

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕЧЬ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАЗОГРЕВА В ДИНАМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ С СОХРАНЕНИЕМ

Д. Л. Гурьев, Ю. А. Гордополов\*, С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений ГП ВНИИФТРИ, 141570 Менделеево, batsanov@gol.ru

\*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

Разработан новый метод предварительного разогрева образца с последующим нагружением ударными волнами и сохранением продуктов ударного сжатия, заключающийся в использовании энергии химической печи, образующейся в результате теплового взрыва или реакции горения систем СВС. Использование теплового взрыва расширяет область предударных температур разогрева до 3000 °С и средних давлений в цилиндрической ампуле сохранения до 25 ГПа. Рассмотрено два варианта предварительного разогрева: инертный образец разогревается за счет тепловыделения реагирующей системы СВС, исследуемый образец сам является системой СВС.

Ключевые слова: ударные волны, ампулы сохранения, тепловой взрыв, СВС.

### ВВЕДЕНИЕ: ИЗВЕСТНЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДВЗРЫВНОГО НАГРЕВА МАТЕРИАЛОВ

Известен ряд способов создания высоких динамических давлений и температур в ампулах сохранения, используемых для изучения физико-химических превращений в конденсированных средах [1]. Целью настоящей работы является разработка методики предварительного разогрева, основанной на использовании химической печи, позволяющей расширить диапазон термодинамических параметров взрывного нагружения в экспериментах с сохранением продуктов ударного сжатия. Повышение температуры предвзрывного нагрева исследуемого образца способствует уменьшению динамического давления горячего взрывного прессования хрупких материалов, решению задачи получения монолитных образцов с более однородным фазовым составом и меньшим количеством трещин, расширению границ используемых параметров при модификации материалов и синтезе новых фаз.

В результате воздействия ударной волны на порошкообразные или сплошные материалы в образце возникает сложная картина пластических течений, приводящая к неравномерному распределению температуры по сечению образца. Ударная температура монолитных образцов является однозначной функцией динамического давления, для ее повышения в диапазоне низких динамических давлений и с целью интенсификации процессов физико-химического превращения образец предварительно нагревают. Большинство исследовате-

лей пространственно разделяют нагреваемый образец, размещенный в ампуле сохранения, и генератор ударной волны, в качестве которого применяют заряды взрывчатого вещества (ВВ). При такой постановке опыта контакт ампулы сохранения и заряда ВВ происходит непосредственно перед инициированием детонации ВВ.

В ряде лабораторий разработан и используется метод ударного сжатия исследуемого образца, расположенного в плоской ампуле сохранения. Предварительный нагрев всей сборки происходит в печи, после чего сборка перемещается во взрывную камеру, где и подвергается нагружению плоской ударной волной [2–5]. Максимальные температуры предварительного разогрева составляют  $600 \div 800$  °С в диапазоне действия плоской ударной волны до нескольких десятков гигапаскалей. Так, в работе [6] для ударного спекания в плоских ампулах порошков алмаза и нитрида бора предварительный разогрев достигал 700 °С при скоростях метания ударника 2 км/с и давлении в импульсе  $\approx 50$  ГПа. В работе [7] нагружались плоские ампулы сохранения зарядом ВВ со скоростью детонации до 7,5 км/с через водяную прослойку, предотвращающую теплообмен между ВВ и нагретой ампулой, но одновременно снижающую в несколько раз ударные давления в образце по сравнению с давлением детонации. Максимальная температура предварительного разогрева составила 750 °С. В Центре высоких динамических давлений ВНИИФТРИ в 1973–1978 гг. для горя-

чего взрывного прессования разработаны плоские ампулы сохранения с рабочим диапазоном предварительного нагрева до  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  и взрывным генератором плоской ударной волны. По этой методике получены образцы прессованной прозрачной керамики на основе оксида и фторида магния [8]. В работе [9] горячее взрывное прессование в цилиндрических ампулах сохранения с разделенным зарядом ВВ использовалось для прессования гранул жаропрочного интерметаллического сплава титан — алюминий до компактных заготовок. При этом максимальный предварительный разогрев ампул составил  $950\ ^\circ\text{C}$ , а максимальные давления ударной волны —  $10\ \text{ГПа}$ . Аналогичная методика ударно-волнового синтеза в цилиндрических ампулах применялась авторами работы [10] для получения интерметаллических соединений на основе титана и алюминия при предварительном разогреве до  $1\ 200\ ^\circ\text{C}$  (реально температура в эксперименте составляла  $900\ ^\circ\text{C}$ ) в диапазоне давлений  $2,3 \div 11,9\ \text{ГПа}$ . В близком диапазоне параметров взрывного горячего нагружения работали авторы [11], использовавшие схему предварительного подогрева исследуемого образца, непосредственно контактирующего с зарядом ВВ, причем сначала осуществлялся разогрев стальных стенок ампулы импульсом электрического тока, проходящего по металлу ампулы сохранения, затем — разогрев исследуемого образца за счет кондуктивного теплообмена с горячими стенками ампулы сохранения и последующее ударно-волновое нагружение.

Максимальные температуры предварительного разогрева образца и предельные динамические давления, используемые авторами вышеописанных работ для горячего взрывного нагружения, определяются пределом пластичности при высоких температурах используемого материала ампул сохранения и растягивающими напряжениями, возникающими в стенке ампулы сохранения при взаимодействии волн разгрузки. Обычно в качестве конструкционного материала ампулы сохранения используют стали, верхний температурный предел применения которых составляет  $3/4$  температуры плавления и практически не зависит от легирующих элементов [12]. Максимальные температуры предварительного нагрева образца в экспериментах с ампулами сохранения могут быть повышены при изготовлении силового корпуса из более жаропрочного кон-

струкционного материала, например, молибдена или сплавов на основе никеля. Для достижения больших давлений при высоких температурах предварительного разогрева использование схем всестороннего сжатия предпочтительнее одноосного плоского нагружения, так как при этом происходит боковая поддержка ампулы, уменьшающая деформацию.

### МЕТОД ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО НАГРЕВА ХИМИЧЕСКОЙ ПЕЧЬЮ

Рассматриваемый способ заключается в использовании химической печи, выделяющей энергию в результате теплового взрыва или реакции СВС между веществами, обладающими высокой теплотой образования конечного продукта, например, систем титан — бор или титан — углерод. В режиме теплового взрыва тепловыделение в СВС-системе происходит за времена порядка секунды. Геометрические размеры элементов сборки подбираются таким образом, чтобы характерное время прогрева образца было значительно меньше времени прогрева силовых стенок ампулы. При этом разогрев силовых стенок незначителен по глубине и они не теряют сопротивления деформированию при ударном нагружении.

Существует два основных варианта предварительного разогрева: инертный образец разогревается за счет тепловыделения реагирующей системы СВС; сам исследуемый образец является системой СВС. Области достижимых параметров приведены на рис. 1. В первом варианте температуры разогрева, определяемые теплофизическими свойствами используемых материалов и геометрическими размерами элементов ампулы, могут достигать  $2\ 000 \div 2\ 500\ ^\circ\text{C}$ . Второй вариант, связанный с ударным нагружением систем СВС, являющихся исследуемым образцом, позволяет работать в широком диапазоне температур. Ударное сжатие может быть произведено в момент прохождения теплового взрыва в образце или в остаточном режиме остывания продуктов синтеза, при этом максимальные температуры предварительного разогрева определяются температурами теплового взрыва и для системы титан — бор, например, составляют  $3\ 200\ ^\circ\text{C}$  [13].

Возможен комбинированный способ разогрева, когда одна термитная система используется для разогрева другой термитной системы, при этом последняя является исследуемой.

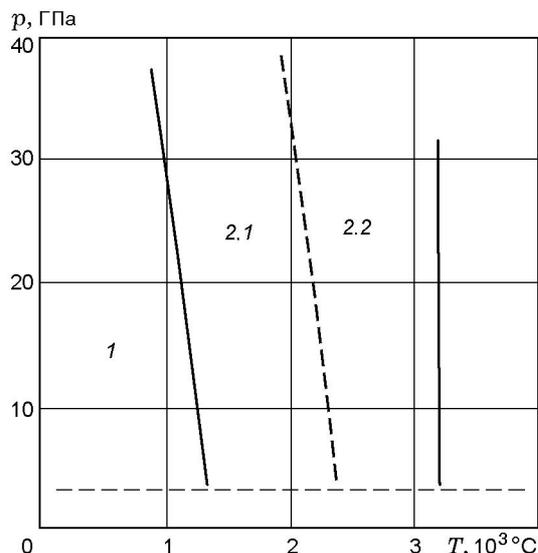


Рис. 1. Область давлений с сохранением ампул после разогрева до предударных температур:

1 — предварительный разогрев образца вместе с ампулой сохранения, 2.1 — разогрев образца в химической печи за счет теплового взрыва, 2.2 — использование систем СВС в качестве образца

Применяются промежуточные варианты смешанных образцов, состоящих из инертных, тепло выделяющих и теплопоглощающих веществ.

В настоящей работе в качестве модельных взяты хорошо изученные системы СВС титан — алюминий [14] и титан — углерод [15, 16]. Нагрев стехиометрической смеси порошков титана и алюминия до температуры плавления алюминия приводит к саморазогреву реакционной массы в режиме теплового взрыва, температура при этом может достигать 1480 °С, т. е. температуры плавления  $\gamma$ -фазы TiAl. Однако при наличии существенного теплоотвода в процессе синтеза максимальная температура снижается, реакция не успевает закончиться и образец остается в неравновесном фазовом состоянии, т. е. содержит  $\gamma$ -,  $\alpha_2$ - и  $\delta$ -фазы. Фазовый состав продуктов синтеза сжиганием в системе Ti—Al зависит от структурных особенностей порошков. На процесс синтеза оказывает влияние, кроме дисперсности и формы частиц исходного порошка, темп нагрева в ходе реакции, что в соответствии с теорией теплового взрыва влияет на теплоотвод из образца во внешнюю среду и определяется изменением критерия Био в граничных условиях.

Тепловой взрыв в условиях изменяющей-

ся со временем температуры окружающей реакционной среды обладает рядом специфических черт и представляет интерес с различных точек зрения [17]. В [18, 19] рассмотрено тепловое самовоспламенение соответственно при линейном и экспоненциальном изменении температуры на внешней границе бесконечного цилиндра. Поскольку в нашем случае тепловой взрыв протекает в динамическом режиме при изменении температуры окружающей среды, близком к линейному закону, пространственно-временное распределение температур в реакционной ячейке будет близко к случаю, описанному в работе [18].

Реализация быстрых реакций синтеза сжиганием типа теплового взрыва позволяет значительно уменьшить время существования высоких температур в реакционной ячейке и таким образом предотвратить уменьшение предела текучести материала силовых стенок ниже критических значений, определяющих возможность разрушения устройства и сохранения продуктов ударного сжатия. Быстрый разогрев дает возможность избежать самовоспламенения заряда ВВ, находящегося в контакте со стенками ампулы сохранения. Неразделенность заряда ВВ и ампулы сохранения позволяет избежать задержки между измерением температуры и ударным нагружением, что становится важным при практическом использовании быстрых процессов типа теплового взрыва.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СХЕМА УДАРНО-ВОЛНОВОГО СЖАТИЯ

Исследуемый образец подвергался ударному сжатию в стандартных цилиндрических ампулах сохранения диаметром 10 ÷ 14 мм (рис. 2). В качестве генератора ударных волн использовались заряды ВВ диаметром 60 мм. Исходная смесь размещалась в реакционной ячейке диаметром 2,5 ÷ 9 мм, высотой 40 мм. Предударный разогрев осуществлялся нагревательным элементом, расположенным между защитным кожухом и стенкой ампулы сохранения. Внешний диаметр защитного кожуха 20 ÷ 26 мм. Температура ампулы контролировалась хромель-алюмелевой (диаметр проволоки 0,3 мм) или вольфрам-рениевой (диаметр 0,2 мм) термопарой, расположенной по оси цилиндрической ампулы. При достижении заданных температур исследуемой смеси и стенок

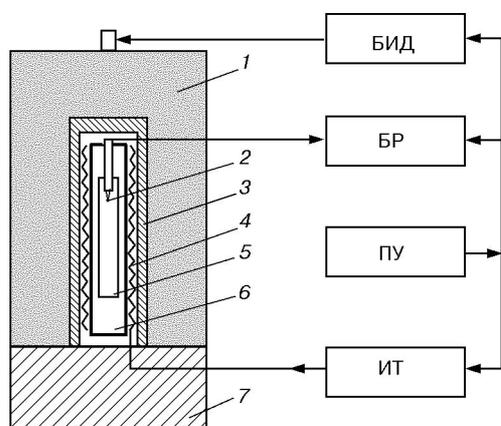


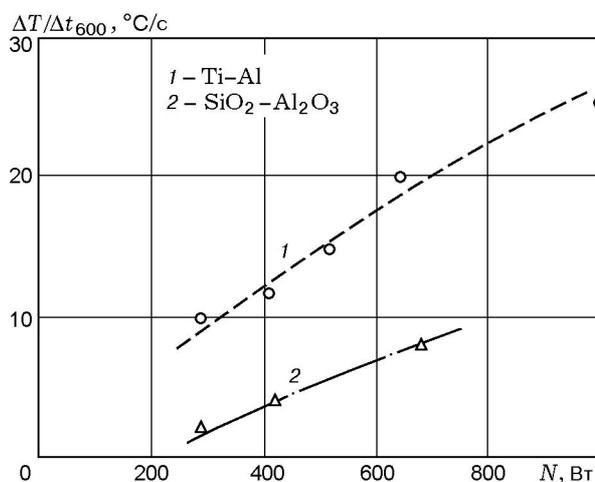
Рис. 2. Принципиальная взрывная схема:

БИД — блок иницирования детонации, БР — блок регистрации температуры, ПУ — пульт управления, ИТ — источник тока, 1 — заряд ВВ, 2 — спай термопары, 3 — защитный кожух, 4 — нагревательный элемент, 5 — реакционная ячейка, 6 — ампула сохранения, 7 — основание

ампулы проводился подрыв заряда ВВ. Температурный режим теплового взрыва регулировался скоростью нагрева стенок ампулы, которая изменялась в пределах  $5 \div 20$  °С/с в области температур  $600 \div 1100$  °С, критической для теплового взрыва в системах титан — алюминий и титан — углерод, а также регулировался исходной плотностью и диаметром образца. В качестве исходных веществ использовались крупнодисперсные порошки промышленного производства: титан с диаметром частиц 75 мкм (Негаeus 9467), алюминий с диаметром частиц 63 мкм (Esko ASO 11), мелкодисперсная газовая сажа. Дополнительной активационной предварительной подготовки порошков не проводилось.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были изучены температурные режимы нагрева реакционной ячейки с инертным материалом в экспериментальных сборках в интервале температур, необходимых для осуществления теплового взрыва (рис. 3) в диапазоне значений теплопроводности, характерных для металлов и керамики. Значение максимальной мощности является критическим для использовавшегося типа нагревателя, выше него наблюдается выход нагревателя из строя. Максимальный темп нагрева вблизи температуры плавления алюминия составляет  $25$  °С/с, что

Рис. 3. Зависимость скорости нагрева реакционной ячейки от мощности нагревателя при температуре  $600$  °С

позволяет осуществлять динамический режим теплового взрыва исходной смеси в ячейке с относительно малыми геометрическими размерами. В системе титан — алюминий известна зависимость процесса теплового взрыва от скорости нагрева и плотности вещества для образцов диаметром 20 мм [20].

Были проведены опыты по воспламенению литого заряда ТГ 50/50, расположенного в контакте с ампулой, при работающем нагревателе мощностью 400 Вт. Время до воспламенения — 7 мин — дает возможность осуществлять ударное нагружение как в момент теплового взрыва, так и при определенной температуре, вплоть до комнатной, после завершения реакции и охлаждения образца. Время нагрева до начала теплового взрыва  $40 \div 90$  с.

Анализ зависимости скорости нагрева реакционной ячейки ампулы сохранения от мощности нагрева позволяет сделать заключение о возможности реализации условий теплового взрыва для различных конденсированных систем, аналогичных по теплофизическим характеристикам системам Ti-Al и Ti-C.

Нагрев образца (диаметром 7,5 мм) стехиометрической смеси Ti-Al, расположенного в ампуле из титана, с темпом  $22$  °С/с в диапазоне температур  $600 \div 1000$  °С привел к проплавлению стенки толщиной 2 мм, что соответствует прогреву химически инертного тела толщиной несколько миллиметров до  $1668$  °С — температуры плавления титана.

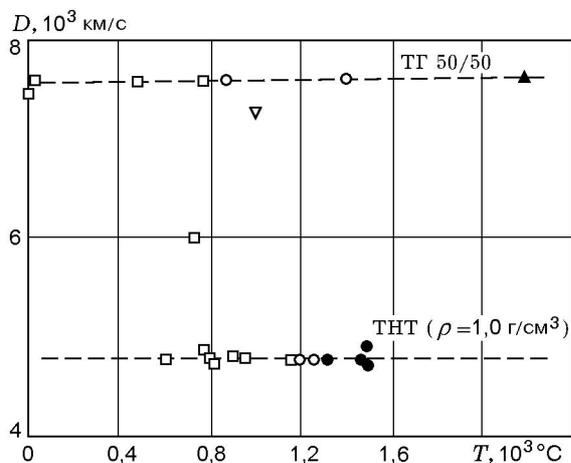


Рис. 4. Положительные результаты по сохранению продуктов ударного сжатия в цилиндрических ампулах:

$T$  — температура предварительного нагрева,  $D$  — скорость детонации; торцевая стенка ампулы: □ — сталь, ○ — молибден, ▽ — титан; реакционная ячейка: ● — стехиометрическая смесь Ti-Al, ▲ — стехиометрическая смесь Ti-C

При нагреве стехиометрической смеси Ti-C зарегистрированы максимальные температуры  $\approx 2100$  °C в пике длительностью несколько секунд. Толщина спая регистрирующей термопары ВР 5/20 равнялась 0,4 мм, и, следовательно, реальная температура теплового взрыва была несколько выше измеренной.

Результаты ударного сжатия цилиндрических ампул с предударным нагревом и положительным результатом сохранения продуктов ударного сжатия представлены на рис. 4. Температуры разогрева систем СВС (стехиометрические смеси Ti-Al и Ti-C) приведены на основании калибровочных зависимостей температуры от времени нагрева для режимов нагрева с разными мощностями, спай термопары размещался непосредственно в реагирующей смеси. Во время взрывного эксперимента записывалась температура торцевой стенки ампулы на оси симметрии на расстоянии 10 мм от границы ячейка/стенка. Значения температур реакционных ячеек с системами СВС приведены на графике по калибровке с учетом мощности и времени нагрева до ударного нагружения. Момент ударного нагружения не совпадал с пиком температуры в смеси СВС и, как правило, осуществлялся с небольшой задержкой, что не влияет на общие выводы о возможности сохранения продуктов после ударного нагружения при указанных температурах,

так как определяется возможностью проведения взрыва в момент достижения максимальных температур, когда стенки ампулы еще не прогреты. Увеличение давления детонации при одинаковых размерах заряда ВВ (времени действия ударной волны) требует уменьшения относительного диаметра реакционной ячейки с целью сохранения конечных продуктов теплового взрыва и ударно-волнового нагружения.

Проведены испытания различных режимов предварительного нагрева с последующим сохранением продуктов после действия ударного сжатия. Максимальные температуры разогрева стенок ампул в экспериментах составили 1400 °C; в этом случае при воздействии литого заряда ТГ 50/50 (скорость детонации 7,65 км/с, что соответствует давлению детонации в точке Чепмена — Жуге 24,8 ГПа [21]) сохранены образцы диаметром 5 мм. Сохранены также продукты ударного сжатия системы СВС Ti-C после теплового взрыва; максимальные температуры предударного разогрева в соответствии с предварительной калибровкой, выполненной в условиях теплового взрыва без ударного нагружения, составили 2200 °C.

Измерение температуры режима теплового взрыва требует использования датчиков и электрических выводов, идущих из реакционной ячейки. Это с необходимостью ведет к потере сплошности корпуса ампулы сохранения и увеличивает возможность разгерметизации ампулы в результате ударного нагружения, поэтому измерения температурного режима теплового взрыва целесообразно проводить в отдельном калибровочном эксперименте.

На рис. 1 приведены зоны, соответствующие известным методам предударного разогрева и двум вариантам предлагаемого метода разогрева в химической печи в применяемых для сохранения диапазонах динамических давлений. Разогрев химической печью в режиме теплового взрыва систем СВС значительно расширяет область предударных температур.

Возможность прессования хрупких керамических материалов зависит от температурного изменения предела текучести. Однако до настоящего времени не существует строгой теории, описывающей эту функцию. В материаловедении считается, что свойства материала определяет его структура. Повышение температуры материала, приводящее к росту амплитуды колебаний атомов, ослабляет общую энергию межатомного взаимодействия, что об-

легчает перемещение дислокаций по кристаллу и деформацию образца. Традиционно считается, что переход от хрупкого к вязкому разрушению наблюдается при температуре, равной примерно  $2/3$  температуры плавления. Сравнительно максимальные температуры, получаемые в различных системах СВС [13], и оценку температуры хрупковязкого перехода для всего массива известных материалов, можно заключить, что диапазон экспериментально достижимых значений предвзрывных температур за счет использования химической печи перекрывает область значений температур хрупковязкого перехода. Следовательно, ударно-волновое прессование керамических материалов до высоких плотностей можно вести при низких динамических давлениях, существенно упрощающих возможность сохранения конечного продукта СВС и ударно-волнового синтеза.

### ВЫВОДЫ

Разработан и испытан новый метод предварительного разогрева образца, заключающийся в использовании химической печи, выделяющей энергию в результате теплового взрыва или реакции СВС между веществами с высокой удельной теплотой образования конечного продукта. Разогрев силовых стенок будет незначительным за счет быстрого процесса тепловыделения, и они не теряют сопротивления деформированию при ударном нагружении. Предлагаемый режим теплового взрыва системы СВС расширяет область предударных температур до  $(2 \div 3) \cdot 10^3$  °С.

Рассмотрено два основных варианта предварительного разогрева: 1) разогрев инертного образца тепловыделением реагирующей системы СВС, 2) ударное сжатие исследуемого образца, который сам является системой СВС. В первом случае исследуемый образец разогревается до температур, промежуточных между температурой предварительного нагрева стенок ампулы и температурой горения термитной системы и равных  $\approx 2000$  °С. Второй вариант, связанный с ударным нагружением систем СВС, являющихся исследуемым образцом, позволяет работать в диапазоне температур до 3000 °С.

Возможен комбинированный способ разогрева, когда одна термитная система используется для разогрева другой термитной системы — исследуемой. Возможно также применение промежуточных вариантов смесевых об-

разцов, состоящих из инертных, тепловыделяющих и теплопоглощающих веществ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Ададунов Г. А.** Экспериментальное исследование химических процессов в условиях динамического сжатия // *Успехи химии*. 1986. Т. 55, № 4. С. 555–578.
2. **Akashi T., Sawaoka A.** Effect of multi-compressions on alumina powders // *Mater. Lett.* 1984. V. 3, N 1–2. P. 11–14.
3. **Wang S. L., Meyers M. A., Szecket S. L.** Warm shock consolidation of IN 718 powders // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23, N 5. P. 1786–1804.
4. **Taniguchi, Kondo K.** Hot shock compaction of  $\alpha$ -alumina powder // *Adv. Ceram. Mater.* 1988. V. 3, N 4. P. 399–402.
5. **Ferreira A., Meyers M. A., Thadhani N. N., et al.** Dynamic compaction of titanium aluminides by explosively generated shock waves: experimental and materials systems // *Metall. Trans.* 1991. V. A22, N 5. P. 685–695.
6. **Shang S. S., Hokamoto K., Meyers M. A.** Hot dynamic consolidation of hard ceramics // *Materials Science Program — University of California, San Diego La Jolla, California.*
7. **Hokamoto K., Fujita A., Itoh S., et al.** Hot shock consolidation of difficult-to-consolidate powders using a converging underwater shock wave // *Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena* / L. E. Murr, K. P. Staudhammer, and M. A. Meyers (Eds). Elsevier Science B.V., 1995. P. 117–122.
8. **Темницкий И. Н., Копанева Л. И., Артемова А. А. и др.** Исследование керамики из MgO, полученной ударным сжатием // *Неорг. матер. материалы*. 1977. Т. 13, № 11. С. 2022–2025.
9. **Молотков А. В., Ноткин А. Б., Елагин Д. В. и др.** Особенности микроструктуры взрывных компактов из гранул быстрозакаленных титановых сплавов после термообработки // *Физика горения и взрыва*. 1991. Т. 27, № 3. С. 117–126.
10. **Prummer R., Kochsiek D.** Dynamic consolidation with subsequent HEP, a tool to synthesize intermetallics, starting from element powders // *High Isostatic Pressing. Beijing* / PR, China, 1999.
11. **Japaridze L., Peikrishvili A., Golubtsova E., et al.** The influence of preheating temperature on shock wave consolidation of diamond-containing powders // *Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena* / L. E. Murr, K. P. Staudhammer and M. A. Meyers (Eds). Elsevier Science B.V., 1995. P. 125–132.

12. Колбасников Г. Н. Теория обработки металлов давлением. Сопротивление деформации и пластичность. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2000. С. 62.
13. Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 79–85.
14. Хиби Н. Химические реакции при синтезе сжиганием. Химия синтеза сжиганием / Под ред. М. Коидзуми: Пер. с японск. М.: Мир, 1998. С. 52–67.
15. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. А. Спектрально-оптическое исследование механизма горения смеси титана с углеродом // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 2. С. 186–189.
16. Некрасов Е. А., Смоляков В. К., Максимов Ю. М. Математическая модель горения системы титан — углерод // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 39–46.
17. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г. Теория теплового взрыва — от Н. Н. Семенова до наших дней // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 6. С. 3–44.
18. Барзыкин В. В. Тепловой взрыв при линейном нагреве // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 37–54.
19. Костогоров Е. П., Панин А. Н., Штесель Э. А. Тепловой взрыв при экспоненциальном изменении температуры окружающей среды // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 3. С. 69–73.
20. Письменная Е. Б. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений в режиме динамического теплового взрыва: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 1997.
21. Детонационные волны в конденсированных средах / А. Н. Дремин, С. Д. Савров, В. С. Трофимов, К. К. Шведов. М.: Наука, 1970. С. 102.

*Поступила в редакцию 2/XII 2002 г.,  
в окончательном варианте — 24/VI 2004 г.*

---