ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ГРИШИН ЛЕОНИД ИГОРЕВИЧ

ИМПУЛЬСНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ НАНОТЕРМИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ АЛЮМИНИЯ С ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: д.ф.-м.н. Долгобородов А.Ю.

Оглавление

Введение	. 4
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1 Реакционноспособные смеси типа металл – твердый окислитель	12
1.2 Свойства алюминия как горючего	16
1.3 Наноразмерные термитные смеси	18
Глава 2. Характеристики исследуемых материалов и использованные метод	ики. Э 1
A 1 H	21
2.1 Исследуемые материалы	21
2.2 Методики изготовления термитных смесей	24
2.2.1 Ультразвуковое перемешивание	24
2.2.2 Механохимическая активация	25
2.3. Методика измерения яркостной температуры продуктов	30
2.4. Методика измерения температуры воспламенения.	37
Глава 3. Исследование закономерностей механической активации оксида висмута и его смеси с алюминием	39
3.1 Механоактивация оксида висмута	39
3.2 Механоактивация смесей оксида висмута с алюминием	43
Глава 4. Лазерное инициирование нанотермитов	50
4.1. Введение	50
4.2. Постановка экспериментов	51
4.2.1. Изготовление НТ и определение температуры воспламенения	51
4.2.2 Подготовка образцов	54
4.2.3. Экспериментальная установка	56
4.2.4. Методика эксперимента	58

4.3. Результаты инициирования НТ лазерным импульсом	59
4.4 Видеорегистрация лазерного инициирования НТ	64
Глава 5. Электроискровое инициирование нанотермитов	76
5.1 Характеристики механоактивированной смеси.	77
5.2 Скорость распространения области реакции	81
5.3 Критические условия инициирования термитной смеси	87
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ	90
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	91
ПРИЛОЖЕНИЕ А	. 100

введение

В настоящее время во всех развитых странах мира проводятся активные исследования по получению и нано структурных энергетических материалов. В том числе изучается возможность получения быстрогорящих термитных составов на основе смесей окислитель-металл. Скорость распространения реакций в конденсированных системах во многом зависит от эффективной поверхности контакта реагентов. За счет различных способов можно достичь увеличения этой поверхности, используется: механическое или ультразвуковое наноразмерных компонентов, электрохимическое смешение осаждение, вакуумное напыление нанослоев, нанофольги и др. Обзор разнообразных [1, 2]. Термин «нанотермиты» способов найти В (НТ) стал можно использоваться примерно с 2005 г., когда НТ считались модификацией классических термитных составов, в которых размеры компонентов составляют менее 100 нанометров [3]. Благодаря улучшенной гомогенизации и чрезвычайно развитой поверхности компонентов НТ характеризуются более низким временем индукции воспламенения, более высокими скоростями и значениями теплоты реакции, превосходящими теплоту реакции органических взрывчатых веществ. Все это позволяет рассматривать НТ в качестве перспективных компонентов различных инициирующих устройств. В данной работе проведено исследование процесса импульсного инициирования НТ на основе смесей алюминия с оксидами висмута, меди и молибдена.

Актуальность темы исследования

Термитные составы на основе смесей металлов и твердых окислителей имеют долгую историю создания, исследования и применения. К традиционному использованию термитных композиций можно отнести сварку

металлов и их использование в качестве инициирующих, осветительных и зажигательных составов как писал Шидловский А.А. [4].

Традиционные термитные смеси на основе компонентов микронного размера имеют довольно высокие температуры продуктов, но относительно низкие скорости горения, порядка 1 см/с. Заметное ускорение реакций в термитных составах можно добиться с помощью наноразмерных компонентов. В 1960-ых годах в Институте химической физики АН СССР М.Я. Геном, М.С. были получены порошки ультрадисперсного алюминия [5], использование которых позволило получить заметное увеличение скоростей горения твердотопливных составов. Кроме того, было показано, что в сочетании с обычными энергоемкими материалами микронного размера, наноразмерные композиции позволяют лучше контролировать скорости выделения энергии. Это открыло области применения, выходящие за пределы твердого топлива. Однако, что касается термитных составов с наноразмерными компонентами, то их активное исследование началось только в 2000-х годах. Подобные составы наиболее часто называются нанотермитами (HT). В настоящее время имеется большое количество публикаций, как по разработке различных способов создания НТ, так и по изучению их свойств. Обзор последних достижений в этой области можно найти, например, в работах V.E. Zarko, M. Polis [6, 7]. Проведенные исследования показали, что НТ имеют ряд преимуществ. В результате увеличения поверхности контакта между горючим и окислителем и уменьшению ограничений по тепло- и массопереносу, НТ имеют более низкую температуру и задержку воспламенения, существенно более высокую скорость распространения пламени по сравнению с их микронными аналогами. Это находит свое применение при решении ряда технических задач, таких как разработка новых инициаторов, газогенераторов, микродвигателей и др. В частности, рассматривается возможность использования НТ в системах электроискрового и лазерного инициирования. Среди многообразия термитных

композиций наиболее привлекательными по энергосодержанию являются смеси Al с оксидами Cu, Mo и Bi. В данной работе было проведено исследование процесса инициирования и распространения процесса взрывного горения в данных системах при лазерном и электроискровом инициировании.

Среди способов создания НТ был выбран как традиционный способ ультразвукового смешения наноразмерных порошков, так И метод предварительной механохимической активации в шаровых мельницах, который, как было показано в предыдущих работах, позволяет получать смеси с высокими скоростями горения. Ранее были проведены исследования механоактивации составов Al/MoO₃ и Al/CuO в работах A.N. Streletskii, M.V. Sivak, A.Yu. Dolgoborodov [8, 9]. В настоящей работе проведено исследование по изменению реакционной способности Bi₂O₃ и его смеси с алюминием в процессе механоактивации.

Развитие новых способов получения наноразмерных энергетических материалов на основе смесей окислитель-горючее, а также исследование процессов инициирования и распространения горения в таких системах является актуальной задачей как для понимания закономерностей взрывного горения, так и для создания научных основ технологии создания составов с повышенными скоростями энерговыделения для новых инициирующих и зажигательных устройств.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в рамках проекта по гранту на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития Министерства науки и высшего образования РФ № 2020-1902-01-315 «Энергетика экстремальных состояний».

Цель и задачи работы

Цель работы – установить основные закономерности лазерного и электроискрового инициирования и распространения процесса горения в термитных смесях алюминия с оксидами металлов с повышенной реакционной способностью, полученных с использованием метода предварительной механохимической активации и наноразмерных исходных компонентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Изучить закономерности механической активации оксида висмута и его смеси с алюминием, определить изменение реакционной способности в зависимости от времени и условий активации. Определить температуру и задержки воспламенения, скорость горения и температуру продуктов.
- Изучить процесс импульсного лазерного инициирования нанотермитов на основе смесей алюминия с оксидами металлов, определить критические (минимальные) задержки и энергию инициирования. Исследовать влияние светопоглощающих добавок на порог инициирования.
- Исследовать закономерности электроискрового инициирования в зависимости от состава, плотности и интенсивности инициирующего импульса.
- Изучить закономерности развития и распространения процесса высокоскоростного горения при различных способах инициирования.

Научная новизна

В работе впервые исследован процесс механохимической активации смеси оксида висмута с алюминием. Показано, что в результате механической активации реакционная способность резко увеличивается, что приводит к снижению температуры начала реакции $Al+Bi_2O_3 \rightarrow Al_2O_3+Bi$. Определены оптимальные условия активации, при которых достигаются наиболее высокие скорости горения.

Впервые экспериментально измерены задержки воспламенения, минимальная энергия инициирования лазерным излучением и зависимости скорости горения и минимальной энергии лазерного импульса в широком диапазоне плотности HT Al/CuO, Al/Bi₂O₃, Al/MoO₃ и Al/NiO. Исследовано влияние светопоглощающих добавок на порог инициирования HT.

Впервые определены критические условия электроискрового инициирования механоактивированного состава Al/CuO. При низкой плотности энергии искры формируется нестационарный пульсирующий режим горения. Для получения стационарных режимов сгорания образцов с минимальным временем необходимо использовать разряд с энергией более 5 мДж/мм².

Практическая значимость работы

Результаты, полученные в ходе работы, могут быть использованы для разработки научных основ технологии получения создания новых энергетических составов с повышенными скоростями энерговыделения для инициирующих и зажигательных устройств. Определены практически важные характеристики, такие как минимальная энергия и задержки инициирования, зависимости скорости горения от компонентного состава и плотности.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Определены оптимальные условия активации для получения термитных смесей на основе оксида висмута с алюминием с наибольшей реакционной способностью. Получены зависимости температуры и задержки воспламенения, скорости горения и температуры продуктов горения Al/Bi₂O₃ от времени активации.

2. Экспериментально по определены критические (минимальные) значения плотности энергии и задержки инициирования в зависимости от состава и плотности HT Al/CuO, Al/Bi₂O₃, Al/Mo₂O₃ и Al/NiO.

3. Результаты исследования влияния светопоглощающих добавок на порог лазерного инициирования. Минимальные критические параметры инициирования получены для HT Al/CuO при введении 1% сажи.

4. Экспериментально определены критические значения энергии инициирующего импульса активированной смеси Al/CuO при электроискровом инициировании.

5. Результаты изучения развития и распространения процесса высокоскоростного горения при различных способах инициирования.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите:

Диссертационная работа Гришина Л.И. «Импульсное инициирование нанотермитов на основе смесей алюминия с оксидами металлов» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 - «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»: – формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы инициирования и протекания процессов горения в наноразмерных смесях окислитель-горючее, а также повышение реакционной способности ЭТИХ смесей счет 3a предварительной механоактивации. – областям исследования паспорта специальности, в частности:

– пункт 7. «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения ...; связь химической и физической природы веществ и систем с их ... характеристиками термического разложения, горения...»

- пункт8. «... управление процессами горения и взрывчатого превращения».

Апробация работы

работы Основные результаты диссертационной локлалывались И обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях: -Международная конференция XXI Харитоновские тематические научные чтения, Саров, 15-19 апреля 2019; XXXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, (ELBRUS 2019), March 1-6, Elbrus, Russia; VI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛаПлаз-2020»,11-14 февраля 2020, Москва; XV всероссийский симпозиум по горению и взрыву, Москва, 29 ноября – 4 декабря 2020 г.; XXXV International Conference on Equations of State for Matter (ELBRUS-2020), March 1– 6, Elbrus, Russia; Международная научная конференция "Современная Химическая физика – на стыке физики, химии и биологии", 29 ноября - 3 декабря 2021 г., Черноголовка; VII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз 2021», 23 - 26 марта 2021 г., Москва; XXXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes 2021), March 1–6, 2021, Elbrus, with Matter (ELBRUS Russia; VIII «Лазерные, Международная конференция плазменные исследования И технологии» ЛаПлаз-2022, 22 - 25 марта 2022 г., Москва.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 21 печатная работа, в том числе 8 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 13 тезисов докладов в сборниках трудов перечисленных выше конференций.

Личный вклад автора

При непосредственном участии, либо лично автором проводилось получение механически активированных образцов, измерение всех

необходимых свойств, а также обсуждение и анализ экспериментальных данных. Также с участием автора проходило планирование, подготовка и проведение экспериментов. Помимо этого, был осуществлен сбор и анализ литературы по соответствующей тематике для изучения и выдвижения гипотез.

Достоверность результатов

Достоверность результатов диссертационной работы полученных подтверждается BO производимость, использованием современного ИХ оборудования и аттестованных методик. Механическая активация проводилась шаровых мельницах, вибрационной конструкции Аронова и планетарной Активатор-2SL. Исходные материалы и продукты реакции анализировались с помощью методов электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа. Для измерения яркостной температуры использовался пирометр. Высокоскоростная съемка процессов CORDIN-222 осуществлялась помощью скоростных видеокамер С И PhantomMiroLS 310.Экспериментальные методики, приборы, оборудование – отличаются высоким уровнем разработки, что обеспечивает надежные и качественные данные. Также достоверность подтверждается частичным согласием с работами других авторов. Результаты имеют физический смысл и находят отражение в текущем представлении о предмете исследования.

Структура и объем диссертации

Работа содержит введение, 5 глав, выводы, список литературы и приложение. Общий объем работы составляет 106 страниц, включая 40 рисунков и 4 таблицы. Список использованной литературы содержит 78 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Реакционноспособные смеси типа металл – твердый окислитель

Впервые термитные составы начали использоваться в конце 19-го века после работ Г. Гольдшмидта [10, 11]. Согласно Гольдшмидту, термитная реакция – это "действие одного или нескольких восстанавливающих металлов или металлических сплавов на металлическое соединение, смесь которых, будучи воспламенённой в одной точке, продолжает гореть сама, так что образуется жидкий шлак, причём активный элемент полностью окисляется, а восстановленный металл выделяется в виде отдельных шариков, свободных от восстанавливающего металла". Изначально использовались механические смеси порошков микронных размеров. Из-за большего диффузионного расстояния для массо- и теплопереноса микронные смеси имеют невысокие скорости горения и большие задержки воспламенения по сравнению с мономолекулярными энергетическими соединениями [12]. Термиты на основе микронных порошков имеют умеренную чувствительность к удару, трению и электростатическому разряду.

В основе термитных составов лежит реакция взаимодействия между трудновоспламеняемым металлом с окислом другого металла. Примером типичной термитной смеси может быть состав Fe₂O₃ + Al. Реакция горения алюминия основана на том, что Al при высоких температурах способен окисляться за счет кислорода металлических окислов (алюминотермия). Пример такой реакции можно выразить следующим уравнением:

$$M_1 + MO = M + M_1O(1),$$

где M₁ – металл, применяемый для восстановления, МО – окисел другого металла.

Если смесь порошков алюминия и окиси железа, взятых в стехиометрическом соотношении, зажечь в одном месте, то реакция сама распространится по всей массе термита с образованием продуктов согласно уравнению:

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3 + 180$$
 ккал (2).

Температура такой реакции, измеренная с помощью оптического пирометра, равна ≈2400 градусов Цельсия [10, 11], а на основании теоретического расчета она равняется 3200°.

Реакция горения термита заключается в следующем. Для того, чтобы алюминий воспламенился, нужно с помощью воспламенительного состава или иного способа обеспечения подвода тепла перевести часть его в парообразное состояние, а окись железа должна быть при этом в жидком и диссоциированном состоянии. После сгорания парообразного алюминия выделяется такое количество тепла, которое способно перевести в парообразное состояние и другие частицы алюминия. Стоит отметить, что на практике скорость реакции в значительной степени зависит от размеров зерна алюминия. В случае очень быстрого испарения металла, может происходить разбрызгивание термитной смеси, что и наблюдается, например, при горении термита в присутствии магния, так как температура кипения магния значительно меньше температуры кипения алюминия.

При составлении термитных смесей необходимо учитывать ряд аспектов.

Во-первых, степень сродства различных металлов к кислороду, что определяется теплотой сгорания этих металлов. Теплота реакции горения вычисляется на основании закона сумм Гесса, который гласит, что тепловой

эффект реакции не зависит от пути, по которому она проходит, а зависит от химической природы и физического состояния начальных и конечных продуктов, который не будет работать в условиях решения нашей задачи, потому что в продуктах горения образуются газы, которые, которые понижают температуру горения унося с собой при улетучивании часть тепла.

$$Q_{rop} = Q - Q_1(3),$$

где Q – теплота образования продуктов сгорания из элементов, Q₁ – теплота образования взятых веществ. В термитных смесях следует применять такие металлы, которые дают наибольший тепловой эффект, и окислы, которые имеют наименьшую теплоту образования. При соблюдении этих условий реакция горения термита будет протекать максимально эффективно, то есть с выделением наибольшего количества тепла, а чем больше выделяется тепла, тем выше получается температура.

Во-вторых – условия термического распада окислителей – окислов. Характер термического распада окислителей влияет на скорость горения и воспламеняемость термитных составов. Если окислитель разлагается при сравнительно невысоких температурах (600-800°), то смесь горючего с этим окислителем воспламеняется достаточно легко. Однако, большое количество окислов разлагается только при больших температурах. Более энергичное разложение окислов наступает при температуре, при которой парциальное давление кислорода при диссоциации превышает парциальное давление его в воздухе, вследствие увеличения поверхности реакции.

При воспламенении и горении вещества одновременно протекают конкурирующие процессы – энерговыделение в результате химической реакции и тепломассообмен как внутри навески состава, так и с окружающей средой.

Баланс между этими конкурирующими процессами может быть описан в рамках теории Франк – Каменецкого [15].

Для воспламенения какого-либо материала обязательно наличие двух условий: наличие определенного запаса химической энергии, которую вещество или пиротехническая смесь может выделить при своем разложении. Эта энергия может быть, как запасенной внутри структуры самого вещества (энтальпия образования), так и выделяемой при окислительно-восстановительных реакциях горения. Суммарно эта энергия носит название энтальпия сгорания.

Нагрев воспламеняемого материала должен осуществляться ДО определенной температуры, чтобы из окислителя выделился кислород, а горючее нагрелось выше своей температуры воспламенения. Если нагревать весь объем пиротехнического состава до температуры, достаточной чтобы зажечь все горючие компоненты, температура состава резко возрастает – и сгорание происходит в форме вспышки (теплового воспламенения) или же взрыва. Существует критическое условия разделяющее 2 процесса: спокойное разложение вещества без перехода в тепловое разложение и разложение со взрывом. Это условие «теплового взрыва» еще называется критерием Франк-Каменецкого. Повышение температуры в нагреваемом пиротехническом составе сокращает время, за которое происходит вспышка. В данном случае имеется в виду, что пиросостав изначально нагревают до определенной температуры. На практике зажигание составов осуществляют не нагреванием всего объема вещества, а действием тепла на относительно тонкий слой на поверхности пиротехнической шашки или таблетки. Это можно осуществить подводом тепла от нагретого газа, от раскаленных частиц, а также контактом с раскаленным металлом, например, с нитью накаливания и др. Под действием указанных факторов происходит вспышка тонкого слоя пиротехнического состава, а при благоприятном сочетании факторов дальнейшее распространение горения.

Существует ряд моделей для описания горения твердых энергетических составов [15 - 18] хорошо описывающих горение термитных смесей при условии, что линейная скорость передачи тепла является доминирующим фактором, влияющим на скорость горения. Однако для пористых наноразмерных смесей, в которых горение распространяется со сверхзвуковой скоростью до сих пор нет единого подхода к описанию механизма процесса.

1.2 Свойства алюминия как горючего

Алюминий кристаллизуется в гранецентрированной решетке с параметром, а= 4,04 Å. Радиус атома алюминия – 1,43 Å.

Алюминий восстанавливает большинство металлических окислов до металла, энергично соединяется с галогенами, а при высоких температурах – с серой, азотом, фосфором, углеродом.

Из большого количества работ известно [19, 20], что самая первичная пленка, образующаяся на алюминии при воздействии на него воздуха при комнатной температуре, аморфна, в том смысле, что кристаллическую природу не удается выявить рентгенографически, но это не исключает возможности существования очень маленьких кристаллических образований, например, из двух молекул Al₂O₃, о чем и говорится в работе [21]. При темперах выше 500 °C на воздухе в следствие хаотического зарождения образуется сплошной слой окисных кристаллов максимально 0,1-0,2 мкм в поперечнике. Как оказалось, образующиеся на расплавленном алюминии в атмосфере воздуха пленки аморфны при 650-700 °C, тогда как при 700-710 °C возникают кристаллические пленки γ -Al₂O₃ [22].

Для окиси алюминия Al₂O₃ известны две кристаллические модификации: α- Al₂O₃ (корунд) с ромбоэдрической решеткой иγ- Al₂O₃ (глинозем), имеющая кубическую гранецентрическую решетку [23]. При окислении Al могут

образовываться также и низшие окислы (монооксид) AlO и Al₂O. Теплота диссоциации монооксида AlO равна – 97 ккал/моль.

Согласно ряду определенных различных исследований, точку плавления Al₂O₃ можно принять лежащей в пределах 2010-2050 °C, а скрытая теплота плавлении и испарения равна соответственно 58,5 и 115,7 кал/г [24].

Несмотря на большую теплоту образования Al_2O_3 , окислить Al трудно даже при высокой температуре в чистом кислороде и в мелкоизмельченном состоянии. Такое поведение Al обусловлено наличием на нем плотной пленки Al_2O_3 , совершенно непроницаемой для газов. Такая пленка является защитой против проникновения окисления в глубину металла. При комнатной температуре окисление Al фактически прекращается приблизительно через час [25]. По данным [26, 27] при хранении Al при комнатной температуре окисная пленка на его поверхности достигает за 7 дней 50-100 Å. При повышении температуры хранения алюминия вплоть до температуры плавления металла толщина пленки может достигать 2000 Å.

Пленка на переплавленном Al состоит из кристаллической γ - Al₂O₃. Такая же пленка образуется при длительном нагреве в интервале 400-500 °C. При быстром же нагреве Al до 500 °C на нем образуется аморфная пленка Al₂O₃, а до 700 °C – смесь аморфной Al₂O₃ и γ - Al₂O₃.

Al – металл, обладающий в высокотемпературной окислительной среде повышенной реакционной способностью. В естественных нормальных условиях его поверхность покрыта защитным слоем окисла. Между кинетикой реакций поверхностного окисления Al и свойствами образующегося окисла существует прямая связь [28]. Если объем окисла меньше объема вступившего в реакцию окисления металла V_{me} (критерий Пиллинга – Бэдворса $\beta = V_{ok}$ / V_{me} меньше 1), то на поверхности металла не может образоваться сплошная пленка окисла. Окисел, как правило, является пористым, в результате чего поверхность металла всегда остается открытой для окислителя. Скорость реакции окисления очень

слабо зависит от характера и скорости роста окисного покрытия на поверхности металла и изменяется по линейному закону. Если $\beta > 1$, то при окислении на поверхности металла постепенно нарастает сплошной окисный слой и реакция продолжается только за счет диффузии окислителя через этот слой. Скорость реакции обратно пропорциональна толщине окисной пленки.

1.3 Наноразмерные термитные смеси

Традиционные термитные смеси на основе компонентов микронного размера имеют довольно высокие температуры продуктов, но относительно низкие скорости горения, порядка 1 см/с. С использованием наноразмерных компонентов можно добиться существенного ускорение реакций. Развитие методов получения наноразмерных порошков различных металлов И окислителей началось в 1960-ых годах в Институте химической физики АН СССР в работах Гена М.Я., Миллера А.В., Петрова Ю.И. и др. [5, 29, 30]. Использование наноразмерного Al в твердотопливных составах позволило получить заметное увеличение скоростей горения[31]. Однако в термитных составах активное использование наноразмерных компонентов началось примерно в начале 2000-х годов. Номенклатура доступных в настоящее время наноразмерных порошков довольно велик (Al, Si, Mg, B, Ni, оксиды Cu, Ni, Mo, Ві и др.), однако наиболее часто используются составы на основе Аlв смеси с CuO, MoO₃иBi₂O₃, которые часто называются нанотермитами ИЛИ Эти обладают супертермитами. системы существенно высоким энерговыделением и позволяют получать сверхзвуковые режимы горения.

Из различных типов составов, уже получивших реальное применение, можно выделить так называемые "метастабильные межмолекулярные (или композиты" (MIC), взаимосвязанные) представляющие собой смеси окислителей [32]. MIC нанопорошков И металлов используются В

воспламенителях и других устройствах военного назначения [33, 34] взамен вредных соединений на основе свинца.

К настоящему времени накоплен обширный материал по способам получения и свойствам нанотермитов. Классификация различных составов нанотермитов и описание различных методов изготовления приведены в ряде книг и обзорных статей [1-3, 35-41]. За 20 с небольшим лет нанотермиты уже нашли свое применение в инициирующих и микро исполнительных устройствах различного применения. Однако активные исследования продолжаются до сих пор, поскольку нет точного понимания механизма высокоскоростного процесса горения. Например, если обычные термиты распространения воспламеняются при достаточно высокой температуре, превышающей температуру плавления Al, то для нанотермитов возможно воспламенение при температурах ниже 300 С.

Анализ имеющейся литературы по различным способам инициирования, что НТ имеют ряд преимуществ. В результате увеличения поверхности контакта между горючим и окислителем и уменьшению ограничений по тепло- и массопереносу, HT имеют более низкую температуру И задержку воспламенения, существенно более высокую скорость распространения пламени по сравнению с их микронными аналогами. Это находит свое применение при решении ряда технических задач, таких как разработка новых микродвигателей инициаторов, газогенераторов, И дp. В частности, рассматривается возможность использования НТ в системах электроискрового и Среди многообразия лазерного инициирования. термитных композиций наиболее привлекательными по энергосодержанию являются смеси Al с оксидами Cu, Mo и Bi. В данной работе было проведено исследование процесса инициирования и распространения процесса взрывного горения в данных системах при лазерном и электроискровом инициировании.

Среди способов создания НТ был выбран как традиционный способ смешения порошков, ультразвукового наноразмерных так И метод предварительной механохимической активации в шаровых мельницах, который, как было показано в предыдущих работах, позволяет получать смеси с Ранее были высокими скоростями горения. проведены исследования механоактивации составов Al/MoO₃ и Al/CuO [8, 9]. В настоящей работе проведено исследование по изменению реакционной способности Bi₂O₃ и его смеси с алюминием в процессе механоактивации.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДИКИ

2.1 Исследуемые материалы

В качестве объектов экспериментального исследования были выбраны термитные смеси Al с окислителями, обладающие высоким экзотермическим эффектом при горении. Из окислителей использовались CuO, MoO₃ и Bi2O3. Основные физические свойства исходных компонентов и продуктов реакции по [42, 43] представлены в Таблицах 2.1и 2.2. Следует заметить, что величина максимального теплового эффекта ряда реакций сопоставима с теплотой взрывчатого разложения обычных бризантных BB.

Материал	ρ ₀ (20°C),	T _m , ^o C	T _b , ^o C						
	г/см ³								
металлы									
Al	2,6989	660	~ 2500						
CuO	6.45	800 (decomp.)							
Bi ₂ O ₃	8.90	825	1890						
MoO ₃	4.69	795	1155						
α -Al ₂ O ₃	3.96	2050	> 3000						
Cu	8.96	1083	2600						
Мо	10.2	2620	4800						
Bi	9.80	271.4	1552						

Таблица 2.1. Основные свойства компонентов смесей и продуктов реакции

Таблица 2.2. Тепловые эффекты термитных реакций

	0	Q,		Газовыделение, 1		
Реакция	<i>Р_{ТМD},</i> г/см ³ кал/г			атм	$T_{ad,}[K]$	
		кал/см-	$[\Gamma_{raзa}/\Gamma_{cмеси}]$			
$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$	4.175	945.4	3947	0.0784	3135	
$2Al + Bi_2O_3 \rightarrow 2Bi + Al_2O_3$	7.188	505.1	3638	0.8940	3319	
$2Al + MoO_3 \rightarrow Mo + Al_2O_3$	3.808	1124	4279	0.2473	3688	
$2Al + WO_3 \rightarrow W + Al_2O_3$	5.458	696.4	3801	0.1463	3253	
$2Al + 3CuO \rightarrow 3Cu + Al_2O_3$	5.109	974.1	4976	0.3431	2843	



Al - ПП-2л



nAl (XΦ PAH)



CuO (ЧДА)



пСиО (Томск)





nMoO₃



окислители

В качестве исходных порошков использовались промышленные порошки с микронными частицами: сферический алюминий (АСД-6) со средними размерами частиц 3,6 мкм, пиротехническая (ПП-2) пудра с чешуйчатыми частицами толщиной 1-2 мкм и линейными размерами 20-100 мкм, химически чистые порошки окислителей : CuO (ЧДА) со среднемассовым размером $\langle \delta \rangle =$ $20 \div 50$ мкм; MoO₃(XЧ) $<\delta> = 40$ мкм и Bi₂O₃(XЧ) $<\delta> = 50$ мкм. Наноразмерные порошки - наноалюминий nAl<δ> ≈100 нм (получен в ИНЭПХФ РАН методом с использованием модифицированной левитационно-струйным установки MIGEN [44]). Содержание активного алюминия в порошке составляло около 90%. Порошок nCuO с размером частиц 50-80 нм и удельной поверхностью S=20 м2/г был приобретен в ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск. Нано Bi₂O₃ и MoO₃ получали путем измельчения XЧ порошков в энергоемкой планетарной мельнице «Активатор-2SL». После измельчения порошки представляли собой субмикронные конгломераты, состоящие из фрагментированных частиц размером от 20 до 200 нм. СЭМизображения использованных порошков представлены на рис. 2.1.

Для проверки размеров и чистоты исходных компонентов проводился предварительный рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализ.

Электронно-микроскопическое изучение нанопорошков проводился на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 с использованием детектора вторичных электронов и кольцевого детектора обратно-рассеянных электронов.

2.2 Методики изготовления термитных смесей

2.2.1 Ультразвуковое перемешивание

Смеси наноразмерных порошков готовились по специальной технологии в инертном растворителе с помощью мощного ультразвукового диспергатора (УЗД) МЭФ93-Т. (Рис. 2.2)



Рисунок 2.2 - Ультразвуковой диспергатор и смесь nAl/nCuO

В процессе изготовления термитов сначала в стеклянный сосуд высыпали порошки CuO или Bi₂O₃. Затем добавляли гексан (100 мл) и смесь обрабатывали ультразвуком в течение 10 минут, чтобы смешать порошок оксида с растворителем. Нанопорошок Al добавляли к смеси оксид/гексан и обрабатывали ультразвуком в течение еще 30 минут при непрерывном водяном охлаждении (без охлаждения смесь нагревалась до температуры кипения гексана через 8 минут). После обработки однородную суспензию выливали в

заземленный контейнер для сушки в вытяжном шкафу. При высыхании её поверхностный слой агрегатировался с образованием корки, которую аккуратно разрушали просеиванием через заземленные сита последовательно с размерами ячейки 0.2 мм и, при необходимости, 0.08 мм. Затем для полного удаления остатков гексана порошок помещали на сутки в эксикатор, из которого откачивали воздух до 10⁻³ бар.

Все операции с составами проводились с большой осторожностью из-за высокой чувствительности свежеприготовленных нанотермитов к трению, удару и электростатическому разряду. За один цикл изготавливалось и хранилось не более 10 г термитной смеси со следующими соотношениями компонент по массе: Al/CuO (19/81), Al/Bi₂O₃ (11/89), Al/Bi₂O₃ (13/87), Al/Bi₂O₃ (15/85), Al/Bi₂O₃ (30/70).

Для контроля качества у всех изготовленных термитных составов определялась температура воспламенения по методике из работы [9]. В частности, минимальная температура горячей поверхности T, при которой происходило воспламенение наносмеси Al/CuO с задержкой менее 0.5 секунды, составила 435°C. Причем при $T \le 433$ °C, видимой реакции не происходило вовсе даже при последующем нагреве до 500°C.

2.2.2 Механохимическая активация

Среди различных способов получения субмикронных термитных составов существенными преимуществами по производительности обладает метод предварительной механохимической активация смесей металлов и твердых окислителей в планетарных и вибрационных шаровых мельницах. При этом происходит измельчение и перемешивание порошков частиц микронного размера с созданием высокой поверхности контакта, а также образование дефектов кристаллической структуры окислителей, что позволяет увеличивать

скорость протекания реакции между реагентами, и, соответственно, повышать скорость энерговыделения в процессах горения и детонации. Например, в фторопласта механоактивированных смесях С алюминием И магнием, реагирующими с образованием твердых конечных продуктов, был получен стационарный детонационно-подобный процесс со скоростями до 1,5 км/с [45-47]. В России способ механоактивации смесей твердый окислитель металлическое горючее начал активно использоваться с начала 2000-х годов [48-50],a получаемые материалы названы механоактивированными энергетическими композитами (МАЭК). Режимы механической обработки подбираются таким образом, чтобы добиться максимально возможной однородности перемешивания и активации смеси без протекания химической реакции компонентами. Полученные результаты между показали перспективность данного направления для получения высоких скоростей химических реакций, в частности, для смесей Al с оксидом молибдена, фторопластом, перхлоратами калия и аммония и др. Аналогичный способ (ArrestedReactiveMilling) активно используется в США (Э.Л. Дрейзин с сотр.) [51].

В недавнем обзоре [47] обобщены первые данные о формировании и свойствах дефектов в результате МА ряда термитных смесей Al и Mg с MoO₃и (-CF₂-CF₂--) _n, Al, Mg). В частности, было показано образование «слабо связанного» кислорода в MoO₃ и значительное снижение температуры выделения кислорода в газовую фазу. МА обеспечивает воспламенение термитов при более низких температурах.

В данной работе МА использовалась для получения быстрогорящих термитов из исходных микронных порошков.

Процесс МА может включать не только фрагментацию компонентов, образование дефектов и образование композита, но и процессы химического взаимодействия металл-окислитель. В этой работе значительное внимание

уделено этим «паразитическим» процессам, и найдены оптимальные условия механической активации, которые позволяют получать максимальные скорости реакции и яркостную температуру продуктов.

Смешение и активацию компонентов проводили в двух типах шаровых мельниц: в вибрационной мельнице конструкции Аронова или в планетарной мельнице «Активатор-2sl» со стальными барабанами с шарами (см. рис. 2.3). Масса шаров - 200-300 г. Разовая загрузка порошков для смешения и механоактивации составляла 10-25 г. Активацию проводили циклами по 60 сек при полном времени активации t_a от 1 до 20 мин. Для характеристики механохимической активации в различных типах активаторов используют величину - доза активации D = $J \times t_a$ (кДж/г), где J - удельная энергонапряженность активатора (Вт/г). t_a - время активации (с). Максимальная энергонапряженность для мельницы Аронова составляет J = 3,7 Вт/г, а для мельницы "Ативатор-2sl" - J = 9,7 Вт/г. Далее в результатах приводятся как время активации, так и доза. В некоторых случаях для смесей, активированных в вибрационной мельнице указано Al/CuO(v), а для планетарной - Al/CuO(p). Структура МАЭК полученных определялась с помощью ренгенодифракционного анализа (XRD) на дифрактометре ДРОН-3 (медная рентгеновская трубка). Их реактивность при медленном нагревании (10 °С/мин) оценивали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и $(T\Gamma)$ использованием термогравиметрии С системы одновременного термического анализа (Netzsch STA 449C Jupiter) в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром (QMS 403 C Aelos).



Рисунок 2.3 - Схема планетарной мельницы и СЭМ изображение полученного композита Al/CuO (р)

На дифрактограммах исходной и активированной смеси Al/CuO(v) зафиксированы линии 4 фаз Al, CuO, Cu₂O, Cu. Уже в исходном образце CuO присутствует заметное количество Cu₂O и следы Cu. После механической активации фазовый состав композита не изменяется, однако содержание фаз Al и CuO уменьшается, а Cu₂O и Cu увеличивается. Это указывают на частичное протекание реакции между компонентами в процессе механической активации при дозе более 2 кДж/г. Фаза Al₂O₃ на дифрактограммах не зафиксирована. Пример дифрактограммы MAЭK Al/CuO (v) приведен на рис. 2.4.



Рисунок 2.4 – Рентгенограмма смесей активированных МАЭК Al/CuO(v), измельченных в течение 2(1) и 20 мин (2). Доза активации D = (1) 0,44 и (2) 4,4 кДж/г.



Рисунок 2.5– Тепловые эффекты (1,2) и изменение веса (3,4) во время первого (1,3) и второго (пунктир) нагревания (Al/CuO)v (8 минут, D = 1,8 кДж/г.

Были получены данные о тепловыделении в результате химического взаимодействия. Траектория кривых изменения масс (ТГ) и теплового состояния (ДСК) свидетельствует, что медленный контролируемый нагрев активированных смесей приводит к началу экзотермического выделения тепла до наступления температуры плавления частиц Al. Плавление частиц А1 блокирует фиксацию экзотермического характера взаимодействия. Фиксация экзотермического тепловыделения возобновляется после завершения плавления Al. Наблюдается вторичное также экзотермическое тепловыделение, обусловленное, по-видимому, активизацией разложения CuO с ростом температуры. Выделение тепла прекращается при выгорании вещества образца. На рис. 2.5 представлены тепловые эффекты и изменение массы в смеси Al/CuO(v) при оптимальном времени активации $t_a = 8$ мин (D = 1,8 кДж/г) в области температур нагревателя до 900°С

Максимальному тепловыделению в смеси Al/CuO(v)соответствует время активации в вибрационной мельницеt_a = 8-10 мин и для Al/CuO(p)t_a = 3-4 мин в планетарной (D=1,8÷2 кДж/г).

2.3 Методика измерения яркостной температуры продуктов

Для измерения температуры продуктов был использован метод оптической пирометрии, основанный на определении температуры тела по излучаемому потоку энергии при непрерывном спектре излучения. Основы применения оптической пирометрии для измерения температуры по различным видам регистрируемого излучения приведены в ряде изданий (см., например, [52-54]). Методы оптической пирометрии основаны на законах Кирхгофа, Планка, Стефана-Больцмана, приближении Вина и Рэлея-Джинса для теплового излучения абсолютно черного тела.

Согласно закону Кирхгофа, отношение интенсивности излучения к коэффициенту поглощения на каждой длине волны при данной температуре – величина постоянная для всех тел и зависит только от длины волны и температуры: где - спектральная плотность энергетической светимости тела; спектральный коэффициент поглощения тела; - некоторая универсальная функция длины волны и температуры.

Так называемое абсолютно черное тело (АЧТ), условное понятие, введено в пирометрии для полностью поглощающего излучение тела. Коэффициент поглощения АЧТ при любой температуре на всех длинах волн равен единице. Из закона Кирхгофа: отношение спектральной плотности энергетической светимости к спектральному коэффициенту поглощения есть универсальная для всех тел функция длины волны и температуры, являющаяся спектральной плотностью энергетической светимости АЧТ. является предельным случаем каждого теплового излучателя, законы излучения АЧТ составляют основу оптической пирометрии.

Спектральное распределение излучения АЧТ в зависимости от температуры описывается законом М. Планка:

$$b_0(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} \left[exp \left(\frac{C_2}{\lambda T} \right) - 1 \right]^{-1}$$
(2.1)

где константы $C_1 = 2\pi \hbar c^2 = 3,7412 \ 10^{-16} \text{ Вт·м}^2$ и $C_2 = \hbar c/k = 1,4388 \ 10^{-2} \text{ м·°K}$ (*с* - скорость света в вакууме; *k*– постоянная Больцмана; ћ – постоянная Планка). При $\lambda T/c_2 <<1$ закон Планка записывается в виде уравнения Вина:

$$b_0(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right)$$
(2.2).

В отличие от АЧТ реальное тело не только поглощает, излучает, но отражает и пропускает излучение. Тепловое излучение реальных тел меньше излучения АЧТ при той же температуре. Для реальных тел спектральное распределение энергии излучения в направлении нормали к поверхности излучателя при температуре *T* может быть описано произведением функции спектрального распределения энергии излучения Планка для АЧТ и функции излучательной способности тела ε (λ , *T*). ε (λ , *T*) зависит от температуры, длины волны испускаемого излучения и угла, под которым оно испускается. Для любого тела выполняется соотношение энергетического баланса: где *r* (λ , *T*) - отражательная способность и τ (λ , *T*) – прозрачность тела. Для АЧТ при любой температуре ε (λ , *T*) = $\varepsilon_0(\lambda$, *T*) = 1, *r* (λ , *T*) = τ (λ , *T*) = 0.

Величины $b(\lambda, T)$ и $\varepsilon(\lambda, T)$ являются характеристиками излучающего тела, а их отношение для равновесного излучения при данной температуре T на длине волны λ по закону Кирхгофа есть величина универсальная, не зависящая от природы тела:

 $b_0(\lambda, T)/\varepsilon_0(\lambda, T) = b(\lambda, T)/\varepsilon(\lambda, T).$

Поскольку $\varepsilon_0(\lambda, T) = 1$, то уравнение для связи излучения реальных тел с излучением АЧТ:,

Наиболее распространенные методы радиационной пирометрии основаны на определении интенсивности суммарного потока излучения (пирометрия полного излучения) или интенсивностей квазимонохроматического излучения в сравнительно узких спектральных интервалах (яркостный и цветовой методы). В данной работе для определения температуры был использован яркостный метод.

В яркостной пирометрии с помощью светофильтров выделяется спектральный диапазон, в котором измеряется поток лучистой энергии. Яркостная температура (T_b) это температура АЧТ, имеющего на длине волны λ такую же монохроматическую яркость, что и исследуемое тело с температурой $T: b (\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) b_0(\lambda, T) = b_0(\lambda, T_b)$

Часто для определения температуры яркостным методом проводится сравнение измерений в эксперименте с измерениями излучения эталонного источника с известным значением яркостной температуры. Температура может быть получена из выражения для логарифма отношения спектральных яркостей при двух температурах измеряемой $T_{3\kappa cn}$ и эталонного источника T_1 .

В условиях взрывных экспериментов, когда трудно определить излучательную способность излучающих фронтов ударных и детонационных волн, часто предполагается равенство излучательных способностей эталона и исследуемого источника $\varepsilon_I(\lambda, T_I) = \varepsilon(\lambda, T_g)$, что значительно упрощает определение T_g по соотношению регистрируемых яркостей.

$$ln\frac{b_1(\lambda,T_1)}{b(\lambda,T_n)} = ln\frac{\varepsilon_1(\lambda,T_1)}{\varepsilon(\lambda,T_n)} + \frac{C_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_1}\right).$$

В данной работе для получения значений яркостной температуры использовался стандартный метод актиничных потоков [54]. По этому методу градуировка проводится по эталонному источнику с известной площадью излучающей поверхности. В эксперименте вместо эталона на том же расстоянии помещается исследуемый объект с такой же площадью поверхности. В случае одинаковых условий градуировки и эксперимента (одинаковые коэффициенты пропорциональности между амплитудой сигнала и световым потоком; площадь светящегося объекта; коэффициент пропускания светофильтров, расстояние от светящегося объекта до фотоприемника) при наличии двух сигналов от

эталонного V_1 и исследуемого источника $V_{3\kappa cn}$ можно получить яркостную температуру, используя зависимость: $f(V_{3\kappa cn}/V_1) = f(T_R)$.

С использованием приближения Вина (2.2) в случае использования интерференционных светофильтров с узкой полосой пропускания 10-15 нм по отношению сигналов в эксперименте и в градуировочном опыте можно получить яркостную температуру объекта на длине волны λ :

$$lg (V_{3\kappa cn}/V_l) + E_{\lambda}(l_{3\kappa cn} - l_l) = 0,43429 (c_2/\lambda) (l/T_l - l/T_{3\kappa cn})$$

где E_{λ} коэффициент поглощения на длине волны $\lambda_{\lambda}l_{3\kappa cn}$ и l_{1} – толщина светофильтров.

В данной работе регистрировалось излучение продуктов со свободной поверхности зарядов. Для измерений использовался скоростной пятиканальный пирометр с временным разрешением 1 нс. Пирометр (рис. 2.6) состоит из оптической части с объективами и светоделительной системы на основе интерференционных селективных зеркал, выделяющих ПЯТЬ широких спектральных диапазонов. Световой поток от изучаемого объекта через систему объективов и светофильтров поступает на фотоприемники В оптической части использованы 2 объектива «Юпитер-9» и «Индустар-61», формирующих изображение объекта в плоскости фотоприемников. Объективы соединены трубой с внутренней диафрагмой, ограничивающей поле видимости для предотвращения паразитной засветки. В качестве фотоприемников в пирометре используются ФЭУ HamamatsuH10720-01 со спектральным диапазоном 230-870 нм. Перед ФЭУ устанавливаются интерференционные светофильтры 400, 500, 600, 700 и 800 нм с шириной полосы пропускания 10-20 нм.



Рисунок 2.6 –. Фотография и оптическая схема пирометра. Об - входной объектив; ПФ₁₋₅- интерференционные светофильтры 1-5 каналов; ЗФ₁₋₋₅ – зеркала-фильтры (45) 1-6 каналов; Ф₁₋₅- нейтральные светофильтры типа HC 1-5 каналов; ПИ₁₋₅ - приемники оптического излучения 1-5 каналов на базе ФЭУ H10721-01 Hamamtsu; CP - система регистрации на базе осциллографов LeCroy и Rigol.

Для регулировки интенсивности светового потока дополнительно перед ФЭУ помещаются нейтральные светофильтры HC-2, HC-6, HC-9 или HC-10 с известными коэффициентами поглощения на используемых длинах волн. Для регистрации сигналов использовались 4-х канальные цифровые осциллографы LeCroy 7200 или RigolDS7024 с полосами пропускания 2 ГГц и 200 МГц.

Начальная калибровка пирометра проводилась ПО излучению вольфрамовой ленточной лампы СИРШ 8,5-200-1, а в условиях взрывной камеры перед экспериментом - по свечению фронта детонации нитрометана, температура которого принималась равной 3700 К [53]. По методу актиничных потоков [54] градуировка проводится по эталонному источнику с известной излучающей поверхностью (заряд нитрометана, свечение продуктов регистрируется через диафрагму 5 мм). В эксперименте вместо нитрометана на том же расстоянии помещается исследуемый объект с той же диафрагмой. Тогда яркостная температура определяется по соотношению сигналов в градуировочном опыте и в эксперименте:

$$T_{\mathfrak{skcn}}(V) = \{ l/T_{\mathfrak{H}\mathfrak{M}} + [lg(V_{\mathfrak{H}\mathfrak{M}}/V_{\mathfrak{skcn}}) + E_{\lambda}(l_{\mathfrak{H}\mathfrak{M}} - l_{\mathfrak{skcn}})] / [0, 4329(C_2/\lambda)] \}^{-1}$$
(2.3)

где $V_{\mu M}$ и $V_{\mu K C R}$ – величины сигналов в градуировочном опыте с нитрометаном и в эксперименте, $T_{\mu M}$ =3700 К; λ - длина волны в максимуме пропускания интерференционного светофильтра; E_{λ} – коэффициент поглощения нейтрального светофильтра на длине волны интерференционного фильтра λ ; $l_{\mu M} u$ $l_{\mu K C R}$ – толщины нейтральных светофильтров в опыте с нитрометаном и в эксперименте. Ошибка определения температуры по данному методу составляет 150 К.
В работе определялась только яркостная температура продуктов. Определить значения истинной температуры не представляется возможным, поскольку нельзя оценить быстрое изменение излучающей способности продуктов с меняющимся в процессе реагирования составом без грубых и малообоснованных предположений.

2.4. Методика измерения температуры воспламенения.

Для приготовленных HT с помощью методики зажигания горячей поверхностью определялась температура воспламенения T_{hot} . Одновременно с T_{hot} определялась временная задержка воспламенения. Метод позволяет с минимальными затратами оценить оптимальные условия приготовления смесей, а главное, с достаточной степенью надежности контролировать качество изготовленной партии HT.



Рисунок 2.7 – Схема установки по измерению температуры воспламенения

Схема установки показана на рис.2.7. Нагрев воспламеняющей поверхности (толстая медная пластина) осуществлялся в муфельной печи ПМ– 700, а контроль температуры проводится медь-константановой термопарой с термостатируемым вторым спаем с точностью до 1°C. Установка позволяет устанавливать и поддерживать заданную Т поверхности подложки не менее 50 с. Навеска исследуемого порошка массой 30±1 мг помещалась в контейнер, вводилась в печь и сбрасывалась на нагретую поверхность. Задержка воспламенения определялась секундомером с точностью 1 с. Тестирование работы установки проведено по известной температуре вспышки гексогена.

ГЛАВА **3.** ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ОКСИДА ВИСМУТА И ЕГО СМЕСИ С АЛЮМИНИЕМ

Данное исследование является продолжением работ по поиску оптимальных композиций для решения задач по созданию термитных составов различного применения [8, 9, 47, 55, 56], в частности в работе [55] было показано более эффективное прожигающее воздействие на тонкие титановые пластины состава на основе наноразмерного Al, в [56] получены результаты по ударно-волновому инициированию нанотермитов. В работах [8, 9, 47] проведен наиболее оптимальных условий механохимической поиск активации композиций Al/MoO₃ и Al/CuO для получения составов с наибольшей реакционной способностью. В данном разделе приведены результаты по исследованию активации Al/Bi₂O₃.

3.1 Механоактивация оксида висмута

Предварительно были проведены исследования ПО влиянию механоактивации (MA) на изменение размеров и реакционной способности частиц оксида висмута и измельчение образование дефектной структуры в чистом оксиде при обработке в планетарной мельнице. Ранее в [57] было показано, что при механообработке в вибрационной мельнице с увеличением дозы активации измельчение исходного α-Bi₂O₃ проходит в две стадии, на первой – происходит разрушение и уменьшение размеров до 100 нм с ростом удельной поверхности до 3,2 м²/г. На второй стадии активации удельная поверхность начинает снижаться и происходит агрегирование наночастиц в крупные конгломераты. Т.е. для получения наиболее мелкого порошка необходимо проводить оптимизацию по дозе активации (масса загрузки

барабанов порошком и шарами, время обработки в зависимости от энергонапряженности активатора).



2 мин.



4 мин.

Рисунок 3.1 – SEM изображение субмикронных частиц Bi_2O_3 после механоактивации в мельнице Активатор 2sl в течение 2 мин и 4 мин.



Рисунок 3.2 – Изменение удельной поверхности в зависимотси от времени активации

В данной работе активация проводилась в планетарной мельнице. В качестве исходных порошков использовался α -Bi₂O₃ марки "х. ч." В связи с тем, что в исходном Bi₂O₃была примесь висмутита Bi₂O₂CO₃, предварительно Bi₂O₃ отжигали на воздухе при 650–670°C. Дифракционный анализ образцов после отжига показал присутствие только одной фазы α -Bi₂O₃.

Активацию Bi₂O₃проводили в планетарной мельнице Активатор 2sl по методике, описанной в главе 2, но без добавления гексана. На рис. 3.1 приведены SEM изображения частиц Bi₂O₃, обработанных в мельнице Активатор 2sl в течение 2 и 4 минут. Видно, что уже 2 мин обработки в мельнице приводит к образованию частиц субмикронного размера, а увеличение до 4 мин - приводит к агломерации "сплавлению" наночастиц. На рис. 3.2 показано изменение удельной поверхности S образцов с увеличением времени активации. S определялась из изотерм низкотемпературной адсорбции

аргона по методу БЭТ. Эти измерения проведены А.Б. Боруновой в ФИЦ ХФ РАН.

Рентгенофазовый анализ исходного и активированного Bi₂O₃ показал, что при активации происходит лишь небольшое уширения линий без существенного сдвига, фазовых изменений не обнаружено.

Реакционная способность исходного и механически активированных образцов α-Bi₂O₃была сопоставлена на примере реакции восстановления Bi₂O₃ при прогреве в атмосфере CO. На рис. 3.2 показаны ДСК и ТГ кривые и выделение кислорода.



Рисунок 3.3 – Уменьшение массы, снижение парциального давления O₂ (32) и выделение CO₂ (44) при прогреве исходного и активированных образцов Bi₂O₃ в атмосфере CO (активация в планетарной мельнице 2 и 4 мин)

Из рис.3.3 видно, что при прогреве в СО уменьшается масса образца и выделяется CO₂. Естественно полагать, что уменьшение массы обусловлено отрывом атома кислорода от оксида для образования CO₂ из CO. Дифракционные данные подтверждают, что после прогрева образцов в CO образуется фаза Bi. Следует отметить, во всех образцах присутствуют только фазы Bi₂O₃ и Bi, а в образце после 2 мин помола зафиксированы еще следы карбоната. Таким образом, протекает реакция Bi₂O₃ + CO \rightarrow Bi+CO₂. Как видно из рис. 3.3, в активированных образцах реакция начинается при более низкой температуре, чем в исходном образце, а глубина превращения (потеря массы) выше. Следует отметить, что максимальное превращение характерно для образца после 2 минут помола, т.е. для образца с максимальной удельной поверхностью. Следует отметить, что одновременно с выделением CO₂ происходит уменьшение парциального давления O₂. Это указывает на некоторое участие газофазного кислорода в образовании CO₂.

Таким образом, совокупность данных показывает, что активация Bi₂O₃ в течение 2 мин в планетарной мельнице дает достаточно мелкие наноразмерные частицы с более высокой реакционной способностью по сравнению с исходным оксидом. Активированный в таких условия порошок был использован для дальнейших исследований.

3.2 Механоактивация смесей оксида висмута с алюминием

Смесь Al+Bi₂O₃ реагирует в соответствии с уравнением:

$$2Al + Bi_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Bi + 506 кал/г$$
 (3.1)

Среди других термитных смесей эта система отличается наиболее высоким импульсом и скоростью роста давления [58]за счет выделения газообразного висмута, так как температура его кипения (1552°C)ниже температуры термитной реакции. Эти особенности открывают широкие перспективы различных практических применений нанотермита Al/Bi₂O₃ [59, 60]. Также нужно отметить низкую температуру плавления (271°C) металлического Ві и отсутствие низших оксидов Ві. Эти обстоятельства позволяют предполагать одностадийность реакции (3.1) и возможность следить за ней калориметрическими методами по теплоте плавления Ві, образующегося в результате реакции.

Для повышения реакционной способности смесей была использована предварительная механоактивация смесей Al+Bi₂O₃. Некоторые результаты по активации Al/Bi₂O_{3 приведены} в[51]. В данной работе влияние MA на структуру и реакционную способность термитной композиции Al/Bi₂O₃ сопоставлено со свойствами активированного Bi₂O₃. Реакционную способность MAЭK Al/Bi₂O₃ оценивали, как при медленном нагреве калориметрическим и дифракционным методами в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) со скоростью 10 град/мин, так и по быстром прогреве образцов при контакте с горячей поверхностью. Также были проведены опыты по измерению влияния активации на скорость Горения MAЭK.

В качестве исходных компонентов использовали α-Bi₂O₃ марки "х. ч." и алюминий марки ПП-2Л.

Смеси Al с Bi₂O₃ готовились в весовом соотношении 15/85 с небольшим избытком алюминия по отношению к стехиометрии компонентов. При помоле в барабаны добавляли гексан, чтобы избежать взрывного протекания реакции. Для полученных образцов проводили дифракционные, калориметрические, термогравиметрические и масс-спектральные измерения. Температуру

воспламенения и время задержки при контакте с горячей поверхностью измеряли по методике, описанной ранее.

Дифракционный анализ показал, что в результате активации на дифрактограммах кроме линий Al и Bi_2O_3 появляются линии Bi, свидетельствующие о начале реакции 2Al + $Bi_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Bi$ уже при минимальных дозах активации (6 мин в вибрационной мельнице и 2 мин в планетарной)

Влияние механоактивации на ускорение превращения смеси Al/Bi₂O₃ 15/85 проверяли в условиях медленного прогрева (10 град/мин) не активированных и активированных смесей в ячейке ДСК. На рис. 3.4 приведено сравнение тепловых эффектов исходной и активированной смесей.



Рисунок 3.4 – Тепловые эффекты при прогреве смеси Al/Bi2O3 15/85 до (1) и после механической активации (2, 3), кривая 3 получена при повторном прогреве активированного образца.

Кривая 1 на рис. 3.4 соответствует тепловым эффектам при прогреве смеси до активации. Два эндоэффекта при 650 и 730°С объясняются плавлением Al и фазовым переходом Bi₂O₃. Рентгенофазовый анализ прогретого образца без активации показал только фазы Al и Bi₂O₃, но отсутствует фаза Bi, таким образом реакция не протекает при прогреве исходной смеси до 750 С. Кривая 2 соответствует прогреву активированного образца. На кривой сначала виден слабый эндотермический ПИК плавления металлического Bi, который образовался в ходе активации, экзотермические пики, отвечающие 530 и 620°С, отвечающие за реакции Al и Bi₂O₃ и эндотермический пик сохранившегося Al. Таким образом, можно предположить, что, прогрев механически активированной смеси до 760°С приводит к полному протеканию реакции.

На рис. 3.5приведены кривые задержек воспламенения при контакте с горячей поверхностью. Как показано на рисунке проще всего воспламеняется образец времени активации 12 минут. Его минимальная Т воспламенения 267°С, а при T=320°С он вспыхивает мгновенно. При снижении температуры подложки ниже некоторого значения Т воспламенения не происходит. На рис. 3.5 эти температуры обозначены вертикальными стрелками.

Температура продуктов горения измерялась по методике, описанной в главе 2. Постановка опытов и пример записи яркостной температуры на 4-х длинах волн показаны на рис. 3.6. Порошки засыпались в трубку диаметром 10 мм и уплотнялись до плотности 0,4 от максимальной, инициирование проводилось электрической искрой.



Рисунок 3.5 – Задержка воспламенения активированных смесей Al/Bi₂O₃ 15/85. Время механоактивации в вибрационной мельнице 6, 12 и 15 мин для кривых 1, 2 и 3 соответственно

Регистрация свечения проводилась из центра заряда через диафрагму 5 мм. Характер записи излучения свидетельствуют о неоднородности фронта горения при выходе на поверхность образца. Максимальное значение температуры (около 3100 К) достигается через 25 мкс после появления горения на поверхности образца.



Рисунок 3.6 – Постановка опытов и яркостная температура продуктов горения Al/Bi₂O₃ 15/85 на длинах волн 500, 600, 700 и 800 нм

Также была измерена скорость горения механоактивированных смесей Al/ Bi₂O₃ 15/85 с плотностью 3,0 г/см³ (пористость 58%). Порошки порционно засыпались в пластиковые трубки с внутренним диаметром 6 мм и уплотнялись вручную. Горение инициировали нагревом нихромовой проволоки. В отверстия трубки на определённых расстояниях вводились световоды. Световое излучение продуктов горения регистрировалось фотодиодами. Получена зависимость скорости горения от времени активации. На расстоянии 60 мм от точки поджига получены скорости горения 130 м/с, 220 м/с и 180 м/с для смесей со временем активации 6, 12 и 15 мин.

Таким образом, совокупность по данным активации термитной смеси Al/Bi₂O₃показала существенное повышение ее реакционной способности. В исходной смеси Al/Bi₂O₃ реакцию между компонентами не удалось провести при T≤800°C при медленном нагреве и при T≤400°C при быстром разогреве. Механическая активация смеси компонентов сопровождается взаимодействием

между ними уже в процессе помола и приводит к резкому снижению температуры начала реакции при последующем прогреве. При малом времени активации поверхность контакта компонентов еще недостаточно велика, глубина поэтому превращения при помоле минимальна, a скорость термического превращения в диапазоне 270-500°С существенно ниже, чем для образцов, активированных в течение 12 и 15 мин (вибрационная мельница). Это приводит к тому, что воспламенение при контакте с горячей поверхностью происходит при более высоких температурах. С точки зрения параметров воспламенения и максимальной скорости горения Al/Bi₂O₃ оптимальное временя активации 12 мин в вибрационной мельнице и 8 мин в планетарной. Результаты опубликованы в работе [60].

ГЛАВА 4. ЛАЗЕРНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ НАНОТЕРМИТОВ

4.1 Введение

Работы по лазерному инициированию взрывчатых веществ были начаты в СССР еще в 1960-х годах в работах А.А. Бриша с сотрудниками [61], однако имевшиеся к тому времени лазеры были достаточно громоздкими, что не позволяло использовать их в компактных системах инициирования. В настоящее время, с появлением мощных лазерных диодов и волоконных световодов появилась возможность создания систем надежного и эффективного инициирования для мобильных устройств, в том числе для многоточечных систем направленного действия. В этом плане широко исследуются как традиционные энергетические материалы с наноразмерными добавками, позволяющими существенно повысить поглощение лазерного излучения и, соответственно, снизить минимальную энергию инициирования взрывчатых составов [62], так и наноразмерные смеси окислитель-горючее, которые рассматриваются В традиционных пиротехнических качестве замены инициаторов в пиропатронах и исполнительных устройствах различного назначения, в том числе для космических аппаратов. В настоящее время ведутся активные исследования в области поиска оптимальных составов для лазерного инициирования [63–67].

Наиболее часто используются НТ на основе наноразмерного nAl, поскольку они обладают достаточно высокой теплотой реакции, а оксидный слой Al₂O₃ на частицах nAl обеспечивает стабильность свойств и безопасность обращения. Термитные составы на основе nAl и оксидов металлов позволяют получить высокий экзотермический эффект (более чем20 кДж/см³) и способны реагировать в режиме взрывного горения со скоростями порядка 10³ м/с [68]. Описание методов изготовления и характеристики НТ можно найти в обзорной

литературе [6, 7, 35]. Самым распространённым способом получения HT является ультразвуковое смешение исходных наноразмерных порошков в жидкой среде.

В работе нашей ΜЫ исследовали инициирование импульсом малогабаритного лазерного диода с максимальной плотностью мощности излучения до 700 Вт/см²наноразмерных смесейАl с оксидами меди (CuO), висмута (Bi_2O_3), молибдена (MoO_3) и никеля (NiO). В работе определялись задержки зажигания, минимальная плотность энергии и скорость горения в зависимости от пористости и состава композиций по методике, описанной в. Также было изучено влияние инертных наноразмерных добавок, таких как сажа, графен, углеродные нанотрубки (CNT - CarbonNanotubes), наноразмерные частицы никеля на чувствительность НТ к лазерному излучению и скорость горения.

4.2 Постановка экспериментов

4.2.1 Изготовление НТ и определение температуры воспламенения

Для приготовления НТ использовались наноразмерные порошки nAl, nCuO, nBi₂O₃, nMoO₃ и nNiO. Порошки nAl, nNi и nNiO - сферические частицы со средним размером 80÷100 нм (получены в ФИЦ ХФ РАН левитационноструйным методом, М.Л. Кусков и А.Н. Жигач [44], содержание активного металла в nAl и nNi более 90%); nCuO - сферические частицы 40-50 нм (ООО «Передовые порошковые технологии»); nBi₂O₃ и nMoO₃ частицы осколочной формы с размером от 100 до 200 нм, получены размолом микронных порошков в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2SL».



Al/CuO 19/81

Al/Bi₂O₃15/85

Al/MoO₃ 30/70

Рисунок 4.1-. SEM-фотонанотермитов

Из исходных нанопорошков по технологии, описанной в Главе 2, изготавливали необходимые смеси НТ. Фотографии, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), показаны на рис. 4.1(1-3).

Порошки nAl и оксидов металлов смешивались в массовом соотношении, которое рассчитывалось по формуле: $\Psi = (F/O)_{act}/(F/O)_{st}$ Здесь F – масса Al, O – масса окислителя, подстрочные индексы *act* и *st* указывают соответственно на фактическое и стехиометрическое соотношения компонентов. Пренебрегая количеством оксидной пленки в исходном алюминии, будем считать, что Ψ =1 примерно соответствует стехиометрическому составу.

После изготовления НТ и стабилизации (временной выдержки не менее 10 суток) для контроля и оценки возможности безопасного обращения определялась температура воспламенения горячей поверхностью по методике, описанной в Главе 2.

HT	Ψ	Добавка (+1%) <i>Т_{hot}</i> , °С		t_3, c	
	1,1	- Сажа	≥455	≤0,5	
Al/CuO	1,3	- nNi	≥440	≤1,0	
		CNT ≥455		≤0,5	
		Графен	≥380	≤5,5	
Al/CuO MA 2,3 кДж/г	1,1	-	≥265	≤0,5	
Al/Bi ₂ O ₃	1,1	-	≥480	≤1,5	
	1,3	-	≥480	≤1,5	
	1,6	-	≥480	≤1,5	
Al/MoO ₃	1,2	-	≥465	≥465	

Таблица 4.1. Температура воспламенения НТ горячей поверхностью

Навеска исследуемого состава массой 20 мг сбрасывалась на нагретую поверхность массивного медного диска, при этом секундомером с точностью 0.5 с определялась задержка воспламенения исследуемой смеси на воздухе от горячей поверхности (t_3) и минимальная температура диска, при которой HT вспыхивал в 3-х опытах подряд (T_{hot}). T_{hot} измерялась с помощью термопары медь - константан с точностью ±2 °С. Данные представлены в таблице 4.1. Для составов Al/Bi₂O₃ (Ψ=3.8) и Al/NiO (Ψ=1.3) температура воспламенения превысила 505°C и вышла за допустимый предел измерений использованной термопары. Эти данные служили, с одной стороны, для контроля качества изготовленных НТ, с другой – представляли информацию для анализа механизма процесса инициирования. Следует отметить, что величина T_{hot} зависит от степени стабилизации (старения) НТ. Например, для состава Al/CuO (Ψ =1.1) в первые сутки после изготовления вспышка с $t_3 \leq 0.5$ с происходит при *T*_{hot}≥ 435°C. Также в следует отметить существенное возрастание температуры воспламенения наноразмерных составов ПО сравнению С механоактивированными, полученными микронных ИЗ компонентов (алюминиевой пудры и микронных окислителей), для которых T_{hot} менее 300 С, что может быть связано с более быстрым прогревом смесей за счет более высокой теплопроводности плоских фрагментов алюминиевых чешуек в смеси.

4.2.2 Подготовка образцов

Образцы для исследований готовились порционной загрузкой в цилиндрический канал мишени из текстолита, который с обеих сторон (фронтальной и тыльной) закрывался тонкими (0.1 мм) стеклами. Диаметр канала – (4÷8) мм, длина – (4÷10) мм. В этот объём засыпалось необходимое количество смеси, чтобы получить заданную пористость НТ. Пористость (ϵ)

выражается в % и рассчитывается по формуле: ε = (1 - ρ/ρ_{TMD})×100%,где ρ/ρ_{TMD} - относительная плотность состава в долях от теоретически максимальной плотности смеси.

В частности, для базовых смесей HT Al/CuO (Ψ =1.1), Al/Bi₂O₃ (Ψ =1.6), Al/MoO₃ (Ψ =1.2) и Al/NiO (Ψ =1.3) использовались для расчетов (соответственно) следующие значения ρ_{TMD} (г/см³): 5.03, 6.62, 3.84 и 4.98.



(a): ε=90%
(b): ε=78%
Рисунок 4.2 –Структура поверхности образцов Al/CuO (Ψ=1.1) разной плотности

На рис. 4.2 представлены микрофотографии фронтальной поверхности HT Al/CuO (Ψ =1.1) разной пористости, полученные с помощью оптического цифрового микроскопа. Образец при ε = 90% (рис. 2*a*) представляет собой гранулы (10 ÷ 80 мкм), состоящие из наносмеси с микропорами. Расстояние между гранулами достигает 50-60 мкм, что позволяет говорить о макропорах соответствующего размера. Эти гранулы образуются после просеивания смеси

через сито с ячейкой 0.08 мм. Они легко разрушаются при слабой подпрессовке и состав приобретает структуру, показанную на рис. 2*b*. Крупные поры размером в десятки микрон исчезают, и макроскопическая структура образца заметно меняется.

4.2.3 Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки показана на рис. 4.3. Для инициирования НТ использовался лазерный диод (3) с длиной волны излучения 808 ± 8 нм. Излучение фокусировалось на поверхности образцов линзой (4). Средняя мощность лазерного излучения не превышала W_{max} =3.3 Вт и измерялась с точностью до 1 мВт калориметрическим оптическим измерителем «FieldBest-II» фирмы Fastlaser Tech (Китай). Эффективная площадь поперечного сечения пучка, определяемая по уровню спада интенсивности потока в e^2 раз, составляла $S_{eff} = 0.42$ мм², что соответствует максимальной плотности мощности излучения - $I_{max} = 786$ Вт/см² (без учета потерь на защитных стеклах).

Длительность лазерного импульса (t_{imp}) задавалась управляющим компьютером (1), при этом блок управления (2) вырабатывал TTL-импульс прямоугольной формы, передний фронт которого запускает цифровой осциллограф (10), тригтер высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro LC310 (5) и включает лазер (3) с задержкой 100 мкс, а задний фронт – отключает лазер с задержкой 20 мкс. Управление и сохранение данных с цифрового осциллографа и видеокамеры также осуществляет управляющий компьютер (1).



Рисунок 4.3 – Схема экспериментальной установки



Рисунок4.4 – Осциллограммы:

1 - лазерного импульса (timp=1820 мкс); 2 - TTL импульса (1900 мкс)

На рис. 4.4 приведен пример осциллограмм импульса лазера, зарегистрированного пирометром (канал 1), и соответствующего ему TTL-импульса (канал 2). Лазерные импульсы обладали высокой стабильностью, и

амплитуда излучения диода примерно за 650 мкс достигала 90% своего максимального значения.

4.2.4 Методика эксперимента

В работе определялась минимальная плотность энергии E_{ign} инициирования HT с вероятностью 100%, поскольку повторное инициирование «отказавших» образцов иногда требует значительного увеличения энергии лазерного импульса. Это вызвано, как мы предполагаем, «отжигом», т.е. гибелью и деградацией активных центров реакции, которых оказалось недостаточно для развития самоподдерживающегося процесса при первичном инициировании.



Рисунок 4.5 – Характерные записи излучения при воспламенении HT: 1, 2 сигналы с тыльной и фронтальной поверхности

Плотность энергии излучения лазера, необходимая для инициирования горения E_{ign} , определялась численным интегрированием временной зависимости плотности мощности излучения I(t) от 0 до t_{ign} (момент появления фронтальной поверхности образца) свечения при *t_{imn}>* tign на ИЛИ интегрированием от 0 до t_{imp} при $t_{imp} \leq t_{ign}$. Такой подход позволил многократно сократить количество экспериментов при некотором увеличении критических параметров лазерного инициирования. Потери мощности излучения на стекле, закрывающем образец, составили 8,4%, атипичные сигналы, регистрируемые пирометром при горении HT Al/CuO, представлены на рис. 5. Временной интервал Δt между появлением свечения на тыльной и фронтальной сторонах мишени определяет характерное время распространения реакции по образцу и позволяет с точностью до 2% рассчитать среднюю скорость горения (u)исследуемого HT.

4.3. Результаты инициирования НТ лазерным импульсом

Результаты экспериментов по лазерному инициированию стабильных смесей НТ представлены в таблице 4.2 В последнем столбце рассчитана критическая энергия инициирования J_{cr} . Величины ошибок характеризуют максимальное отклонение от среднего значения в 10-15 опытах.

Полученные данные демонстрируют сильную зависимость критических параметров инициирования и скоростей горения НТ от пористости. При этом мощность лазерного излучения начинает заметно влиять на параметры инициирования при $t_{ign} \ge 4$ мс.

НТ	ψ	Добавка (+1% масс.)	ε, %	$I_{max},$ BT/CM ²	<i>t_{ign}</i> , MC	<i>Е_{ign}</i> , Дж/см ²	<i>и</i> , м/с	<i>J_{cr}</i> ,мДж
Al/CuO	1.1	-	78	210	133±3	28±1	170±10	420
			89 [*]	207	4.0±0.2	0.73 ± 0.06	440±10	109
			89**	685	1.4±0.1	0.63 ± 0.05	430±10	2.7
			50	650	6.8±0.1	4.1±0.1	40±5	17.2
			90	625	1.1±0.1	0.44 ± 0.02	520±10	1.9
			91		1.0±0.1	0.39 ± 0.02	590±20	1.7
		Сажа	89**	688	0.72 ± 0.02	0.25±0.01	420±10	1.1
		CNT	91	665	1.0±0.1	0.4±0.1	400±30	1.7
	1.3	-	90	660	1.0±0.1	0.34 ± 0.03	350±30	1.5
		Графен	91	665	0.8±0.1	0.29 ± 0.02	400±30	1.25
		nNi		640	1.1±0.1	0.48 ± 0.02	400±30	2.1
Al/NiO	1.3	-	88	570	2.4±0.2	1.1±0.1	30±5	4.7
Al/Bi ₂ O ₃	1.6	Сажа	86	685	1.9±0.2	1.1±0.1	370±10	4.7
		-	85*	207	2.6±0.2	0.43±0.03	370±10	6.4
			85**	702	0.9±0.1	0.36±0.02	360±10	1.5
	1.1		86**		1.0±0.1	0.40 ± 0.02	220±10	1.7
	1.3				1.0±0.1	0.39±0.02	220±10	1.7
	3.8		88**		1.7±0.1	0.86±0.04	70±20	3.7
Al/MoO3	1.2	-	84**	685	1.2±0.1	0.50±0.02	80±10	2.1
			89	640	0.9±0.1	0.29±0.05	110±10	1.3

Таблица 4.2. Параметры лазерного инициирования пористых НТ

На рис. 4.6 приведен график зависимости минимальной плотности энергии инициирующего импульса различной мощности от пористости HT Al/CuO (Ψ =1.1). Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что для лазерного излучения меньшей мощности (при пористости ~85%)требуемая для инициирования HT энергия возрастает на порядок. Мы полагаем, что это связано с влиянием теплопотерь из зоны облучения при длительном воздействии. Из условия равенства теплового потока из зоны разогрева лазерным излучением и радиальных теплопотерь была сделана оценка условия, при выполнении которого этими теплопотерями можно пренебречь, а именно: $t_{ign} < \tau \approx 3$ мс (при $t_{imp} > t_{ign}$) (см. расчеты в работе [68]).



Рисунок 4.6 – Критическая плотность энергии инициирования HT Al/CuO (Ψ=1.1) в зависимости от пористости: 1 – 207 Bt/cm²; 2 – 650 Bt/cm²



Рисунок 4.7. Зависимость скорости горения и минимальной плотности энергии инициирующего импульса от пористости HT Al/CuO (Ψ=1.1): 1 – данные авторов, 2 – данные [69], 3 – данные [70]

На рис. 4.7 показана экспериментальная зависимость скорости горения НТ Al/CuO(Ψ =1.1) от пористости, которая хорошо аппроксимируется функцией вида: $u = exp (4.57 - 0.0609\epsilon + 0.000881\epsilon^2)$, где u – скорость горения [м/с], ϵ пористость [%].Экспериментальные значения работ [69, 70],согласуются с нашими результатами. Из графика видно, что почти четырехкратное падение скорости горения происходит при уменьшении пористости всего на 16% (с 94 до 78%). Это свидетельствует о заметной роли конвективного механизма распространения реакции по каналам макропор между частицами. С уменьшением пористости состава увеличивается объемная плотность энергии, но ухудшаются условия для конвективного режима горения. Для данных систем даже незначительное прессование разрушает "макропоры" в образце (см. рис. 4.2) и заметно снижает скорость горения. Предположение о том, что на скорость горения заметно влияет степень насыщения пор кислородом, опровергают результаты, полученные в вакууме и в атмосфере аргона [12, 14].

Влияние светопоглощающих инертных добавок

В работах [71, 72] показано существенное влияние светопоглощающих добавок из углеродных наноразмерных частиц на лазерное инициирование HT. В данной работе были проведены такие исследования с наноразмерными добавками сажи, графена, CNT и порошка никеля.

Предварительные эксперименты по определению оптимального для лазерного инициирования количества инертной добавки проводились для смеси Al/CuO (Ψ =1.1, ε =89%)[68], в которую вводилась сажа (размеры частиц около 10 нм) от 1 до 5% по массе. На рис. 4.8 приведены результаты этих экспериментов в графическом виде. При 1% сажи время задержки зажигания и критическая энергия импульса снизились более, чем в два раза. Это, видимо, говорит о том, что частицы сажи, обладая большой поглощательной

способностью, близкой к единице, действуют как дополнительные активные центры разогрева, из которых возникают очаги реакции. Вместе с тем, с увеличением содержания сажи до 5% сказывается ее роль, как инертного «балласта», и при тех же пороговых значениях энергии лазерного импульса скорость горения падает в 2 раза.



Рисунок 4.8. Влияние содержания сажи на задержку и критическую энергию инициирования HT Al/CuO (Ψ=1.1, ε = 89%).

Неожиданные результаты получены для HT Al/CuO с другими добавками. Графен практически не дал никакого эффекта, а nNi – почти на 20% увеличил пороговую энергию инициирования. Интересный эффект обнаружен при добавлении углеродных нанотрубок (CNT). Мало того, что снижения порога инициирования не произошло, так еще на 50% упала скорость горения смеси. Возможно, это связано с аномально высокой теплопроводностьюCNT. Сажа, добавленная в HT Al/Bi₂O₃ (Ψ =1.6), привела к 2-х кратному увеличению энергии инициирования при той же скорости горения. Полученные результаты по этой системе требуют дополнительных исследований.

4.4 Видеорегистрация лазерного инициирования НТ

Визуализация начальной стадии процесса лазерного инициирования представлена на рис. 4.9. Экспозиция кадра составляла 0.96 мкс, интервал между кадрами – 4.54 мкс. На первом кадре видно только пятно лазерного луча, но уже на следующем кадре в центре этого пятна зародился очаг реакции, который через 9 мкс перекрыл всю зону облучения.

Как показали опыты, локализация светящейся области в пятне лазерного луча носит случайный характер, область может возникать как в середине пятна, так и с краю, что подтверждает очаговый характер процесса инициирования. Из данных покадровой съёмки следует, что "разгорание" пятна занимает несколько микросекунд, но это лишь заключительный «видимый» этап инициирования, который в основном протекает без ярких световых проявлений. По нашим измерениям длительность фазы реакции, которую мы в [68] назвали "темновой" (т.е. не сопровождаемой излучением), достигает сотен микросекунд и может завершаться после окончания лазерного импульса. На рис. 4.10 приведены пирометрические записи инициирования НТ Al/CuO (Ψ =1.1, ε =91%). При длительности TTL-импульса 1200 мкс лазерное излучение прекратилось на 1220 мкс (t_{imp} = 1120 мкс) и только на 1402 мкс появилось свечение с фронтальной поверхности образца, то есть через 182 мкс. после отключения лазера.



Рисунок 4.9 – Начальная стадия лазерного инициирования НТ



Рисунок 4.10 –. Развитие реакции после завершения лазерного импульса (1, 2 –сигналы с фронтальной и тыльной поверхности соответственно)

Полная картина распространения фронта горения по поверхности HT Al/CuO (Ψ =1.1, ϵ =89%) показана на рис. 4.11. Для детализации исследуемого процесса световой поток ослаблялся с помощью светофильтра HC-8. Цифры на кадрах здесь и далее соответствуют времени (в микросекундах) от начала TTL-импульса. Скорость регистрации составляла 301075 кадр/с (интервал 3.34 мкс) при размере кадра 64×64 пикселя и времени экспозиции 0.75 мкс. Пунктиром обозначена граница исследуемого образца.



Рисунок 4.11–Кадры распространения реакции по поверхности образца НТ при ε=89%

Завершение реакции на поверхности произошло на 1805 мкс или через 20 мкс после начала воспламенения, и это время согласуется с длительностью первого пика пирометрических измерений с фронтальной поверхности. Радиальная скорость распространения реакции по поверхности резко меняется от 80 м/с на начальном этапе до 400 м/с на расстоянии 1 мм от боковой поверхности образца. На кадрах можно четко различить характерные следы струй, по которым распространяется реакция по поверхности.

Иную картину можно наблюдать при горении того же состава с пористостью ε=52% (см. рис. 4.12). При скорости съемки 220472 кадр/сек и увеличенном разрешении (128×64 пикс.) следы струй уже не различаются, а радиальная скорость горения падает на порядок.



Рисунок 4.12-Распространение горения по поверхности образца НТ приє=52%

Все результаты экспериментов по измерению скорости горения НТ были получены на коротких образцах в условиях практически свободного разлета продуктов реакции. Однако, экспериментальные данные [69] показали, что на скорость реакции НТ существенное влияние оказывает рост давления. Для оценки такого влияния мы провели ряд экспериментов по исследованию распространения горения Al/CuO (Ψ =1.1, ε =87%) в тонких стеклянных трубках разной длины. Внутренний диаметр трубки – 3.5 мм, толщина стенки – 1 мм. Инициирование осуществлялось лазерным лучом с плотностью мощности 690 Вт/см². Средняя скорость горения в этих условиях заметно возрастает с увеличением длины трубки (см. рис. 4.13) и после 45 мм имеет тенденцию к выходу на стационар. Значение скорости при минимальной длине трубки согласуется с данными, полученными в мишенях из текстолита соответствующей толщины.



Рисунок 4.13–. Зависимость скорости горения HT Al/CuO (Ψ=1.1, ε=87%) от длины трубки

Распространение фронта горения в трубке 45 мм для указанного выше НТ показано на рис. 4.14. Интервал между кадрами (256х40 пикселей) - 4.54 мкс, экспозиция – 0.48 мкс. Исходное положение трубки нанесено тонкой линией (видимая длина составляет 32.4 мм). На первом кадре видим начало процесса инициирования в виде светящейся точки слева на оси трубки, а через 9 мкс уже начинает формироваться косой фронт горения с «языками» струй, который стабилизируется через 28 мкс. Скорость горения выходит на свое среднее значение на расстоянии ~11 мм от точки инициирования, что примерно соответствует 7 кадру (1217 мкс) на рис. 4.14.



Рисунок 4.14–Кинограмма горения HT Al/CuO (Ψ=1.1, ε=87%)в стеклянной трубке 45 мм

Следует отметить, что в горизонтально расположенной трубке фронт горения всегда формируется подобным образом, независимо от точки инициирования. Полагаем, что это связано с небольшим градиентом плотности по вертикали из-за силы тяжести, поэтому верхние (менее плотные) слои НТ начинают гореть быстрее, чем нижние. На последнем кадре показана исходная стеклянная трубка с НТ. Ее разрушение началось примерно через 25 мкс после выхода фронта горения на правый торец трубки.

Особенно интересный результат получен для случая распространения горения в более длинных трубках с зазором (рис.4.15). Заряд помещался в стеклянную трубку высотой 120 мм с внутренним диаметром 4 мм.



Рисунок 4.15 – Кинограмма горения Al/CuO (ε=85%) в вертикальной стеклянной трубке с воздушным промежутком (вверху показано время после инициирования в мкс) и изменение скорости горения по длине трубки с воздушным промежутком (46-73 мм)

Внутри с помощью перегородок из ваты (1,5 мм) был сделан зазор 27 мм. После инициирования горение распространялось с нарастающей скоростью (до 850 м/с). После торможения в перегородке в воздушном зазоре продукты горения ускорись до скорости более 1600 м/с, а затем вновь инициировали горение заряда в конце трубки с прежней скоростью около 850 м/с. Эти эксперименты свидетельствуют о ведущей роли высокоскоростного разлета продуктов в обеспечении высоких скоростей горения НТ. Возможно, что это обеспечивается газообразными промежуточными продуктами окисления типа монооксида алюминия AlO, разлетающимися со сверхзвуковой скоростью, однако состав этих продуктов требует специального исследования.

В дополнение к этим опытам проводились эксперименты в аналогичной постановке, но с промежутком заполненным ватой или слоем стеклянных микросфер (диаметр 80 мкм). В опыте с ватой скорость горения к концу начального участка 44 мм достигла значения около 800 м/с, затем резко упала, фронт свечения продуктов в слое ваты распространялся со средней скоростью около 300 м/с, после выхода в горючую смесь скорость горения восстановилась до 700 м/с. В опыте со стеклосферами наблюдалась аналогичная картина, в слое микросфер скорость фронта свечения упала, но к концу слоя увеличилась до среднего значения 480 м/с, а после выхода продуктов в горючую смесь скорость горения около 500 м/с. (рис. 4.16)



Рисунок 4.16 – Кинограмма горения Al/CuO (ε=85%) в горизонтальной стеклянной трубке, диаметр 4,5 * 7,2 мм, длина засыпки стеклосфер 80 мкм – 16,03 мм, интервал между кадрами – 2,5 мкс, на первой фотографии приведено исходное изображение трубки со слоем стеклосфер
Проведенные опыты свидетельствуют о ведущей роли фильтрационного режима горения и присутствии в продуктах газообразных компонентов, хотя конечные продукты реакции твердые Al₂O₃ и Cu. SEM изображение продуктов показано на рис. 4.17. Результаты атомного состава продуктов приведены в Приложении А. В результате горения и последующего охлаждения продукты реакции преимущественно состоят из сферических частиц Al₂O₃, покрытых медью, а также небольшого количества наноразмерных частиц Cu.



Рисунок 4.17 – Продукты горения Al/CuO. Серые частицы - Al₂O₃, светлые - Cu. Результаты EDAX анализа приведены в Приложении А.

В дополнение к определению параметров инициирования и скоростей горения для НТ были проведены измерения яркостной температуры продуктов горения. В этих экспериментах составы помещались в металлические трубки диаметром 10 мм и воспламенялись электрической искрой. Высота зарядов составляла 6 мм (масса около 1 г). Излучение продуктов, разлетающихся со свободной поверхности, регистрировалось многоканальным пирометром в видимом диапазоне через диафрагму диаметром 5 мм. Методика измерений описана в главе 2. На рис. 4.18 приведены результаты по яркостной температуре, усредненной по 4-м длинам волн. Наиболее резкое нарастание сигнала (менее 5 мкс) и высокая температура продуктов (около 3300 K) получена для Al/CuO (Ψ =1.1), введение сажи практически не влияет на максимальную температуру. Наибольшее время нарастания и наименьшая температура получена для Al/Bi₂O₃(Ψ =1.6). Состав Al/MoO₃(Ψ =1.2) показал промежуточный результат.



Рисунок 4.18 – Яркостная температура продуктов: 1– Al/CuO (Ψ=1.1); 2– Al/CuO (Ψ=1.1) +1% сажи; 3– Al/MoO3 (Ψ=1.2); 4– Al/Bi2O3 (Ψ=1.6).

Таким образом, в ходе исследования лазерного инициирования нанотермитов Al/CuO, Al/Bi₂O₃, Al/MoO₃ и Al/NiO получены следующие результаты:

- Экспериментально измерены задержки воспламенения и минимальная энергия инициирования.
- Определены зависимости скорости горения и энергии инициирующего лазерного импульса от пористости НТ. Показано, что с увеличением плотности скорость горения НТ резко падает. Полученные результаты подтверждают ведущую роль механизма конвективного горения при низких плотностях с плавным переходом к более медленному кондуктивному режиму распространения при снижении пористости НТ.
- Мощность лазерного излучения начинает заметно влиять на пороговую энергию инициирования НТ, когда задержка воспламенения становится сравнимой с характерным временем теплоотдачи в материал мишени.
- Исследовано влияние светопоглощающих добавок на порог инициирования НТ. Более чем в два раза снизились минимальные критические параметры инициирования дляAl/CuOc добавкой 1% сажи.
- Показано, что скорость горения НТ Al/CuOв трубках возрастает с увеличением их длины; этот эффект может быть связан с существенным ростом давления в условиях затрудненного разлета продуктов реакции.
- Получены данные скоростной видеосъёмки, подтверждающие очаговый механизм инициирования и струйный механизм горения исследованных НТ. Высокая скорость распространения реакции (до 800 м/с) обеспечивается опережающим распространением горячих промежуточных продуктов со сверхзвуковыми скоростями (более 1600 м/с).

Результаты исследований опубликованы в работах [68, 73, 74].

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ НАНОТЕРМИТОВ

Термитные композиции на основе смеси металлических порошков и порошковых окислов других металлов представляют интерес вследствие значительного экзотермического эффекта (до 20 кДж/см³) при их химическом взаимодействии. Однако, мощность этого эффекта ограничена как скоростью распространения волны химического взаимодействия, так и низкой объемной плотностью очагов реакции в твердых смесях. И если скорость волны химического взаимодействия зависит от многих факторов, то объемная эффективной плотность очагов реакции определяется, прежде всего. поверхностью контакта реагентов. В данной работе исследовано инициирование двух типов нанотермитов: механоактивированных композитовна основе алюминиевой пудры и наноразмерных смесей, перемешанных ультразвуком. Из всего многообразия нанотермитов на основании предыдущих исследований в качестве основного объекта исследования была выбран НТ на основе смеси Al/CuO[81], механоактивированной поскольку ПО совокупности предыдущих данных этот состав показал наибольшие скорость горения и температуру, а также имеет наибольший объемный тепловой эффект (более 20 кДж/см³ при полном реагировании) [75-77].

Электроискровое инициирование обладает рядом отличительных особенностей: кратковременность выделения энергии (~1 мкс), точность синхронизации с другими процессами (~1 мкс), возможностью генерации химически активных частиц во время разряда. Конечной целью данного исследования является оптимизация параметров механоактивации НТ для эффективного применения в разных условиях.

5.1 Характеристики механоактивированной смеси.

Механоактивация состава проводилась по методике, описанной в главе 2. В качестве исходных компонентов использовали промышленный пиротехнический порошок ПП-2Л (чешуйки 50 ÷ 100 мкм 2 ÷ 5 мкм) и CuO XU (20 ÷ 50 мкм). Содержание алюминия с смеси составляло от 18 до 25%. Смешение и активацию компонентов проводили в двух типах шаровых мельниц: в вибрационной мельнице конструкции Аронова или в планетарной мельнице «Активатор-2sl» со стальными барабанами с шарами (см. Главу 2). Масса шаров - 200-300 г. Для различения смесей после механоактивации в Al/CuO(v)использованы обозначения И Al/CuO(p), разных мельницах соответственно. Разовая загрузка порошков для смешения и механоактивации составляла 10-25 г. Активацию проводили циклами по 60 сек при полном времени активации t_a от 1 до 20 мин. В некоторых экспериментах также использовались смеси с оксидом висмута и смеси с добавками гафния, а также смеси наноразмерных порошков Al and CuO.

В результате активации получали полидисперсную смесь довольно крупных конгломератов плоских фрагментов частиц Al (~ 1 - 10 мкм) с субмикронными частицами CuO. (см. рис. 5.1) В силу разных прочностных характеристик материала компонентов, разброса в размерах и форме частиц, конгломераты представляли собой неупорядоченные структуры с многочисленными, но разделенными, точками контакта компонентов. Эти точки контакта компонентов, предположительно, могут служить первичными очагами химической реакции.



Рисунок 5.1 – Механоактивированная смесь конгломератов из плоских фрагментов частичек Al (~10 μm) с субмикронными частицами CuO насыпной плотности с пористостью 55 - 65 %.

Исходные порошки и активированную смесь анализировали с помощью методов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии И Ha дифрактограммах термогравиметрического анализа. исходной И активированной смеси Al/CuO(v) зафиксированы линии 4 фаз Al, CuO, Cu₂O, Си. Уже в исходном образце СиО присутствует заметное количество Си₂О и следы Си. После механической активации фазовый состав композита не изменяется, однако содержание фаз Al и CuO уменьшается, а Cu_2O и Cu увеличивается. Это указывают на частичное протекание реакции между процессе механической активации. Фаза Al_2O_3 компонентами В на дифрактограммах не зафиксирована. Возможно, она находится в аморфном состоянии.

Для активированных смесей Al/CuO проводился термический анализ при медленном нагреве (10 град/мин). Данные ТГА и ДСК показывают, что медленный нагрев смесей приводит к началу экзотермического выделения тепла до наступления температуры плавления частиц Al. Плавление Al блокирует фиксацию экзотермического характера взаимодействия. Фиксация экзотермического тепловыделения возобновляется после завершения плавления Al. Наблюдается также вторичное экзотермическое тепловыделение, активизацией разложения обусловленное, по-видимому, CuO С ростом температуры. Выделение тепла прекращается при выгорании вещества образца. На рис. 5.2 представлен относительный экзотермический тепловой эффект реакции в смеси Al/CuO(v) в зависимости от t_a (D) в области температур 550-700 °С. (Данные по тепловому эффекту приведены в относительных единицах из-за превышения значений по отношению к калибровочным существенного значениям).



Рисунок 5.2 Экзотермический тепловой эффект реакции в смеси Al/CuO(v) в зависимости от t_a (D) в области температур нагревателя 550-700 °C.

С ростом дозы активации зависимость имеет экстремальный характер. Максимальному тепловыделению в смеси Al/CuO(v) соответствует время активации в вибрационной мельницеt_a = 8-10 мин (D_a =1,8÷2 кДж/г). Для Al/CuO(p)это соответствует времени около 4 мин.

Для смесей проводились измерения температуры воспламенения T_{hot} (методика описана в Главе 2. Данные по температурам воспламенения в целом показывают, что в большинстве случаев для смесей активированных до появления конечных продуктов реакции (D <2 кДж/г), T_{hot} лежит в диапазоне от 200 до 350 °C.



Рисунок 5.3 Задержка воспламенения в зависимости от температуры горячей поверхности для Al/CuO(p) 19/81 активированной с различным временем $t_a=2$ мин (1), $t_a=2,5$ мин (2), $t_a=3$ мин (3), $t_a=3,5$ мин (4) и $t_a=4$ мин (5) (доза активации от 1,1 до 2,3 кДж/г).

Воспламенение, в таких случаях, сопровождается громким и резким хлопком (взрыв). При больших дозах активации (2 кДж/г <D <5 кДж/г) в смеси наблюдается частичная реакция с образованием Сu. Это ведет снижению T_{hot} до 170 °C. Одновременно снижается звуковой эффект (слабый хлопок), что свидетельствует о снижении скорости горения. На рис. 5.3 представлен пример зависимости задержки воспламенения смеси Al/CuO(p) 19/81 от температуры воспламеняющей поверхности при различных временах активации. Отсутствие воспламенения условно обозначено временем 50 с.

5.2 Скорость распространения области реакции

Факт появления в смеси продуктов реакции в случае ее переактивации указывает на возможность локального химического взаимодействия компонентов еще в холодной, в среднем, среде. Распространение реакции на большой объем требует предварительного подогрева смеси за счет внешнего энерговклада и первичного экзотермического эффекта. В результате этого может происходить воспламенение смеси. Момент воспламенения служит началом пламенного распространения реакции (горения), характеризуемого оптическим излучением. Оптическое излучение позволяет характеризовать область реакции яркостной температурой и скоростью распространения. Скорость пламенного распространения реакции лимитируется процессами распространения тепла и наработки кислорода. Рассмотрение этих процессов выходит за рамки данной работы. Время протекания реакции до воспламенения смеси после внешнего энерговклада называют периодом индукции. Значение периода индукции может служить характеристикой распространения тепла на этапе беспламенного характера реакции.

При исследовании электроискрового инициирования использовались различные постановки экспериментов с различной формой зарядов.

Для создания электрической искры использовался источник импульсов тока 40-350 A, вырабатывающий импульсы длительностью около 1 мкс по основанию. Зарядное напряжение источника составляло от 500 до 5000 B. Энерговыделение в искре E_d зависело от установленного зарядного напряжения. На рис. 5.4 показаны осциллограммы измерения падения напряжения и тока искры U(t) и I(t), а также мощности энерговыделения в искре P(t)=U(t)*I(t). Энергия искры получалась численным интегрированием.

$$E_{d} = \int U(t) I(t) DT$$

В опытах изменялась пористость, энергия электроискрового инициирования, использовалась различная форма заряда: насыпной полусферический, линейный, заряд в каналах различных диаметров, расстояние между электродами. В большинстве опытов использовались медные электроды с плоскими круглыми торцами с расстоянием между ними 0,5-1,5 мм.



Рисунок 5.4 – Осциллограмма искрового разряда. 1 - U(t); 2 - I(t); 3 - P(t)

При воспламенении насыпных навесок (≤1 г) НТ искрой с энергией более 20 мДж химическое взаимодействие компонентов происходит в форме факельного горения со значительным разбросом продуктов реакции (рис. 5.5). Характерная скорость расширения области свечения составляет ~100 м/с. По совокупности данных скоростного фотографирования, осциллограмм срабатывания электроконтактных датчиков и трековым отметкам на тонких фольгах область свечения (факел) следует характеризовать как расширяющийся поток реагирующих кластеров и холодных компонентов смеси в облаке излучающей плазмы продуктов горения.



Рисунок 5.5 – Типичные фотографии и графическое представление динамики расширения области свечения при сгорании навески смеси Al/CuOв свободном пространстве. Н и D – высота и диаметр области свечения.

По пирометрическим измерениям яркостная температура продуктов реакции для смеси Al/CuO, активированной в вибрационной мельнице, возрастала от 2400 К (при ta = 2 мин) до максимального значения 3400 К (при ta = 8 мин).

Похожее факельное горения наблюдается при инициировании и горении термитной композиции, размещенной в оболочке со свободной поверхностью. При достижении волны горения композита в оболочке на свободную поверхность формируется факел из реагирующих фрагментов смеси. Для оценки яркостной температуры факела проведены пирометрические измерения на длинах волн 500, 600, 700 и 800 нм в экспериментальных сборках с разной геометрией факельного пространства.



Рисунок 5.6 – Зависимость яркостной температуры от дозы активации: 1 - Al/CuO(v); 2 - Al/CuO(p)

При разлете продуктов в трубке диаметром 10 мм (см. рис. 5.6) температура продуктов реакции для смеси Al/CuO19/81, активированной в вибрационной мельнице, возрастала от 2400 К до максимального значения 3400 К, аналогичная зависимость с максимумом получена для смеси Al/CuO(p)что согласуется с предыдущими исследованиями по оптимальным условиям активации Al/CuO[47].

(пористость 50-70%) Горение образца компактированного смеси инициировали электроискровым способом в стеклянной трубке диаметром 5,5 мм (рис. 5.7). Длительность импульса тока 40-350 А в искровом зазоре 0,1-0,3 мм составляла ~1 мкс по основанию. Момент искрообразования использовали фоторегистратора Cordin 222-4G. для синхронизации скоростного Фоторегистратор позволял получать 16 фотографий процесса в заранее установленные моменты времени.



Рисунок 5.7 – Постановка экспериментов и кадры съемки процесса горения механоактивированной смеси Al/CuO в стеклянных трубках в водяной оболочке при различной энергии искры (мДж)

На фотографиях фиксировали границу пламенного распространения реакции и состояние области горения. Энергия инициирующей искры оказывает существенное влияние на характер распространения процесса горения в каналах. С ростом энергии уменьшается время задержки развития стационарного горения и меняется динамика "разгона" реакции. На рис. 5.7 приведены фотографии, фиксирующие неоднородности свечения в теле волны горения. Опыты проводились в стеклянных трубках диаметром 6 мм высотой 110 мм, которые для предотвращения засветки разлетающимися продуктами помещались в стаканы с водой. Фотографии получены в экспериментах с НТ Al/CuO, отличающихся только значением энергии искры. При энергии искры 20 мДж формируется фрактальный характер свечения продуктов с наличием темных областей, что свидетельствует о неполноте сгорания смеси. При увеличении энергии более 100 мДж практически сразу фиксируется полная засветка без темных областей. Разброс значений стационарной скорости оказался в пределах ~10%. Характерной особенностью неоднородностей является их сохранение их формы во времени, что может свидетельствовать о неполноте сгорания смеси и перколяционном характере переноса реакции при низких значениях энергии искры.

По совокупности экспериментальных данных определена тенденция изменения характеристик горения в зависимости от параметров механоактивации, компактирования и инициирования.

наиболее Анализ данных выявляет сильное влияние времени механоактивации, пористости смеси и амплитуды тока искры на период индукции протекания взаимодействия И скорость химического механоактивированной смеси Al+CuO. Это предполагает ведущую роль переносе фильтрационного механизма В энергии для инициирования химического взаимодействия в холодных участках смеси.

5.3 Критические условия инициирования термитной смеси

Критические условия инициирования механоактивированной смеси Al/CuO (удельная энергии искры и задержка) определялась постановке опытов с фиксируемым объемом воздушного промежутка между плоскостью расположения электродов и смеси, использовались навески 0,1 г в канале диаметром 3 мм, высота зарядов 6 мм (см. рис. 5.8). Заряд инициировался через воздушную полость, размеры которой задавались промежуточной пластиной с отверстием 2,5 мм различной высоты (0-3,2 мм). Это позволяло определить площадь контакта плазмы искрового разряда со смесью. Время начала свечения продуктов со свободной поверхности фиксировалось ФЭУ, что позволяло определить время сгорания образцов.



Рисунок 5.8 – Постановка экспериментов и форма электродов для определения критической удельной энергии искры

При энергии искры 20 мДж и плотности энергии 0,7 мДж/мм² инициирование носило вероятностный характер, наблюдались отказы. При увеличении энергии до 30 мДж и плотности энергии более 1 мДж/мм² наблюдалось 100% инициирование.



Рисунок 5.9 – Время сгорания образцов 6 мм в зависимости удельной энергии искры

Была проведена оценка задержки инициирования, которая необходима при оценке возможности использования составов В инициирующих устройствах. Напрямую определить задержку инициирования в этих опытах нельзя, но можно определить время сгорания образцов фиксированной толщины в зависимости от энергии инициирования. На рис.5.9 показано время сгорания образцов 6 мм в зависимости удельной энергии искры Полученные, данные показывают возможность инициирования Al/CuOискровым разрядом с удельной энергией 0,7 мДж/мм², однако для получения стационарных режимов горения необходимо использовать разряд с энергией более 5 мДж/мм².

В целом результаты показали перспективность предварительной механохимической активации для получения быстрогорящих термитных составов на основе алюминия и оксидов металлов для систем электроискрового инициирования. Наиболее высокая реакционная способность, скорость горения и температура продуктов получена для активированных смесей Al/CuOпри дозе

активации около 2 кДж/г. Определены зависимости периода индукции и скорости распространения фронта горения в зависимости от пористости смесей инициирующего импульса. При И амплитуды низком уровне тока инициирующего импульса наблюдался нестационарный пульсирующий режим горения. Результаты преобладающий В целом показали характер фильтрационного механизма распространения горения в исследованных смесях. После выхода горения на свободную поверхность догорание смеси протекает в облаке диспергированных компонентов смеси и горячих продуктов С температурой свыше 3000 °К. Для надежного инициирования стационарного режима горения смеси необходима удельная энергия искры более 5 мДж/мм².

Возможности использования электроискрового инициирования активированных смесей Al/CuO для зажигательных составов продемонстрированы в работе [78].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

- Экспериментально исследовано изменение реакционной способности оксида висмута и его смеси с алюминием в зависимости от условий механохимической активации. Механохимическая активация Al/Bi₂O₃ приводит к снижению температуры воспламенения и повышению скоростей горения. Оптимальное время активации 12 мин в вибрационной мельнице и 5 мин в планетарной.
- 2. Экспериментально определены задержки воспламенения, минимальная энергия инициирования и скорости горения для нанотермитов Al/CuO, Al/Bi₂O₃, Al/MoO₃ и Al/NiO при лазерном инициировании. Минимальная энергия и задержка инициирования получены для HT Al/CuO с добавкой 1% сажи. Определены зависимости скорости горения и энергии инициирующего лазерного импульса от пористости HT. Показано, что с увеличением плотности скорость горения HT резко падает.
- 3. Определены критические условия электроискрового инициирования механоактивированного состава Al/CuO. При низкой плотности энергии искры формируется нестационарный пульсирующий режим горения. Для получения стационарных режимов сгорания образцов с минимальным временем необходимо использовать разряд с энергией более 5 мДж/мм².
- 4. Результаты в целом показали преобладающий характер фильтрационного механизма распространения горения в исследованных смесях. Высокая скорость распространения реакции (до 800 м/c) обеспечивается опережающим распространением горячих промежуточных продуктов со сверхзвуковыми скоростями (более 1600 м/с).После выхода горения на свободную облаке поверхность догорание протекает В смеси диспергированных компонентов смеси И горячих продуктов с температурой свыше 3000 °К.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Рогачёв А.С., Мукасьян А.С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) // ФГВ. – 2010 – Т.46. – №3 – С. 1–30.
- Dreizin E.L. Metal -based reactive nanomaterials // Progress in Energy and Combustion Science. – 2009. – V.35. – N 2. – P. 141–167.
- Focke W.W., Tichapondwa S.M., Montgomery Y.C. et al. Review of gasless pyrotechnic time delays. // Propellants Explos. Pyrotech. – 2019. – V.44. – P. 55– 93.
- 4. Шидловский А.А. Основы пиротехники // М.; Машиностроение. 1973. 320 с.
- Ген М.Я., Зискин М.С., Петров Ю.И. Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования // ДАН СССР. – 1959. – Т. 127. – С. 366–368.
- Zarko V.E., Gromov A.A. Energetic Nanomaterials. Synthesis, Characterization, and Application // Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. – 2016. – P. 392.
- Polis M., Stolarczyk A., Glosz K., Jarosz T.. Quo Vadis, Nanothermite? A Review of Recent Progress // Materials. – 2022. – 15(9) – 3215.
- Streletskii A.N., Sivak M.V., Dolgoborodov A.Yu. Nature of high reactivity of metal/solid oxidizer nanocomposites prepared by mechanoactivation: a review // J. Mater. Sci. – 2017. – V. 52(20). – P. 11810–11825.
- Долгобородов А.Ю., Кириленко В.Г., Стрелецкий А.Н. и др. Механоактивированный термитный состав Al/CuO // Горение и взрыв. – 2018. – Т. 11(3). – С. 117–124.
- Goldschmidt H., Vautin C. Aluminium as a Heating and Reducing Agent // J. of the Soc. of Chem. Ind. – 1898. – V. 17(6). – P. 543–545.
- Goldschmidt H. New Thermit Reactions // The Iron Age. Weekly Magaz. 1908.
 July 23. P. 232.

- Wang L.; Munir Z.; Maximov Y. Thermite Reactions: Their Utilization in the Synthesis and Processing of Materials // Journal of Materials Science. – 1993. – V. 28. – P. 3693–3708.
- Быстров И.В. Краткий курс пиротехники. Часть 1 (Пиротехнические составы) НКАП СССР Гос. Изд. Оборонной промышленности. Москва 1940.
- Беляев А.Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем.
 Изд. «Наука». Москва 1968.
- 15. Франк-Каменецкий, Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 4-е изд. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». 2008. 408 с.
- Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович Б.В., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука. – 1980
- Мержанов А.Г. Теория безгазового горения. Препринт. Черноголовка. 1973.
- Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс. - 2007. - 336 с.
- 19. . Сб. «Исследования при высоких температурах». М. ИЛ. 1962. С. 128.
- 20. Brewer J, Searcy A.. // J. Am. Chem. Soc.. 22. 1793 (1954); 78, 4169 (1956).
- Мальцев М.В. Электронографическое исследование окисных пленок, образующихся на жидком алюминии и его сплавах // Известия Академии наук СССР. Серия физическая. – 1956. – Т. 20. – № 7. – С. 824–826.
- Мальцев М.В., Чистяков Ю.Д., Цыпин М.И. К вопросу о структуре окисных пленок на жидком алюминии и его сплавах // Доклады Академии наук СССР. – 1954. – Т. 99. – № 5. – С. 813–815.
- 23. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. М., Гостехтеоретиздат. 1950.

- Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. 1-4. М., Металлургиздат. – 1960-1964.
- 25. Cabrera N., Hamon J., Asad C. R., Sci., Paris. 224. 1713(1947).
- 26. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов. М., Издательство черной и цветной металлургии. 1952.
- Данков П.Д., Игнатов Д.В., Шишаков Н. А. Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах. М., Издательство АН СССР. – 1953.
- Юхневич Р., Валашковский Е., Видуховский А., Станкевич Г.. Варшава. Техника борьбы с коррозией – 1973. Пер. с польск. Под ред. Сухотина А. М. – Л.: Химия. – 1978. – 304 с.
- 29. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков // Успехи химии. 1969. Т. 38. №12 С. 2249–2278.
- 30. Ген М.Я., Петров Ю.И. Дисперсные конденсаты металлического пара // Усп. хим. – 1969. – Т.38. – №12. – С. 2249–2278
- Бахман Н.Н., Беляев А.Ф., Кондрашков Ю.А. Влияние добавок металлов на скорость горения модельных смесевых систем // ФГВ. – 1970 – Т.6. – №1 – С. 93–97
- 32. Son S.F., Busse J.R., Asay B.W., Peterson P.D., Mang J.T., Bockmon B., Pantoya M.L.. Propagation Studies of Metastable Intermolecular Composites (MIC) // Twenty-Ninth Intern. Pyrotechnics Seminar. // Ed. F.J. Schelling. Westminster, Colorado July 14-19. 2002. P. 203-212.
- 33. Dixon G.P., Martin J.A., Thompson D. Lead-free precussion primer mixes based on metastable interstitial composite (MIC) technology // U.S. Pat. – No. 5717159. – 1998.

- 34. Asay B.W., Son S.F., Sanders V.E., Foley T., Novak A.M., Busse J.R. Projectile Containing Metastable Intermolecular Composites and Spot Fire Method of Use. // U.S. Pat. – No 8230937. – 2012.
- Bhattacharya S., Agarwal A.K., Rajagopalan T., Patel V.K. Nano-Energetic Materials, Energy, Environment and Sustainability. // Eds.: Springer, Singapore. - 2019. – 290 p.
- 36. Yan Q.-L.; He G.-Q.; Liu P.-J.; Gozin M. Nanomaterials in Rocket Propulsion Systems. // Elsevier: 2019. 592 p.
- 37. Sundaram D.; Yang V.; Yetter R. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications. // Progress in Energy and Combustion Science. 2017. 61. P. 293-365.
- 38. Kabra S.; Gharde S.; Gore P., Jain S.; Khire V.H., Kandasubramanian B. Recent trends in nanothermites: fabrication, characteristics and applications. // Nano Express, – 2020. 1, 032001.
- 39. Trache D.; DeLuca L.T. Nanoenergetic Materials: Preparation, Properties, and Applications. Nanomaterials 2020. 10 2347.
- 40. Yetter R.A.. Progress towards nanoengineered energetic materials // Proc. Comb. Inst. - 2021. - 38(1). - P. 57-81.
- 41. Weiser V.; Roth E.; Kelzenberg S.; Becker W.; Sachsenheimer K. Experimental and Theoretical comparison of a systematic variety of thermite compositions // In Proceedings of the 46th Int. Annual Conf. of the Fraunhofer ICT: Energetic Materials. Performance, Safety and System Applications; Karlsruhe, Germany, 2015 June 23–26; Fraunhofer Institute fur Chemische Technologie: Pfinztal, 2015. 24(1–14).
- 42. Свойства неорганических соединений. Справочник под редакцией Рабиновича В.А. Л.: Химия. 1983.
- Fischer S., Grubelich M. Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals // SAND98-1176C. – 1998.

- 44. Kuskov M.L., Zhigach A.N., Leipunskii I.O., Gorbachev A.N., Afanasenkova E.S., Safronova O.A. Combined equipment for synthesis of ultrafine metals and metal compounds powders via Flow-Levitation and crucible methods // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2019. P. 558: 012022.
- 45. Долгобородов А.Ю., Махов М.Н., Колбанев И.В., Стрелецкий А.Н., Фортов В.Е.. Детонация в смеси алюминий-фторопласт // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. вып. 7. С. 395-398.
- 46. Долгобородов А.Ю. Механоактивированные энергетические композиты окислитель-горючее. // ФГВ. 2015. Т. 51. №1. С. 102-116.
- 47. Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Vorobieva G.A., Dolgoborodov A.Yu., Kirilenko V.G., Yankovskii B.D. Kinetics of mechanical activation of Al/CuO thermite // J. Mater. Sci. 2018. V 53(9). P. 13550-13559.
- 48. Dolgoborodov A.Yu., Gogulya M.F., Brazhnikov M.A., Makhov M.N., Fortov V.E., Detonation-Like Phenomena in Al/S Mixture // Proc. of Twenty-Ninth Intern. Pyrotechnics Seminar. Edited by F.J. Schelling. Westminster, Colorado, July 14-19. 2002. P. 557-563.
- 49. Долгобородов А.Ю., Махов М.Н., Гогуля М.Ф., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Фортов В.Е.. Влияние механической активации на детонационную способность смесей окислитель-горючее // Вещества, материалы и конструкции при интенсивных динамических воздействиях. ВНИИЭФ, Саров. – 2003. – С. 273-278.
- 50. Долгобородов А.Ю., Махов М.Н., Колбанев И.В., Стрелецкий А.Н. Состав пиротехнический механоактивированный // Патент РФ RU №2235085. – 2004.
- 51. Dreizin E.L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // J. Mater. Sci. – 2017. – V. 52(20). – P. 11789–11809.
- 52. Свет Д.Я. Оптические методы измерения истинных температур. М.: Наука, 1982.

- 53. Гогуля М.Ф. Температуры ударного сжатия конденсированных сред. М.: МИФИ. – 1988.
- 54. Гришенин С.Г., Солодовников А.А., Старцев Г.П. Фотографический метод измерения температуры источников света // Труды комиссии по пирометрии при ВНИИМ, Сб. 1, М.: Стандартгиз. – 1958.
- 55. Dolgoborodov A.Yu., Yankovskii B.D., Kirilenko V.G., Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Grishin L.I. Combustion of mechanoactivated mixture Al+CuO // 44-th International Pyrotechnics Society Seminar Proceedings. – 2019. – P. 239-238.
- 56. Ананьев С.Ю., Гришин Л.И., Долгобородов А.Ю., Янковский Б.Д. Ударноволновое инициирование термитной смеси Al+CuO // Физика горения и взрыва. – 2020. – Т. 56. – №2. – С. 107-117.
- 57. Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Воробьева Г.А. и др Механохимия Вi₂O₃. Дефектная структура и реакционная способность механически активированного Bi₂O₃ // Коллоид. журн. – 2019 – 81(5). – С. 617–624.
- 58. Puszynski J.A., Bulian C.J., Swiatkiewicz J.J. Processing and ignition. characteristics of aluminum–bismuth. trioxide nanothermite system // J. Propul. Power. – 2007. – V. 23. – P. 698–706.
- 59. Patel V.K., Kant R., Choudhary A. et al. Performance characterization of Bi₂O₃/Al nanoenergetics blasted micro-forming system // Defence Technology. 2019. 15(1). P. 98-105.
- 60. Стрелецкий А.Н., Воробьева Г.А., Колбанев И.В., Леонов А.В., Кириленко В.Г., Гришин Л.И., Долгобородов А.Ю. Механохимия Bi₂O₃. 2. Механическая активация и термические реакции в энергонасыщенной системе Al + Bi2O3 / // Коллоидный журнал. 2019. Т 81. № 5. С. 625–633.
 - 61.Бриш А.А., Галеев И.А., Зайцев Б.Н., Сбитнев Е.А., Татаринцев Л.В. Возбуждение детонации конденсированных ВВ излучением оптического

квантового генератора. // Физика горения и взрыва. – 1966. – Т. 2. – №3. – С. 132-133.

- 62.Aduev D.R. Nurmukhametov I.Y. Liskov I. Y. et al. Laser pulse initiation of RDX-Al and PETN-Al composites explosion. // Combustion and Flame. 2020. –216. P. 468-471.
- 63.Pantoya M., Granier J. Laser Ignition of Nanocomposite Thermites // Combustion and Flame. 2004. Vol. 138(4). P. 373-383.
- 64.Petre C., Chamberland D., Ringuette T., Ringuette S., Paradis S., Stowe R. Low-Power Laser Ignition of Aluminum/Metal Oxide Nanothermites // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. 2014. – V. 13. – P. 479– 494.
- 65.Sivan J., Haas Y., Grinstein D., Kochav Sh., Yegudayev G., Kalontarov L. Boron particle size effect on B/KNO3 ignition by a diode laser // Combustion and Flame. 2015. – V. 162. – Is. 2. – P. 516–527.
- 66.Herreros D.N., Fang X. Laser ignition of elastomer-modified cast double-base (EMCDB) propellant using a diode laser // Optics & Laser Technology, 2017. V. 89. P. 21-26.
- 67.Korotkikh A.G., Sorokin I.V., Selikhova E.A., Arkhipov V.A. Effect of B, Fe, Ti, Cu nanopowders on the laser ignition of Al-based high-energy materials // Combustion and Flame. –2020. – V. 222. –P. 103-110.
- 68.Dolgoborodov A.Y., Kirilenko V.G., Brazhnikov M.A., Grishin L.I., Kuskov M.L., Valyano G.E. Ignition of nanothermites by a laser diode pulse // Defence Technology. 2022. V. 18(2). P. 194-204.
- 69.Sanders V., Asay B., Foley T., Tappan B., Pacheco A., Son S. Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO3, Al/WO3, Al/CuO, and Bi2O3) // Journal of Propulsion and Power. – 2007. – V. 23. – P. 707-714.

- 70.Гордеев В.В., Казутин М.В., Козырев Н.В., Кашкаров А.О., Рубцов И.А., Тен К.А., Рафейчик С.И. Исследование механизма горения нанотермитных систем. // Ползуновский Вестник. – 2018. – №2. –С. 96-101.
- 71.Hoon Kim Ji, Myung Hoon Cho, Kyung Ju Kim, Soo Hyung Kim. Laser ignition and controlled explosion of nanoenergetic materials: The role of multi-walled carbon nanotubes // Carbon, 2017. – V. 118, – Pages 268-277.
- 72.Uhlenhake K.E., Olsen D., Gomez M., Örnek M., Zhou M., Son S.F. Photoflash and laser ignition of full density nano-aluminum PVDF films // Combustion and Flame, 2021. V. 233. Available at: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111570
- 73.Кириленко В.Г., Гришин Л.И., Долгобородов А.Ю., Бражников М.А. Лазерное инициирование нанотермитов Al/CuO и Al/Bi2O3 // Горение и взрыв. – 2020. – Т. 13. – №1. – С.148-150.
- 74.Кириленко В.Г., Гришин Л.И., Долгобородов А.Ю., Бражников М.А., Кусков М.Л., Вальяно Г.Е. Особенности горения нанотермитов на основе наноалюминия при лазерном инициировании // Горение и взрыв. – 2022. – Т. 15. – №1. – С. 82-97.
- 75.Ananev S.Yu., Dolgoborodov A.Yu., Shiray A.A., Yankovsky B.D. Shock initiation of exothermic reactions in mechanically activated mixtures // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – 774. – 012069.
- 76.Долгобородов А.Ю., Кириленко В.Г., Янковский Б.Д., Ананьев С.Ю., Шевченко А.А., Гришин Л.И., Стрелецкий А.Н. Механоактивированные смеси алюминий - твердый окислитель для инициирующих составов // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны. Сборник тезисов докладов международной конференции XXI Харитоновские научные чтения. РФЯЦ-ВНИИЭФ. – Саров. – 2019. – С. 36-37
- 77.Yankovsky B.D., Dolgoborodov A.Yu., Grishin L.I., Ananev S.Yu.. Study of combustion wave propagation in linear charges from mechanically activated

thermite mixtures // Journal of Physics: Conference Series. - 2021. - 1787. - 012017.

78.Янковский Б.Д., Ананьев С.Ю., Долгобородов А.Ю., Гришин Л.И., Вакорина Г.С. Зажигание газовой смеси продуктами горения термитного состава Al/CuO // Горение и взрыв. – 2022. – Т. 15. – №1. – С. 72-81.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Электронномикроскопический анализ продуктов горения Al/CuO проводился на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 с использованием чувствительного к среднему атомному номеру материала кольцевого детектора обратно-рассеянных электронов и системы энергодисперсионного анализа EDAX. Следует отметить, что результаты исследований порошковых образцов методом EDX имеют оценочный характер, поскольку полностью корректный анализ предполагает использование гладких шлифованных образцов, тогда как исследуемые образования имели весьма рельефную развитую многослойную поверхность с включениями мелкодисперсной фракции. Серые частицы – Al₂O₃, светлые образования – Cu.



Рисунок П.1 – Продукты горения состава Al/CuO 20/80 Атомный состав в выделенных зонах приведен далее

Зона 1



EDAX ZAN Element SEC Tabl	7 Quantii Normalii le : Usei	fication zed r C:\Use	(Standard ers\superv	less) isor\Desk	top\GenS	ec\0_10kV_	_L.sec
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	А	F	
O K CuL AlK Total	3.45 95.58 0.96 100.00	12.30 85.67 2.03 100.00	0.0242 0.9270 0.0062	1.2405 0.9885 1.1543	0.5634 0.9810 0.5627	1.0023 1.0000 1.0000	
Element	Net Int	te. Bk	gd Inte.	Inte. Er	ror	P/B	
O K CuL AlK	5.96 282.88 2.72		0.68 2.01 3.92	3.24 0.43 8.54	14	8.72 0.50 0.69	

Зона 2



EDAX ZAE Element SEC Tabl	7 Quanti: Normali: Le : Use:	fication zed r C:\Use	(Standard ers\superv	lless) risor\Desk	top\GenS	ec\0_10 kV_ L	. sec
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	А	F	
O K CuL AlK Total	11.23 87.97 0.79 100.00	33.18 65.43 1.39 100.00	0.0804 0.7999 0.0052	1.2138 0.9676 1.1279	0.5881 0.9397 0.5806	1.0020 1.0000 1.0000	
Element	Net Int	te. Bk	gd Inte.	Inte. Er	ror	P/B	
O K CuL AlK	24.00 296.09 2.74		1.55 4.86 4.63	1.55 0.42 9.02	1 6	5.48 0.98 0.59	

Зона З



EDAX ZAB Element SEC Tabl	EDAX ZAF Quantification (Standardless) Element Normalized SEC Table : User C:\Users\supervisor\Desktop\GenSec\O_10kV_L.sec							
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	А	F		
O K CuL AlK SiK Total	12.44 84.35 1.81 1.39 100.00	35.00 59.75 3.02 2.23 100.00	0.0884 0.7561 0.0120 0.0111	1.2047 0.9605 1.1189 1.1428	0.5887 0.9331 0.5910 0.6963	1.0019 1.0001 1.0002 1.0000		
Element	Net Int	te. Bk	gd Inte.	Inte. Er	ror	P/B		
O K CuL AlK SiK	14.67 155.49 3.51 2.79		0.51 1.51 2.92 3.19	1.92 0.58 6.21 7.73	20	8.86 2.63 1.20 0.88		

Зона 4



EDAX ZAB Element SEC Tabl	7 Quantii Normalii le : Usei	fication zed r C:\Use	(Standard ers\superv	less) isor\Desk	top\GenSe	ec\0_10kV_1	L. sec
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	А	F	
O K CuL AlK Total	45.83 5.38 48.79 100.00	60.21 1.78 38.01 100.00	0.3233 0.0354 0.4185	1.0512 0.8398 0.9647	0.6708 0.7813 0.8892	1.0005 1.0029 1.0000	
Element	Net Int	te. Bk	gd Inte.	Inte. Er	ror	P/B	
O K CuL AlK	149.68 20.32 342.45		1.88 4.28 4.40	0.59 1.89 0.39	7 7	9.45 4.75 7.75	

Зона 5



EDAX ZAN Element SEC Tabl	7 Quanti: Normali: le : Use:	fication zed r C:\Use	(Standard	lless) visor\Desk	top\Gen	Sec\0_10kV
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K CuL AlK Total	44.83 6.21 48.97 100.00	59.43 2.07 38.50 100.00	0.3150 0.0411 0.4193	1.0531 0.8412 0.9665	0.6669 0.7855 0.8860	1.0005 1.0029 1.0000
Element	Net Int	te. Bk	gd Inte.	Inte. Er	ror	P/B
O K CuL AlK	62.04 10.04 145.97		0.66 1.81 1.84	0.91 2.62 0.60		93.94 5.55 79.16

Зона б



EDAX ZAF Element SEC Tabl	'Quantif Normaliz e : User	fication zed r C:\Use	(Standard ers\superv	lless) visor\Desk	top\Gen	Sec\0_10kV
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	А	F
O K CuL AlK SiK Total	15.54 79.39 2.91 2.15 100.00	40.38 51.94 4.49 3.19 100.00	0.1106 0.6918 0.0195 0.0172	1.1911 0.9497 1.1053 1.1293	0.5965 0.9174 0.6045 0.7049	1.0018 1.0002 1.0003 1.0000
lement	Net Int	ie. Bk	gd Inte.	Inte. Er	ror	P/B
O K CuL A1K SiK	46.68 361.84 14.52 11.01		2.30 7.04 6.15 5.95	1.10 0.38 2.55 3.11		20.27 51.39 2.36 1.85