпературных максимумов увеличивается. Для наиболее сильно активированного образца (Таблица 2.4, №5), взаимодействие начинается при температурах ниже 100° С (Рисунок 2.11д).

Таблица 2.4 — сопоставление результатов термического синтеза в ДСК с СВС. Навеска образца при прогреве в муфеле 1 г, навеска в ДСК — 20 мг

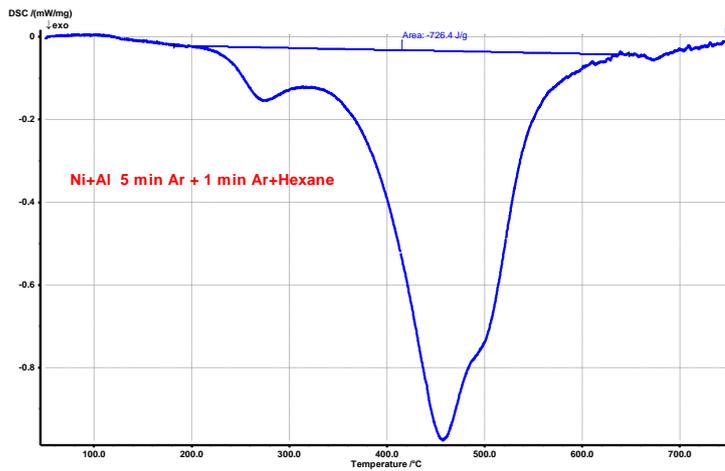
		Обозначение	Т взрыва в муфеле	Фазовый состав после СВС	ДСК
1	He активиров.	—	630° С	—	643° С Рисунок 2.11а
2	1 + 1 мин	D12_1+1	540° С	NiAl	Рисунок 2.11б
3	5+1	D11_5+1	400° С	—	Рисунок 2.11в
4	7+1	D10_7+1	400° С	NiAl	Рисунок 2.11г
5	180 мин SPEX	D8_180	310° С	NiAl, Ni ₃ Al(Al)	Рисунок 2.11д



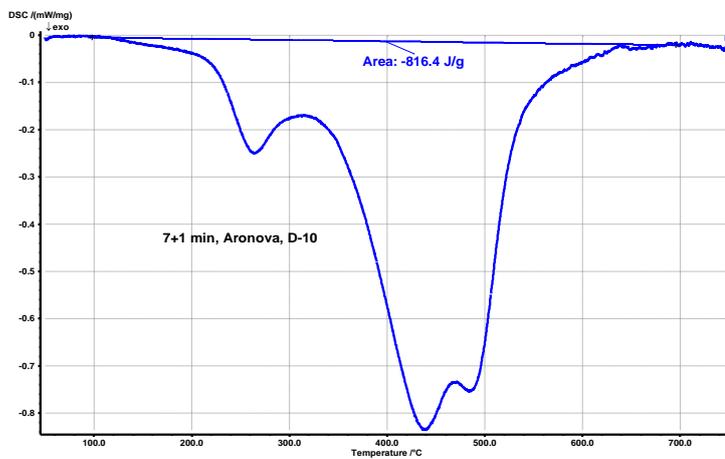
(a)



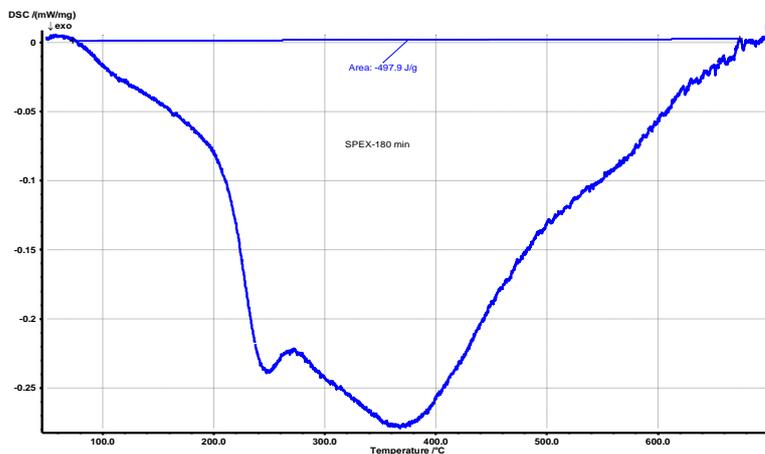
(б)



(B)



(Г)



(Д)

Рисунок 2.11 — ДСК-кривые, соответствующие опытам Таблицы 2.4.

Из сопоставления данных следует, что неактивированный исходный образец реагирует фактически по «слабому» взрывному механизму. В этом случае наряду с конечным продуктом NiAl образуются два других продукта с дефицитом по никелю или алюминию. Механическая активация приводит к уменьшению

размеров частиц, перемешиванию компонентов и возникновению дефектности внутри компонентов. Это приводит к возможности протекания твердофазного превращения при температурах ниже «взрывной». Для образца №2 Таблицы 2.4 со временем активации 1 мин + 1 мин в гексане степень перемешивания еще мала и в продуктах зафиксированы как исходные компоненты, так и практически весь набор существующих фаз в системе Ni-Al. Твердофазный синтез в этом случае начинается при 350–400° С (Рисунок 2.11б), и кривая имеет два максимума. СВС синтез для образца с навеской 1 г происходит при температуре 540° С, т.е. между двумя максимумами. Таким образом, даже «слабая» активация 1+1 минуты для образца с малой навеской способствует возникновению низкотемпературного канала реакции, а с другой стороны «размывает» процесс «слабого» взрыва (сравнение графиков на Рисунок 2.11а и 2.11б). При более глубокой активации (Рисунок 2.11вгд) все термические процессы завершаются ниже температуры «слабого» взрыва (640° С).

Механическая активация заметно снижает как температуру СВС (с 630° до 310° С), так и температуру начала твердофазной реакции при медленном прогреве. Для детального выяснения механизмов твердофазных превращений необходимы дополнительные исследования. На основании данных Таблицы 2.4 для дальнейшей работы выбраны условия приготовления образцов D12 и D13 Таблицы 2.2. Из сравнения результатов ДСК опытов следует, что активация в условиях опыта D10_7+1 характеризуется максимальным тепловым эффектом, и для дальнейшей работы выбраны условия аналогичные приготовления образцов.

Ударно-волновое нагружение

Для опытов по ударно-волновому нагружению были напрессованы образцы в виде таблеток диаметром 30 мм толщиной от 2 до 5 мм из составов D17 и D18 с оптимальным временем активации. Плотность таблеток составляла 4.11 г/см³, при максимальной 5.16 г/см³, т.е. пористость образцов составляла 20%. Опыты

проводились в постановке, показанной на *Рисунке 2.12*, с помощью сотрудников ИПХФ РАН Савиных А.С. и Гаркушина Г.В.

В опытах была измерена скорость ударной волны в образце и скорость контактной границы образца с водяным окном. Результаты измерений показаны на *Рисунке 2.13*. Черные профили соответствуют входящей в образец ударной волне, красные — ударной волне на границе образца с водяным окном. Входящий импульс регистрировался в аналогичных экспериментах без образца, когда лазерный луч отражается непосредственно от границы экрана с водяным окном.

Явных особенностей (возрастания давления), связанных с реакцией между компонентами образца за время регистрации не наблюдается. Характерные осцилляции за ударным скачком, проявляющиеся в формировании пика могут быть связаны как с пористостью образцов, так и реакцией. Подъем скорости после пика, отчетливо выраженный при низком давлении (*Рисунок 2.13а*), скорее всего связан с кинетикой схлопывания пор. Нельзя, однако, исключить и влияние энерговыделения за счет реакции исходных компонент. Но, если последнее предположение справедливо, то следовало бы ожидать еще более интенсивный рост скорости с увеличением давления, чего, тем не менее, не наблюдается (*Рисунок 2.13б*). Для однозначного ответа на эти вопросы необходимо проведение дополнительных экспериментов.

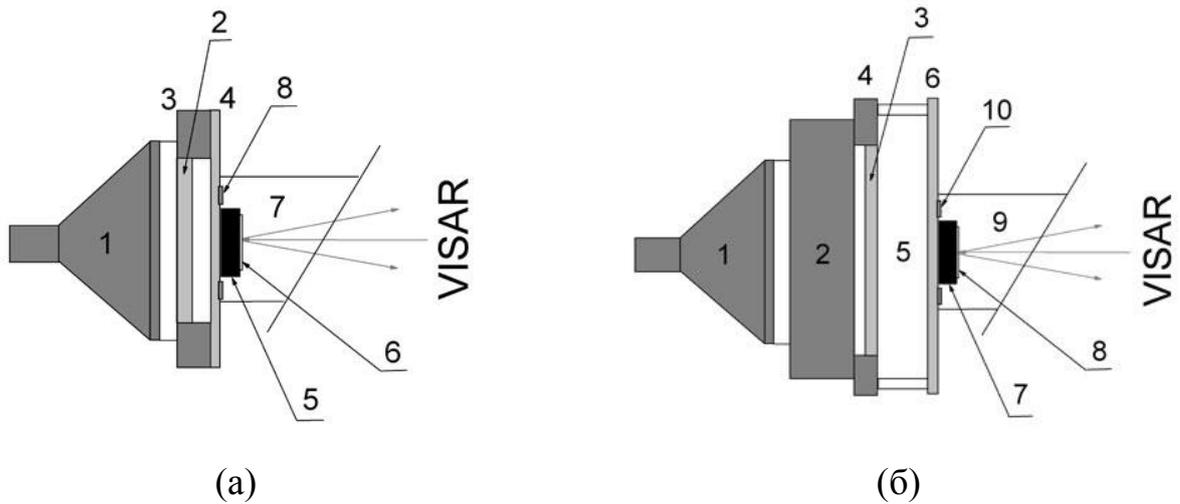
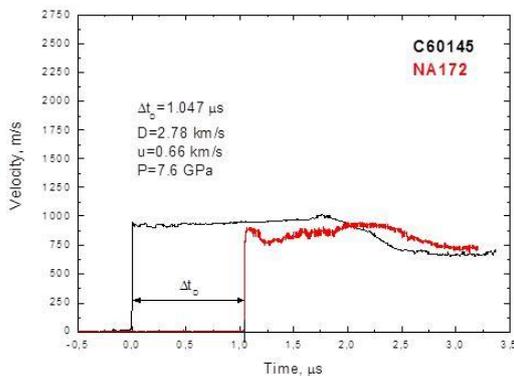


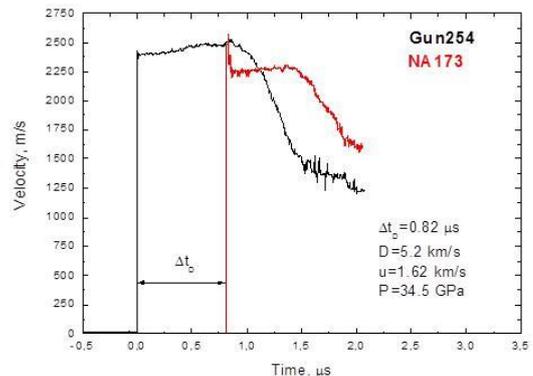
Рисунок 2.12 — схема ударно-волновых экспериментов с использованием комплекса VISAR

(а): 1 — генератор плоской ударной волны, $\varnothing 100$ мм, 2 — Al ударник $\varnothing 90$ мм, $h = 7$ мм, 3 — стальное кольцо, 4 — Al экран $h = 4$ мм, 5 — образец, 6 — Al фольга 7 мкм, 7 — водяное окно, 8 — поляризационный датчик (метка времени). Скорость ударника 1.13 км/с

(б): 1 — генератор плоской ударной волны, $\varnothing 100$ мм, 2 — заряд ВВ, 3 — Al ударник $\varnothing 90$ мм, $h = 5$ мм, 4 — стальное кольцо, 5 — база разгона, 6 — Al экран $h = 2$ мм, 7 — образец, 8 — Al фольга 7 мкм, 9 — водяное окно, 10 — поляризационный датчик (метка времени). Скорость ударника 3.3 км/с.



(а)



(б)

Рисунок 2.13 — скорости контактной границы образцов с водяным окном для опытов с ударом дюралюминиевой пластиной (а) — 1.13 км/с; (б) — 3.3 км/с

Обработка результатов показана на *Рисунке 2.14* на диаграмме давление-массовая скорость. Для ударной адиабаты нереагирующей смеси Ni-Al приведена расчетная кривая (Ni/Al 68.5/31.5, $D = 4.419 + 1.494u$, $\rho_0 = 5.169$), полученная в предположении аддитивности удельных объемов с использованием ударных

адиабат компонентов в виде $D = 4.501 + 1.627u$, $\rho_0 = 8.87$ (Ni) и $D = 5.333 + 1.356u$, $\rho_0 = 2.71$ (Al). Также показаны ударные адиабаты ударников и «зеркальные» изоэнтропы Ni-Al.

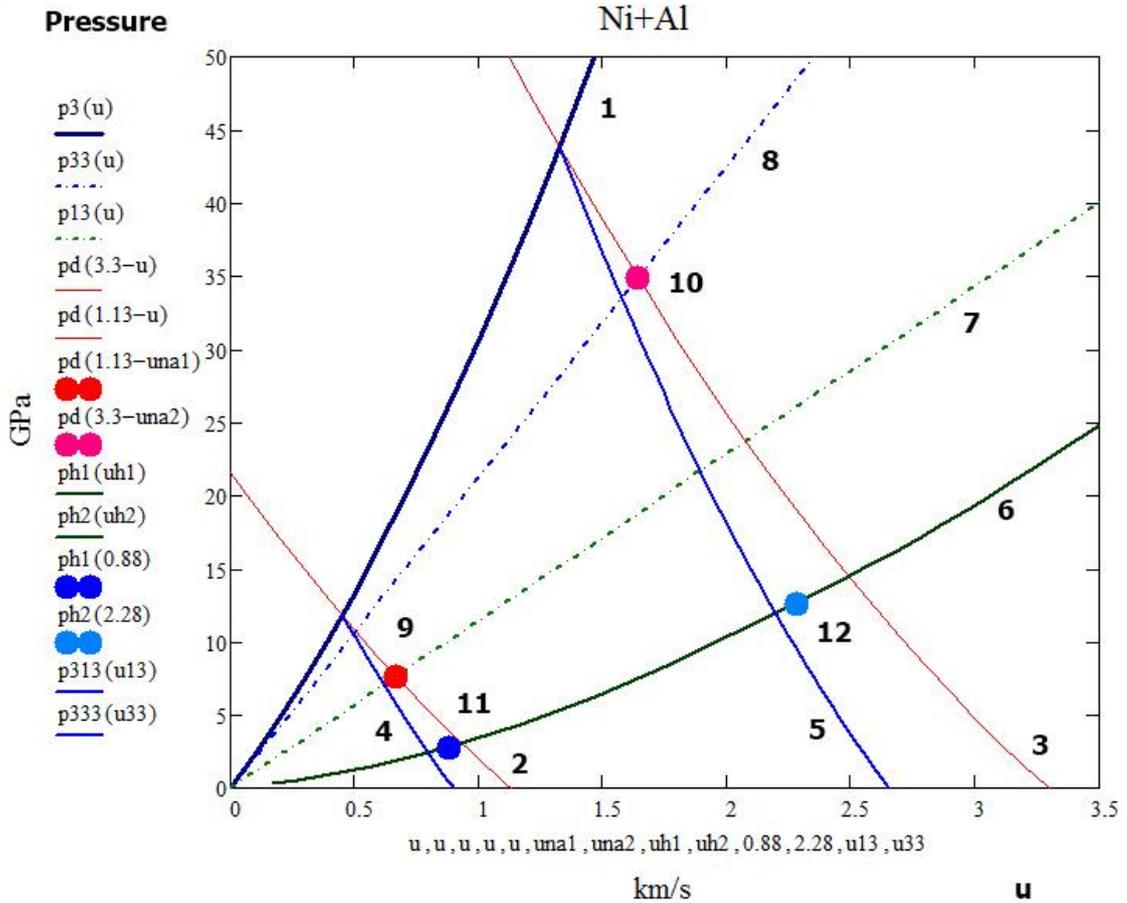


Рисунок 2.14 — данные на ударной адиабате и изоэнтропе смеси Ni-Al
 1 — расчетная ударная адиабата; 2,3 — ударные адиабаты ударников;
 4,5 — «зеркальные» изоэнтропы Ni-Al; 6 — адиабата воды; 7,8 — лучи $\rho_0 D$;
 9,10 — точки на ударной адиабате; 11,12 — точке на изоэнтропе.

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 требует дополнительных исследований.

Изоэнтропы разгрузки ударно-сжатой наноразмерной смеси Ni-Al

Прессованные образцы толщиной 2–7 мм из наноразмерных смесей Al-Ni с остаточной пористостью 25 % исследовались во взрывных опытах при ударе пластины, разогнанной продуктами взрыва ВВ. Средние размеры частиц исходных порошков Al — 100 нм, Ni — 80 нм. Смеси получали обработкой порошков в мельнице «Активатор-2SL» в течение 15 мин при пониженной мощности (40 Гц). Образцы готовились односторонним холодным прессованием до относительной плотности 0.75. Толщины образцов от 2 до 7 мм.

Опыты проводились в двух постановках (*Рисунок 2.15*). В первом случае с использованием лазерного интерферометра VISAR определялась скорость границы образца с водяным окном, во втором — за образцами помещались индикаторы CCl_4 или CHBr_3 , в которых определялся профиль давления по измерениям яркости свечения ударного фронта (индикаторный метод [80]). Скорости алюминиевых ударников в опытах с VISAR — 1.4 и 3.3 км/с, с индикаторами — 2.9 и 3.6 км/с. Пример регистрации давления в индикаторе CHBr_3 для трех толщин образцов Ni+Al представлен на *Рисунке 2.16*. По измерениям временных профилей в опытах с образцами различной толщины методом догоняющей разгрузки по толщине образца H , на которой тыльная волна разрежения догоняет ударный фронт, определялись скорость звука за ударным фронтом, а также состояние на изоэнтропе при разгрузке ударно-сжатой смеси Al+Ni в воду, CCl_4 или CHBr_3 . При известных ударных адиабатах, начальной скорости ударника W и скорости звука в материале ударника C_f (определяемой в предварительных экспериментах), скорость звука C_t определяется экстраполяцией значений времени τ сохранения постоянных параметров (массовой скорости или давления) на контактной границе образца с окном или индикатором в опытах с различными толщинами образцов h (при $\tau = 0$, $h = H$) [80]. Тогда

$$C_t = \frac{H}{D_t} \frac{D_t - u_t}{H / D_t - t_2}, t_2 = \frac{h_0}{D_f} \frac{C_f + u_t + D_t - W}{C_f} \quad (6),$$

где D_t — скорость ударной волны в мишени, u_t — массовая скорость в мишени, D_f — скорость отраженной ударной волны в ударнике, h_0 — толщина ударника.

Результаты представлены на *Рисунке 2.17*. Анализ данных позволяет предположить начало реакции за времена менее 1 мкс, однако не позволяет сделать определенные 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 (ввиду существенно большей поверхности трения 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.

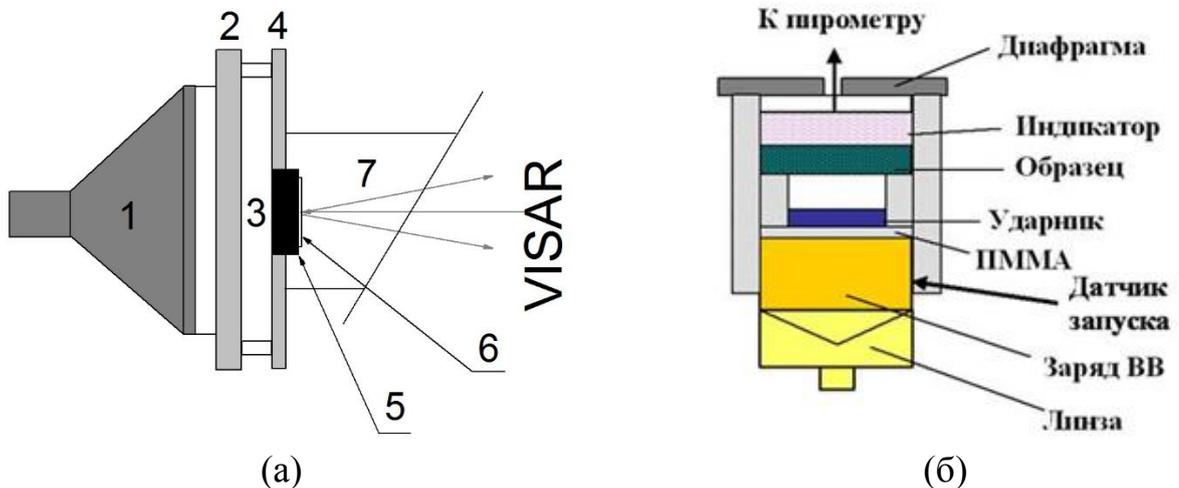


Рисунок 2.15 — постановка опытов по определению скорости звука и состояния на изоэнтропах смеси Ni-Al из нанопорошков, пористость образцов — 25 %
 (а) — постановка с VISAR с водяным окном; 1 — генератор плоской ударной волны $D = 100$ мм; 2 — Al ударник $\varnothing 120$ мм $h = 4$ мм; 3 — база разгона 8 мм; 4 — Al экран $h = 2$ мм; 5 — образец; 6 — Al фольга 7 мкм; 7 — водяное окно.
 (б) — постановка с индикаторами; линза — заряд ВВ; ударник — Al $\varnothing 38$ мм, $h = 2$ мм; образец $H = 2-5$ мм; Al фольга; индикатор — CHBr_3 или CCl_4

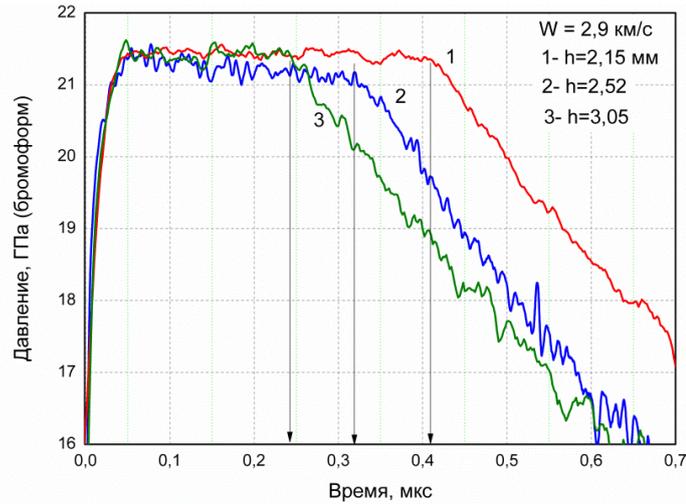


Рисунок 2.16 — пример регистрации давления в индикаторе CBr_3 для трех толщин образцов Ni+Al. Скорость ударника 2.9 км/с

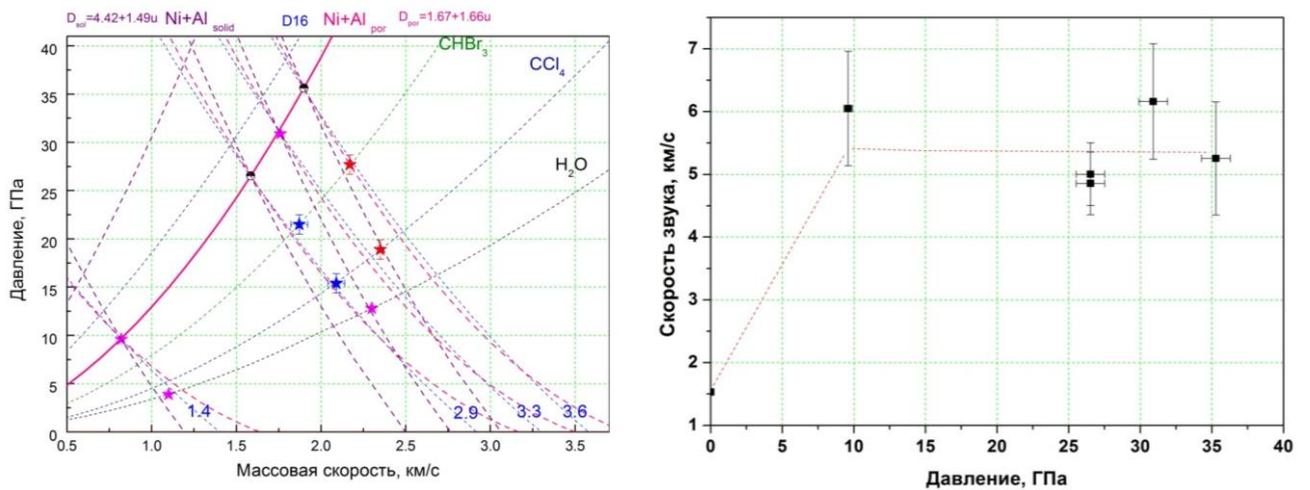


Рисунок 2.17 (а) — ударная адиабата смеси Ni-Al и экспериментальные точки (звездочки) на изоэнтропах разгрузки в воду, бромформ и четыреххлористый углерод при скоростях алюминиевого ударника 1.4, 2.9, 3.3 и 3.6 км/с. (показаны также ударные адиабаты использованных в экспериментах материалов и расчетная адиабата беспористой смеси Ni+Al с зеркальными отражениями)
 (б) — скорость звука (Эйлера) за фронтом ударной волны в смеси нанопорошков Ni-Al

Выводы к главе 2

В результате проведенных экспериментов определены оптимальные условия синтеза интерметаллида NiAl непосредственно из смеси порошков Ni и Al с использованием ампул сохранения цилиндрической геометрии. Реакция Ni+Al протекает практически полностью с образованием интерметаллида NiAl с небольшим количеством Al_3Ni_5 (< 5 %). Значение плотности полученного интерметаллида составляет 5.8 г/см^3 .

Использование предварительной механоактивации позволяет существенно повысить реакционную способность смесей. Механическая активация заметно снижает как температуру СВС (с 630° до 310° C), так и температуру начала твердофазной реакции при медленном прогреве. Для детального выяснения механизмов твердофазных превращений необходимы дополнительные исследования. Из сравнения результатов ДСК опытов следует, что активация в течение 7-ми минут в среде аргона и 1-ой минуты в среде гексана характеризуется максимальным тепловым эффектом.

Анализ результатов ударно-волновых экспериментов с нагружением плоской ударной волной позволяет предположить начало реакции Ni+Al за времена менее 1 мкс, однако данные не позволяют сделать определенные заключения о степени протекания реакции. Для оценки вклада в разогрев системы за счет сжатия пористого образца требуется определить ударные адиабаты пористых материалов из наноразмерных частиц.

ГЛАВА 3. Ударно-волновое инициирование термитных смесей

Введение

Распространение ударных волн в смесях твердых веществ сопровождается процессами, резко ускоряющими протекание химических реакций: разрушение исходной структуры компонентов, фазовые переходы, взаимное перемещение и перемешивание компонентов и продуктов реакции, сильный разогрев в местах контакта частиц, пластические деформации и деформации сдвига с освобождением свежих поверхностей и др. В ходе ударного сжатия в реакционно-способной смеси могут протекать экзотермические реакции со значительным выделением энергии. В результате такой реакции возможно образование сильно нагретых продуктов, которые могут стать своеобразным рабочим телом для дальнейшего самоподдерживающегося распространения химической реакции в смеси. Поиски условий, при которых возможно распространение ударно-индуцированных экзотермических реакций значительно активизировались в последнее время. Отчасти это связано с разработкой так называемых реакционных материалов для использования в различных видах вооружения, а также создания исполнительных устройств различного назначения.

Одним из перспективных технологических направлений создания реакционных материалов с высокой реакционной способностью является использование высокоэнергетических термитных смесей с высокой поверхностью контакта реагентов на основе наноразмерных компонентов. Исследования в данном направлении уже получили свое развитие в лидирующих странах, однако еще остается множество неясных вопросов.

Известно, что добавки к индивидуальным ВВ оказывают влияние на изменение параметров детонации и процесса расширения продуктов взрыва. Степень влияния добавок зависит, во многом, от времени вовлечения их в химические взаимодействия с продуктами детонации или между своими

компонентами. Например, в [81] показано, что добавка алюминия (или в смеси с KMnO_4) к гексогену позволяет существенно повысить светимость облака продуктов за счет догорания при расширении продуктов детонации в воздух. В [82] рассматривается технология приготовления мелкоструктурной смеси KClO_4 с термитным составом $\text{Al}+\text{CuO}$. Этот состав, имеет один из наиболее высоких экзотермических эффектов на единицу объема смеси (более 20 кДж/см^3). Помимо высокого тепловыделения для низкоплотных составов на основе наноразмерных порошков $\text{Al}+\text{CuO}$ получены также экстремально высокие скорости горения до 2500 м/с (плотность зарядов $\sim 5 \%$ от максимальной) [15]. Ниже приведены результаты исследований по исследованию свойств быстрогорящих составов Al с оксидами металлов на основе микронных и наноразмерных порошков, полученных с использованием метода предварительной механоактивации в шаровых мельницах, а также результаты экспериментов по определению скоростей горения и параметров процесса при ударно-волновом и электроискровом импульсном инициировании.

Скорость горения смесей исходных микронных порошков компонентов обычно не превышает нескольких десятков мм/с , что ограничивает поле их применения. Это связано с тем, что в твердых смесях химическое взаимодействие протекает на поверхности контакта реагентов, которая в случае крупных частиц невелика. Для увеличения этой поверхности используют различные методы: ультразвуковое перемешивание наноразмерных порошков, электрохимическое осаждение субмикронных слоев металл-окислитель и др. [83]. Одним из относительно новых методов получения термитных соединений является предварительная механохимическая активация смесей частиц микронного размера в энергонапряженных (*high energy intensity*) шаровых мельницах. Исходные компоненты в этом процессе смешиваются, измельчаются и приобретают новые дефекты кристаллической структуры, что приводит к увеличению площади поверхности контакта реагентов на субмикронном и нано-уровнях и образованию дополнительных очагов реакции. Таким образом, посредством предварительной

механоактивации исходных смесей можно регулировать скорость энерговыделения в условиях конкретного применения. В России метод механоактивации твердых топливных смесей окислителя и металла активно используют с начала 2000-х годов [17, 73, 75, 84], а полученные материалы называют механически активированными энергетическими композитами (МАЭК).

В представленной работе были продолжены эти исследования. В данной главе приведены: результаты сравнительного исследования по поиску наиболее быстро реагирующей высокоплотной термитной смеси на основе порошков Al и оксидов металлов; результаты поиска оптимальных режимов механоактивации смеси $2Al+3CuO$; результаты по электроискровому и ударно-волновому инициированию смеси $2Al+3CuO$ и динамике догорания облака продуктов.

3.1 Ударно-волновое инициирование смесей Al с различными окислителями

Исследованы смеси компонентов, реагирующих с высокой теплотой реакции (термитные смеси Al+оксид металла, смеси металлов с фторопластом-4 и смесь Ni+Al). В качестве исходных металлических материалов и окислителей использованы промышленные порошки с размерами частиц 20–100 мкм, а также наноразмерный порошок MoO_3 . Механоактивацию и смешение компонентов проводили в вибрационной мельнице по методике, описанной в [73]. Из полученных смесей изготавливали образцы в виде таблеток диаметром 8 мм. Исследование возможности протекания реакций в смесях металл-окислитель проводилось в опытах по взрывному нагружению составов зарядом ВВ с последующей оптической регистрацией разлета продуктов в пространстве за металлическим экраном или в опытах с пластиной свидетелем, в этом случае оценивалась величина прогиба стальной пластины.

Состав смесей, промышленная марка порошков, время механоактивации t_a , плотность ρ и пористость ε образцов приведены в *Таблице 3.1*. Там же для справки

приведены расчетные значения максимальной теплоты реакции E_{max} основных компонентов без учета возможных вторичных реакций.

Схема экспериментальной сборки изображена на *Рисунке 3.1*. Ударное нагружение образцов 1 осуществляли через инертную прокладку 2 из сплава Розе продуктами детонации заряда ВВ 3 в стальной цилиндрической оболочке 4. Инертная прокладка отделяла образцы от воздействия горячих продуктов детонации. Отношение масс заряда ВВ, инертной прокладки и образца составляло 1:1:1. Оболочку устанавливали на стальной преграде 5, которую через упорные ограничительные кольца 6 размещали на песчаном основании 7.

Таблица 3.1 — характеристики исследованных смесей

	Компоненты	Состав вес. %	Время активации t_a , мин	ρ , г/см ³	Пористость ε , %	E_{max} , Дж/Г
1	Al-ПП-2 Ni-ПНК-1	31.5 68.5	7	3.26	17.5	1380
2	Al- ПАП-2 MoO ₃ – нано (C ₂ F ₄) _n - Ф4	31.5 65 3.5	12	2.84	11.4	4590
3	Hf – ГФМ-1 (C ₂ F ₄) _n – Ф4	80 20	15	6.02	8.5	2240
4	Zr – ПЦрК1; (C ₂ F ₄) _n – Ф4	50 50	15	3.75	7	5500
5	Al – ПП-2 MoO ₃ - нано	35 65	12	2.72	19.8	4175
6	Al – ПП-2л CuO - хч	19.7 80.3	15	3.83	22	4000
7	Al – ПП-2л WO ₃ - хч	25 75	15	3.97	21.5	2750
8	Al – ПП-2л Bi ₂ O ₃ – хч	15 85	15	5.07	23.5	1990
9	AlCuO (смесь 7) Hf C ₂ F ₄ (смесь 4)	50 50	15	4.99	8.8	3120
10	AlCuO (смесь 7) Hf C ₂ F ₄ (смесь 4)	30 70	15	5.34	6.1	2770

При детонации заряда ВВ элементы экспериментальной сборки подвергаются воздействию фронтальной ударной волны. В результате стальная преграда оказывается деформированной в пределах ограничительного кольца (*Рисунок 3.1б*). Деформация стальной преграды происходит за счет кинетической

энергии элементов экспериментальной сборки. Во внутренней части ограничительного кольца деформация имеет вид конусного прогиба (Рисунок 3.1а, поз. 2) и вид штампованного сферического сегмента (Рисунок 3.1б, поз. 1) в центральной части прогиба.

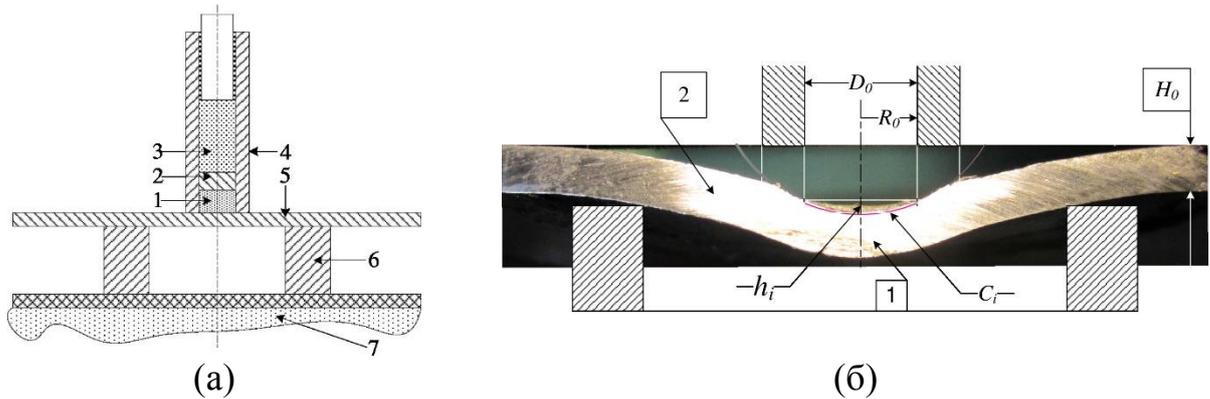


Рисунок 3.1 — экспериментальная сборка

- (а) — схема: 1 — термитная смесь; 2 — инертная прокладка; 3 — заряд ВВ; 4 — цилиндрическая стальная ампула; 5 — стальной лист; 6 — ограничительное кольцо; 7 — песчаное основание
- (б) — совмещение фотографии диаметрального сечения области деформации стальной преграды и схематического изображения экспериментальной сборки в исходном состоянии: 1 — область конусного прогиба стальной преграды, 2 — область сферической деформации стальной преграды

Оценка поглощения энергии в термитных образцах

Измерение амплитуды пластической деформации стальной преграды положено в основу оценки потерь энергии ударной волны. Основанием для этого служило предположение о равенстве сумм потерь энергии в различных образцах, которые складываются из потерь в инертной прокладке, исследуемом образце и стальной преграде:

$$(W_s + W_t + A_{def})_i = const \quad (7),$$

где W_s — потери в инертной прокладке, W_t — потери в исследуемом образце (поглощенная энергия), A_{def} — потери на деформацию в стальной преграде. Потери в инертной прокладке определяли, деформируя пластину на прессе при статическом давлении и далее ей пренебрегали ввиду малости. Работу

пластической деформации находили по эмпирическому соотношению для стали [85]:

$$A_{def} = \frac{B}{1+n} \pi R_0^2 H_0 \left(\frac{4}{3} \left(\frac{h}{R_0} \right)^2 \right)^{1+n} \quad (8),$$

где $B = 579$ МПа, $n = 0.23$ для стали, R_0 — радиус таблетки, H_0 — толщина стальной преграды, h — глубина сферического сегмента. На основании этих данных оценены потери энергии в термитных образцах, *Таблица 3.2*. Удельные потери энергии η рассчитаны, как отношение суммы работы деформации A_{def} и поглощенной энергии W_t к длине образца.

Таблица 3.2 — результаты оценки потери энергии по измерениям деформации стальной преграды

Компоненты	Строка Таб. 3.1	Работа деформации (сфера) A_{def} , Дж	Поглощенная энергия W_t , Дж	Плотность поглощенной энергии w_t , Дж/см ³	Уд. потери энергии η , %/мм	Давление ударной волны P , ГПа
AlNi	1	2.7	13.4	46.6	13.11	24.7
AlMoO ₃ (C ₂ F ₄) _n	2	1.75	14.35	44.2	9.14	22
Hf (C ₂ F ₄) _n	3	1.97	14.13	85.1	25.12	22.7
Zr(C ₂ F ₄) _n	4	5.06	11.04	31.4	14.7	26.5
AlMoO ₃	5	2.56	13.54	50.8	11.76	24
AlCuOHf C ₂ F ₄	9	2.45	10.7	53.4	15.75	25.3
AlCuOHf C ₂ F ₄	10	1.73	11.42	61	19.84	26.5

Оценка давления на контактной границе образец-стальная преграда

Давление на границах раздела сред находят обычно графоаналитическим способом при построении ударных адиабат в координатах давление – массовая скорость, когда известны их соотношения для конкретных материалов. Уравнения адиабат для материалов термитных образцов неизвестны. Поэтому сделана попытка определить зависимость деформации от давления на верхней границе стальной преграды. Для этого проведена отдельная серия экспериментов, в которой вместо образцов устанавливали их имитаторы из материалов с известными уравнениями

адиабат: песок, парафин, алюминий, титан, медь, сталь. В качестве материала инертной прокладки (*Рисунок 3.1, поз. 2*) использовали олово.

Параметры ударной волны на контактной границе стальной преграды с инертными имитаторами из парафина, Al, Cu, Fe, и Ti представлены на *Рисунке 3.2а* в координатах давление – массовая скорость ($P - U$) и в *Таблице 3.3*. Ударные адиабаты инертной прокладки (Sn) и стальной преграды обозначены цифрами 1 и 2 соответственно. Пунктирной линией 3 отмечен уровень давления в инертной прокладке (Sn) при взаимодействии с детонационной волной. Линия 4, обозначенная точками, изображает изоэнтропу разгрузки продуктов детонации. На *Рисунке 3.2б* в координатах давление – деформация соотнесены расчетные значения давлений на верхней границе преграды (красные точки) с соответствующими значениями деформации этой серии экспериментов. Эти данные аппроксимированы аналитическим выражением:

$$P_{def} = 28.89 - \frac{12.57}{\ln(C / D_0)} \quad (9),$$

где P_{def} — давление, D_0 — диаметр вставки, C — дуга сферического сегмента. Коэффициент корреляции при аппроксимации оказался равным 0.96.

По экспериментальным значениям деформации при использовании термитных образцов с помощью выражения (9) определены давление на их границе со стальной преградой. Те же значения давления можно получить через графическое изображение выражения (9), *Рисунок 3.2б*. Найденные значения давления приведены в последнем столбце *Таблицы 3.2*. На *Рисунке 3.3* эти значения давления (темные метки) совмещены с ударной адиабатой стальной преграды. Красным пунктиром отмечен уровень давления в инертной прокладке при взаимодействии с детонационной волной. Видно, что давление на выходе из образца больше, чем на входе. Превышение составляет до 4 ГПа. В то же время, распад разрыва на контактной границе инертной прокладки с пористым образцом должен был бы происходить с понижением давления, т.к. акустическая жесткость (ρc) образцов имеет меньшее значение.

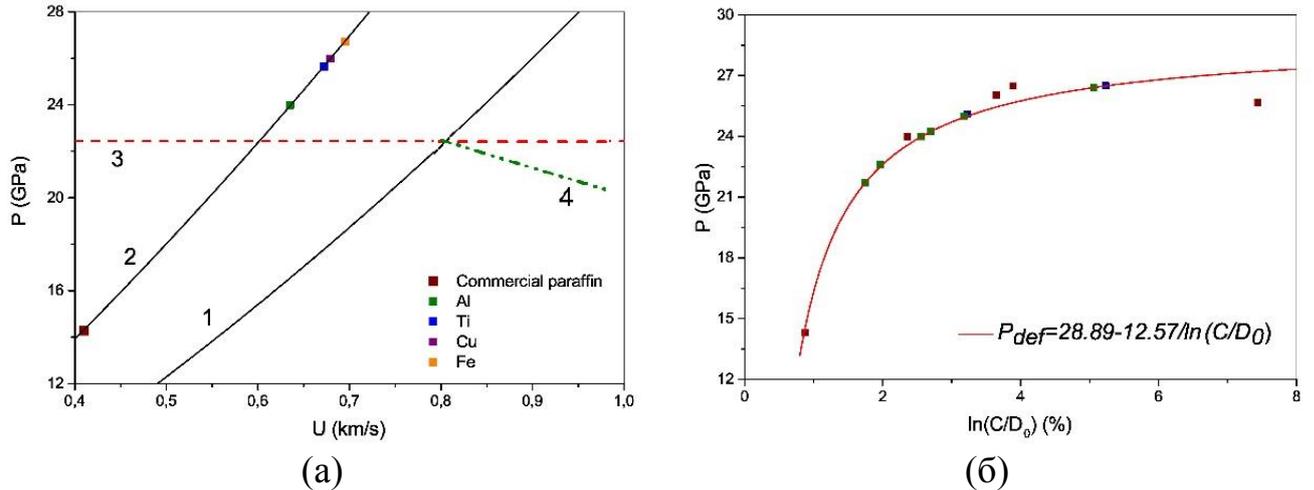


Рисунок 3.2 — расчетные параметры при нагружении стальной преграды через различные материалы (а): 1 — ударная адиабата инертной прокладки; 2 — ударная адиабата стальной преграды; 3 — уровень давления в инертной прокладке после выхода на нее детонационной волны; 4 — изоэнтропа разгрузки продуктов детонации; (б) — аппроксимация расчетных (ось ординат) и экспериментальных данных (ось абсцисс) аналитическим выражением (9). Темные значки — наложение значений деформации стальной преграды при использовании разных образцов на графическое изображение выражения (9)

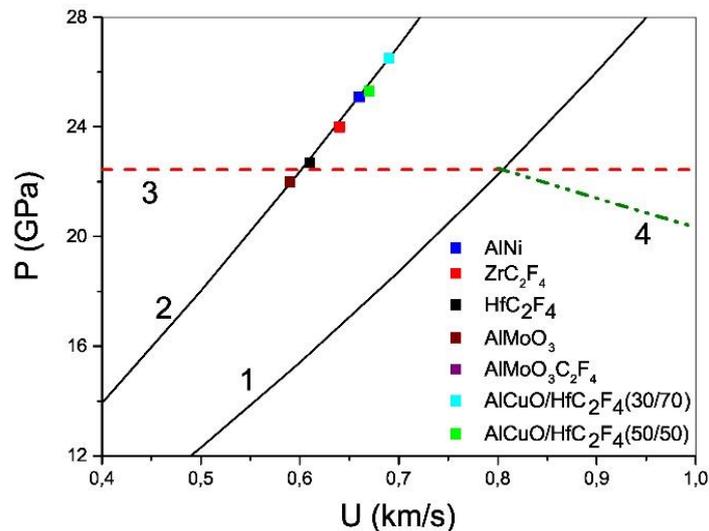


Рисунок 3.3 — совмещение значений давления деформации для случая разных термитных образцов с ударной адиабатой стальной преграды 1 — ударная адиабата инертной прокладки; 2 — ударная адиабата стальной преграды; 3 — уровень давления в инертной прокладке при взаимодействии с детонационной волной; 4 — изоэнтропа разгрузки продуктов детонации.

Таблица 3.3 — результаты оценки потерь энергии по измерениям деформации стальной преграды с использованием плотных инертных вставок.

Материал инертной вставки	Плотн. ρ , г/см ³	Давление ударной волны P , ГПа	Работа деформации (сфера) A_{def} , Дж	Поглощенная энергия W_t , Дж	Плотность поглощенной энергии w_t , Дж/см ³	Удельные потери энергии η , %/мм
Парафин	0.91	14.31	0.35	12.8	13.9	4.35
Алюминий	2.71	23.97	1.68	11.47	31.1	11.44
Титан	4.32	25.66	3.0	10.15	43.84	14.77
Медь	8.9	26.04	2.94	10.21	90.9	23.7
Сталь	7.85	26.49	2.85	10.3	80.9	24.46
Песок	1.9	25.1	3.18	9.97	18.9	7.07

В *Таблице 3.3* приведены оценки потерь энергии в плотных материалах, сделанные в пренебрежении потерями в инертной прокладке. Оценки сделаны по результатам измерений деформации стальной преграды.

Из результатов экспериментов (близких значений работы деформации пористых смесей и инертных вставок, *Таблицы 3.2* и *3.3*) следует, что в части передачи силового действия на преграду ударное нагружение исследуемых пористых термитных образцов практически не отличается от ударного нагружения инертных образцов. В то же время оценки показывают, что прохождение ударной волны по термитным образцам сопровождается большим поглощением энергии. Разность составляет в среднем 2.5–3.0 Дж. Несмотря на малое значение этой величины, значение ее плотности может оказаться достаточной для активации химического превращения в тонком контактном слое компонентов термитной смеси.

Динамика химического превращения смесей при диспергировании в запреградном пространстве

Свидетельством химического превращения является появление заметного свечения при выходе ударной волны из материала термитных образцов в отсутствие стальной преграды (*Рисунок 3.4а*). Свечение зарегистрировано с

помощью скоростной камеры Cordin 222-4G. Шесть цилиндрических оболочек с разными образцами располагали на одной дуге с одинаковыми интервалами друг от друга (Рисунок 3.4б). Слева размещали цилиндрическую оболочку с инертной вставкой (сплав Розе) вместо образца. Ударное нагружение образцов осуществляли синхронно от одного детонатора. Свечение имеет достаточную интенсивность для образцов четырех термитных смесей. Слабое свечение за инертной вставкой из сплава Розе (слева) при априорном отсутствии химического превращения указывает на присутствие слабой ударной волны. Свечение за образцом из AlNi (справа) вообще отсутствует. Это свидетельствует о весьма слабой ударной волне в воздухе и об отсутствии заметного химического превращения.

Исследование динамики области свечения (химического превращения) проводили при диспергировании материала образцов через сопло типа «очко» в стальной преграде. Диаметр сопел варьировали в интервале $(0.35-1.00)d^2$, где d — диаметр цилиндрического канала. Длина соплового отверстия была равна толщине стенки цилиндрической оболочки.

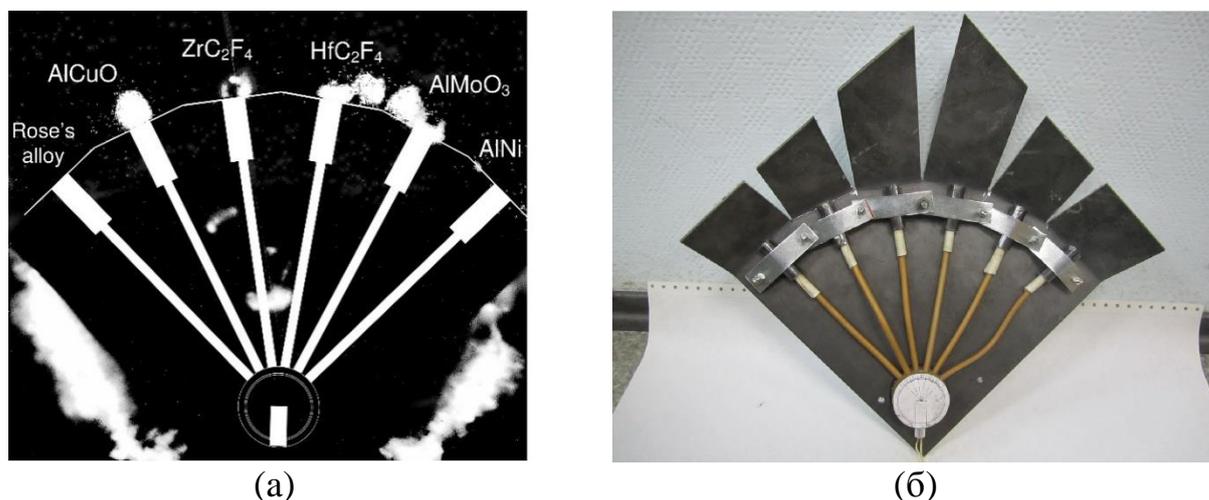


Рисунок 3.4 — фотографии: (а) — свечение при выходе ударной волны из материала термитных образцов в цилиндрической оболочке в отсутствие стальной преграды, (б) — экспериментальная сборка с шестью цилиндрическими оболочками и детонационной разводкой

Скоростная фотосъемка позволила зафиксировать скорость смещения и расширения области свечения в запреградной области. Фотосъемку производили

16-ти кадровой камерой Cordin 222-4G с экспозицией 50–100 нс в течение времени до 1600 мкс. Начальная геометрия области свечения имеет выраженное струйное ядро с расширяющейся сзади юбкой. Через некоторое время струйное ядро расплывается, а задняя граница области свечения отрывается от сопла. В целом область свечения расширяется во времени и перемещается от сопла с некоторым изменением формы. Яркость свечения на фотографиях различна для разных образцов и меняется во времени, но сопоставима с яркостью свечения воздушной ударной волны на торце электродетонатора (3.8 км/с), снятой в том же режиме. Продолжительность и яркость свечения зависят также и от диаметра сопла. Наиболее яркое и продолжительное свечение получено при отношении площади сопла к площади образца ~ 0.5 . Свечение в запреградном пространстве связано как с химическим превращением термитного состава, так и догоранием продуктов в атмосфере. В случае инертных образцов в контрольных опытах наблюдалось только слабое свечение ударной волны за соплом малого диаметра в течение 6–7 мкс.

Обработка фотохронограмм позволила построить $x-t$ диаграммы центральной части области свечения, а также динамику расширения ее площади сечения, *Рисунок 3.5*.

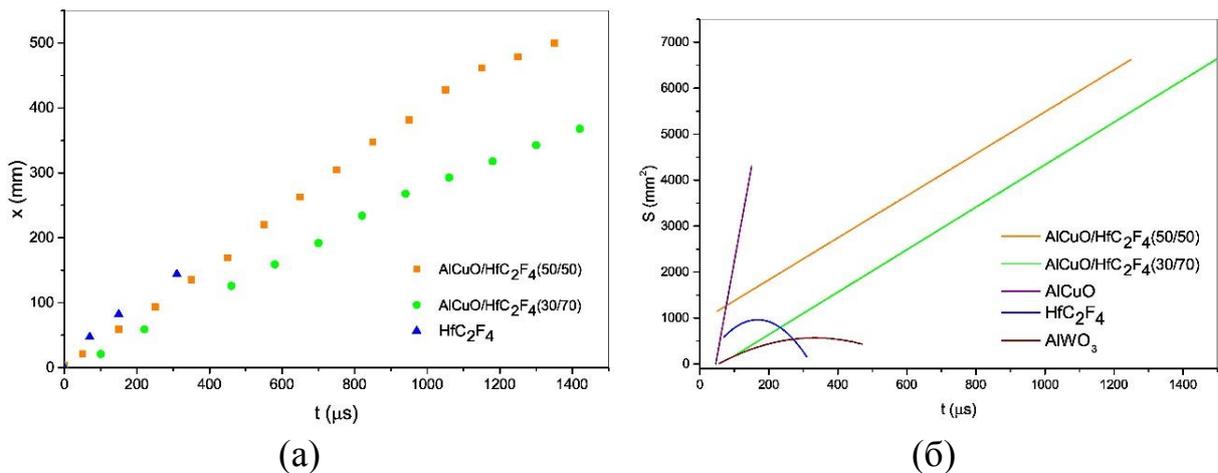


Рисунок 3.5 — (а) $x-t$ диаграммы центральной части области свечения разных термитных составов; (б) линейная аппроксимация (10–14 кадров) изменения площади сечения области свечения во времени для разных термитных составов

В зависимости от состава смесей скорость перемещения области свечения изменялась от 260 до 450 м/с. Скорость расширения области свечения изменялась от 3.5 до 35 мм²/мкс. Наиболее яркое свечение (яркостная температура на уровне 4000 К получена для активированных составов AlCuO, но при этом длительность свечения не превышала 250 мкс. Наибольшая длительность свечения получена для комбинированной смеси Al+CuO + Hf+C₂F₄, что, по-видимому, связано с активным догоранием гафния с кислородом воздуха.

Ниже приведено подробное исследование для активированной смеси Al+CuO.

3.2 Импульсное иницирование термитной смеси Al+CuO

Исходные материалы

В качестве исходных компонентов использовались микронные и наноразмерные порошки: промышленная пиротехническая пудра Al ПП-2л (плоские частицы с линейными размерами 50–100 мкм×2–5 мкм), CuO (ЧДА) с размером частиц 20–50 мкм, наноразмерные V-Alex (100–200 нм) и nCuO (50–80 нм) (ООО «Передовые порошковые технологии», Томск). Смесей готовились в стехиометрическом весовом соотношении Al/CuO 18.5/81.5, теоретическая максимальная плотность такой смеси 5.13 г/см³.

Для смешения и активации смесей использовались два различных типа шаровых мельниц: вибрационная мельница конструкции Аронова и планетарная «Активатор-2SL». Объем барабанов соответственно 108 и 250 мл, масса шаров — 200 г и 300 г, масса загрузки смеси в обоих случаях 15 г. Для предотвращения перегрева смесей при обработке использовались циклы с единичным этапом 20–60 сек. Механоактивация в мельнице «Активатор-2SL» проводилась при водяном охлаждении барабанов. Полное время активации t_a изменялось от 1 до 60 мин. Из соображений взрывобезопасности механохимическую обработку

смесей проводили в инертной среде в присутствии жидкой добавки (гексан — 20–60 мл).

Для сравнения степени механохимической активации в различных типах активаторов используется величина дозы активации $D = J \times t_a$ (кДж/г), где J — удельная энергонапряженность активатора (Вт/г), t_a - время активации (с). J может быть определена методом тест-объектов по скорости роста удельной поверхности при измельчении материала с известными свойствами. В данной работе обработка смесей проводилась в жидкости, поэтому абсолютные значения D носят приблизительный характер, однако относительные величины D позволяют провести объективную оценку степени активации в разных мельницах. Оценочные величины составляют для мельницы Аронова $J = 3.7$ Вт/г, а для «Ативатор-2sl» при полной мощности $J = 9.7$ Вт/г. Далее в результатах приводятся как время активации, так и доза. Для составов используются следующие обозначения Al/CuO(v) и Al/CuO(p) — микронные компоненты, активация в вибрационной и планетарной мельнице соответственно, nAl/nCuO — наноразмерные порошки, активация в планетарной мельнице.

Микроструктуры компонентов порошков Al+CuO изучались на растровом электронном микроскопе в обратно рассеянных электронах с использованием кольцевого детектора, дающего контраст чувствительный к среднему атомному номеру элементов микроструктуры. Объектами анализа являлись поверхности препаратов, полученных растиранием между листами бумаги агрегатов из предоставленных на исследование порошков.

Уже начиная с 1 минуты активации на мельнице на плоских частицах пудры Al присутствуют субмикронные частицы CuO. На снимках (*Рисунок 3.6*) видны: пластины Al протяжённостью ~ 3–200 мкм с внедрёнными в их тела (в большей или меньшей степени) частицами фаз на основе Cu и ямками, оставленными выкрошившимися частицами; полиэдрические частицы фаз на основе Cu (светлые на снимках), достигающие в поперечнике преимущественно ~ 0.3–2.5 мкм при наличии отдельных трещиноватых частиц протяжённостью ~ 10–20 мкм. В силу

разных прочностных характеристик материала, разброса в размерах и форме частиц, конгломераты образовывались в виде неупорядоченных структур с многочисленными, но разделенными, точками контакта компонентов. Эти точки контакта компонентов предположительно могут служить первичными очагами химического взаимодействия.

Для механоактивированных составов проведены эксперименты по определению температуры воспламенения, изучена динамика и структура потока при ударно-волновом иницировании, измерены яркостная температура продуктов и скорость горения МАЭК в цилиндрических каналах.

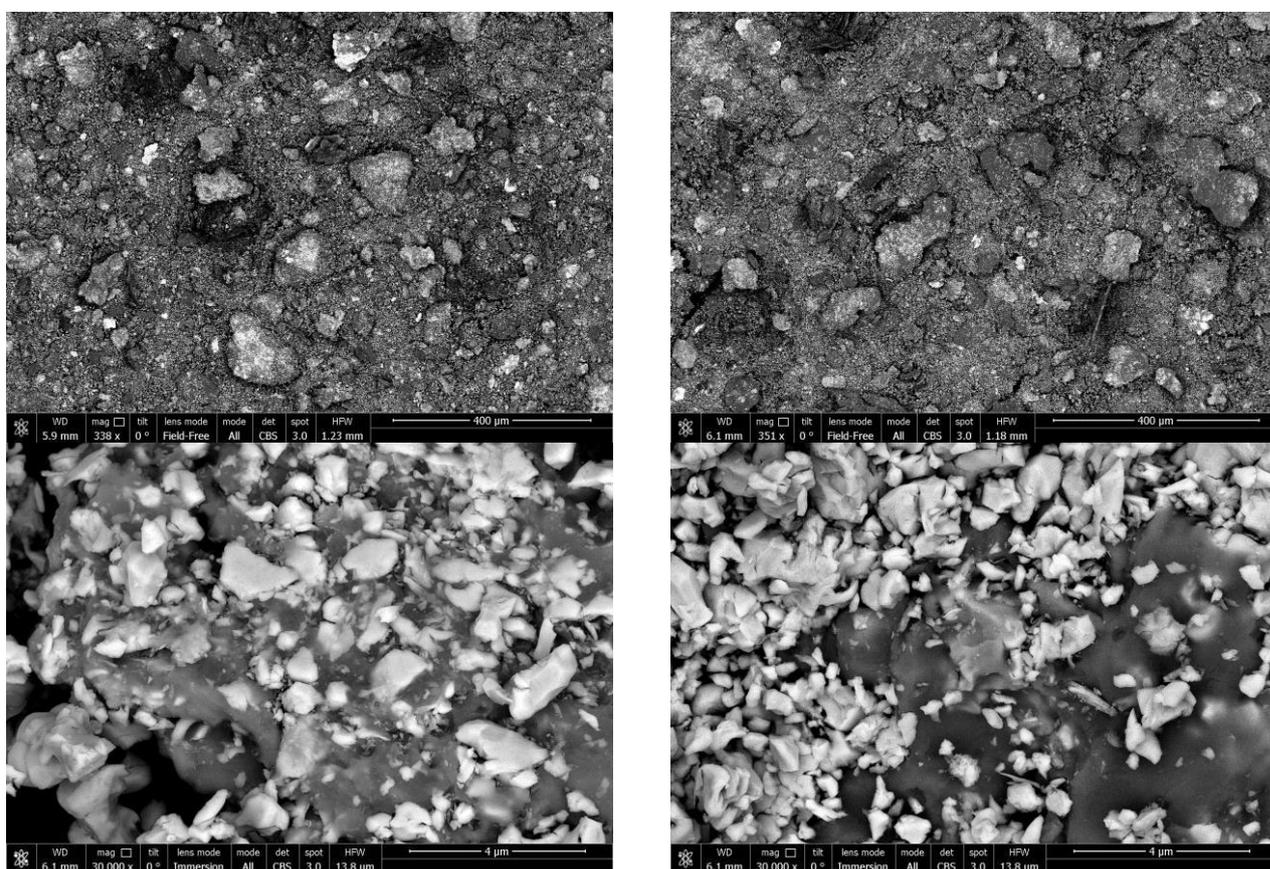


Рисунок 3.6 — препараты порошков активированной смеси Al+CuO. Левый столбец — активация в течение 1 мин; правый столбец — активация в течение 3 мин

Температура воспламенения

Для оперативной оценки характеристик и оптимальных условий приготовления МАЭК был использован экспресс-метод определения температуры

горячей поверхности (T), разработанный В.Г. Кириленко (ИХФ РАН). В методе определяется T , при которой происходит воспламенение небольшой навески МАЭК (30 мг) при контакте с предварительно нагретой медной поверхностью. Одновременно с T определялась временная задержка воспламенения. Метод позволяет с минимальными затратами оценить оптимальные параметры режимов активации, а главное, с достаточной степенью надежности контролировать качество изготовленной партии МАЭК. Работа установки подробно описана в [86]. Нагрев воспламеняющей поверхности (медная пластина) осуществлялся в муфельной печи ПМ-700, а контроль температуры с точностью до 1°C проводится медь-константановой термопарой с термостатируемым вторым спаем. Установка позволяет устанавливать и поддерживать заданную T поверхности подложки не менее 50 с. Навеска исследуемого порошка массой 100 ± 1 мг помещалась в контейнер, вводилась в печь и сбрасывалась на нагретую поверхность. Задержка воспламенения определялась секундомером с точностью 0.5 с. Тестирование работы установки проведено по известной температуре вспышки гексогена.

Как правило, задержка воспламенения возрастает (или, по крайней мере, остается неизменной) с уменьшением T , и при некотором минимальном значении последней происходит необратимый срыв процесса воспламенения. На *Рисунке 3.7* представлены зависимости задержки воспламенения исследуемых составов от температуры горячей поверхности. Отсутствие воспламенения условно обозначено временем 50 с.

Полученные данные показали, что температуры воспламенения большинства смесей, активированных в оптимальных условиях (когда в активированной смеси нет конечных продуктов реакции), лежит в диапазоне от 200°C до 350°C . При этом воспламенение сопровождается громким и резким хлопком (взрыв). Избыточная активация составов ($2 \text{ кДж/г} < D < 5 \text{ кДж/г}$), 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 звукового эффекта (слабый хлопок), что свидетельствует о снижении скорости горения.

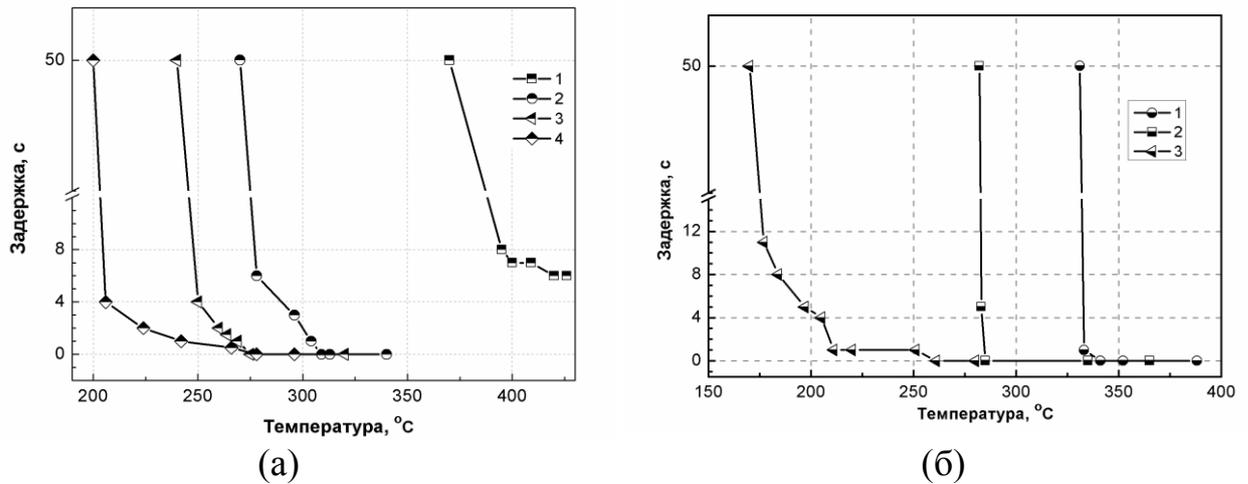


Рисунок 3.7 — задержки воспламенения в зависимости от температуры
 (а) — Al/CuO(p), $t_a = 1, 2, 3$ и 4 мин соответственно, D от 0.5 до 2.3 кДж/г;
 (б) — Al/CuO(v), $t_a = 8(1), 10(2)$ и 20(3), D от 1.8 до 4.4 кДж/г

Скорость горения

Измерения скоростей горения проводились в нескольких постановках опытов. В низкоплотных зарядах пористостью от 50 до 75 % опыты проводились в металлических, пластиковых или стеклянных трубках диаметром от 5 до 10 мм. Заряды инициировались нагревом нихромовой проволоки, электроискровым разрядом или капсулом воспламенителем МБ-2. Скорость горения в металлических и пластиковых трубках измерялась по регистрации свечения фронта горения фотодиодами с помощью световодов. По результатам опытов определялась средняя скорость горения на расстоянии 20–200 мм от места поджига. Измерения в стеклянных трубках проводилось с помощью регистрации свечения высокоскоростной электронно-оптической камерой CORDIN 222-4G. Некоторые результаты измерений скоростей горения в пористых образцах для ряда смесей приведены в *Таблице 3.4* и на *Рисунке 3.8*.

В целом результаты по скоростям горения показали, что механоактивация до оптимальных доз приводит к значительному увеличению скорости горения. Так, если обычные смеси имеют скорости горения до нескольких десятков см/с, то малоплотные МАЭК горят с переходом во взрыв, при этом тонкостенные

пластиковые и металлические оболочки разрушаются. Величина скорости зависит от размера и формы частиц исходных компонентов, плотности и дозы активации.

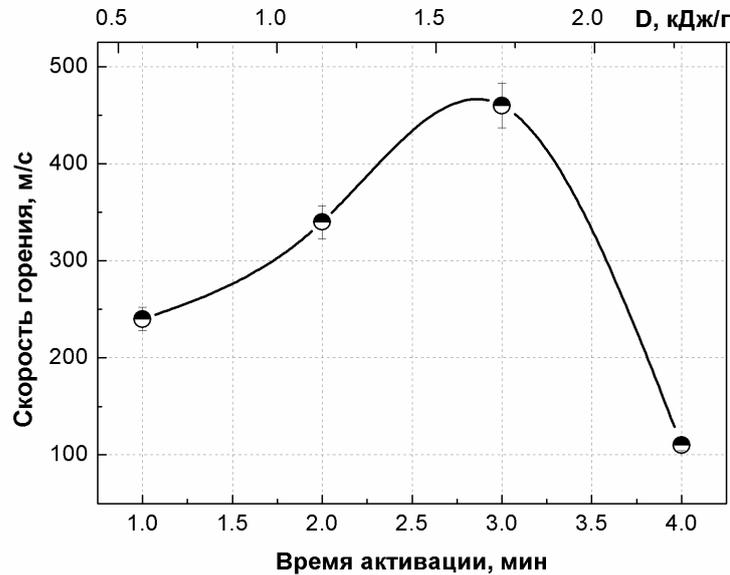


Рисунок 3.8 — скорость горения Al/CuO(p) в зависимости от времени (дозы) активации

Таблица 3.4 — скорость горения механоактивированных смесей в трубках (u)
 D — доза активации, ε — пористость, d — диаметр, L — расстояние от места поджига

Тип смеси	D , кДж/г	ρ_0 , г/см ³	ε , %	Оболочка	d , мм	Инициатор	L , мм	u , м/с
Al/CuO (v)	2.2	1.89	63	дюраль	10	NiCr	84	120
nAl/nCuO	1.3	1.10	79	дюраль	10	NiCr	84	82
Al/CuO (v)	2.2	1.54	70	дюраль	10	NiCr	40	23
Al/CuO (v)	2.2	1.59	69	дюраль	10	NiCr	57	75
Al/CuO (v)	2.2	1.59	69	пластик	6.8	NiCr	92	850
Al/CuO (v)	2.2	1.59	69	медь	6	МБ-2	129	280
Al/CuO (v)	2.2	1.59	69	пластик	6.8	МБ-2	93	670
Al/CuO (v)	2.4	1.55	70	стекло	8	искра	120	105
Al/CuO (p)	0.59	1.80	65	силикон	6	NiCr	110	240
Al/CuO (p)	1.18	1.70	67	силикон	6	NiCr	110	340
Al/CuO (p)	1.77	1.60	69	силикон	6	NiCr	110	460
Al/CuO (p)	2.36	1.80	65	силикон	6	NiCr	110	110

Наиболее высокие скорости были получены для смесей Al/CuO(v) и Al/CuO(p) при относительной плотности около 0.3. Скорость горения в значительной степени зависит от материала и диаметра оболочки, способа

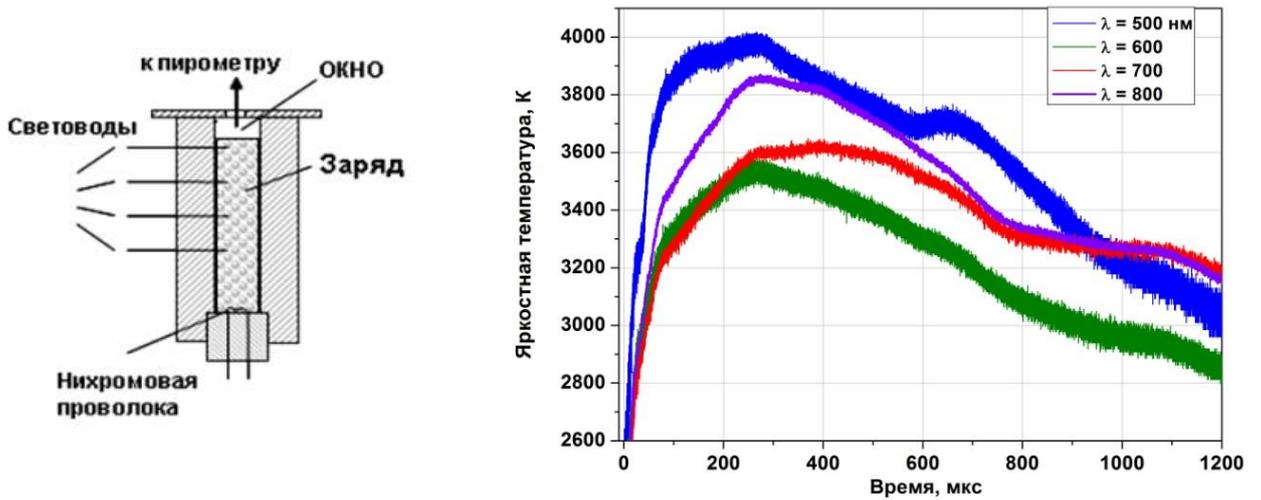
инициирования, а также от расстояния между точкой поджига и местом регистрации скорости. Наибольшее число опытов проведено при инициировании горения импульсным (30–50 мс) нагревом нихромовой проволоки (2.8–3 Ом). Процесс ускоряется от медленного горения со скоростями на уровне 10 м/с до высокоскоростного горения 400–700 м/с. В целом данные по скоростям горения данные согласуются с данными РФА и ДСК анализа, которые показали, что МАЭК на основе пиротехнической пудры при дозе активации около 1.8 кДж/г обладают наибольшей реакционной способностью.

Яркостная температура продуктов реакции

Яркостная температура продуктов горения измерялась в видимом диапазоне с помощью двух типов яркостных пирометров (двухканального с эффективными длинами волн $\lambda = 420$ и 627 нм или четырехканального $\lambda = 500, 600, 700$ и 800 нм). Порошок МАЭК массой около 5 г порционно засыпался в металлическую трубку диаметром 15–20 мм и уплотнялся до заданной плотности (0.3–0.4 от максимальной). Для инициирования использовался либо нагрев нихромовой проволоки, либо электрический разряд между двумя электродами. В конце заряда обычно помещалось окно из прозрачного материала и диафрагма диаметром 5 мм, *Рисунок 3.9а*. Излучение светящихся продуктов передавалось на пирометр через систему зеркал и светофильтров. Пример записи яркостной температуры продуктов смеси Al/CuO(v) при времени активации 8 мин приведен на *Рисунке 3.9б*.

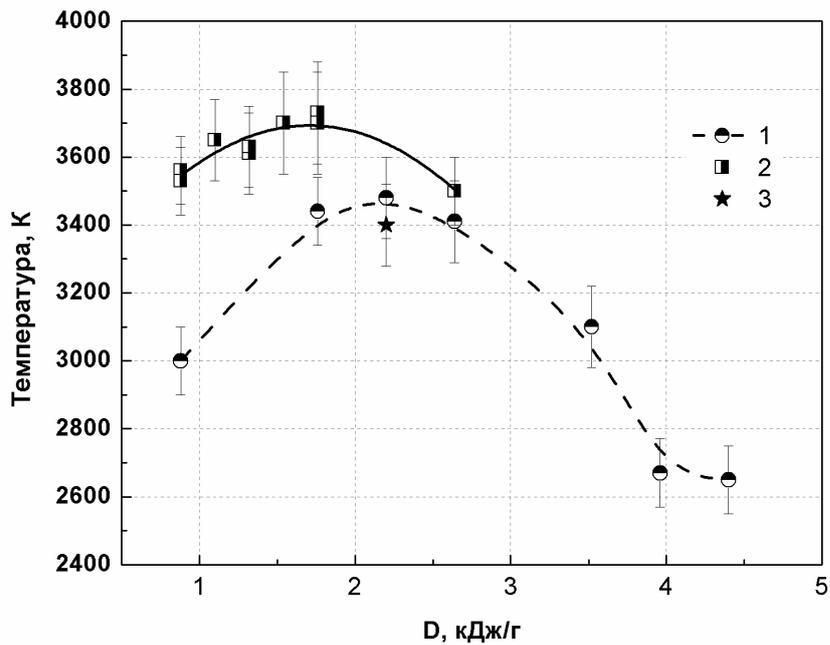
В зависимости от состава и условий активации температура T_b продуктов горения различных МАЭК изменяется от 2500°K до 3800°K . Наибольшая T_b (до 3800°K) получена для Al/CuO(v) при дозе активации D около 2 кДж/г, *Рисунок 3.9в*. Дальнейшее увеличение D приводит к снижению температуры, что согласуется с данными по ДСК, 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.



(a)

(б)



(в)

Рисунок 3.9 — яркостная температура продуктов
 (а) — постановка опытов; (б) — пример записи яркостной температуры
 продуктов смеси Al/CuO(v) при времени активации 8 мин; (в) — зависимости
 яркостной температуры от дозы активации для различных смесей:
 1 — Al/CuO(v); 2 — Al/CuO(p); 3 — nAl/nCuO

Динамика и структура потока продуктов

Динамика разлета продуктов при ударно-волновом инициировании различных по составу и активации смесей изучалась в опытах с нагружением прессованных таблеток различного состава продуктами взрыва заряда ВВ (гексоген массой 1 г) по регистрации светящихся продуктов скоростной фотосъемкой, *Рисунок 3.10*. Активированную смесь прессовали в таблетки массой 1 г. Исследовали таблетки с пористостью от 10 до 36 %. Иницирующий заряд ВВ создавал ударную волну в стальной пластине (поршне), которая отделяла заряд ВВ от таблетки с реагирующей смесью. В большинстве случаев соотношение масс заряда ВВ, поршня и таблетки сохраняли постоянным: 1:1:1. В результате ударно-волнового воздействия в смеси инициировалась химическая реакция, продукты которой выбрасывались через сопло в стальной преграде (диаметр 3–5 мм).

Кадры скоростной фоторегистрации одновременного нагружения восьми таблеток из смеси с разной продолжительностью механоактивации через сопловые отверстия демонстрируют поток излучения в видимой области, *Рисунок 3.11*.

При выходе ударной волны на границу таблетки с воздухом в материал таблетки отражается волна разрежения, в которой происходит диспергирование тела таблетки на кластеры. Кластеры включают разное число частиц компонентов с очагами первичного инициирования химического взаимодействия. Произвольное распределение кластеров по массе задает им разные скорости на срезе экспериментальной сборки, что приводит к образованию протяженного потока ускоренных частиц. Это подтверждается (*Рисунок 3.12*) фотографиями разлета инертного материала таблетки на фоне светлого экрана после ударно-волнового нагружения. Таблетка прессовалась из смеси невзаимодействующих порошков LiF и CuO (LiF близок по сжимаемости и плотности к Al и рассматривался как его инертный аналог). Экспозиция съемки 1 мкс. Момент съемки кадра 1900 мкс. Верхний поток (скорость 438 м/с) образован при ускорении таблетки массой 1 г через стальной поршень массой 1 г. Нижний поток (скорость 437 м/с) образован при ускорении таблетки массой 2 г без стального поршня.

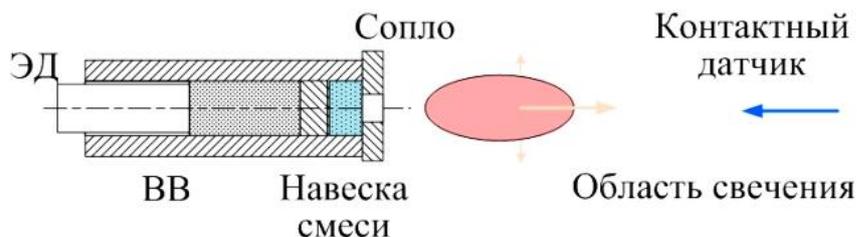
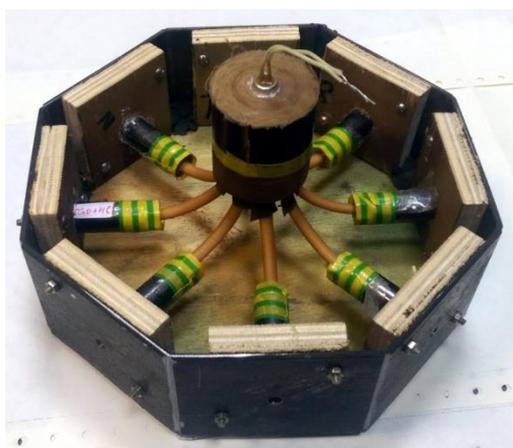
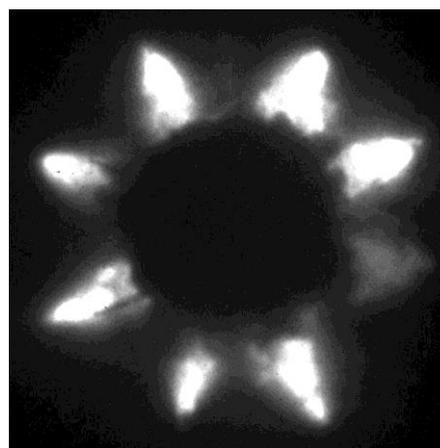


Рисунок 3.10 — постановка опытов по определению динамики разлета продуктов реагирующих смесей при ударно-волновом инициировании



(а)



(б)

Рисунок 3.11 — ударное нагружение восьми таблеток из смеси $\text{Al}+\text{CuO}$ с разной продолжительностью механоактивации

(а) — фото сборки; (б) — областей свечения продуктов реакции.

Продолжительность съемки 2 мс, экспозиция 150 нс

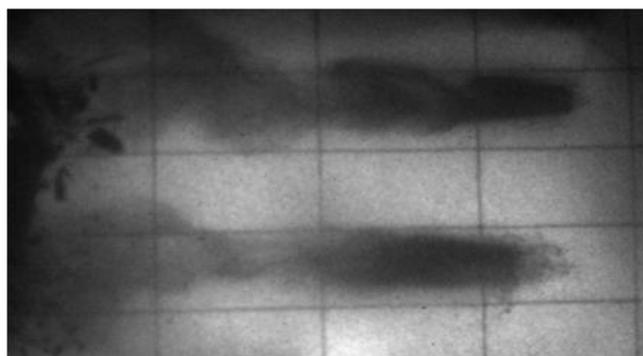


Рисунок 3.12 — один кадр из скоростной фотосъемки процесса разлета продуктов (слева направо) при одновременном взрывном нагружении инертных таблеток $\text{LiF}+\text{CuO}$

Таким же образом происходит образование потока частиц и в случае химического взаимодействия между компонентами, что подтверждается кадрами совместного скоростного фотографирования процесса ударного нагружения двух

других экспериментальных сборок, *Рисунок 3.13* (4 кадра экспозицией 1 мкс с интервалом 350 мкс). На верхней части фотографий находится темный поток материала таблетки из инертных частиц $\text{LiF}+\text{CuO}$ (скорость 491 м/с), в нижней части фотографий находится светящийся поток реагирующих частиц из таблетки со смесью $\text{Al}+\text{CuO}$ (скорость 499 м/с). Нагружение таблеток из инертных и реакционно-способных компонентов осуществлено в одинаковых условиях.

Практически одинаковая динамика обоих потоков показывает, что выделение химической энергии в потоке частиц практически не влияет на его скорость и свидетельствует о гетерогенной структуре потока реагирующих компонентов. Трековые следы на продольной бумажной поверхности и поперечных фольгах-свидетелях подтверждают присутствие дисперсного материала таблетки в потоке как в случае инертного, так и в случае реагирующего потока, *Рисунок 3.14*.

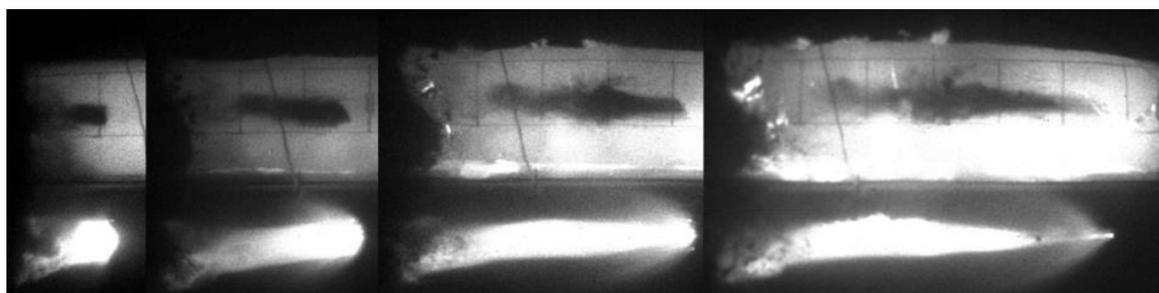


Рисунок 3.13 — кадры скоростной фотосъемки процесса разлета продуктов при одновременном взрывном нагружении инертной ($\text{LiF}+\text{CuO}$) и реагирующей ($\text{Al}+\text{CuO}$) смесей через сопло 5.5 мм. Экспозиция 1 мкс, между кадрами 350 мкс.

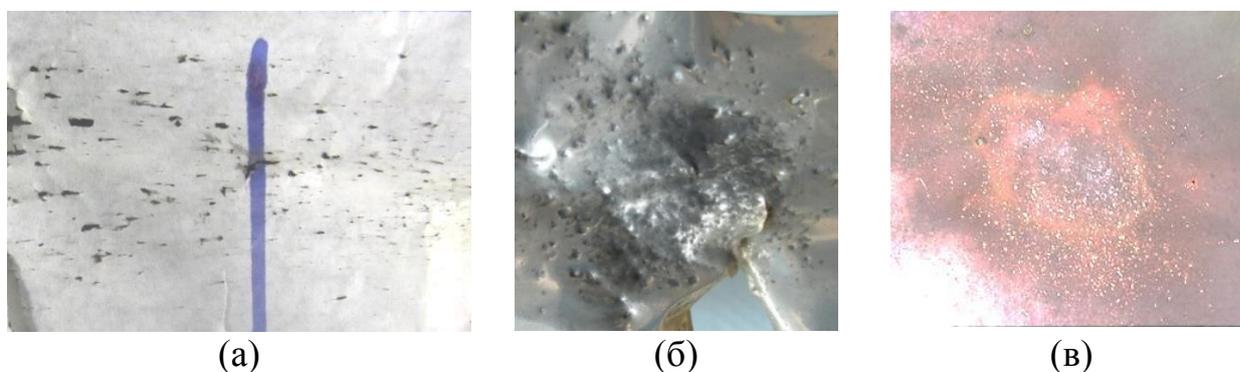


Рисунок 3.14 — фотографии трековых следов дисперсного материала таблеток (а) — на бумажном экране; (б) — следы от материала инертной таблетки на фольге; (в) — следы продуктов реакции сгоревшей таблетки

Динамика потока реагирующего материала определена при скоростном фотографировании области свечения в течение времени до 5 мс и по хронограммам замыкания плазмой потенциальных электродов. Скорость центра области свечения потока увеличивается от ~ 240 до ~ 650 м/с с увеличением диаметра соплового отверстия, а скорость увеличения площади продольного сечения области свечения достигает $35 \text{ мм}^2/\text{мкс}$ к моменту времени 200 мкс. С помощью контактных датчиков в сопловом отверстии определена начальная скорость истечения материала таблетки в диапазоне 0.8–1.2 км/с для таблеток из разных смесей. Динамика различных участков потока представлена на *Рисунке 3.15*.

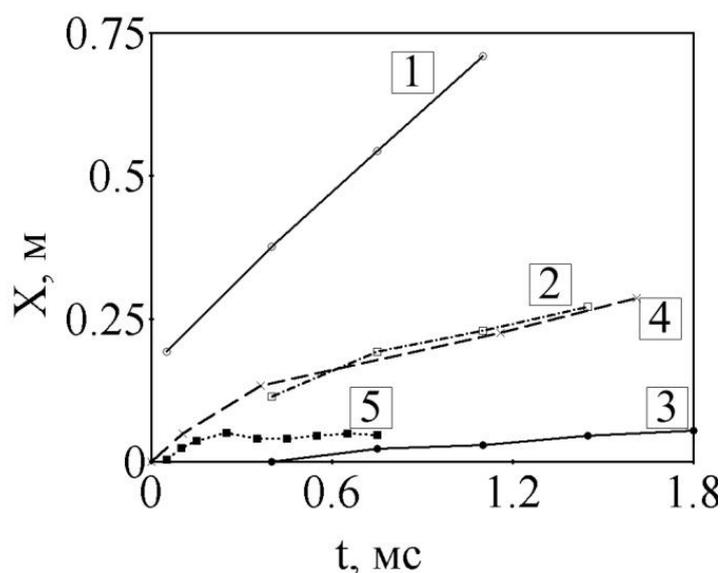


Рисунок 3.15 — динамика различных участков потока: 1 — фронт потока (средняя скорость 490 м/с); 2 — центр потока (145 м/с); 3 — тыл потока (37 м/с); 4 — электропроводный фронт потока (164 м/с); 5 — радиус потока.

Динамика сгорания материала диспергированных таблеток из смеси с различной дозой механоактивации (2–20 мин) до 500 мкс практически не различается, затем площадь продольного сечения области свечения идет на убыль и особенно быстро для таблеток с дозой активации 6 и 8 минут. Скорость фронта области свечения в пределах $\pm 10\%$ не зависит от изменения интенсивности ударного нагружения. Скорость потока также не меняется при нагружении таблеток с разной (15–35 %) исходной пористостью. По-видимому, ударное

нагружение приводит к эффекту активации химической реакции на поверхностях контакта частиц металла и окислителя, превышающему эффект предварительной механоактивации.

Электроискровое инициирование

При электроискровом инициировании насыпного образца смеси на горизонтальной плоскости (от 0.03 г и выше) образуется область свечения, которую, по совокупности экспериментальных данных, следует характеризовать как расширяющийся поток реагирующих кластеров и холодных компонентов смеси в облаке газообразных продуктов реакции. Характерная скорость разлета продуктов горения локальных образцов смеси, а также скорость горения линейных образцов (с линейной плотностью от 0.2 г/см и выше) составляют десятки метров в секунду. Наличие воздушных промежутков при укладке образцов смеси не препятствует распространению горения и происходит без существенного изменения скорости. Увеличение массы локальных навесок приводит к росту скорости расширения области химического энерговыделения.

Инициирование горения компактированного образца смеси (пористость 50–70 %) осуществляли электроискровым способом в стеклянной трубке диаметром 5.5 мм (*Рисунок 3.16*), помещенной в контейнер с водой. Торцевая трубка на стороне инициирования, как правило, заглушали. Искровой зазор между проволочными электродами диаметром 0.1–0.5 мм составлял 0.1–1.0 мм. Ток через искровой промежуток меняли в диапазоне 40–350 А. Длительность импульса тока через искру составляла ~1 мкс по основанию. Момент искрообразования использовали для синхронизации скоростного фоторегистратора Cordin 222-4G. Фоторегистратор позволял получать 16 фотографий процесса в заранее установленные моменты времени.

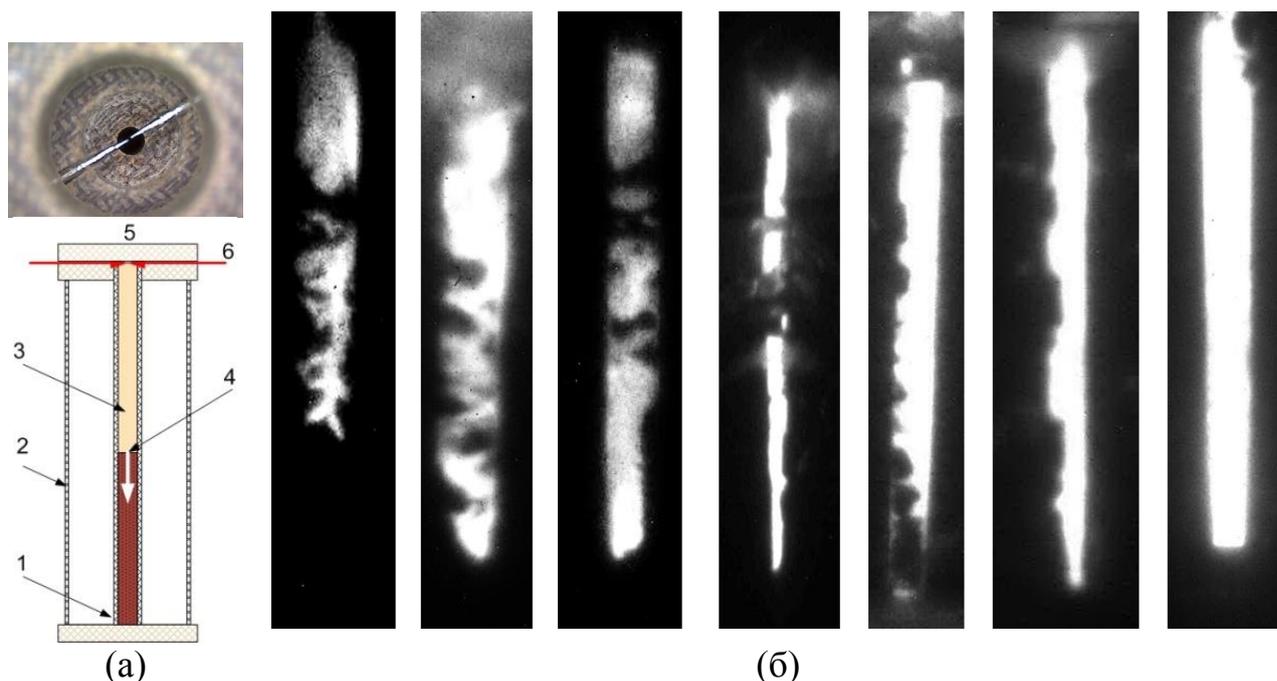


Рисунок 3.16 — фотографии неоднородностей свечения при различных токах искры, слева сверху — фото электродов
 (а) — схема сборки: 1 — стеклянная трубка; 2 — контейнер с водой; 3 — горящая смесь; 4 — граница между горячей и исходной смесью; 5 — электроискровой промежуток; 6 — электроды; (б) — инициирование с различной силой тока через искровой промежуток; возрастание силы тока слева-направо

На фотографиях фиксировали границу между темной и светлой частями трубки (Рисунок 3.16а). Эту границу отождествляли с некоторой стадией химического взаимодействия, характеризуемой определенной температурой. В случае неупорядоченной структуры смеси речь может идти о тепловом взрыве в окрестности точек контакта компонентов. При токах < 150 А через электрическую искру формируется неустойчивый режим горения, имеющий фрактальную структуру (Рисунок 3.16б, левые снимки). Зоны яркого свечения горячих продуктов чередуются на фотографиях с темными зонами. По мере увеличения тока искры (энергии инициирования) однородность свечения возрастает. При инициировании с максимальной силой тока (350 А), горение смеси идет в нормальном, однородном режиме (Рисунок 3.16б, правый крайний снимок).

Продолжительное свечение за границей раздела зон по мере ее перемещения обусловлено перемешиванием и взаимодействием изначально не контактировавших частей компонентов. Интервал времени между моментом инициирования и образованием границы обычно называют периодом индукции. Перемещение этой границы во времени принимали за скорость горения смеси в трубке.

По совокупности экспериментальных данных определена тенденция изменения характеристик горения в зависимости от параметров механоактивации, компактирования и инициирования (*Рисунок 3.17*). Каждые точки получены по данным двух экспериментов с одинаковыми прочими условиями. Увеличение пористости образца приводит к значительному уменьшению периода индукции и увеличению скорости горения, *Рисунок 3.17б*. Увеличение тока через искру приводит к значительному сокращению периода индукции при небольшом сокращении скорости горения (*Рисунок 3.17в*), при этом длина искрового промежутка слабо влияет на те же характеристики, *Рисунок 3.17г*.

Таким образом, анализ зависимостей выявляет наиболее сильное влияние времени механоактивации, пористости смеси и амплитуды тока искры на период индукции и скорость протекания химического взаимодействия механоактивированной смеси $Al+CuO$. Это предполагает ведущую роль фильтрационного механизма в переносе энергии для инициирования химического взаимодействия в холодных участках смеси.

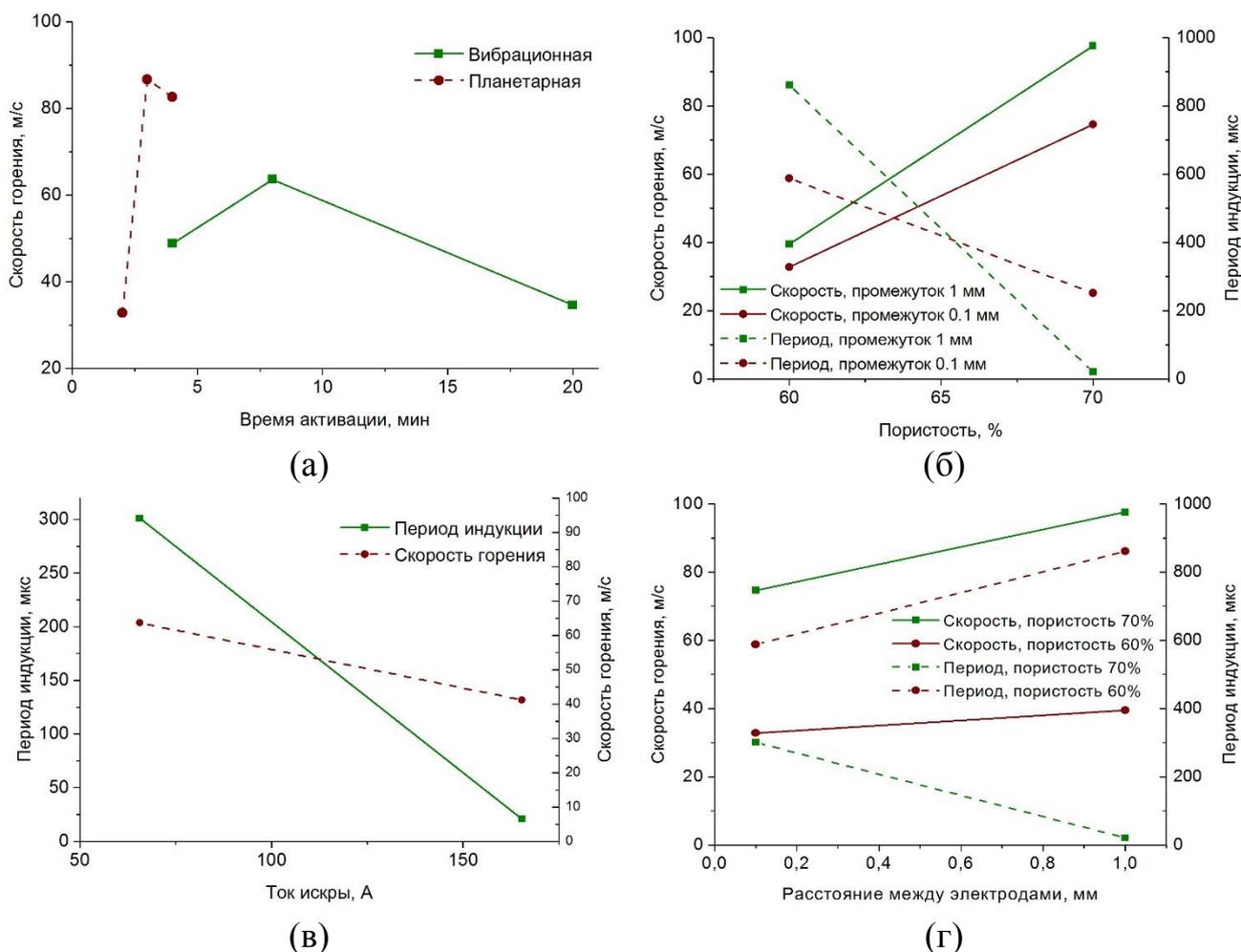


Рисунок 3.17 — совокупность экспериментальных данных по электроискровому инициированию активированной смеси Al/CuO в трубках

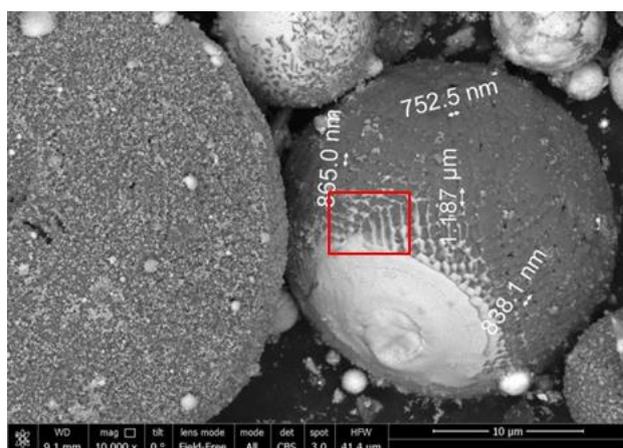
(а) — влияние времени механоактивации на скорость горения; (б) — влияние пористости (планетарная мельница); (в) — влияние тока через искру (вибрационная мельница); (г) — влияние длины искрового промежутка (планетарная мельница)

Продукты реакции

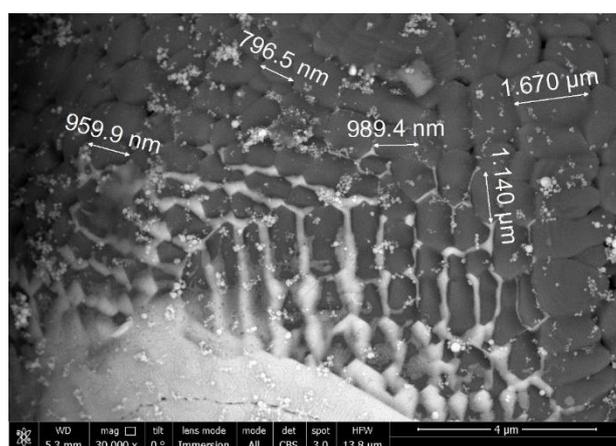
Измерения проводимости в облаке и анализ продуктов показали наличие в облаке ионизированных газообразных продуктов, которые затем конденсируются в форме разнообразных частиц с размерами от нескольких нанометров до сотен микрометров. Твердые продукты горения, собранные с поверхности фольг, расположенных вдоль струи, представляют собой частицы Cu и Al_2O_3 с большим разбросом по размерам (Рисунок 3.18а).

На Рисунке 3.18б показан фрагмент электронно-микроскопического изображения достаточно крупной (> 10 мкм) шарообразной частицы Al_2O_3 , которая

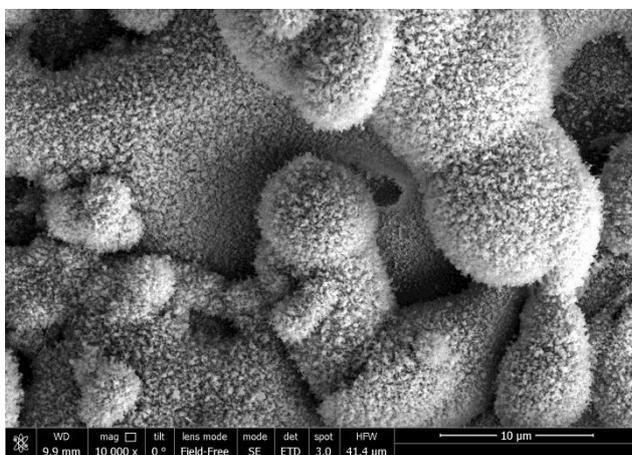
состоит из слипшихся субмикронных частиц Al_2O_3 , жидкая медь (светлые участки) застыла на поверхности в виде капли и прослоек между мелкими частичками Al_2O_3 . Также в продуктах содержится большое количество наноразмерной «пыли» из Cu , сконденсировавшейся из парообразной фазы,
Рисунок 3.18вг.



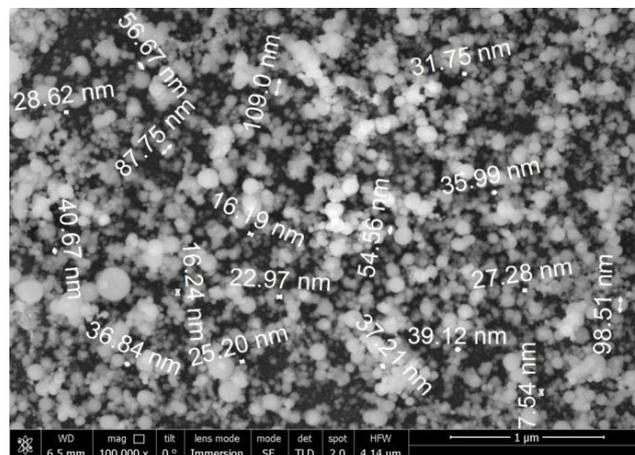
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.18 — продукты горения смеси $\text{Al}/\text{CuO}(v)$

(а) – шарообразные частицы Al_2O_3 , светлые — Cu , темные — Al_2O_3 ; (б) — увеличенный фрагмент первого снимка; (в), (г) — конденсат из наночастиц Cu

Измерения проводимости облака продуктов

Дополнительно были проведены измерения проводимости в облаке разлетающихся продуктов. Для этого поперек потока располагали проволочные

электроды, присоединенные к заряженному конденсатору. На *Рисунке 3.19* представлена постановка опытов по измерениям проводимости и полученные осциллограммы. На *Рисунке 3.19а* показан анфас приемного узла с проволочными электродами для одновременного измерения проводимости продуктов реакции в трех экспериментальных сборках. На *Рисунке 3.19б* показан вид сбоку того же опыта. На *Рисунке 3.19в* показана фотография трех потоков в момент достижения приемного узла. На *Рисунке 3.19г* значком R_x обозначено сопротивление межэлектродного участка, а значком U_i – амплитуда регистрируемого импульса напряжения. Регистрируемые импульсы имели особенности в верхних точках, отвечающие за торможение набегающего потока на приемном узле (*Рисунке 3.19д*).

Форма импульсов тока позволяет предполагать включение в цепь разряда переменного сопротивления R_x . Удельное электрическое сопротивление участка проводимости потока можно оценить по формуле:

$$\rho \approx \frac{0.25R_x \pi D^2}{D} = 0.25R_x \pi D \quad (10),$$

где $R_x = (51 \frac{U_0}{U_i} - 561)$ — сопротивление среды между электродами, D — характерный размер межэлектродной области протекания тока, U_0 и U_i — напряжение заряда конденсатора и амплитуда импульса, соответственно. По измерениям в 3-х различных опытах среднее значение удельного электрического сопротивления газообразных частично ионизованных продуктов реакции в потоке составляет 10^7 Ом*мм²/м.

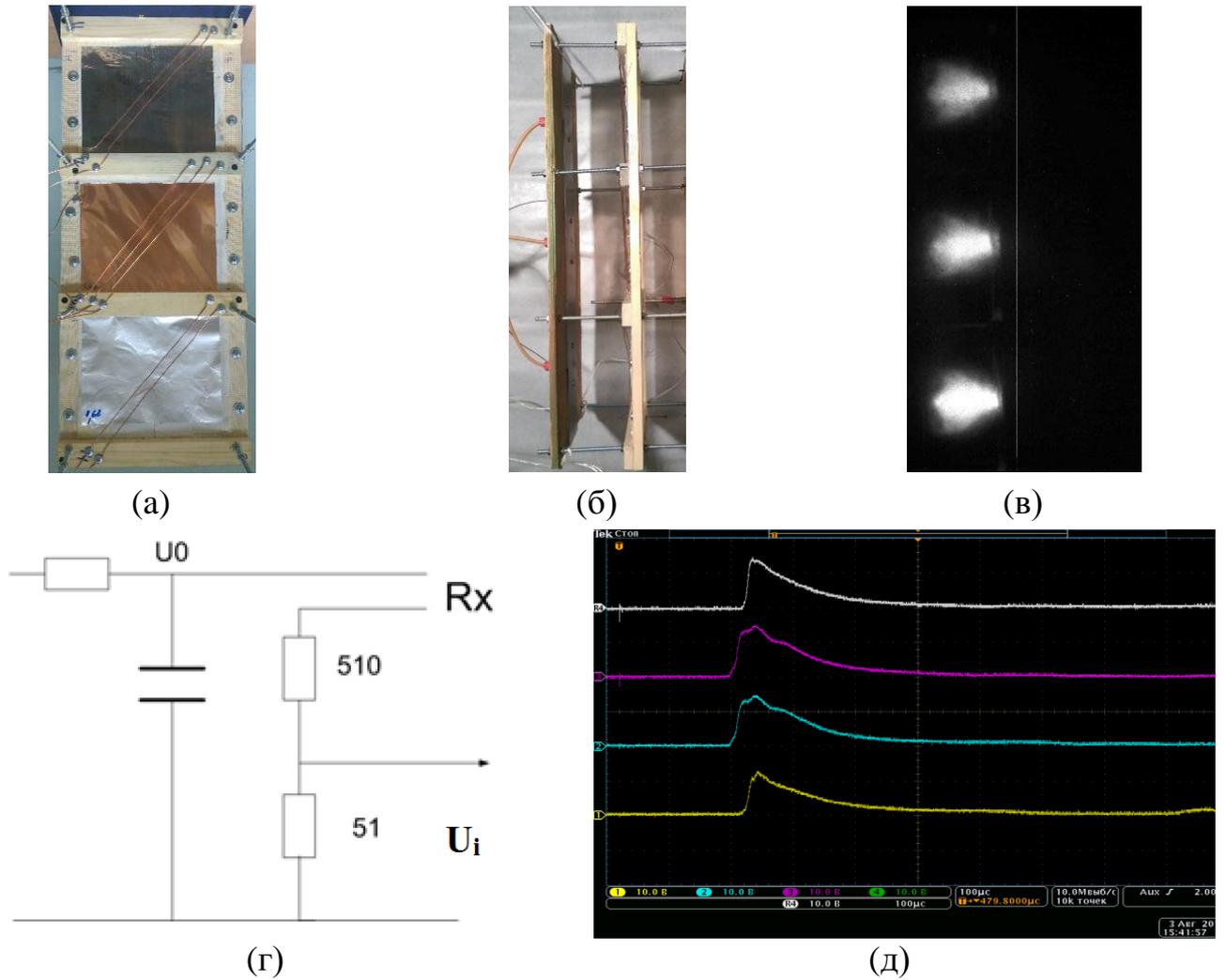


Рисунок 3.19 — постановка экспериментов и осциллограммы тока проводимости между проволочными электродами с электрическим полем ~ 200 В/см поперек потока

Выводы к главе 3

В целом результаты работы показали перспективность предварительной механохимической активации для получения быстрогорящих термитных составов на основе смесей промышленных микронных порошков Al с оксидами металлов.

При ударноволновом инициировании смесей в свободном пространстве формируется поток исходных частиц и светящееся облако газообразных продуктов реакции, распространяющееся со сверхзвуковой скоростью (> 500 м/с). Выделение химической энергии в потоке частиц практически не влияет на его скорость. Высокоскоростное распространение химической реакции в потоке обеспечивается разлетающимися кластерами продуктов, переносящими первичные очаги химической реакции. Измерения проводимости и анализ продуктов показали присутствие в облаке частично ионизированных продуктов реакции и последующее образование кластеров и наночастиц конечных твердых продуктов.

Из всех исследованных смесей наибольшая интенсивность свечения наблюдается для механоактивированных смесей Al/CuO, Al/MoO₃ и Al/CuO+Hf/Ф4. Размер облака свечения продуктов достигает десяти калибров. При этом активированная смесь Al/MoO₃ при равных условиях сгорает быстрее, а наибольшая площадь облака светящихся продуктов получена для четырехкомпонентной смеси Al/CuO+Hf/Ф4. В зависимости от типа смесей и дозы механоактивации яркостная температура в облаке продуктов изменяется от 2500 до 3800° К. Измерения позволили установить, что максимальные параметры (температура и проводимость продуктов) достигаются для смесей на основе микронных порошков при дозе активации около 2 кДж/г (время обработки в вибрационной мельнице около 8 мин, в планетарной мельнице 3–4 мин) при массовом соотношении компонентов близком к стехиометрическому Al/CuO 19/81. Сравнение данных для различных смесей показало, что использование наноразмерных компонентов нецелесообразно, поскольку не позволяет получить более высокие параметры.

Заключение

Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем.

1. Определены пределы структурной устойчивости двухслойных и однослойных углеродных нанотрубок. При динамическом сжатии до давлений выше определенного порога нанотрубки ломаются, укорачиваются, сжимаются и «разворачиваются» в листы графена. Пороговое значение давления структурной устойчивости двустенных углеродных нанотрубок находится в промежутке между 26 и 30 ГПа, одностенных — между 19 и 26 ГПа, ближе к уровню 19 ГПа, что существенно ниже, чем при статическом сжатии.

2. Изучена структура и механические свойства керамических композитов на основе SiC, упрочненных углеродными нанотрубками, при статическом и ударно-волновом нагружении. Показано, что введение нанотрубок увеличивает прочность керамики при квазистатическом нагружении более, чем в два раза. Полученные результаты позволяют предполагать увеличение прочности керамических материалов при импульсном динамическом воздействии за счет предотвращения развития трещин в волнах разгрузки. Однако, установить повышение прочности в опытах с ударно-волновым нагружением не удалось из-за достаточно высокого значения пористости изготовленных образцов (3 %).

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, что требует дополнительных исследований.

4. Изучена динамика ударно-волнового и электроискрового инициирования реакции в механоактивированных термитных смесях Al с оксидами металлов. При ударно-волновом инициировании смесей в свободном пространстве формируется поток исходных частиц и светящееся облако газообразных продуктов реакции, распространяющееся со сверхзвуковой скоростью. Основным процессом энерговыделения протекает в облаке продуктов, диспергированных в волне разгрузки. Выделение химической энергии в потоке частиц практически не влияет на его скорость. Высокоскоростное распространение химической реакции в потоке смеси порошков реакционно-способных компонентов после ударного нагружения обеспечивается разлетающимися кластерами продуктов, переносящими первичные очаги химической реакции. Измерения проводимости и анализ продуктов показали присутствие в облаке газообразных частично ионизованных продуктов реакции с последующим образованием кластеров и наночастиц конечных твердых продуктов. Наибольшая интенсивность свечения наблюдается у механоактивированных смесей Al/CuO, Al/MoO₃ и Al/CuO+Hf/Ф4, причем смесь с MoO₃, при равных условиях, сгорает быстрее. В зависимости от типа смесей и дозы механоактивации яркостная температура в облаке продуктов изменяется от 2500 до 3800 К.

5. Определены оптимальные условия повышения реакционной способности термитных смесей Al с Ni, Al с CuO в механохимических активаторах. Для смесей на основе микронных порошков никеля ПНК-1 и алюминия ПП-2л схема активации для получения максимального теплового эффекта заключается в перемешивании в мельнице Аронова в течение 7-ми минут в атмосфере аргона с последующей обработкой в течение 1-ой минуты в среде гексана. Для смесей на основе микронных порошков Al/CuO максимальные параметры достигаются при дозе активации около 2 кДж/г (время обработки в вибрационной мельнице около 8 мин, в планетарной мельнице 3–4 мин) при массовом соотношении компонентов близком к стехиометрическому 19/81.

Список сокращений и условных обозначений

- ВВ — Взрывчатое вещество;
- ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ДУНТ — одностенные углеродные нанотрубки;
- КР — спектроскопия комбинационного рассеяния света;
- МА — механохимическая активация;
- МАЭК — механически активированный энергетический композит;
- МУНТ — одностенные углеродные нанотрубки;
- ОКР — области когерентного рассеяния;
- ОУНТ — одностенные углеродные нанотрубки;
- ПАП — пудра алюминиевая пигментная;
- ПММА — органическое стекло (оргстекло), или полиметилметакрилат;
- ПНК — порошок никелевый карбонильный;
- ПП — пудра пиротехническая;
- ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия;
- ПЭМВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- СВС — самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
- ТВ — тепловой взрыв;
- УНТ — углеродные нанотрубки;
- ЧДА – чистый для анализа;
- CVD – Chemical Vapor Deposition, метод получения углеродных нанотрубок химическим осаждением из газовой фазы;
- HiPCO — The High-Pressure Carbon Monoxide Process, метод получения УНТ газофазным разложением CO на частицах Fe при высоком давлении;
- RBM — Radial Breathing Mode, частоты на спектре комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок;
- SDBS — додецилбензолсульфонат натрия;
- SEM — Scanning Electron Microscopy, сканирующая электронная микроскопия.

Список литературы

1. Jie Tang, Lu-Chang Qin, Taizo Sasaki, Masako Yudasaka, Akiyuki Matsushita, and Sumio Iijima Compressibility and Polygonization of Single-Walled Carbon Nanotubes under Hydrostatic Pressure // *Physical Review Letters*, 2000, V.85, N9, P. 1887;
2. T. Yildirim, O. Gulseren, C. K?l?c, and S. Ciraci Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes *Physical Review b*, 2000, V. 62, N19, P. 12648;
3. Dong Qian, Gregory J Wagner, Wing Kam Liu, Min-Feng Yu, Rodney S Ruoff Mechanics of carbon nanotubes // *Appl Mech Rev*, 2002 v55, n6, P. 495-533;
4. M. Popov, M. Kyotani Y. Koga Superhard phase of single-wall carbon nanotube // *Physica B: Condensed Matter*, 2002, V. 323, Issues 1-4, P. 262-264;
5. G.A. Kourouklis, J. Arvanitidis, D. Christofilos and S. Ves. High Pressure Raman Spectroscopy in Carbon Nanotubes // *Acta Physica Polonica A*, 2009, N1 V. 116, P. 13;
6. Y.Q. Zhu, T. Sekine, T. Kobayashi, E. Takazawa, M. Terrones, H. Terrones. Collapsing carbon nanotubes and diamond formation under shock waves // *Chemical Physics Letters* 287, 1998. P. 689–693;
7. Молодец А.М., Голышев А.А., Жуков А.Н., Мурадян В.Е., Писарев С.А., Шульга Ю.М., Фортов В.Е., Физико-химические превращения углеродных нанотрубок, вызванные воздействием сильных ударных волн // "Физика экстремальных состояний вещества — 2008" Под. ред. Фортова В.Е. и др. Черноголовка: ИПХФ РАН. 2008. С. 107-110;
8. Chiara Daraio, Vitali F. Nesterenko, Sungho Jin, Wei Wang, and Apparao M. Rao Impact response by a foamlike forest of coiled carbon nanotubes // *Jouranl of Applied Physics*, 2006, V.100, 064309;
9. Committee on Advanced Energetic Materials and Manufacturing Technologies, National Research Council (2004). *Advanced Energetic Materials*. Washington D.C., USA: National Academies Press. pp. 20–23;

10. А. Дремов. Разработка в США специализированных взрывчатых смесей для авиационных средств поражения // Зарубежное военное обозрение. 2010, №10, С. 60-63;
11. Имховик Н.А. и др. Об исследованиях по разработке за рубежом новых высокоплотных реактивных материалов ("High-Density Reactive Materials") и их применению в боеприпасах повышенного могущества действия // Вооружение и экономика. 2014, № 1;
12. M.T. Beason, B.A. Mason, S.F. Son, L.J. Groven. Impact Ignition of Low Density Mechanically Activated and Multilayer Foil Ni/Al. // Bulletin of the American Physical Society. 2013, V. 58, № 7, p.138;
13. K. Olney, P-H Chiu, A. Higgins, M. Serge, G. Fritz, A. Stover, D. Benson, V. Nesterenko. Mechanisms of high strain rate plastic flow in explosively driven collapse of Ni-Al laminate cylinders. // Bulletin of the American Physical Society. 2013, V. 58, № 7, p. 145;
14. B. Aydelotte, C. Braithwaite, N. Thadhani. Fragmentation of Structural Materials: Implication for Performance. // Bulletin of the American Physical Society. 2013, V. 58, № 7, p. 145;
15. Thiruvengadathan R., Bezmelnitsyn A., Apperson S., Staley C., Redner P., Balas W., Nicolich S., Kapoor D., Gangopadhyay K., Gangopadhyay S. 2011. Combustion characteristics of novel hybrid nanoenergetic formulations. Combust Flame 158(5): 964–978;
16. Жигач А.Н., Лейпунский И.О., Афанасенкова Е.С., Кусков М.Л., Кудров Б.В., Берёзкина Н.Г., Пшеченков П.А., Гоголя М.Ф., Долгобородов А.Ю., Бражников М.А., Тесёлкин В.А., Махов М.Н. Синтез и изучение химико-физических свойств конденсированных высокоэнергетичных наноматериалов (ВЭНМ), содержащих наночастицы алюминия с функциональными и органическими и элементоорганическими покрытиями // Ядерная физика и инжиниринг. 2013, Т. 4, № 3, с. 246-256;

17. Долгобородов А.Ю., Махов М.Н., Колбанев И.В., Стрелецкий А.Н. Состав пиротехнический механоактивированный: Патент РФ RU №2235085 // Б.И. 2004. №24;
18. Долгобородов А.Ю., Стрелецкий А.Н., Махов М.Н., Колбанёв И.В., Фортов В.Е. Взрывчатые составы на основе механоактивированных смесей металл-окислитель // Химическая физика, 2007, Т. 25. № 12. С. 40 – 45;
19. Долгобородов А.Ю., Стрелецкий А.Н., Махов М.Н., Теселкин В.А., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А., Фортов В.Е. Перспективные энергетические материалы на основе наноразмерных частиц кремния и твердых окислителей. // Химическая физика. 2012, Т. 31, № 8, с. 37-44;
20. А. В. Макунин, Н. Г. Чеченин Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. — М.: «Университетская книга», 2011. — 150 с.;
21. Belin, T., Epron, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review // Mater. Sci. Eng. B, 2005, 119, 105-118;
22. A.L. Aguiar, E.B. Barros, R.B. Capaz, A.G. Souza Filho, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, D. Machon, Ch. Caillier, Y.A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, A. San-Miguel. Pressure-Induced Collapse in Double-Walled Carbon Nanotubes: Chemical and Mechanical Screening Effects // Journal of Physical Chemistry C, 2011, N115, P. 5378-5384;
23. Belandria, E., Millot, M., Broto, J.-M., Flahaut, E., Rodriguez, F., Valiente, R., & Gonzalez, J. Pressure dependence of Raman modes in double wall carbon nanotubes filled with 1D Tellurium. // Carbon, 2010, 48(9), 2566–2572;
24. Zhao, Z. S., Zhou, X.-F., Hu, M., Yu, D. L., He, J. L., Wang, H.-T., Xu, B. High-pressure behaviors of carbon nanotubes. Journal of Superhard Materials, 2013, 34(6), P. 371–385;
25. X. Yang, G. Wu, J. Dong. Structural transformations of double-wall carbon nanotubes bundle under hydrostatic pressure. // Applied Physics Letters, 2006, 89, 113101;

26. Chen, J.-Y., Kim, M., & Yoo, C.-S. High structural stability of single wall carbon nanotube under quasi-hydrostatic high pressures. *Chemical Physics Letters*, 479(1-3), 91–94 (2009);
27. S. You, M. Mases, I. Dobryden, A.A. Green, M.C. Hersam, A.V. Soldatov Probing structural stability of double-walled carbon nanotubes at high non-hydrostatic pressure by Raman spectroscopy // *High Pressure Research*, 31, № 1, 186-190 (2011);
28. M. Mases, M. Noël, M. Dossot, E. McRae, A.V. Soldatov. Laser-induced damage and destruction of HiPCO nanotubes in different gas environments. // *Phys. Status Solidi B* 248, 11, 2540 (2011);
29. Milyavskiy V.V., Khishchenko K.V., Borodina T.I. Stepwise shock compression of C70 fullerene. // *Carbon*, 49, 2345 (2011);
30. Khishchenko K.V., Milyavskiy V.V., Utkin A.V., Yakushev V.V., Zhuk A.Z., Fortov V.E. Equation of state and physical-chemical transformations of C60 fullerite at high pressures and temperatures. // *Diamond and Related Materials*, 16, 1204 (2007);
31. Mases M., Milyavskiy V.V, Waldbock J., Dossot M., Devaux X., McRae E., Soldatov A.V. The effect of shock wave compression on double walled carbon nanotubes. // *Phys. Status Solidi B* 249, 12, 2378–2381 (2012);
32. Blank V. D., Denisov V. N., Kirichenko A. N., Lvova N. A., Martyushov S. Y., Mavrin B. N., Zakhidov A. A. Nanostructured superhard carbon phase obtained under high pressure with shear deformation from single-wall nanotubes HiPCO. // *Physica B: Condensed Matter*, 382(1-2), 58–64 (2006);
33. Barker L.M., Hollenbach R.E. Laser interferometer for measuring high velocities of any reflecting surface // *J. Appl. Phys.* - 1972. - V. 43. - P. 4669–4675;
34. Гаркушин Г.В., Разоренов С.В., Румянцев В.И., Савиных А.С. Динамическая прочность реакционноспеченной керамики карбида кремния // *Изв. РАН. МТТ.* - 2014.- № 6. - С. 19-26;
35. Савиных А.С., Канель Г.И., Разоренов С.В., Румянцев В.И. Эволюция ударных волн в керамике SiC // *Ж. техн. физики.* - 2013. - Т. 83, № 7. - С. 43-47;

36. Bourne N.K., Millett J.C.F., Pickup I. Delayed failure in shocked silicon carbide // *J. Appl. Phys.* - 1997. - V. 81, № 9. - P. 6019-6023;
37. Feng R., Gupta Y.M., Yuan G. Dynamic strength and inelastic deformation of ceramic under shock wave loading // *Shock Compression of Condensed Matter. 1997* / Eds. S.C. Schmidt et al. AIP Conference Proceedings. - 1998. - V. 429. - P. 483-488;
38. Kipp M.E., Grady D.E. Shock compression and release in high-strength ceramics // *Shock Compression of Condensed Matter. 1989* / Eds. S.C. Schmidt et al. Amsterdam: North-Holland. - 1990.- P. 377-380;
39. Gust W.H., Holt A.C., Royce E.B. Dynamic yield, compressional, and elastic parameters for several lightweight intermetallic compounds // *J. Appl. Phys.* - 1973. - V. 44, № 2. - P. 550-560;
40. Vogler T.J., Reinhart W.D., Chhabildas L.C., Dandekar D.P. Hugoniot and strength behavior of silicon carbide // *J. Appl. Phys.* - 2006. - V. 99, № 2. - P. 023512;
41. Winkler W.D., Stilp A.J. Spallation behavior of TiB₂, SiC and B₄C under planar impact tensile stresses // *Shock Compression of Condensed Matter. 1991* / Eds. S.C. Schmidt et al. Amsterdam: North-Holland. - 1992.- P. 475-478;
42. Alexander C. A., Ogden J. S., Risser S. M., Wood Van E. Thermodynamic characterization of NiAl // *J. Chem. Thermodyn.* — 2009. —V. 41. — P. 610–616;
43. Batsanov S.S. Effects of explosions on materials. Modification and synthesis under high-pressure shock compressions / Springer-Verlag, New York, Inc.1994. - 194 p;
44. А. Н. Жуков, В. В. Якушев, С. Ю. Ананьев, В. В. Добрыгин, А. Ю. Долгобородов Исследование алюминиды 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;
45. Hadjiafxenti A., Gunduz I. E., Tsotsos C., Kyratsi T., Aouadi S. M., Doumanidis C. C., Rebholz C. The influence of structure on thermal behavior of reactive Al—Ni powder mixtures formed by ball milling // *J. Alloys Compounds.* // *J. Alloys Compounds*— 2010. — V. 505. — P. 467–471;

46. Hadjiafxenti A., Gunduz I. E., Kyratsi T., Doumanidis C. C., Rebholz C. Exothermic reaction characteristics of continuously ball-milled Al/Ni powder compacts // *Vacuum*. — 2013. — V. 96. — P. 73–78;
47. Sharafutdinov M. R., Korchagin M. A., Shkodich N. F., Tolochko B. P., Tsygankov P. A., Yagubova I. Yu. Phases transformations in the Ni—Al system investigation by synchrotron radiation diffraction // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* — 2007. — V. A 575. — P. 149–151.
48. Morsi K., Shinde S., Olevsky E. A. Selfpropagating high-temperature synthesis (SHS) of rotator mixed and mechanically alloyed Ni/Al powder compacts // *J. Mater. Sci.* — 2006. — V. 41. — P. 5699–5703.
49. Mukasyan A. S., Khina B. B., Reeves R. V., Son S. F. Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects // *Chem. Eng. J.* — 2011. — V. 174. — P. 677–686.
50. Rogachev A. S., Shkodich N. F., Vadchenko S. G., Baras F., Kovalev D. Yu., Rouvimov S., Nepapushev A. A., Mukasyan A. S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture // *J. Alloys Compounds*. — 2013. — V. 577. — P. 600–605.
51. Hadjiafxenti A., Gunduz I. E., Doumanidis C. C., Rebholz C. Spark ignitable ball milled powders of Al and Ni at NiAl composition // *Vacuum*. — 2014. — V. 101. — P. 275–278.
52. Kochetov N. A. Mechanoactivation of Ni—Al Blends in a Ball Mill: Influence of Ball/Mill Ratio // *Intern. J. Self-propag. High-temp. Synth.* — 2015. — V. 24, N 1. — P. 29–32.
53. Wong J., Larson E. M., Holt J. B., Waide P. A., Rupp B., Frahm R. Time-resolved X-ray diffraction study of solid combustion reactions // *Science*. — 1990. — V. 249. — P. 1406–1409.
54. Sharafutdinov M., Alexandrov V., Evdokov O., Naumov D., Pirogov B., Pismenskaya E., Rogachev A., Tolochko B. The study of Ni + Al self-propagating high

temperature synthesis using synchrotron radiation and a two-dimensional DED-5 detector // *J. Synchrotron Rad.* — 2003. — V. 10. — P. 384–386.

55. Curfs C., Turrillas X., Vaughan G. B. M., Terry A. E., Kvick A., Rodriguez M. A. Al—Ni intermetallics obtained by SHS; A time-resolved X-ray diffraction study // *Intermetallics.* — 2007. — V. 15. — P. 1163–1171.

56. Turrillas X., Mas-Guindal M. J., Hansen T. C., Rodriguez M. A. The thermal explosion synthesis of AlNi monitored by neutron thermodiffraction // *Acta Materialia.* — 2010. — V. 58. — P. 2769–2777

57. Mukasyan A. S., White J. D. E., Kovalev D. Y., Kochetov N. A., Ponomarev V. I., Son S. F. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al—Ni system: Influence of mechanical activation // *Physica B.* — 2010. — V. 405. — P. 778–784.

58. Zhu P., Li J. C. M., Liu C. T. Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl // *Mater. Sci. Eng.* — 2002. — V. A329-331. — P. 57–68.

59. Arroussi S., Ali-Rachedi M., Abdelbaki Ch., Benaldjia A., Amara A., Gasmi B., Andasmas M., Guerioune M. Synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* — 2013. — V. 64. — P. 30401.

60. White J. D. E., Reeves R. V., Son S. F., Mukasyan A. S. Thermal explosion in Al—Ni system: Influence of mechanical activation // *J. Phys. Chem. A.* — 2009. — V. 113. — P. 13541–13547.

61. Reeves R. V., Mukasyan A. S., Son S. F. Thermal and impact reaction initiation in Ni/Al heterogeneous reactive systems // *J. Phys. Chem. C.* — 2010. — V. 114. — P. 14772–14780.

62. Hunt E. M., Pantoya M. L. Impact sensitivity of intermetallic nanocomposites: A study on compositional and bulk density // *Intermetallics.* — 2010. — V. 18. — P. 1612–1616.

63. Herbold E. B., Jordan J. L., Thadhani N. N. Effects of processing and powder size on microstructure and reactivity in arrested reactive milled Al + Ni // *Acta Materialia*. — 2011. — V. 59. — P. 6717–6728.
64. Dean S. W., Potter J. K., Yetter R. A., Eden T. J., Champagne V., Trexler M. Energetic intermetallic materials formed by cold spray // *Intermetallics*. — 2013. — V. 43. — P. 121–130.
65. Politano O., Baras F., Mukasyan A. S., Vadchenko S. G., Rogachev A. S. Microstructure development during NiAl intermetallic synthesis in reactive Ni–Al nanolayers: Numerical investigations vs. TEM observations // *Surf. Coatings Technol.* — 2013. — V. 215. — P. 485–492.
66. Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Baras F., Politano O., Rouvimov S., Sachkova N. V., Mukasyan A. S. Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils *Acta Materialia*. — 2014. — V. 66. — P. 86–96
67. Thiers L., Mukasyan A. S., Varma A. Thermal explosion in Ni–Al system: Influence of reaction medium microstructure // *Combust. Flame*. — 2002. — V. 131. — P. 198–209.
68. Трофимов В. С. Динамический метод исследования релаксационных процессов // *Физика горения и взрыва*. — 1981. — Т. 17, № 5. — С. 93–101.
69. Merzhanov A. G., Gordopolov Yu. A., Trofimov V. S. On the possibility of gas free detonation in condensed systems // *Shock Waves*. — 1996. — V. 6. — P. 157–159.
70. Gordopolov Yu. A., Batsanov S. S., Trofimov V. S. Shock-induced solid-solid reactions and detonations // *ShockWave Science and Technology Reference Library: Heterogeneous Detonation / F. Zhang (Ed.)*. — Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. — P. 287–314.
71. Horie Y., Graham R. A., Simonsen I. K. Synthesis of nickel aluminides under high-pressure shock loading // *Mater. Lett.* — 1985. — V. 3, N 9-10. — P. 354–359.
72. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni3Al и TiAl: Микроструктура и деформационное поведение // УРО РАН Екатеринбург. 2002 – 358 с.

73. Долгобородов А. Ю. Механоактивированные энергетические композиты окислитель-горючее. // ФГВ. 2015. Т. 51. №1. С. 102-116.
74. Dreizin E. L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // J. Mater. Sci. 2017. V. 52(20), P. 11789–11809.
75. 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
76. Физика взрыва. /Под ред. Л.П.Орленко. – Изд.3. переработанное. – В 2 т. Т. 2. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 656 с
77. К. Б. Поварова, А. А. Дроздов, Н. К. Казанская, А. Е. Морозов, А. В. Антонова Физико-химические подходы к разработке сплавов на основе NiAl для высокотемпературной службы // Металлы, 2011 № 2, С. 48-62.
78. Дроздов А.А., Казанская Н.К., Макаревич О.Н, Морозов А.Е., Поварова К.Б., Скачков О.А. Порошковые сплавы NiAl. I. Получение порошков NiAl // Металлы 2011, №5, С.68-78
79. 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 // In: Journal of Physics: Conference Series (JPCS), 2015, V.653, N.1, pp. 12037-12040
80. Гоголя М.Ф., Долгобородов А.Ю. Индикаторный метод исследования ударных и детонационных волн // Химическая физика. 1994. №12. С.118-127.
81. С.И. Герасимов, Ю.И. Файков, С.А. Холин Кумулятивные источники света. Саров. ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». 2011. С. 327.
82. Fan Yang, Xiaoli Kang, Jiangshan Luo, Zao Yi, Yongjian Tang. Preparation of core-shell structure $\text{KClO}_4@Al/CuO$ Nanoenergetic material and enhancement of thermal behavior // Scientific Reports, 2017 N. 7, 3730
83. Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application / Ed. by V.E. Zarko and A. Gromov. Elsevier Inc., 2016, -374

84. A.Yu. Dolgoborodov, M.F. Gogulya, M.N. Makhov, et al. Detonation-like phenomena in Al/S mixture”, Proc. Twenty-Ninth Intern. Pyrotechnics Seminar, 2002, pp. 557-563.
85. Пихтовников Р.В., Завьялов В.И. Штамповка листового металла взрывом. М.: Машиностроение. 1964. 176с.
86. А.Ю. Долгобородов, В. Г. Кириленко, А.Н. Стрелецкий, И.В. Колбанев, А.А.Шевченко, Б.Д. Янковский, С.Ю. Ананьев, Г. Е. Вальяно Механоактивированный термитный состав Al/CuO // Горение и взрыв. 2018, Т. 11, №3, С. 103-113.