

УДК 53.092:53.096

УДАРНАЯ СЖИМАЕМОСТЬ СМЕСЕЙ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ

В. В. Якушев¹, С. Ю. Ананьев², А. В. Уткин¹, А. Н. Жуков¹,
А. Ю. Долгобородов^{2,3}

¹Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, yakushev@icp.ac.ru

²Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва

³Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, 119991 Москва

Экспериментально исследована ударная сжимаемость пористых образцов из смесей микро- и нанодисперсных порошков никеля и алюминия в диапазоне давления до 60 ГПа. Зарегистрированы профили ударных волн в образцах, определены ударные адиабаты. В рамках модели Зельдовича построено уравнение состояния образцов. Вид профилей ударных волн не отражает каких-либо заметных особенностей, связанных с возможной реакцией между компонентами. Ударные адиабаты образцов двух типов смесей совпадают в пределах погрешности эксперимента, несмотря на существенно различающиеся размеры частиц порошков, что указывает либо на отсутствие заметного химического превращения, либо, наоборот, на его полное протекание за время нагружения. В то же время расчетная ударная адиабата без учета реакции между компонентами проходит в непосредственной близости от экспериментальных данных, что свидетельствует в пользу отсутствия реакции.

Ключевые слова: реакционные (энергетические) материалы, наноматериалы, высокое давление, ударно-волновое инициирование реакций, ударная адиабата, уравнение состояния, детонация.

DOI 10.15372/FGV20180506

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к реакционным материалам, в частности к системе Al + Ni, связан с высокой экзотермичностью химического взаимодействия между компонентами и потенциальной возможностью реализации данной реакции в режиме так называемой «безгазовой» детонации [1]. В отличие от быстрых реакций мономолекулярного распада при обычной детонации, реакции в смесях твердых веществ протекают на поверхности контакта реагентов и для их осуществления требуются взаимная диффузия или перемешивание, которые могут не успеть реализоваться за короткое время нахождения вещества в сжатом состоянии (≈ 1 мкс). До настоящего времени «безгазовую» детонацию в подобных материалах зафиксировать не удалось. Более того, отсутствуют достоверные данные о возможности начала реакции между сжатыми ударной волной компонентами до начала разгрузки (≈ 1 мкс). Для интенсификации реакции в последнее время используют образ-

цы из смеси ультрамелкодисперсных реагентов с наноразмерными частицами или из механически активированных смесей с высокой поверхностью контакта реагентов. Тем не менее, убедительных доказательств протекания реакции за время сжатия ударной волной в таких системах пока не предоставлено. Для исследования ударно-индуцированных реакций используются различные методики [1]: измерение давления в образцах специальными датчиками, измерение массовой скорости (лазерные интерферометры), измерение скорости ударной волны (метки времени), регистрация светового излучения от образца (пирометры). Применяется сравнение ударных адиабат, расчетной (без учета реакции) и экспериментальной, для анализа степени их отклонения друг от друга, обусловленного реакцией в предположении, что она успевает начаться [2]. Результаты подобных исследований показывают, что в случае, когда отклонение наблюдается, оно сопоставимо с экспериментальной погрешностью и может свидетельствовать разве что о реагировании незначительного количества вещества [1].

В настоящей работе предлагается отка-

заться от использования расчетной ударной адиабаты как основы подхода и зафиксировать наличие реакции или ее отсутствие путем экспериментального определения двух ударных адиабат для смесей, одинаковых по составу, но сильно различающихся своей реакционной способностью, что может быть достигнуто за счет использования смесей порошков, существенно отличающихся размером частиц и, соответственно, эффективной площадью контакта реагентов. В данной работе проведены эксперименты с образцами, изготовленными из смесей микро- и нанодисперсных порошков никеля и алюминия. На основе анализа степени отклонения полученных ударных адиабат друг от друга проанализирована возможность начала реакции между компонентами за время ударного сжатия. Ранее указанные смеси исследовались нами при ударном сжатии в ампулах сохранения как с плоской, так и с цилиндрической схемой нагружения [3, 4]. В экспериментах с плоской схемой нагружения [3], применяемой и в настоящей работе, использовались эквивалентные смеси порошков никеля и алюминия. Анализ сохраненных образцов показал, что реакция инициируется и проходит полностью как в нано-, так и в микродисперсных смесях с образованием соединения NiAl, незначительно отличающегося по составу от стехиометрического. При этом характерное время реакции в указанных экспериментах не определялось.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы изготавливались из эквивалентной смеси порошков алюминия и никеля (Al/Ni 31.5/68.5 по массе) различной дисперсности

(микро и нано) прессованием в таблетки диаметром 20 мм и толщиной 3 мм с усилием 6.5 т/см² для микродисперсной смеси и 8.5 т/см² для нанодисперсной. Плотность образцов составляла около 75 % от максимальной теоретической.

Для приготовления смесей с микронными размерами частиц использовались стандартные порошки: никель — порошок ПНК-1 (20 ÷ 50 мкм), алюминий — пудра ПП-2л (плоские частицы с линейными размерами (50 ÷ 100) × (2 ÷ 5) мкм). Смешивание микродисперсных порошков и механоактивацию (в течение 7 мин) полученной смеси проводили в ИХФ РАН (Москва) в вибрационной мельнице конструкции Аронова. Наночастицы никеля и алюминия получали в ИНЭПХФ РАН (Москва) на установке МИГЕН методом Гена — Миллера [5]. Средние размеры наночастиц Ni — 80 нм, Al — 100 нм. Смешивание порошков (около 5 мин) и механоактивацию нанодисперсных смесей (≈5 мин) выполняли в планетарной мельнице «Активатор-2SL» (ЗАО Активатор, Новосибирск). Более подробно особенности подготовки смесей описаны в [3]. Характеристики образцов и параметры ударного сжатия приведены в табл. 1.

Для нагружения образцов использовались три типа взрывных метательных устройств, разгоняющих алюминиевые ударники до скоростей 1.40, 3.30 и 5.05 км/с, что позволяло получать в образцах давления около 10, 30 и 60 ГПа соответственно. Схема опытов представлена на рис. 1. Плосковолновый генератор 1 формировал детонационную волну в заряде взрывчатого вещества. Продукты взрыва заряда 2 разгоняли ударник 3, который ускорялся на базе по-

Таблица 1

Характеристики образцов и параметры метания ударников

Номер опыта	Тип смеси	v_{flyer} , км/с	h_{flyer} , мм	ρ , г/см ³	Пористость $(\rho_0 - \rho)/\rho_0$, %
249	Микро	1.40 ± 0.04	4	3.82 ± 0.02	26.0
250	Нано			3.81 ± 0.02	26.2
251	Микро	3.30 ± 0.10	5	3.80 ± 0.02	26.4
252	Нано			3.81 ± 0.02	26.3
304	Микро	5.05 ± 0.15	2	3.86 ± 0.02	25.3
298	Нано			3.80 ± 0.02	26.4

Примечания. v_{flyer} — скорость ударника, h_{flyer} — толщина ударника, ρ — плотность экспериментального образца, ρ_0 — теоретическая плотность сплошного образца.

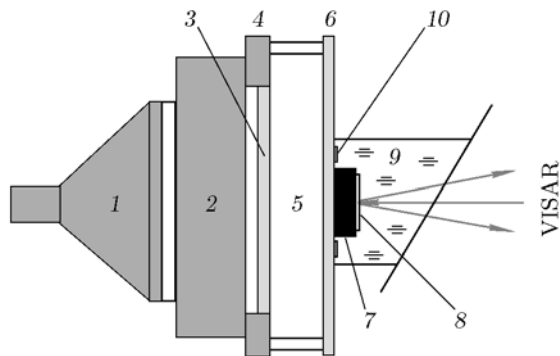


Рис. 1. Схема экспериментальной сборки:

1 — плосковолновый генератор, 2 — заряд ВВ, 3 — алюминиевый ударник, 4 — стальное кольцо, 5 — база разгона ударника, 6 — алюминиевый экран, 7 — образец, 8 — алюминиевая фольга, 9 — водяное окно, 10 — поляризационный датчик (метка времени)

лета 5. Ударник сталкивался с алюминиевым экраном 6, по другую сторону которого был наклеен образец 7, и генерировал в последнем ударную волну. Поляризационный датчик 10, размещенный на экране вокруг образца, фиксировал момент входа ударной волны в образец. Скорость границы образец — водяное окно 9 регистрировалась с использованием лазерного интерферометра VISAR. Для отражения зондирующего луча лазера на поверхность образца наклеивалась тонкая алюминиевая фольга 8. В каждом эксперименте регистрировался профиль скорости поверхности образца на границе с водяным окном, а также время прохождения ударной волны по образцу. Различные параметры нагружения достигались варьированием массы заряда взрывчатого вещества и толщины ударника.

ПОСТРОЕНИЕ УРС

Для построения уравнения состояния (УРС) смеси использовались УРС компонентов в форме Ми — Грюнайзена с кривой холодного сжатия в качестве опорной:

$$p_H(V, E_H) = p_x(V) + \frac{\Gamma}{V} (E_H(V) - E_x(V)), \quad (1)$$

и предположение аддитивности удельных объемов — смесевой метод [6]:

$$V(p) = \alpha V_1(p) + (1 - \alpha)V_2(p).$$

Здесь p_H — давление на ударной адиабате, p_x — давление на кривой холодного сжатия,

Γ — коэффициент Грюнайзена, E_H — энергия ударного сжатия, E_x — энергия на кривой холодного сжатия, V — текущий удельный объем, α — массовая доля первого компонента смеси, V_1 и V_2 — удельные объемы первого и второго компонентов при давлении p .

В качестве кривой холодного сжатия для каждого компонента использовалась кривая в форме Мурнагана — Берча:

$$p_x = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V}{V_{0(0K)}} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_{0(0K)}} \right)^{-5/3} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - K_1) \left[\left(\frac{V}{V_{0(0K)}} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (2)$$

где K_0 — модуль объемного сжатия, ГПа, $K_1 = \frac{dK_0}{dp}$ — первая производная модуля объемного сжатия по давлению, $V_{0(0K)}$ — удельный объем при 0 К, V — текущий удельный объем.

Коэффициенты K_0 и K_1 в выражении для кривой холодного сжатия (2) подбирались подгонкой таким образом, чтобы рассчитанная на основе (2) изотерма совпадала в пределах погрешности эксперимента с экспериментальной, измеренной в алмазных наковальнях [7, 8]. Изменение удельного объема компонента от начального (при $T = 298$ К) до величины при $T = 0$ К ($V_{0(0K)}$) определялось интегрированием зависимости коэффициента температурного расширения компонента от температуры из [9] в диапазоне $T = 0 \div 298$ К с последующим умножением на удельный объем при $T = 298$ К. Значение $V_{0(0K)}$ контролировалось из условия пересечения ударной адиабаты сплошного вещества и кривой холодного сжатия в рассматриваемом диапазоне давления.

В уравнении (1) коэффициент Γ считали постоянным, поскольку давление сжатия в эксперименте было относительно невысоким. Для каждого компонента коэффициент Грюнайзена определяли варьированием до совпадения расчетной ударной адиабаты с экспериментальной в пределах погрешности эксперимента. Точно так же его определяли для сплошной смеси — варьированием до совпадения расчетной смеси ударной адиабаты с таковой, полученной из экспериментальных ударных адиабат компонентов с использованием смесевой метода. Расчетные ударные адиабаты пористой смеси строили по модели Зельдовича [10, 11].

Таблица 2
Константы в уравнении состояния для Ni, Al и Ni + Al

Вещество	$V_{0(OK)}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_0, \text{см}^3/\text{г}$	Γ	$K_0, \text{ГПа}$	K_1
Ni	0.1117	0.1122 [9]	1.59	188.8	5.05
Al	0.3671	0.3719 [9]	1.73	75.9	4.40
Ni + Al	0.1922	0.1940	1.83	100.8	4.94

В качестве опорной кривой принимали кривую холодного сжатия, определенную смесевым методом с использованием кривых холодного сжатия компонентов. Константы, входящие в уравнение состояния, приведены в табл. 2, при этом свободными являются наборы констант K_0 , K_1 , Γ для Ni, Al и их смесей. Более подробно методика построения уравнения состояния изложена в [12]. Данные по ударной сжимаемости никеля и алюминия взяты из [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов при давлении $p = 10$ и 30 ГПа приведены на рис. 2. Штриховые профили соответствуют экспериментам без образца, когда лазерный луч отражался непосредственно от границы экран — вода. Данные профили дают представление о фор-

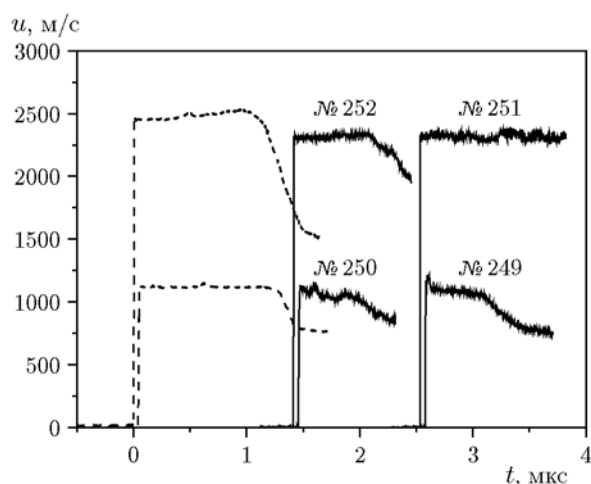


Рис. 2. Скорость границы образец — водяное окно:

скорость ударника 1.4 км/с: опыт № 250 — нанодисперсная и № 249 — микродисперсная смесь; скорость ударника 3.3 км/с: опыт № 252 — нанодисперсная и № 251 — микродисперсная смесь

ме импульса, входящего в образец из экрана. Сплошные профили соответствуют экспериментам, в которых массовая скорость u измерялась на границе образца с водяным окном. Профили № 250 и 252 соответствуют нанодисперсной, а № 249 и 251 — микродисперсной смеси.

Как видно из рис. 2, на экспериментальных профилях при низком давлении наблюдаются характерные осцилляции за ударным скачком, проявляющиеся, в том числе, в формировании пика. Данное поведение является типичным при ударном сжатии инертных пористых сред [14] и не может однозначно свидетельствовать о протекании химической реакции. Небольшой плавный подъем массовой скорости u в эксперименте № 252 (см. рис. 2), наблюдаемый за ударным скачком, не связан с какими-либо процессами в образце, а обусловлен тем, что ударник не успевает полностью разгрузиться перед столкновением. Обращает на себя внимание равенство амплитудных значений профилей скорости на границе экран — вода и образец — вода при низком давлении, что указывает на близость изоэнтроп разгрузки образцов и алюминиевого экрана в плоскости $p-u$.

В эксперименте № 251 (см. рис. 2) удалось достоверно зарегистрировать только момент прихода ударной волны на границу с водой из-за резкого падения отражающей способности фольги при выходе на нее ударной волны. При максимальном давлении 60 ГПа по этой же причине вместо полномерных профилей удалось зарегистрировать только положения ударных скачков (рисунки не приводятся), на основании которых были рассчитаны скорости ударной волны D в образцах и определены точки на ударных адиабатах при этом давлении.

Таким образом, анализ профилей массовой скорости не позволил обнаружить однозначных свидетельств протекания химической реакции при $p = 10$ и 30 ГПа.

Для построения ударных адиабат образцов из микро- и нанодисперсной смесей использовался метод торможения. На рис. 3 приведены ударные адиабаты образцов из этих смесей в координатах $D-u$. Точки при $p = 0$ соответствуют скорости звука, измеренной на ультразвуковой лабораторной установке. В диапазоне массовых скоростей $u = 0.8 \div 2.5$ км/с ($p = 10 \div 60$ ГПа) ударные адиабаты совпа-

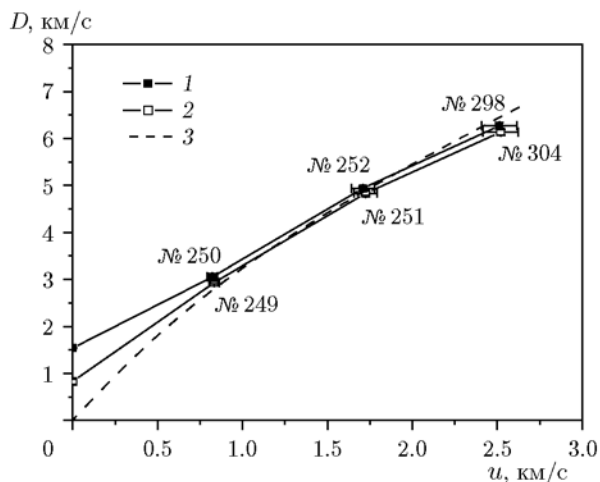


Рис. 3. Ударные адиабаты смесей в координатах $D-u$:

1 — нанодисперсная смесь, 2 — микродисперсная смесь, 3 — расчетная ударная адиабата смеси

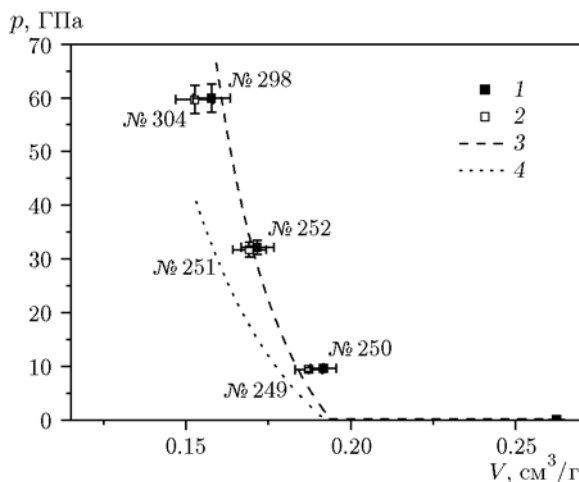


Рис. 4. Ударные адиабаты смесей в координатах $p-V$:

1 — нанодисперсная смесь, 2 — микродисперсная смесь, 3 — расчетная ударная адиабата смеси, 4 — кривая холодного сжатия смеси

дают в пределах погрешности эксперимента. Это означает, что оба типа образцов ведут себя одинаково при ударном сжатии, несмотря на существенное различие в дисперсности смесей. Подобное поведение возможно только в двух случаях: либо скорость реакции настолько велика, что дисперсность не оказывает на нее влияния, либо, наоборот, реакция не успевает развиваться за время ударного сжатия. Сопоставление полученных экспериментальных данных с расчетной ударной адиабатой смеси без учета реакции (см. рис. 3) также показывает практически полное совпадение в диапазоне $u = 0.8 \div 2.5$ км/с ($p = 10 \div 60$ ГПа), что скорее свидетельствует в пользу отсутствия реакции в этом диапазоне давления. Расхождение экспериментальных зависимостей при $u < 0.8$ км/с обусловлено различием скоростей звука при $p = 0$. Отклонение расчетной зависимости, полученной на основании модели Зельдовича, от экспериментальных связано с тем, что в области низкого давления данная модель не работает.

На рис. 4 представлен результат пересчета ударных адиабат, приведенных на рис. 3, в координаты $p-V$, а также расчетная кривая холодного сжатия смеси. Расчетная ударная адиабата совпадает с осью удельного объема до достижения образцом беспористого состояния и далее поднимается в область высокого давления, удовлетворительно аппроксими-

руя экспериментальные данные. При этом наилучшая аппроксимация достигается для нанодисперсного состава, развитие реакции в котором более вероятно. Данный результат также согласуется с предположением об отсутствии реакции.

Предложенный в настоящей работе экспериментальный подход к обнаружению быстрой реакции в смесевых образцах Al + Ni не позволил выявить каких-либо свидетельств ее прохождения в субмикросекундном диапазоне времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов показано, что, хотя ударно-волновое воздействие на микро- и нанодисперсные смеси состава Al + Ni в ампулах сохранения приводит к инициированию реакции и полному реагированию, данная реакция оказывается медленной и не успевает развиваться за время порядка 1 мкс.

Авторы выражают благодарность М. Л. Кускову и А. Н. Жигачу (ИНЭПХФ РАН) за предоставленные нанопорошки, И. В. Колбаневу и А. А. Шевченко (ИХФ РАН) за подготовку механоактивированных смесей. Работа выполнена на оборудовании Московского регионального взрывного центра коллективного пользования РАН (ЦКПВ).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Jetté F. X., Higgins A. J., Goroshin S., et al.** In-situ measurements of the onset of bulk exothermicity in shock initiation of reactive powder mixtures // *J. Appl. Phys.* — 2011. — V. 109, N 8. — 084905.
2. **Eakins D., Thadhani N. N.** Shock-induced reaction in a flake nickel + spherical aluminum powder mixture // *J. Appl. Phys.* — 2006. — V. 100, N 11. — 113521.
3. **Жуков А. Н., Якушев В. В., Ананьев С. Ю., Добрыгин В. В., Долгобородов А. Ю.** Исследование алюминиды никеля, образовавшегося при ударно-волновом нагружении смесей алюминия с никелем в плоских ампулах сохранения // *Физика горения и взрыва.* — 2018. — Т. 54, № 1. — С. 72–80.
4. **Ananev S. Yu., Deribas A. A., Drozdov A. A., Dolgoborodov A. Yu., et al.** Dynamic compaction of Ni and Al micron powder blends in cylindrical recovery scheme // *J. Phys.: Conf. Ser. (JPCS).* — 2015. — V. 653, N 1. — P. 12037–12040.
5. **Жигач А. Н., Кусков М. Л., Лейпунский И. О. и др.** Получение ультрадисперсных порошков металлов, сплавов, соединений металлов методом Гена — Миллера: история, современное состояние, перспективы // *Рос. нанотехнологии.* — 2012. — Т. 7, № 3-4. — С. 28–37.
6. **Мак Куин Р., Марш С., Тейлор Дж. и др.** Уравнения состояния твердых тел по результатам исследований ударных волн // *Высокоскоростные ударные явления / под ред. В. Н. Николаевского* — М.: Мир, 1973. — С. 299–427.
7. **Rekhi S., Saxena S. K., Ahuja R., et al.** Experimental and theoretical investigations on the compressibility of nanocrystalline nickel // *J. Mater. Sci.* — 2001. — V. 36, N 19. — P. 4719–4721.
8. **Syassen K., Holzapfel W. B.** Isothermal compression of Al and Ag to 120 kbar // *J. Appl. Phys.* — 1978. — V. 49, N 8. — P. 4427–4430.
9. **Физические величины / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова.** — М.: Энергоатомиздат, 1991.
10. **Зельдович Я. Б.** Об исследовании уравнения состояния с помощью механических измерений // *ЖЭТФ.* — 1957. — Т. 32, вып. 6. — С. 1577–1578.
11. **Альтшулер Л. В.** Применение ударных волн в физике высоких давлений // *Успехи физ. наук.* — 1965. — Т. 85, вып. 2. — С. 199–258.
12. **Кудакина В. А., Якушев В. В., Жуков А. Н., Рогачева А. И.** Получение фазы высокого давления нитрида кремния методом высокотемпературного ударного сжатия // *Ежегодник ИПХФ РАН.* — 2011. — Т. 8. — С. 121–127. — http://www.icp.ac.ru/media-store/_store15/upload/file/ipcr-reports/ipcr_ras_2011.pdf.
13. **Трунин Р. Ф.** Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ. — Саратов: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001.
14. **Гафаров Б. Р., Уткин А. В., Разоренов С. В.** Структура фронта слабой ударной волны в высоконаполненных композитах // *ПМТФ.* — 1999. — Т. 40, № 3. — С. 161.

*Поступила в редакцию 8/XII 2017 г.,
в окончательном варианте — 26/IV 2018 г.*