

УДК 541.126.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА В УСЛОВИЯХ ВЗРЫВНОГО НАГРУЖЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ-СЕРА И АЛЮМИНИЙ-ФТОРОПЛАСТ

^{1,2}Зелепугин С.А., ¹Иванова О.В., ³Юношев А.С., ^{1,2}Зелепугин А.С.

¹Томский научный центр СО РАН, Томск, e-mail: szel@yandex.ru;

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск;

³Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

Экспериментально и численно исследованы особенности твердофазного синтеза в смесях алюминий-сера и алюминий-фторопласт в цилиндрических ампулах в условиях взрывного нагружения. Экспериментальные результаты показали, что при использовании в качестве наполнителя смеси, способной к сверхбыстрым экзотермическим реакциям в условиях взрывного нагружения, цилиндрические ампулы разрушаются. Для выявления причин разрушения ампул проведены численные расчеты методом конечных элементов на основе модели многокомпонентной среды. Установлено, что при отражении проходящей ударной волны от нижней крышки ампулы в виде волны сжатия в нижней части ампулы наблюдается резкое повышение давления, что сопровождается ростом скорости химических превращений. Высокая скорость тепловыделения в ходе химической реакции в нижней части ампулы приводит к образованию газовой фазы, что ведет к дальнейшему росту давления и является причиной разрушения ампулы. Оценен вклад начальной пористости и дисперсности реагирующих компонентов смеси на степень разрушения цилиндрических ампул. Установлено, что чем выше начальная пористость и дисперсность компонентов смеси, тем интенсивнее повреждение ампулы, приводящие к полному разрыву корпуса ампулы.

Ключевые слова: твердофазный синтез, взрывное нагружение, многокомпонентная среда, численное моделирование

STUDING THE PECULIARITIES OF SOLID-PHASE SYNTHESIS IN THE ALUMINUM-FLUOROPLASTIC AND ALUMINUM-SULFUR MIXTURES UNDER EXPLOSIVE LOADING

^{1,2}Zelepugin S.A., ¹Ivanova O.V., ³Yunoshev A.S., ^{1,2}Zelepugin A.S.

¹Tomsk Scientific Center SB RAS, Tomsk, e-mail: szel@yandex.ru;

²National Research Tomsk State University, Tomsk;

³Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS, Novosibirsk

The paper presents the numerical and experimental studying the peculiarities of solid-phase synthesis in the aluminum-fluoroplastic and aluminum-sulfur mixtures placed in cylindrical ampoules under explosive loading. The experimental results show that the use of a mixture capable of ultrafast exothermic reactions leads to the destruction of a cylindrical ampoule under explosive loading. The numerical computations demonstrate a sharp increase in the pressure and the chemical reaction rate in the lower part of the ampoule when the transient shock wave is reflected from the bottom lid of the ampoule as a compression wave. The high rate of heat release during the chemical reaction in the lower part of the ampoule causes the formation of a gas phase, which leads to a further increase in pressure and the ampoule fracture. It is also found that the higher the initial dispersion and porosity of the mixture are, the more intensive the ampoule failure.

Keywords: solid-phase synthesis, explosive loading, multicomponent medium, numerical simulation

В настоящее время малоизученным и вследствие этого интересным для дальнейших исследований остается вопрос о возможности и перспективах твердофазного синтеза материалов, помещенных в ампулы сохранения, в условиях взрывного нагружения. Данное направление до сих пор не достигло уровня технологии из-за недостатка экспериментальных данных, а также численных методик, корректно описывающих данный процесс. В ходе ударного сжатия в реагирующих смесях протекают экзотермические реакции со значительным энерговыделением, что с одной стороны может привести к самоподдерживающему-

ся распространению химической реакции в смеси, а с другой стороны, к проблемам в виде растрескивания ампул, а также привести к их полному разрушению [1, 2].

В [3] представлены результаты исследований, направленных на изучение возможности протекания твердофазных химических реакций в детонационном режиме. Если скорость реакции будет достаточно высокой, то могут быть созданы условия для осуществления твердофазной (или безгазовой) детонации. Перспективные исследования в области взрывного прессования керамических порошков представлены в основном экспериментальными работами [4].

Проводятся эксперименты, направленные на получение новых материалов путем сочетания различных физических процессов. Так, в [5] показана возможность комбинирования сварки и компактирования взрывом с СВС для получения слоистых металлокерамических материалов.

Возможности и перспективы твердофазного синтеза материалов в условиях взрывного нагружения еще не достаточно изучены и требуют тщательных исследований. Для анализа этих процессов необходима разработка математических моделей с введением дополнительных параметров и уравнений, описывающих кинетику химических превращений с учетом начальных параметров и характеристик взаимодействующих компонентов среды, а также разработка соответствующих вычислительных алгоритмов. В совокупности с доступными экспериментальными данными такой подход расширит область применения разрабатываемых моделей и обеспечит возможность получения достоверной информации о поведении реагирующих сред, включая механизмы и кинетику физико-химических превращений и пути формирования новых состояний веществ.

Цель данной работы заключается в изучении процессов синтеза материалов в твердофазном режиме и установлении причин разрушения цилиндрических ампул сохранения, подвергаемых взрывному нагружению. Характерной особенностью проведенных исследований является комплексный подход, сочетающий эксперименты и численное моделирование.

Материалы и методы исследования

Взрывное нагружение смеси алюминия и серы

В экспериментах в качестве нагружаемого материала бралась смесь алюминиевой пудры АСД 4 марки ПАП 2 (чешуйки размером 20 мкм, толщиной несколько микрон) и порошка серы [6, 7]. Порошки перемешивались в планетарной мельнице АГО-2У в массовой пропорции 35/65 (Al/S), что соответствует стехиометрии образования сульфида алюминия Al_2S_3 . После чего порошки спрессовывались в восемь таблеток диаметром 14 мм, высотой 8 мм каждая, с пористостью $0,393 \pm 0,005$. Таблетки помещались в стальную цилиндрическую ампулу с внешним диаметром 20 мм, внутренним 14 мм, длиной 95 мм. С торцов ампула закрывалась крышками.

Параметры взрывного нагружения подбирались близкими к тем, которые обычно используются для взрывного компактирования инертных пористых наполнителей в цилиндрических ампулах [8,9]. При динамическом компактировании давление за фронтом ударной волны должно превышать 2 НВ, где НВ – твердость прессуемого материала по Виккерсу [8]. В данном случае нагружение ампулы производилось зарядом аммонита БЖВ с добавлением NaCl в про-

порции 1/1 по массе. Плотность ВВ $1,2 \text{ г/см}^3$. Внешний диаметр заряда был 50 мм, что немного больше критического для отсутствия отказов. Измеренная скорость детонации $2,8 \text{ км/с}$.

В процессе нагружения ампула вскрылась (рис. 1).



Рис. 1. Ампула после процесса взрывного нагружения

Ампула сначала вскрылась в нижней части, после чего вскрылась по всей длине. После проведения эксперимента на внутренней поверхности ампулы было обнаружено много застывших капель размером до 4 мм. Рентгенофазовый анализ собранного из ампулы материала показал, что это сульфид алюминия (альфа и омега фазы).

Взрывное нагружение смеси алюминия и фторопласта

В данной серии экспериментов в качестве нагружаемого материала бралась смесь порошков алюминия и фторопласта $Al/(-C_2F_4-)$, помещаемая в цилиндрическую ампулу. Порошки перемешивались в планетарной мельнице АГО-2У в массовой пропорции 30/70 (Al/фторопласт), что близко к стехиометрии образования фторида алюминия AlF_3 . Кроме того, в экспериментах варьировалась начальная пористость нагружаемых компонентов смеси. В первом случае начальная пористость компонентов смеси составила 0,5, во втором – 0,045. Использовались ампулы, идентичные описанным выше. Нагружение ампулы производилось зарядом аммонита БЖВ. Внешний диаметр заряда ВВ составил 45 мм. Плотность ВВ $1,0 \text{ г/см}^3$, скорость детонации составила $3,85 \text{ км/с}$.

Первую ампулу разорвало на крупные фрагменты (рис. 2).

Вторая ампула треснула по всей длине наполнителя (рис. 3).

Сохранился только верхний слой наполнителя толщиной 5 мм, представленный справа на рис. 3 в увеличенном виде. По данным дифракционного рентгеновского анализа следов реакции в этой части наполнителя нет. Для выявления причин разрушения ампул были проведены численные расчеты на основе модели многокомпонентной среды.



Рис. 2. Фрагменты ампулы после взрывного нагружения



Рис. 3. Ампула и сохранившийся в верхней части ампулы слой наполнителя после взрывного нагружения

Результаты исследования и их обсуждение

Численно в осесимметричной постановке рассмотрена задача взрывного нагружения стальной цилиндрической ампулы, содержащей пористую смесь алюминий – сера [10]. Состав смеси представлял собой 0.65 массовых долей серы и 0.35 массовых долей алюминия, что при инициировании химической реакции соответствует стехиометрии образования сульфида алюминия

Al_2S_3 . Высота цилиндрического образца смеси составила 65 мм, диаметр 14 мм. Толщина боковых стенок ампулы $\Delta h = 3$ мм, торцевых крышек – 20 мм. Внешний диаметр ампулы 20 мм. Воздействие взрывчатого вещества, окружающего ампулу, в расчетах моделировалось воздействием давления продуктов взрыва на горизонтальный и вертикальный слой материала ампулы по мере продвижения фронта детонации [11]. Скорость детонации задавалась равной 3.3 км/с на основе экспериментальных оценок.

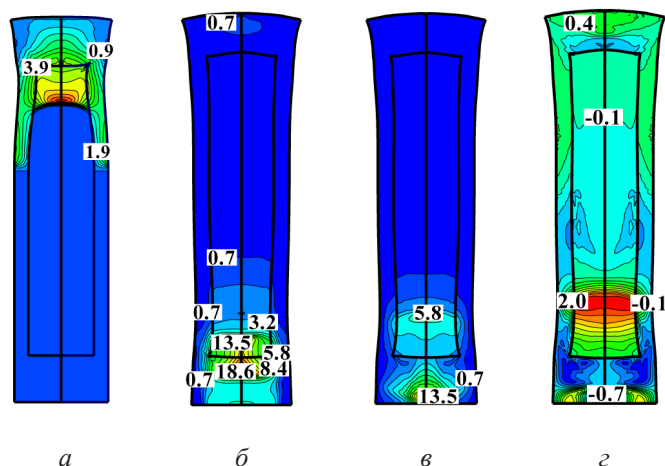


Рис. 4. Распределение изолиний давления (ГПа) в низкодисперсной смеси реагирующих пористых компонентов Al/S в осевом сечении ампулы в различные моменты времени процесса: а – $t = 10$ мкс, б – 26 мкс, в – 27 мкс, з – 28 мкс

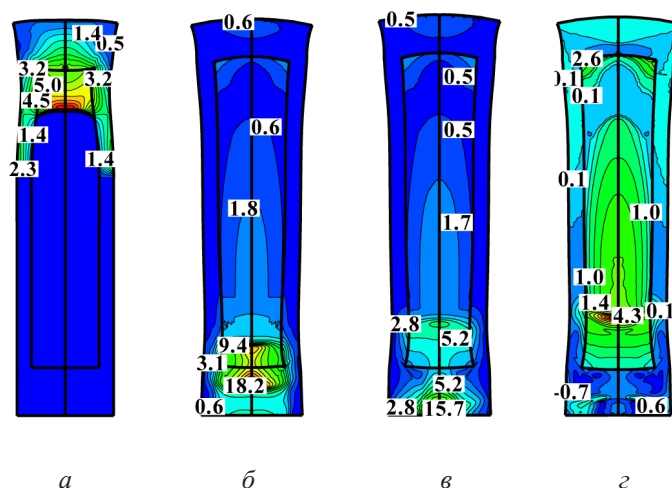


Рис. 5. Распределение изолиний давления (ГПа) в высокодисперсной смеси реагирующих пористых компонентов Al/S в осевом сечении ампулы в различные моменты времени процесса: а – $t = 10$ мкс, б – 26 мкс, в – 27 мкс, з – 28 мкс

В работе принято, что критерий начала химической реакции по давлению, а также скорость реакции зависят от начального значения дисперсности компонентов смеси. Для алюминиевого порошка и порошка серы с низкой дисперсностью были выбраны критерии начала химической реакции по температуре $T_{\eta} = 933$ К (температура плавления алюминия), по давлению $P_{\eta} = 2.0$ ГПа. Скорость химических превращений K_0 была задана 301.6 ГДж/(кг*с), $K_p = 2.0$. Для порошков алюминия и серы с высокой дисперсностью были выбраны критерии начала химической реакции по температуре $T_{\eta} = 933$ К, по давлению $P_{\eta} = 1.0$ ГПа.

Рис. 4 демонстрирует распределение изолиний давления в низкодисперсной смеси Al/S, помещенной в цилиндрическую ампулу, в различные моменты времени, характеризуя динамику ударно-волнового процесса при взрывном синтезе сульфида алюминия.

Ударная волна распространяется вдоль образца под действием продуктов взрыва, при этом фронт волны в наполнителе отстает от фронта в корпусе ампулы ввиду затрат по времени на схлопывание пор в наполнителе. При отражении ударной волны от дна ампулы в виде волны сжатия, давление в нижней части образца возрастает в несколько раз (рис. 4, б) и превышает 18 ГПа.

Рис. 5 демонстрирует распределение изолиний давления в высокодисперсной смеси Al/S, помещенной в цилиндрическую ампулу, в различные моменты времени.

При распространении ударной волны вдоль образца в высокодисперсном наполнителе наблюдаются более высокие давления по сравнению с низкодисперсной смесью, что свидетельствует о более быстром протекании химической реакции и ее вкладе в рост давления и температуры. Ударная волна, отражаясь от дна ампулы, встречается с ударной волной сжатия, распространяющейся в наполнителе, что приводит к резкому росту давления в нижней части образца (рис. 5, б) и превышает 18 ГПа. После столкновения ударные волны распространяются в противоположных направлениях (рис. 5, в). В течение некоторого времени в наполнителе наблюдаются достаточно высокие остаточные давления, более 4 ГПа для высокодисперсной смеси (рис. 5, г) и 2 ГПа для низкодисперсной смеси (рис. 4, г).

Исходя из анализа численных и экспериментальных результатов можно предположить следующую динамику распространения ударных волн при развитии твердофазного синтеза в цилиндрических ампулах сохранения, подвергаемых взрывному нагружению. При распространении проходящей ударной волны вдоль образца в наполнителе инициируется экзотермическая реакция с более высокими значениями давлений для высокодисперсной смеси. Проходящая ударная волна, отражаясь от нижней крышки ампулы в виде волны сжатия, встречается в нижней части ампулы с ударной волной, распространяющейся в наполнителе, что приводит к резкому повышению давления и скорости химических превращений в нижней части смеси. Высокая скорость тепловыделения в ходе химической реакции в нижней части ампулы, а также резкий рост давлений приводят к образованию газовой фазы, что и является причиной разрушения ампул.

Заключение

Экспериментально и численно исследованы особенности твердофазного синтеза в смесях алюминий–сера и алюминий–фторопласт в условиях взрывного нагружения при вариации начальной дисперсности исходных компонентов.

Экспериментальные результаты показали, что при использовании в качестве наполнителя смеси, способной к сверхбыстрым экзотермическим реакциям в условиях взрывного нагружения, цилиндрические ампулы разрушаются.

В результате численных исследований установлено, что при отражении проходящей ударной волны от нижней крышки ампулы в виде волны сжатия в нижней части ампулы наблюдается резкое повышение давления, что сопровождается ростом скорости химических превращений. Высокая скорость тепловыделения в ходе химической реакции в нижней части ампулы приводит к образованию газовой фазы, что ведет к дальнейшему росту давления и является причиной разрушения ампул.

Оценен вклад начальной дисперсности и пористости реагирующих компонентов смеси на степень разрушения цилиндрических ампул. Установлено, что чем выше начальная дисперсность и пористость компонентов смеси, тем интенсивнее повреждения ампулы, приводящие к полному разрушению корпуса ампулы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 14-03-00666).

Список литературы

1. Zelepugin S., Ivanova O., Yunoshev A., Zelepugin A. Destruction of cylinder ampoules with solid phase reactive mixtures under explosive loading // Letters on materials. – 2015. Vol. 5 (4). – P. 468-472.
2. Zelepugin S.A., Ivanova O.V., Yunoshev A.S., Zelepugin A.S. Problems of solid-phase synthesis in cylindrical ampoules under explosive loading // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. Vol.127, no. 1. – P. 012057-1–012057-6.
3. Долгобородов А.Ю. Механоактивированные энергетические композиты окислитель-горючее // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51, № 1. – С. 102-116.
4. Первухин Л.Б., Алымов М.И., Сайков И.В., Капустин Р.Д., Первухина О.Л., Петров Е.В. Компактирование взрывом керамических порошков // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5, № 1. – С. 57-60.
5. Алымов М.И., Первухин Л.Б., Рогачев А.С., Первухина О.Л., Сайков И.В. Комбинирование СВС и ударно-волнового компактирования для получения композиционных материалов // Письма о материалах. – 2015. – Т. 4, № 3. – С. 153-158.
6. Ivanova O., Zelepugin S., Yunoshev A., Silvestrov V. A multicomponent medium model for reacting porous mixtures under shock wave loading // Journal of Energetic Materials. – 2010. – Vol. 28, suppl. 1. – P. 303–317.
7. Зелепугин С.А., Иванова О.В., Юношев А.С., Сильвестров В.В. Развитие реакции синтеза сульфида алюминия при взрывном нагружении цилиндрической ампулы // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 434, № 5. – С. 643–647.
8. Первухина О.Л. Ударно-волновое прессование порошков многокомпонентного состава // Известия ВолГТУ. – 2006. – Выпуск 9. – С. 60-63.
9. Corelski V.A., Zelepugin S.A. Computer Simulation of Shock Wave Compaction of Powders Prepared by SHS in Cylindrical Ampoules // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1999. – Vol.8 (1). – P. 43-51.
10. Ivanova O.V., Zelepugin S.A., Yunoshev A.S., Sil'vestrov V.V. Experimental and numerical research in explosive loading of two- and three-component solid mixtures // Eurasian Chemicco-Technological Journal. – 2014. – Vol. 16, no.1. – P. 3-9.
11. Ivanova O.V., Zelepugin S.A. Explosive solid-state synthesis in the Al–S system: Influence of dispersity and duration of shock loading // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23, no.4. – P. 192–197.