

ВЗРЫВНОЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

А. А. Букаемский, А. Г. Белошапко

Научно-исследовательский физико-технический институт при КрГУ, 660036 Красноярск

Исследован процесс взрывного синтеза ультрадисперсного оксида алюминия в кислородсодержащей среде. Определены условия синтеза, наиболее оптимальные для получения вещества в ультрадисперсном состоянии. Предложена физическая модель процесса. Показано, что за счет затухания амплитуды ударной волны происходит разделение ударно-сжатого материала на жидкий и твердые слои. Рассмотрены возможные механизмы горения алюминия при его последующем разлете в кислородсодержащую среду взрывной камеры. Показано, что образование ультрадисперсного порошка оксида алюминия происходит преимущественно из материала, составляющего второй слой ударно-сжатого вещества. На основании предложенной модели объяснены экспериментальные зависимости выхода дисперсной части от условий синтеза.

В настоящее время существует около 20 способов получения ультрадисперсных материалов [1, 2]. Интерес к этим материалам обусловлен их необычными физико-химическими свойствами, которые определяются особым состоянием атомов, находящихся в приповерхностном слое. Отличительной особенностью ультрадисперсных материалов является и тот факт, что их характеристики, помимо размеров частиц, сильно зависят от способа получения. Поэтому разработка новых и усовершенствование известных методов синтеза являются актуальной научной и практической задачей.

Ударные волны — уникальный инструмент воздействия на вещество, который характеризуется высокими значениями параметров (давление, температура, степень сжатия), реализующихся в материале за предельно малые времена ($\approx 10^{-6}$ с). Использование энергии взрыва для синтеза новых материалов имеет продолжительную историю, которая связана с развитием методов сохранения вещества во взрывных экспериментах и, по-видимому, начинается с работы [3]. Обзоры исследований по ампульным методам синтеза приведены в [4, 5]. В этом направлении был получен ряд интересных результатов, в числе которых следует назвать синтез алмаза и кубического нитрида бора, осуществление химических реакций во фронте ударной волны [6]. Однако ампульные методы имеют ряд недостатков: значительная металлоемкость конструкций, отрицательное влияние остаточных температур, ограничен-

ность набора сред, подвергаемых импульсному воздействию (порошки с малой начальной пористостью $K = \rho/\rho_m$, где ρ и ρ_m — плотности порошка и монолита соответственно), загрязнение синтезированных порошков материалом ампулы и др. Кроме того, ампульными методами невозможно получать вещества в ультрадисперсном состоянии.

Другое направление взрывного синтеза связано с использованием для сохранения вещества специальных взрывных камер. Такие установки первоначально создавались для синтеза двух наиболее технологически важных материалов — алмаза и кубического нитрида бора [7]. Они существенно отличаются от ампульных методов свободным разлетом синтезированного продукта в газовый объем взрывной камеры, что сопровождается быстрым охлаждением материала и стабилизацией фаз высокого давления. Получаемые материалы можно отнести к классу нанокристаллических, так как по результатам рентгеноструктурных исследований частицы микронного размера состоят из блоков с характерными размерами $4 \div 8$ нм [8].

Ультрадисперсные частицы алмаза с характерным размером ≈ 4 нм были получены при детонационном разложении взрывчатого вещества (ВВ) с отрицательным кислородным балансом [9, 10]. Образование и рост частиц происходят непосредственно в зоне химического пика за счет углерода, входящего в состав ВВ. Стабилизация кубической фазы до-

стигается при применении мощных ВВ, а ее сохранение — при свободном разлете продуктов детонации или за счет водной оболочки вокруг заряда. Систематизированные данные по влиянию свойств охлаждаемой среды на сохранение углеродной и, в частности, алмазной фракции приведены в [11]. Аналогичные порошки синтезированы при детонационном разложении различных углеводородов, как линейных, так и циклических [12]. Некоторые металлы (Pb, Ag) в ультрадисперсном состоянии получены при детонационном разложении соответствующих азидов [13].

Известны работы [14, 15] по детонации смесевых ВВ, в которые в качестве активных добавок вводили металлы (Al, Mg, Be). Однако в известных публикациях мало данных о свойствах получаемых продуктов, тем более в ультрадисперсном состоянии. Так, в [14] получена крупная фракция (более 1 мкм) порошка оксида алюминия, образующаяся при сгорании порохов и детонации смесевых зарядов и состоящая преимущественно из полых сфер. В [16, 17] сообщалось о получении ультрадисперсного порошка Al_2O_3 взрывным методом. Цилиндрический заряд ВВ окружался слоем алюминиевой пудры с высокой начальной пористостью ($K = 6$), и с верхнего торца инициировался взрыв. В ударной волне происходил разогрев исходного металла и его последующее метание в кислородсодержащую среду взрывной камеры. При некоторых параметрах синтеза удавалось организовать на стадии разлета горение металла в парофазном режиме с образованием ультрадисперсных частиц оксида алюминия.

Цель данной работы — определение параметров синтеза, наиболее благоприятных для получения вещества в ультрадисперсном состоянии.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОД СИНТЕЗА

Взрывной синтез оксида алюминия проводился в герметичной взрывной камере из нержавеющей стали объемом 160 дм³. Была предусмотрена возможность сбора синтезированного продукта через отделяющийся нижний сосуд. Имелись системы вентиляции и контроля за исходной газовой средой по двум параметрам: начальное давление p_0 и состав газа. Все описанные ниже эксперименты проводились в воздухе при $p_0 = 4$ атм.

Экспериментальные сборки представляли собой два картонных цилиндра, вставленных друг в друга. В центральный цилиндр помещался гексоген и слегка подтрамбовывался до плотности 1,2 г/см³. Плотность исходного порошкового металла, окружавшего заряд ВВ, равнялась 0,45 г/см³ ($K = 6$).

В качестве исходного металла использовалась алюминиевая пудра марки ПАП-1, состоящая из частиц чешуйчатой формы (рис. 1, а). Было показано, что распределение частиц алюминия по размерам близко к нормальному, а средний размер равен $10,7 \times 6,4$ мкм при толщине ≈ 1 мкм. Алюминиевая пудра является наиболее подходящим материалом для взрывного синтеза. Чешуйчатая форма частиц позволяет создавать среду с высокой начальной пористостью, что способствует реализации во фронте ударной волны высоких температур. Малость одного из размеров (≈ 1 мкм) обеспечивает равномерный прогрев всего объема частицы за время ударного сжатия.

Существуют определенные ограничения на массы используемых материалов. Нижняя граница (7 г) соответствует минимальному диаметру заряда ВВ, при котором процесс детонации идет стабильно [18], а верхняя — максимально допустимому (для данной взрывной камеры) заряду ВВ. Нижний предел по массе исходного металла (10 г) в данном случае определяется возможностью представительного сбора синтезированного порошка, а верхний — количеством кислорода в газовом объеме взрывной камеры. В [17] было показано, что при синтезе в кислороде трудно получить значительное количество ультрадисперсного порошка, а наиболее подходящей средой является смесь газов — окисляющего (O_2) и инертного. Этому условию вполне удовлетворяет воздух. Для увеличения верхнего предела по массе алюминия до 140 г создавалось избыточное начальное давление: $p_0 = 4$ атм. При этом как минимум в полтора раза превышалось количество кислорода (M_{O_2}), необходимое для полного окисления металла.

При снаряжении сборок велся контроль масс ВВ ($M_{ВВ}$) и исходного металла (M_{Al}), определялось соотношение $r = M_{ВВ}/M_{Al}$. В экспериментах параметр r варьировался, так как ранее [16, 17] было показано, что именно величина r в значительной степени определяет свойства синтезированного материала.

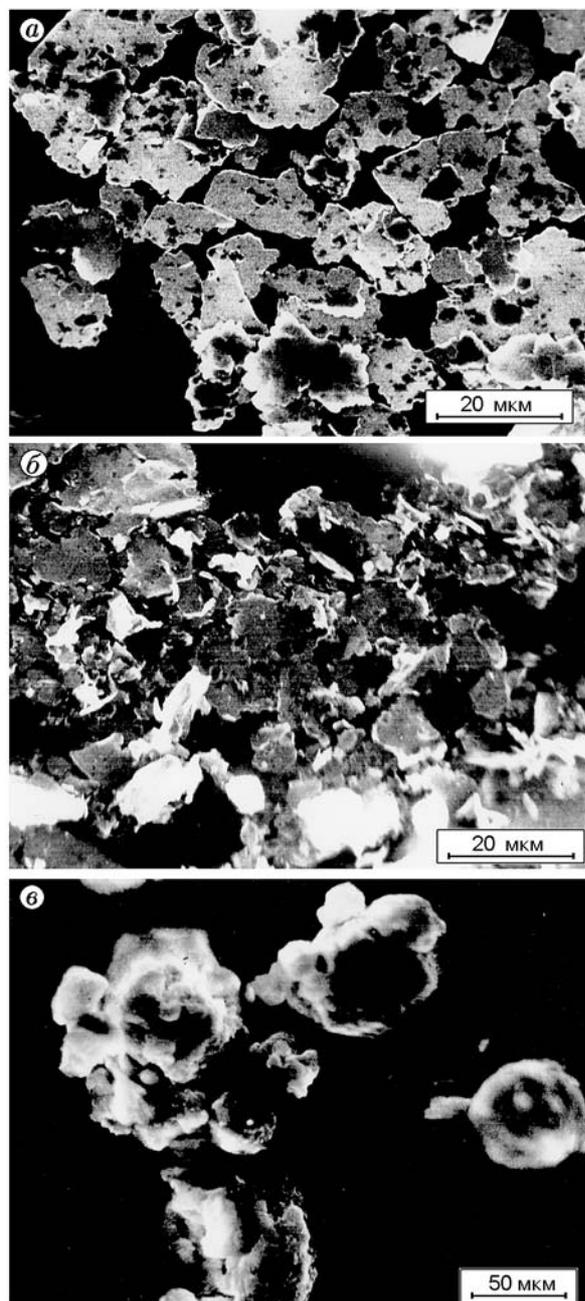


Рис. 1. Типичные фотографии алюминиевой пудры ПАП-1 (а) и порошков, синтезированных в среде CO_2 при $r = 0,1$ (б) и $0,41$ (в)

Варьирование параметра r осуществлялось двумя способами: за счет изменения $M_{\text{ВВ}}$ при $M_{\text{Al}} = \text{const}$ ($0,05 < r_1 < 1,48$) и за счет изменения M_{Al} при $M_{\text{ВВ}} = \text{const}$ ($0,1 < r_2 < 1,03$).

В первой серии экспериментов поддерживалось соотношение $M_{\text{O}_2}/M_{\text{Al}} \approx 3$. Во вто-

рой серии этот диапазон достаточно широк: $1,5 < M_{\text{O}_2}/M_{\text{Al}} < 15$. Для этих экспериментов можно считать близкими параметры ударно-волнового нагружения исходного материала.

После подрыва и оседания порошка стравливалось избыточное давление, камеру вентилировали. Синтезированный порошок извлекали из взрывной камеры и определяли массу собранного порошка ($M_{\text{п}}$). Следует отметить, что эта масса почти всегда не совпадает с полной теоретической массой оксида ($M_{\text{п}}^0$), определенной из стехиометрических соотношений. Это связано с тем, что часть синтезированного порошка, возможно, в виде капель металла долетает до стенки камеры и достаточно крепко с ней соединяется. В дальнейшем, окисляясь, эта часть материала образует прочную корку оксида. Специальными исследованиями было показано, что практически вся ультрадисперсная фракция содержится в собранном порошке. Далее седиментационным методом [19] из собранного продукта выделяли ультрадисперсную часть порошка. Определяли массы ультрадисперсной ($M_{\text{д}}$) и крупной ($M_{\text{к}}$) фракций, выход ультрадисперсной части ($h = M_{\text{д}}/M_{\text{п}}^0$) и долю собранного порошка ($g = M_{\text{п}}/M_{\text{п}}^0$).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости выхода ультрадисперсной части и доли собранного порошка от параметра r для двух серий экспериментов приведены на рис. 2. Видно, что доля собранного порошка достигает 86 %, причем зависимость $g(r)$ имеет выраженный максимум в области $r = 0,2 \div 0,3$. Зависимость $h(r)$ имеет аналогичный характер, что свидетельствует о том, что в обеих сериях экспериментов доля дисперсной части в собранном порошке ($M_{\text{д}}/M_{\text{п}}$) монотонно убывает при возрастании r .

Для серии экспериментов при $M_{\text{Al}} = \text{const}$ на кривой зависимости $h(r)$ можно выделить две области — благоприятную для синтеза вещества в ультрадисперсном состоянии ($r < 0,2$) и неблагоприятную ($r > 0,2$), где выход дисперсной части резко падает практически до нуля (см. рис. 2,а). Видно, что при $r < 0,2$ выход дисперсной части h практически постоянен и равен 64 %.

В экспериментах при $M_{\text{ВВ}} = \text{const}$ зависимость $h(r)$ имеет выраженный максимум при $r = 0,2$ и в исследуемом диапазоне $r = 0,1 \div 1,03$

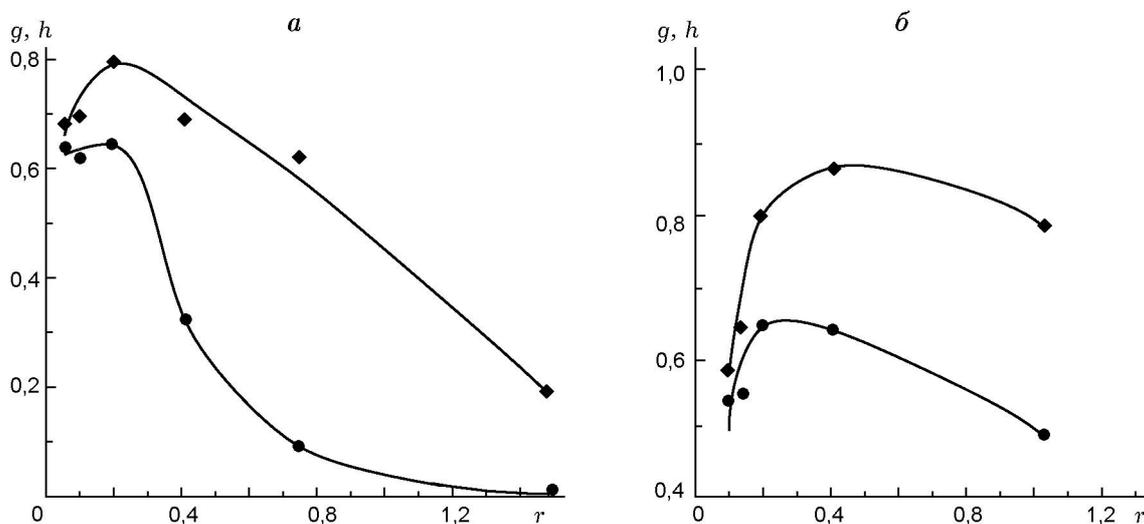


Рис. 2. Зависимости доли собранного порошка (♦) и выхода дисперсной части (•) от параметра r для экспериментов при $M_{Al} = \text{const}$ (а) и $M_{BB} = \text{const}$ (б)

выход дисперсной части меняется незначительно: от 0,49 до 0,64 (см. рис. 2,б). Отличный от первой серии экспериментов характер поведения $h(r)$, по-видимому, связан со значительным изменением условий окисления металла при разлете (M_{O_2}/M_{Al}). Для данной серии экспериментов при $r = 0,2$ реализуется максимальный выход ультрадисперсного порошка, при этом $M_{O_2}/M_{Al} = 3$. По-видимому, данные параметры синтеза можно считать оптимальными для получения порошка оксида алюминия в ультрадисперсном состоянии.

При получении ультрадисперсного порошка, а особенно при накоплении его в значительных количествах важным критерием является количество ультрадисперсной части M_d , полученное за один подрыв. Зависимость $M_d(r)$ приведена на рис. 3. Видно, что при $r > 0,2$ количество ультрадисперсного порошка резко убывает и зависимость $M_d(r)$ одинакова для первой и второй серий экспериментов. Причем значение M_d не зависит от количества исходного порошка алюминия, так как в первой серии экспериментов $M_{Al} = 60$ г, а во второй серии масса Al изменяется от 60 до 11,6 г.

При $r < 0,2$ в опытах, где $M_{Al} = \text{const}$, количество синтезированного ультрадисперсного порошка практически постоянно. При $M_{BB} = \text{const}$ с уменьшением r количество синтезированного ультрадисперсного порошка возрастает, однако при этом выход дисперсной части h убывает (см. рис. 2,б). Это также свидетельствует о том, что параметр $r = 0,2$ оптима-

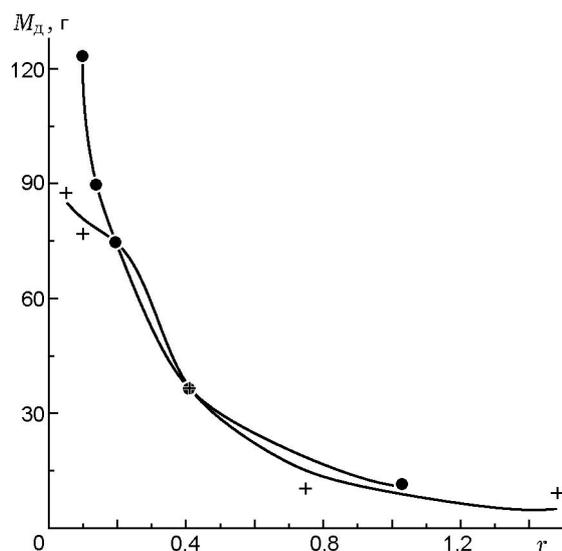


Рис. 3. Зависимости количества дисперсного порошка от параметра r для экспериментов при $M_{Al} = \text{const}$ (+) и $M_{BB} = \text{const}$ (•)

лен для получения ультрадисперсного порошка Al_2O_3 .

Образование частиц оксида субмикронного размера происходит при окислении металла в парофазном режиме [14]. Поэтому в нашем случае задача получения ультрадисперсных частиц Al_2O_3 сводится к подбору параметров синтеза, при которых алюминий горит преимущественно в этом режиме.

По классификации Бржустовского — Глассмана [14] алюминий относится к классу

«нелетучий металл — нерастворимый оксид». Алюминию свойственно горение в паровой фазе, но оно достаточно проблематично из-за наличия оксидной пленки на поверхности частиц, обладающей хорошими защитными свойствами. Режим горения в значительной степени определяется размером частиц, хотя понятие «размер» зависит от температуры и состава окружающей среды, характеристик металла и условий теплообмена [14]. Следует отметить, что при взрывном синтезе реализуются благоприятные условия для горения алюминия в паровой фазе: частицы металла нагреты до высоких температур, скорость их разлета в кислородсодержащую газовую среду равна нескольким километрам в секунду.

Нагрев исходного материала во фронте ударной волны является как бы предварительным, однако именно он и размеры частиц металла определяют возможность реализации конкретного режима горения при последующем свободном разлете.

Для исследования морфологического состояния вещества на стадии разлета была проведена серия экспериментов при $M_{Al} = \text{const}$ с использованием CO_2 в качестве газовой среды взрывной камеры. В этих экспериментах исследовалась возможность за счет использования более химически инертного газа затормозить горение алюминия на стадии разлета CO_2 подавался в нижнюю часть камеры и вытеснял воздух.

Было показано, что в области параметров, благоприятных для синтеза вещества в ультрадисперсном состоянии ($r \leq 0,2$), полученный порошок состоит преимущественно из частиц исходной алюминиевой пудры, одиночных и частично спекшихся друг с другом (см. рис. 1, б). Рентгенометрия порошков показала наличие алюминия, количество оксида незначительно и находится на уровне фона. По данным ситового анализа количество фракции с размером частиц более 50 мкм незначительно и составляет 10 и 15 % при $r = 0,1$ и 0,2 соответственно.

По данным рентгенофазового анализа при $r = 0,41$ и 0,75 порошок состоит преимущественно из оксида алюминия, содержание чистого металла незначительно. При исследовании на электронном микроскопе было обнаружено, что частицы исходной пудры отсутствуют, а синтезированные образования в основном достаточно крупные (≈ 100 мкм) и име-

ют форму сфер или образований типа «пена» (см. рис. 1, в). Их внешний вид и характерные размеры подобны частицам крупной фракции, получаемым при синтезе в кислородсодержащей среде [17]. Относительные массы порошков с размерами частиц более 50 мкм при синтезе в CO_2 и воздухе близки; например, для $r = 0,41$ они равны 75 и 80 % соответственно. По-видимому, при $r = 0,41$ и 0,75 CO_2 не является инертной средой и по своим окислительным свойствам близок к воздуху.

Эксперименты при $r = 0,41$ и 0,75 (неблагоприятная область синтеза) проведены с относительно тонкими слоями порошка алюминия — отношение радиусов наружной и внутренней оболочек сборки ($R_{Al}/R_{ВВ}$) равно 2,65 и 2,07 соответственно. С другой стороны, при $r = 0,1$ $R_{Al}/R_{ВВ} = 5$, а при $r = 0,05$ — $R_{Al}/R_{ВВ} = 7,14$.

В работе [17] показано, что при использовании в качестве ВВ гексогена в алюминиевой пудре ($K = 6$) во фронте ударной волны реализуется температура, достаточная для плавления металла ($T_{пл}$). За счет высокой начальной пористости среды и из-за цилиндрической симметрии экспериментальной сборки амплитуда ударной волны быстро затухает и в какой-то момент температура ударно-сжатого слоя становится меньше $T_{пл}$, но еще достаточно для последующего воспламенения металла. Таким образом, в исходном металле, сжатом ударной волной, происходит разделение на слои, отличающиеся своим агрегатным состоянием. Слой алюминия, прилегающий к продуктам детонации, находится в жидком состоянии, а последующий — в твердом, но нагретом выше характерной температуры воспламенения ($T_{воспл}$). При последующем разлете в кислородсодержащую среду взрывной камеры в зависимости от размера частиц и их агрегатного состояния окисление алюминия идет по различным механизмам.

Согласно предложенной выше послыной модели можно предположить следующие режимы горения алюминия при разлете. Жидкий слой металла при расширении диспергируется на крупные капли, которые при взаимодействии с кислородом покрываются оболочкой оксида. В дальнейшем реализуется механизм поверхностного горения. Окисление металла происходит за счет диффузии кислорода через оксидную оболочку. Внешний вид крупной фракции синтезированного порошка (см. рис. 1, в)

позволяет предположить, что в процессе окисления слой оксида жидкий, и под действием паров металла он расширяется до полых сфер или образований типа «пена». Размер полых сфер в 2–3 раза крупнее частиц исходного металла [14], что позволяет нам оценить размер капель металла в $50 \div 100$ мкм.

Слой, нагретый в ударной волне до температуры ниже $T_{пл}$, но достаточной для воспламенения алюминия, представляет собой отдельные и частично спекшиеся между собой частицы исходной алюминиевой пудры. Согласно [14] их можно отнести к категории малых частиц. При разлете и взаимодействии с кислородом частицы покрываются тонким слоем оксида. Далее происходят быстрый перегрев металла и разрыв оксидной оболочки частицы. Последующее горение алюминия в паровой фазе приводит к образованию оксида алюминия в ультрадисперсном состоянии.

В серии экспериментов с $M_{ВВ} = \text{const}$ при $r \geq 0,2$ наблюдается высокий выход ультрадисперсного порошка. По-видимому, это связано с улучшением условий окисления металла (M_{O_2}/M_{Al}), вследствие чего часть алюминия из жидкого слоя также стораёт в паровой фазе. Как и в предыдущем случае, происходят перегрев металла и разрыв покрывающей его оксидной оболочки.

Уменьшение выхода дисперсной части, особенно для серии с $M_{ВВ} = \text{const}$ при $r \leq 0,2$, можно объяснить, предположив существование третьего, внешнего слоя алюминия, нагретого во фронте ударной волны до температур ниже $T_{воспл}$. В этом случае отдельные частицы пудры окисляются за счет медленного поверхностного горения на завершающих стадиях синтеза. Воспламенение их происходит за счет повышения температуры газовой среды взрывной камеры. В результате образуются сферические частицы оксида с характерным размером порядка 4 мкм и полые сферические оболочки диаметром ≈ 10 мкм. Конденсированные продукты такого вида также наблюдаются в синтезированном порошке [17].

Таким образом, на основании приведенных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Для конкретных экспериментальных условий (объем взрывной камеры, начальное давление воздушной среды, марка исходного порошка алюминия и его начальная плотность) определена область параметров по $r =$

$M_{ВВ}/M_{Al}$, благоприятная для синтеза оксида алюминия в ультрадисперсном состоянии: $r < 0,2$.

2. Показано, что наиболее оптимальными по параметрам h , g , M_d условиями синтеза являются значения: $r = 0,2$ и $M_{O_2}/M_{Al} = 3$, при этом $h = 64\%$, $g = 80\%$, $M_d = 74,5$ г, $M_d/M_{Al} = 1,25$.

3. Предложена физическая модель процесса синтеза оксида алюминия в ультрадисперсном состоянии. Показано, что за счет затухания амплитуды ударной волны происходит разделение материала по агрегатным состояниям:

а) жидкий слой металла ($T \approx T_{пл}$);

б) слой, состоящий из твердых частиц исходной алюминиевой пудры, прогретых до температур $T_{воспл} < T < T_{пл}$;

в) слой, состоящий из твердых частиц алюминиевой пудры при $T < T_{воспл}$.

4. Показано, что ультрадисперсный порошок оксида алюминия образуется преимущественно из второго слоя ударно-сжатого вещества. На основании предложенной модели объяснены зависимости выхода дисперсной части от параметров синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морохов И. Д., Трусев Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
2. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
3. Рябинин Ю. Н. О некоторых опытах по динамическому сжатию вещества // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26, вып. 12. С. 2661–2666.
4. Duvall G. E., Graham R. A. Shock transitions under shock wave loading // Rev. Mod. Phys. 1977. V. 49, N 3. P. 523–579.
5. Davison D., Graham R. A. Shock compression of solids // Phys. Reports. 1979. V. 55, N 4.
6. Бацанов С. С. Твердофазные химические реакции в ударных волнах: кинетические исследования и механизм // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 1. С. 115–128.
7. Дробышев В. Н. Детонационный синтез сверхтвердых материалов // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 5. С. 158–160.
8. Ададунов Г. А., Балугев А. В. и др. Некоторые свойства алмаза, полученного взрывным методом // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1977. Т. 13, № 4. С. 649–653.
9. Ставер А. М., Губарева Н. В., Лямкин А. И., Петров Е. А. Ультрадисперсные

- алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 5. С. 100–103.
10. **Волков К. В., Даниленко В. В., Елин В. И.** Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 3. С. 123–125.
 11. **Мальков И. Ю.** Сохранение углерода во взрывных экспериментах // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 5. С. 93–96.
 12. **Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю., Титов В. М.** Синтез алмаза при динамическом нагружении органических веществ // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303, № 3. С. 625.
 13. **Сидорин Ю. Ю., Куракин С. И., Додонов В. Г.** Взрывное разложение азида серебра // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 3. С. 104–106.
 14. **Горение порошкообразных металлов в активных средах** / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. М.: Наука, 1972.
 15. **Кук М. А.** Наука о промышленных взрывчатых веществах. М: Недра, 1980.
 16. **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.
 17. **Букаемский А. А.** Получение новых ультрадисперсных материалов и исследование их свойств: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Красноярск, 1995.
 18. **Физика взрыва** / Ф. А. Баум, Л. П. Орленко, К. П. Станюкович, Р. П. Челышев, Б. И. Шехтер / Под ред. К. П. Станюковича. М.: Наука, 1975.
 19. **Коузов П. А.** Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1974.

Поступила в редакцию 31/III 2000 г.
