

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗРЫВНОГО СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А. А. Букаемский

Научно-исследовательский физико-технический институт КрГУ Минобразования РФ
660036 Красноярск, buksir@nifti.krasnoyarsk.ru

Рассматривается физическая модель взрывного синтеза ультрадисперсного оксида алюминия, основанная на послыном разделении исходного вещества в волне сжатия по агрегатному состоянию и гранулометрическому составу. Исследована взаимосвязь между условиями синтеза и свойствами получаемого материала. Показано, что доля ультрадисперсной фракции в синтезированном порошке зависит от условий окисления металла при разлете, параметров ударно-волнового воздействия и скорости метания исходного материала в газовый объем взрывной камеры. Из экспериментальных данных определены размеры слоев и константы, характеризующие вероятность протекания парофазного окисления алюминия при взрывном синтезе. В координатах, соответствующих технологическим параметрам процесса (выход ультрадисперсной фракции, массы взрывчатого вещества и исходного металла), построена поверхность синтеза и определены параметры, наиболее благоприятные для получения вещества в ультрадисперсном состоянии.

Ключевые слова: ультрадисперсный оксид алюминия, взрывной синтез, физическая модель, послыное разделение вещества в волне сжатия, условия синтеза, свойства материала.

Интерес к ультрадисперсным материалам определяется совокупностью необычных физико-химических свойств частиц с характерным размером менее 0,1 мкм. Для этих материалов характерна сильная зависимость их свойств от условий получения [1], поэтому, несмотря на значительное разнообразие существующих способов синтеза, разработка новых методов получения вещества в ультрадисперсном состоянии является актуальной научно-технической задачей.

В работе [2] описан метод синтеза оксидов металлов в ультрадисперсном состоянии, в котором в качестве энергоносителя используется взрывчатое вещество. По традиционной классификации взрывной синтез можно отнести к классу методов, основанных на физических принципах «испарение — конденсация» [1]. Нагрев исходного материала (металл с малой насыпной плотностью) осуществляется ударной волной от контактного заряда взрывчатого вещества; далее следует свободный высокоскоростной разлет и химическое взаимодействие вещества с кислородосодержащей средой взрывной камеры.

Согласно [3] образование субмикронных частиц оксидов происходит при парофазном механизме горения металлов. Поэтому при синтезе важно организовать условия преобладаю-

щего протекания именно этого режима окисления. Методика подбора технологических параметров синтеза, позволяющих получать значительные количества вещества в ультрадисперсном состоянии, и свойства получаемых материалов приведены в [4]. На основании полученных результатов высказано предположение, что в волне сжатия происходит разделение вещества на слои, отличающиеся агрегатным состоянием и размером частиц металла. Эти различия определяют реализуемые механизмы горения металла при последующем его разлете в газовый объем взрывной камеры и, следовательно, гранулометрические характеристики синтезированных материалов.

В данной работе рассматривается физическая модель взрывного метода синтеза, основанная на послыном разделении вещества в волне сжатия. Исследуется взаимосвязь между условиями синтеза и свойствами получаемого материала.

Схема синтеза приведена в [4]. Начальная плотность взрывчатого вещества (ВВ) $\rho_{ВВ} = 1,2 \text{ г/см}^3$, высокопористой среды (алюминиевой пудры ПАП-1) — $\rho_{Al} = 0,56 \text{ г/см}^3$. Для проведения экспериментов использовалась взрывная камера объемом 160 дм³. Подрыв осуществлялся в воздушной среде при начальном

давлении 4 атм.

В работе обсуждаются результаты двух серий экспериментов, выполненных с использованием гексогена в качестве ВВ, при этом состав и начальное давление газовой среды взрывной камеры были неизменными. Для обеих серий экспериментов близки диапазоны изменения основного контролируемого параметра синтеза $M_{ВВ}/M_{Al}$, где $M_{ВВ}$, M_{Al} — массы ВВ и алюминия соответственно. В первой серии экспериментов варьирование этого параметра осуществлялось за счет изменения начальной массы алюминия при условии, что масса ВВ постоянна ($M_{ВВ} = 12,25$ г). Вторую серию опытов проводили при постоянной массе нагружаемого вещества ($M_{Al} = 60,2$ г).

В каждом эксперименте определяли выход ультрадисперсной фракции синтезированного порошка $\eta = M_d/M_{расч}$, где M_d — масса ультрадисперсного порошка, выделенного седиментационным методом, $M_{расч}$ — расчетная масса оксида алюминия, определенная из количества исходного алюминия и стехиометрических соотношений.

Полученные результаты приведены на рис. 1, а, где $r_{сб} = R_{сб}/R_{ВВ}$, $R_{сб}$ — радиус экспериментальной сборки, $R_{ВВ}$ — радиус заряда взрывчатого вещества. Видно, что каждой серии экспериментов соответствует свой характер зависимости $\eta(r_{сб}^2)$. Для серии опытов с $M_{ВВ} = const$ наблюдаются выраженный максимум при $r_{сб}^2 \approx 12$ и последующее уменьшение выхода ультрадисперсной фракции при больших значениях $r_{сб}$. Для серии экспериментов $M_{Al} = const$ зависимость $\eta(r_{сб}^2)$ линейная.

Рассмотрим подробнее процесс взрывного синтеза ультрадисперсного оксида алюминия (рис. 2, а). В определенный момент времени по взрывчатому веществу распространяется фронт детонации, а по исходному материалу — ударная волна сжатия.

В работе [5] показано, что при использовании в качестве ВВ гексогена плотностью $1,2$ г/см³ во фронте ударной волны исходное вещество сжимается до плотности, близкой к монолиту, и прогревается до температуры плавления ($T_{пл}$). Низкая начальная плотность алюминиевой пудры и цилиндрическая симметрия эксперимента позволяют предположить значительное затухание амплитуды ударного импульса (P) и температуры ударно-сжатого слоя по мере распространения ударной волны по веществу (рис. 2, б). Вследствие этого

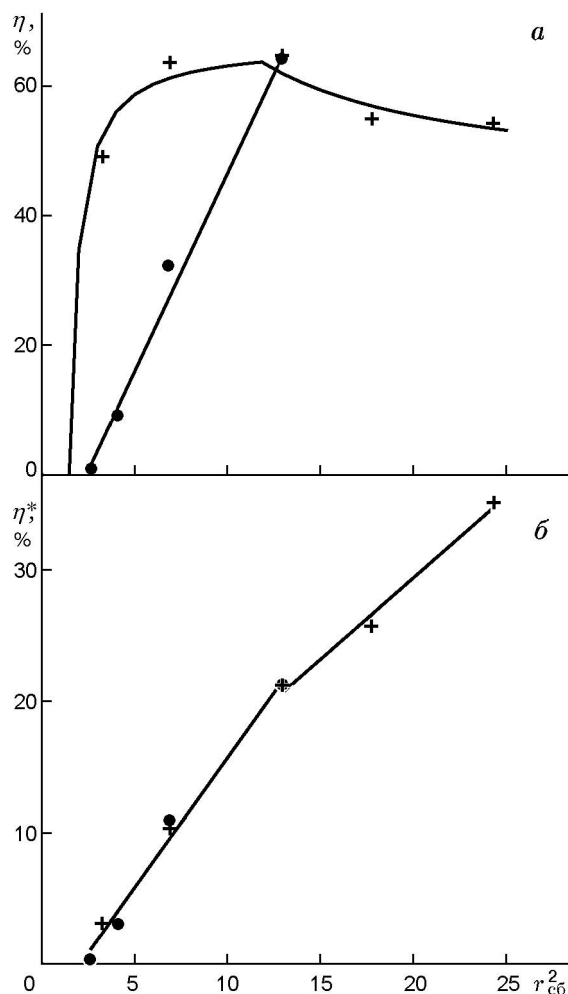


Рис. 1. Зависимости выхода ультрадисперсной фракции синтезированного порошка η (а) и η^* (б) от относительного радиуса сборки:

+ — $M_{ВВ} = const$, • — $M_{Al} = const$, сплошные линии — расчет

на определенной толщине образца температура ударно-сжатого слоя становится меньше $T_{пл}$. Таким образом, слой ударно-сжатого вещества (I), граничащий с продуктами детонации, находится в жидком состоянии. Обозначим соответствующий радиус исходного материала $R_{ж}$. При последующем разлете жидкий слой распадается на крупные капли металла [4].

Дальнейшее затухание ударной волны приводит к тому, что на определенной толщине температура ударно-сжатого слоя становится недостаточной для воспламенения металла при последующем разлете. Таким образом, материал прогрет до температур меньше температуры плавления, но выше температуры воспламенения ($T_{воспл} \approx 0,8T_{пл}$ [3]). Для ис-

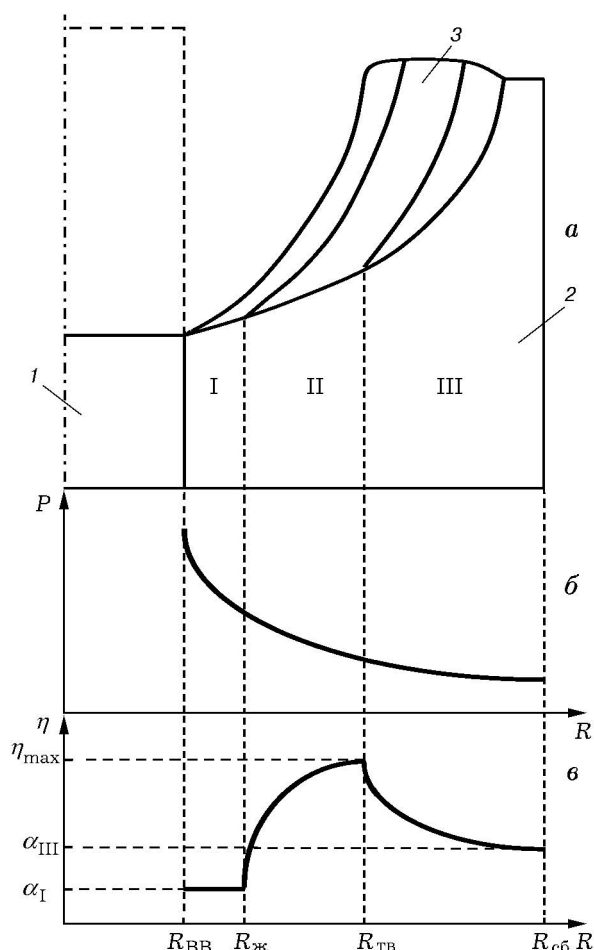


Рис. 2. Схема эксперимента (а), зависимости давления ударного сжатия (б) и выхода ультрадисперсной фракции синтезированного порошка (в) от радиуса сборки:

1 — ВВ, 2 — исходный материал, 3 — ударная волна сжатия

ходного материала такой слой (II) ограничен радиусами $R_{ж}$ и $R_{тв}$ (индекс «тв» соответствует твердому состоянию вещества). В этом случае ударно-сжатое вещество состоит из отдельных или частично спекшихся твердых частиц алюминиевой пудры, прогретых до температур, оптимальных для их последующего воспламенения. Размер частиц алюминиевой пудры ≈ 1 мкм позволяет отнести их к категории малых частиц [3], для которых характерно горение металла в парофазном режиме с образованием оксида алюминия в ультрадисперсном состоянии.

Слой III ударно-сжатого вещества также состоит из твердых частиц алюминиевой пудры, но они нагреты недостаточно для по-

следующего воспламенения. Однако ударно-волновое воздействие как бы подготавливает материал к горению, например, за счет частичного разрушения оксидной пленки на поверхности частиц металла. Именно этот слой порошка первый взаимодействует с газовой средой, поэтому в данном случае также возможен синтез оксида алюминия в ультрадисперсном состоянии.

Перейдем к безразмерным величинам $r_{ж}$, $r_{тв}$, $r_{сб}$, представляющим собой отношение соответствующих радиусов к радиусу $R_{ВВ}$. Логично предположить, что каждому слою вещества соответствует определенный выход ультрадисперсной фракции. Из геометрических соображений легко получить выражение для η :

$$r_{сб} < r_{ж}: \quad \eta = \alpha_I, \quad (1)$$

$$r_{ж} < r_{сб} < r_{тв}: \quad \eta = (\alpha_I(r_{ж}^2 - 1) + \alpha_{II}(r_{сб}^2 - r_{ж}^2))/(r_{сб}^2 - 1), \quad (2)$$

$$r_{сб} > r_{тв}: \quad \eta = (\alpha_I(r_{ж}^2 - 1) + \alpha_{II}(r_{тв}^2 - r_{ж}^2) + \alpha_{III}(r_{сб}^2 - r_{тв}^2))/(r_{сб}^2 - 1), \quad (3)$$

где α_I , α_{II} , α_{III} — доли ультрадисперсной фракции в синтезированном порошке для каждого слоя.

Можно предположить, что $\alpha_I \ll 1$, так как синтез ультрадисперсных частиц при горении крупных капель алюминия проблематичен [4]. Значение α_{II} близко к единице, потому что именно для слоя II реализуются наиболее благоприятные условия получения вещества в ультрадисперсном состоянии. Для слоя III характерен незначительный нагрев ударно-сжатого вещества, поэтому $\alpha_{III} < \alpha_{II}$.

Схематично зависимость $\eta(r_{сб}^2)$ приведена на рис. 2, в. Максимальный выход ультрадисперсной части реализуется при $r_{сб} = r_{тв}$, при больших значениях $r_{сб}$ величина η становится постоянной:

$$\eta_{max} = \alpha_{II} + (\alpha_I - \alpha_{II})(r_{ж}^2 - 1)/(r_{тв}^2 - 1); \quad (4)$$

$$\eta(r_{сб} \rightarrow \infty) = \alpha_{III}.$$

Сравнение рис. 1, а и 2, в показывает, что для серии экспериментов $M_{ВВ} = const$ зависимость $\eta(r_{сб}^2)$ подобна модельной. Характер зависимости $\eta(r_{сб}^2)$ для серии опытов $M_{Al} =$

const, по-видимому, определяется зависимостью параметра α_i от условий синтеза.

Очевидно, что величина α_i зависит как от гранулометрического и агрегатного состояния материала слоя, так и от параметров синтеза, например условий окисления. Введем параметр $K = M_{O_2}/M_{Al}$, где M_{O_2} — количество кислорода в газовом объеме взрывной камеры.

Зависимость $\eta^*(r_{сб}^2)$, где $\eta^* = K\eta$ показана на рис. 1, б. Видно, что для обеих серий экспериментов при $r_{сб}^2 < 12$ полученные значения хорошо ложатся на единую прямую:

$$\eta^* = \alpha_{II}^*(r_{сб}^2 - \beta_{II}^*), \quad (5)$$

где $\alpha_{II}^* = 1,99$, $\beta_{II}^* = 2,14$.

При $\eta^* = 0$ с учетом выражений (2), (5) получим

$$r_{сб}^2 = \beta_{II}^* = r_{ж}^2(1 - \alpha_I/\alpha_{II}) + \alpha_I/\alpha_{II}. \quad (6)$$

Из экспериментальных данных можно оценить значение коэффициента α_I . В области $r_{ж} < r_{сб} < r_{тв}$ величина α_I меньше η . При $r_{сб}^2 = 2,66$ (опыты $M_{Al} = \text{const}$) $\eta = 0,008$. Учитывая, что коэффициенты α_{II} , α_{III} близки к единице, в дальнейшем будем считать $\alpha_I = 0$.

Исходя из уравнения (6) получим, что $r_{ж}^2 = \beta_{II}^* = 2,14$. То есть при использовании в качестве ВВ гексогена насыпной плотности радиус образца алюминиевой пудры, переводимой в ударной волне в жидкое состояние, равен $R_{ж} = 1,46R_{ВВ}$.

При $r_{сб}^2 > 12$ зависимость $\eta^*(r_{сб}^2)$ также линейная, однако наклон прямой меняется: $\alpha_{III}^* = 1,24$. По-видимому, это связано с изменением режима окисления металла. Значение $r_{тв}^2$, определенное из пересечения двух прямых линий (см. рис. 1, б), равно 11,48. Таким образом, $R_{тв} = 3,39R_{ВВ}$.

Из уравнений (2), (5) находим, что

$$\alpha_{II} = \alpha_{II}^*(r_{сб}^2 - 1)(M_{Al}/M_{O_2}). \quad (7)$$

Из геометрических соображений получим связь между величинами $M_{ВВ}$, M_{Al} и $r_{сб}$:

$$M_{Al} = M_{ВВ}(\rho_{Al}/\rho_{ВВ})(r_{сб}^2 - 1). \quad (8)$$

Для области параметров $r_{ж} < r_{сб} < r_{тв}$ из уравнений (7), (8) имеем

$$\begin{aligned} \alpha_{II} &= \alpha_{II}^*(\rho_{ВВ}/\rho_{Al})(M_{O_2}/M_{ВВ}) = \\ &= \alpha_{II}^*(\rho_{ВВ}/\rho_{Al})(M_{Al}/M_{ВВ})(M_{O_2}/M_{Al}). \end{aligned} \quad (9)$$

Видно, что доля ультрадисперсной фракции в синтезированном порошке для слоя, ограниченного радиусами $R_{ж}$ и $R_{тв}$, определяется условиями окисления металла при разлете (M_{O_2}/M_{Al}), интенсивностью ударно-волнового воздействия ($\rho_{ВВ}/\rho_{Al}$) и скоростями метания исходного материала ($M_{ВВ}/M_{Al}$). Коэффициент α_{II}^* , по-видимому, имеет физический смысл вероятности осуществления парофазного механизма окисления алюминия при взрывном синтезе.

Для области параметров $r_{сб} > r_{тв}$ по аналогичной схеме легко получить выражение

$$\alpha_{III} = \alpha_{III}^*(\rho_{ВВ}/\rho_{Al})(M_{Al}/M_{ВВ})(M_{O_2}/M_{Al}). \quad (10)$$

Видно, что для серии экспериментов $M_{ВВ} = \text{const}$ значения α_{II} , α_{III} постоянны и равны 0,713 и 0,446 соответственно. Для серии экспериментов $M_{Al} = \text{const}$ величина α_{II} зависит от количества применяемого ВВ и изменяется от 0,096 до 0,713.

Окончательно получим следующие выражения для выхода ультрадисперсной фракции синтезированного порошка в обеих сериях экспериментов:

$M_{ВВ} = \text{const}$:

$$r_{сб} < r_{ж}: \quad \eta = 0, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} r_{ж} < r_{сб} < r_{тв}: \quad \eta &= \alpha_{II}^*(\rho_{ВВ}/\rho_{Al})(M_{O_2}/M_{ВВ}) \times \\ &\times (r_{сб}^2 - r_{ж}^2)/(r_{сб}^2 - 1), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} r_{сб} > r_{тв}: \quad \eta &= (\rho_{ВВ}/\rho_{Al})(M_{O_2}/M_{ВВ}) \times \\ &\times (\alpha_{III}^*(r_{сб}^2 - r_{тв}^2) + \alpha_{II}^*(r_{тв}^2 - r_{ж}^2))/(r_{сб}^2 - 1), \end{aligned} \quad (13)$$

$M_{Al} = \text{const}$:

$$r_{сб} < r_{ж}: \quad \eta = 0, \quad (14)$$

$$r_{ж} < r_{сб} < r_{тв}: \quad \eta = \alpha_{II}^*(M_{O_2}/M_{Al})(r_{сб}^2 - r_{ж}^2), \quad (15)$$

$$\begin{aligned} r_{сб} > r_{тв}: \quad \eta &= (M_{O_2}/M_{Al})(\alpha_{III}^*(r_{сб}^2 - r_{тв}^2) + \\ &+ \alpha_{II}^*(r_{тв}^2 - r_{ж}^2)). \end{aligned} \quad (16)$$

Результаты расчетов по данным формулам приведены на рис. 1, а. Видно, что предложенная модель удовлетворительно согласуется с приведенными экспериментальными данными.

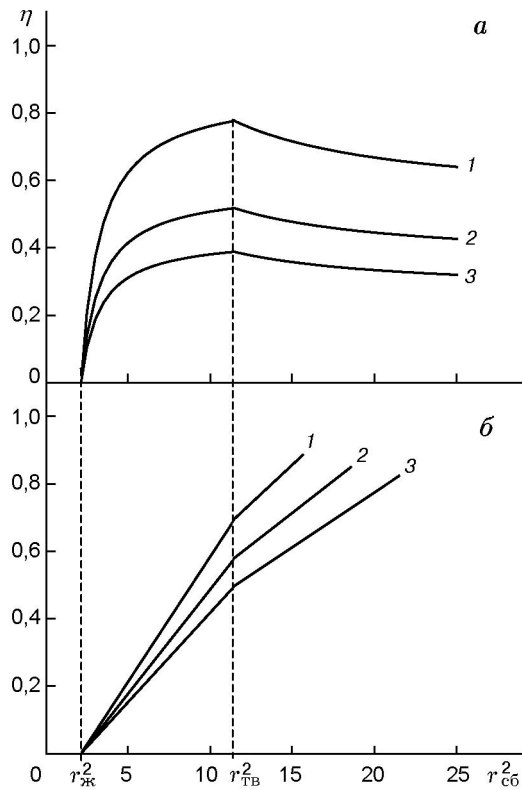


Рис. 3. Зависимости выхода ультрадисперсной фракции синтезированного порошка от относительного радиуса сборки:

a — $M_{BB} = \text{const}$: 1 — $M_{BB} = 10$ г, 2 — $M_{BB} = 15$ г, 3 — $M_{BB} = 20$ г; *б* — $M_{Al} = \text{const}$: 1 — $M_{Al} = 50$ г, 2 — $M_{Al} = 60$ г, 3 — $M_{Al} = 70$ г

Системы уравнений (11)–(13) и (14)–(16) позволяют прогнозировать выход дисперсной части в зависимости от условий синтеза (M_{BB} , M_{Al} , рис. 3). Для серии экспериментов $M_{BB} = \text{const}$ значение η_{max} реализуется при $r_{сб} = r_{ТВ}$, для опытов $M_{Al} = \text{const}$ — при $r_{сб} > r_{ТВ}$. Причем максимально возможный выход ультрадисперсной фракции синтезированного порошка реализуется при значении $M_{BB}^{\text{кр}}$, соответствующем критическому диаметру заряда ВВ, при котором еще возможна стационарная детонация.

Для определения зависимости выхода ультрадисперсной фракции синтезированного порошка от масс ВВ и алюминия подставим уравнения (8)–(10) в (1)–(3):

$$r_{сб} < r_{ж}: \quad \eta = 0, \tag{17}$$

$$r_{ж} < r_{сб} < r_{ТВ}: \quad \eta = A1/m_{BB} - B1/m_{Al}, \tag{18}$$

$$r_{сб} > r_{ТВ}: \quad \eta = A2/m_{BB} - B2/m_{Al}, \tag{19}$$

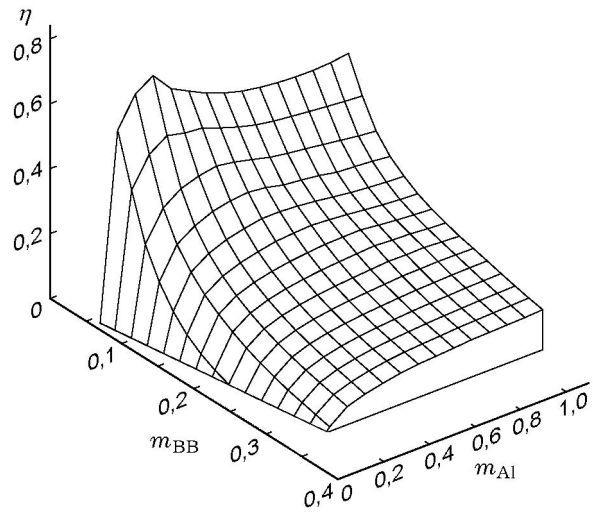


Рис. 4. Поверхность синтеза $\eta = \eta(m_{BB}, m_{Al})$

где $m_{BB} = M_{BB}/M_{O_2}$; $m_{Al} = M_{Al}/M_{O_2}$; $A1 = \alpha_{II}^*(\rho_{BB}/\rho_{Al})$; $B1 = \alpha_{II}^*(r_{ж}^2 - 1)$, $A2 = \alpha_{III}^*(\rho_{BB}/\rho_{Al})$; $B2 = \alpha_{II}^*(r_{ТВ}^2 - r_{ж}^2) - \alpha_{III}^*(r_{ТВ}^2 - 1)$.

Поверхность синтеза ультрадисперсного оксида алюминия $\eta = \eta(m_{BB}, m_{Al})$ приведена на рис. 4. Проекция поверхности на плоскость (m_{BB}, m_{Al}) ограничена следующими прямыми:

$$m_{Al} = (\rho_{Al}/\rho_{BB})m_{BB}(r_{ж}^2 - 1), \tag{20}$$

$$m_{Al} = 1,125, \tag{21}$$

$$m_{BB} = M_{BB}^{\text{кр}}/M_{O_2}, \tag{22}$$

$$m_{BB} = 0,33. \tag{23}$$

Уравнение (21) получается из стехиометрического соотношения и условия достаточности количества кислорода для полного окисления алюминия. Уравнение (22) налагает ограничения на минимально возможный заряд ВВ, а (23) — на максимальный для используемой взрывной камеры заряд ВВ. Поверхность синтеза $\eta(m_{BB}, m_{Al})$ ограничена на плоскости (m_{BB}, m_{Al}) прямой (20) вследствие того, что из первого (жидкого) слоя металла ультрадисперсный порошок не образуется.

Построенная по предложенной модели поверхность синтеза позволяет при фиксированных условиях эксперимента (M_{BB} , M_{Al} , M_{O_2}) определять выход ультрадисперсной фракции синтезированного порошка.

Из рис. 4 видно, что наиболее благоприятная для получения вещества в ультрадисперсном состоянии область синтеза находится в области малых зарядов ВВ (близких по массе к значению $M_{ВВ}^{кр}$). Рекомендуемый диапазон значений $m_{Al} = 0,1 \div 0,5$.

Следует отметить, что поверхность синтеза (см. рис. 4) построена для случая применения конкретного ВВ — гексогена плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$. Специальными исследованиями [4] было показано, что гексоген является оптимальным ВВ для синтеза вещества в ультрадисперсном состоянии. Применение более мощных ВВ (литые и прессованные сплавы ТГ) приводит к резкому уменьшению выхода ультрадисперсной фракции, что, по-видимому, связано с увеличением радиуса жидкого слоя $R_{ж}$. Использование более слабобризантного ВВ — аммонита ЖВ — сопровождается увеличением выхода ультрадисперсной фракции, однако при этом наблюдается нестабильность получаемых результатов.

В самой же модели не содержатся ограничения на тип применяемого ВВ. Данная зависимость, по-видимому, содержится в коэффициентах α_{II} и α_{III} , определяя интенсивность ударно-волнового воздействия и скорость метания слоя исходного материала (формулы (9) и

(10)). Для нахождения функциональной зависимости α_{II} и α_{III} от типа ВВ необходимо проведение значительного количества дополнительных экспериментов, что может быть предметом дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н.** Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
2. **Белошапко А. Г., Букаемский А. А., Ставер А. М.** Образование ультрадисперсных соединений при ударно-волновом нагружении пористого алюминия. Исследование полученных частиц // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 4. С. 93–98.
3. **Горение** порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. М.: Наука, 1972.
4. **Букаемский А. А.** Получение новых ультрадисперсных материалов и исследование их свойств: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Красноярск, 1995.
5. **Белошапко А. Г., Букаемский А. А.** Ударная адиабата высокопористого алюминия // Обработка материалов импульсными нагрузками: Тематический сборник. Новосибирск: СКБ ГИТ, 1990. С. 19–21.

*Поступила в редакцию 13/X 2000 г.,
в окончательном варианте — 30/VIII 2001 г.*