

# Механохимический синтез энергетических композиционных материалов



---

н.с. Попов Д.А.

Лаборатория физико-химической  
механики и механохимии ИФХЭ РАН



# Механохимический синтез

---

- Механохимический синтез представляет собой гетерогенную твердофазную реакцию, в которой измельчение и перемешивание компонентов, создание контактов между частицами, массоперенос в зонах контакта, а также формирование фазы продуктов осуществляются в процессе механической обработки смеси реагентов. Аналогичный процесс в смесях металлов принято называть механическим сплавлением.

- 
- 
- Механическую обработку проводят в аппаратах, где при деформировании реакционной смеси ей передают достаточную дозу энергии. Это может быть либо один мощный импульс, либо серии малых импульсов в аппаратах типа шаровых мельниц, либо медленная пластическая деформация, например на наковальнях Бриджмена или в экструдере.

# Формальное описание механохимического синтеза

Для определенности рассмотрим реакцию синтеза в энергонапряженной ( $10^{-1} \dots 10^1$  Вт/г) шаровой вибрационной или планетарной мельнице, где удары шаров по слоям порошка ( $10^{-5} \dots 10^{-4}$  с) чередуются с более продолжительными периодами отдыха.





---

В процессе механической обработки смесь исходных порошков постепенно превращается в конечные продукты. Между исходными веществами и продуктами создается последовательность промежуточных состояний. Каждое новое состояние, образуемое при поглощении очередной порции энергии, отражает движение реакционной системы от исходных веществ к продуктам синтеза.

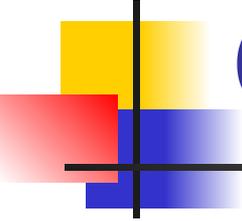
- 
- 
- На начальной стадии механической обработки, в процессах измельчения и перемешивания твердых реагентов, снижаются размеры частиц, создается и растет площадь контакта между исходными компонентами  $S_{A/B}$ . В зонах контакта атомы **A** и **B** встречаются друг с другом. Чем больше  $S_{A/B}$ , тем больше пар **A-B** в смеси, тем дальше система уходит от исходного состояния.

- 
- 
- В первом приближении площадь межфазных границ  $S_{A/B}$  является параметром, отражающим состояние реакционной смеси. Величину  $S_{A/B}$ ,  $m^2/g$  относят к 1 г реакционной смеси. Изменения площади контактов  $S_{A/B}$  в процессах измельчения и перемешивания компонентов вызваны поглощением энергии извне. Поэтому мерой воздействия на реакционную смесь является количество энергии, поглощенной реакционной смесью - доза  $D$  [Дж/[г]], а движение реакционной смеси к продуктам характеризует величина энергетического выхода  $G$ , [моль/Дж].



---

В процессах механохимического синтеза изменяются кристаллическая структура компонентов и состав реакционной смеси. Измельчение кристаллической структуры характеризует работа образования поверхности  $A_S$  или энергетический выход образования поверхностных атомов  $G_S$  [моль/МДж], величина которого обратно пропорциональна  $A_S$



# Основные параметры

---

- Энергетический выход расходования компонентов

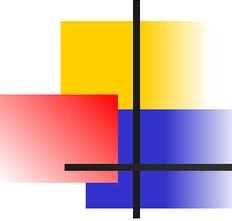
$$G(-N_A) = -\delta N_A / \delta D$$

- и образования продуктов

$$G(-N_{AB}) = -\delta N_{AB} / \delta D$$

- Работа образования поверхности компонентов

$$S_{A/B}(D) \approx (1/A_s)D$$



# Две крайности

---

1. Продукты образуются сразу при создании зон контакта между частицами компонентов **A** и **B**. Тогда выход расщепления исходных веществ прямо пропорционален выходу образования поверхности контакта:

$$-\delta N_A / \delta D = \beta (\delta S_{A/B} / \delta D)$$

2. Продукты реакции образуются в процессах массопереноса на всей уже созданной поверхности контакта  $S_{A/B}$ ; тогда выход прямо пропорционален общей площади зон контакта между частицами **A** и **B**:

$$\delta N_{AB} / \delta D = g \cdot S_{A/B}(D)$$

# Баланс энергии и режим реакции

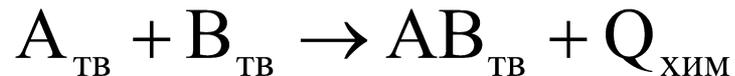
- Поверхность контакта не может увеличиваться бесконечно. Рост площади межзеренных и межфазных границ и образование других дефектов структуры приводят к накоплению избыточной энергии. Когда уровень ее достигает критического уровня, состояние реакционной смеси становится неустойчивым.
- Дальнейшее перенасыщение энергией в момент импульсного нагружения инициирует сброс ее, сопровождающийся восстановлением нарушенной кристаллической структуры (структурной релаксацией).
- При механической обработке реакционной смеси **наиболее вероятным направлением релаксации является формирование фазы продукта реакции  $AB_{ТВ}$ , сопровождающееся освобождением теплоты реакции в зонах контакта А/В.**



# Баланс энергии

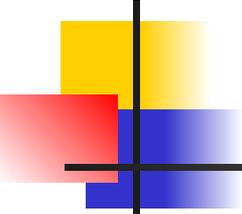
---

- При составлении баланса энергии примем в первом приближении, что поглощенная смесью энергия удара инициирует структурную релаксацию, основным направлением которой является синтез продукта



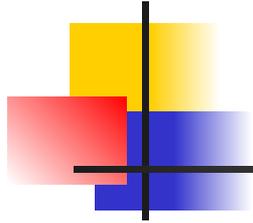
- Баланс энергии, выраженный в тепловых единицах:

$$c\Delta T \approx \beta \cdot (1 + G_0 S_{\text{A/B}} * Q_{\text{ХИМ}}) = \beta \cdot (1 + G_{\text{МАХ}} * Q_{\text{ХИМ}})$$

- 
- Пока теплота релаксации, освобождающаяся в зонах контакта, мала по сравнению с энергией удара ( $G_{\text{МАХ}} * Q_{\text{ХИМ}} \ll 1$ ), перемешивание в реакционной смеси осуществляется по чисто деформационному механизму. Когда же освобождающаяся теплота релаксации вызывает дополнительный разогрев реакционной смеси (т.е.  $G_{\text{МАХ}} * Q_{\text{ХИМ}} \geq 1$ ), перемешивание перейдет в диффузионный режим.
  - Таким образом, величина безразмерного произведения или  $G_{\text{МАХ}} Q_{\text{ХИМ}}$  является критерием, разграничивающим “холодный” деформационный и “теплый” диффузионный режимы механохимического синтеза. **Если адиабатическая температура для реакционной смеси выше температуры плавления одного из компонентов, то реакция перейдет в режим теплового самоускорения (это характерно для СВС-составов).**

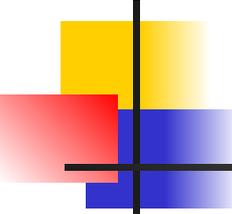
# Основные типопредставители энергетических композитов

Наполнитель	Матрица	Диапазон плотностей, г/см <sup>3</sup>	Диапазон теплот превращения, МДж/кг
металлы, композиции “металл - металлоид”	фторполимеры	2,0 ... 8,5	0,5 ... 8,0
	полимеры	1,8 ... 3,2	0 ... 2,0
	оксиды	4,0 ... 8,5	1,6 ... 6,2
	металлы	3,2 ... 5,0	1,4 ... 2,6
металлоиды	металлы	3,1 ... 4,5	2,5 ... 4,0
фторполимеры	пористые металлы	1,9 ... 3,6	2,0 ... 2,8



---

**Необходимое условие эффективности  
использования энергетических  
композитов – адаптация физико-  
механических свойств и кинетических  
характеристик к конструкции и условиям  
функционирования изделий**



# Факторы, определяющие кинетические параметры превращений энергетических композитов

---

- компонентный состав
- механоактивация и/или механохимическая модификация компонентов
- структурно-морфологические характеристики композита как целого
- удельная площадь межфазной поверхности компонентов
- пористость (режим прессования)
- режим термической обработки



# Механохимический синтез энергетического композита на примере системы «Al-2B»

---

## **Порошковые материалы:**

- порошок алюминия марки АСД-4
- порошок бора аморфного марки Б-99В

## **Размольные среды:**

- гексан
- 3% раствор парафина в гексане
- 3% раствор скипидара в гексане
- 2,5% раствор олеиновой кислоты в гексане

# Оборудование

Синтез проводился с использованием лабораторной мельницы-активатора с водяным охлаждением АГО-2У

## Режимы:

- загрузка порошковой смеси- 10 г
- шаровая загрузка- 100 г шаров диаметром 6 мм из сплава ШХ-15
- скорость вращения барабанов- 1061,5 об/мин
- продолжительность обработки- 3...21 мин



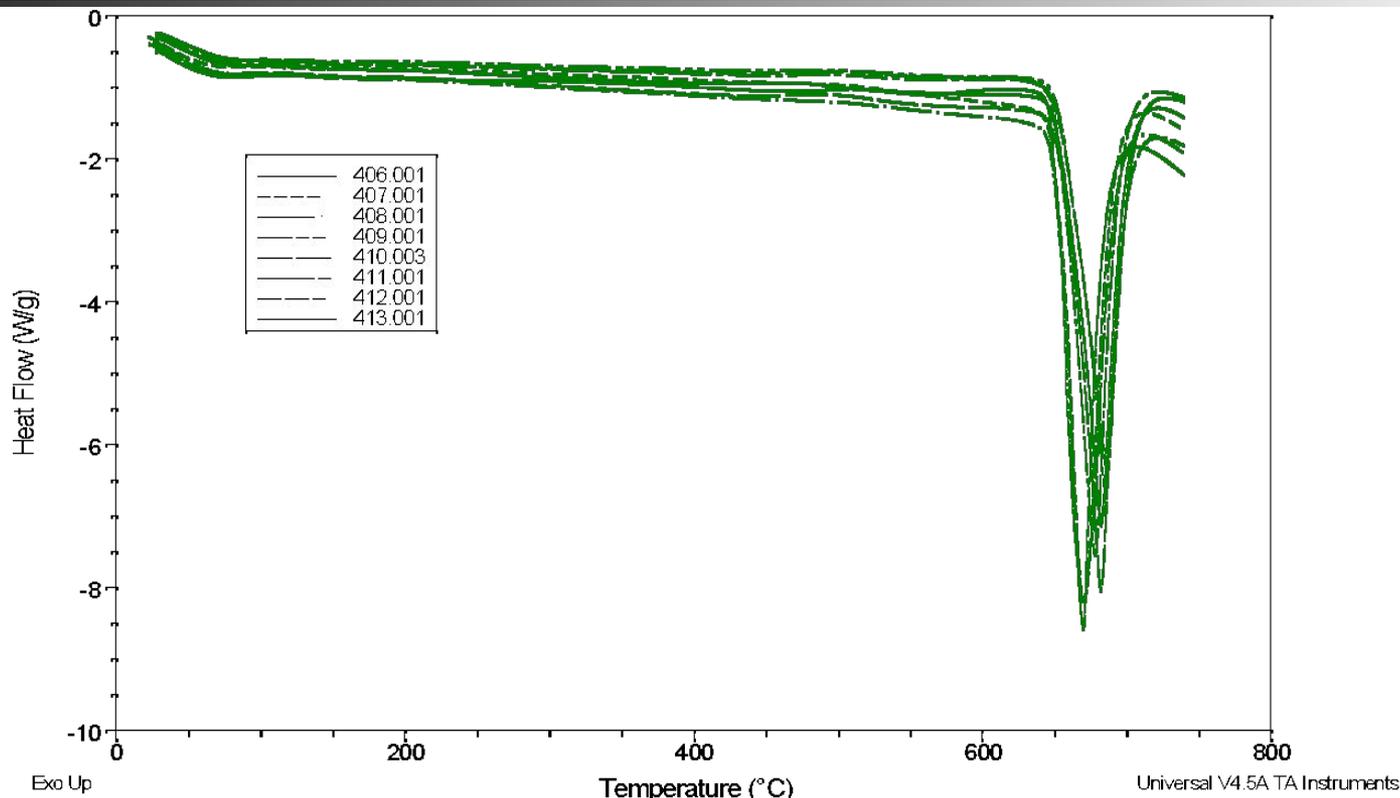


---

- **Исследования проводились с использованием:**

- сканирующих электронных микроскопов Camebax и JSM-6460LA с приставками энергодисперсионного анализа
- рентгеновских дифрактометров Empyrean и Stoe Nuber G670
- жидкофазного лазерного дифрактометрического анализатора высокого разрешения Microtrac S3500

# ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

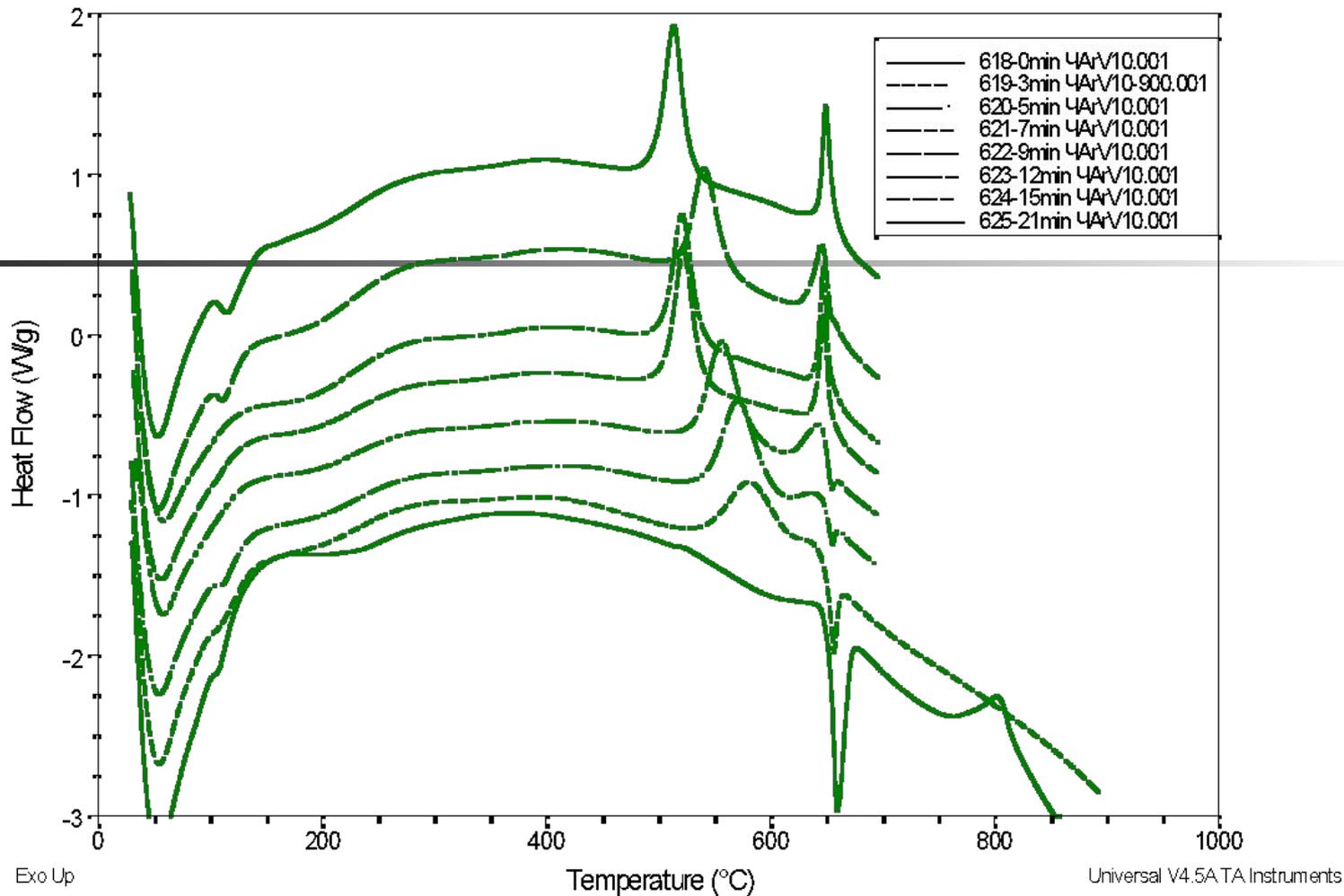


**ДСК-КРИВЫЕ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ**  
после механоактивации продолжительностью  
от 3 мин. (кривая 406) до 21 мин. (кривая 413)



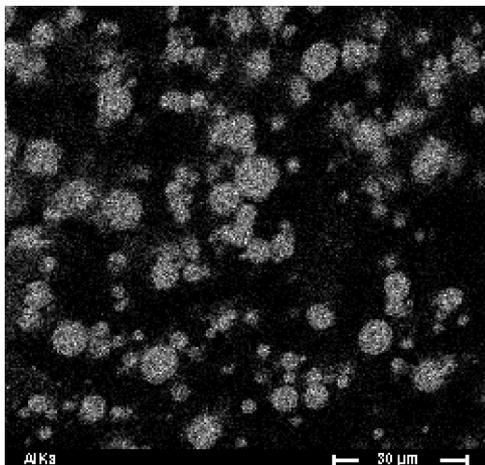
Влияние механической активации в планетарной мельнице  
на температуру плавления алюминия марки АСД-4

Время активации, мин	Температура начала плавления, Т <sup>0</sup> С	Температура пика на ДСК-кривой, Т <sup>0</sup> С
0	650,4	670,2
3	652,4	670,1
5	651,8	670,3
7	659,7	685,1
9	658,2	681,8
12	652,5	677,9
15	655,3	685,3
21	658,1	681,7

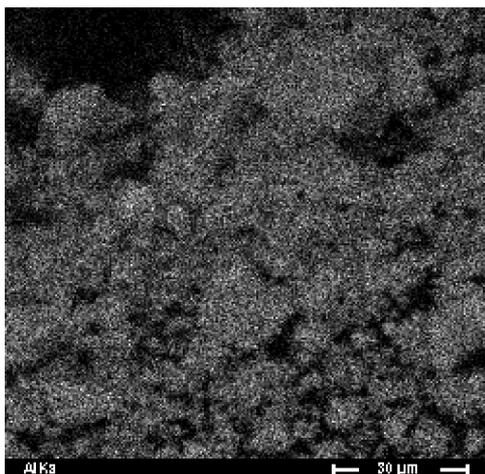
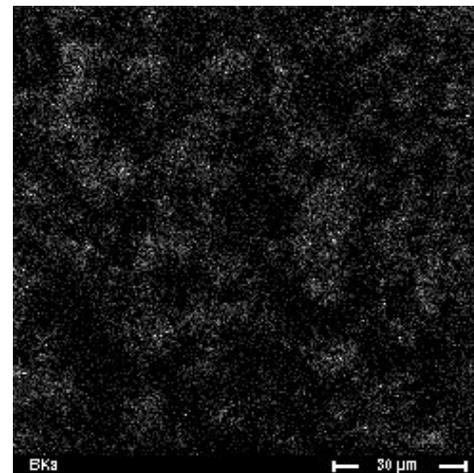


**ДСК-КРИВЫЕ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ АЛЮМИНИЙ-БОР**  
исходной (кривая 618) и снятые после механоактивации  
продолжительностью от 3 мин. (кривая 619) до 21 мин. (кривая 625)

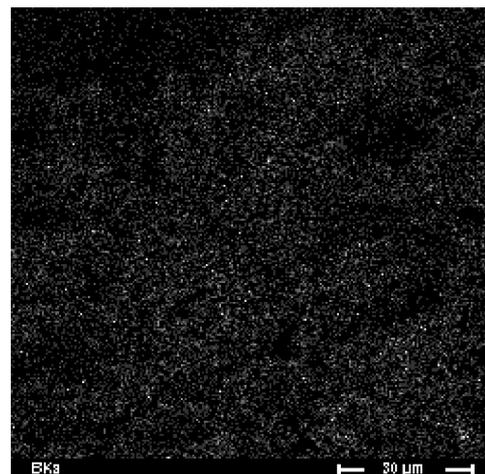
# Микрофотографии проб



исходная

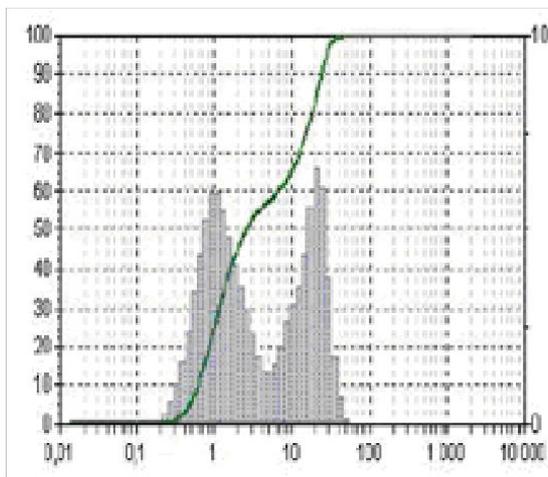


7 минут активации  
2,5% р-р олеиновой  
кислоты в гексане

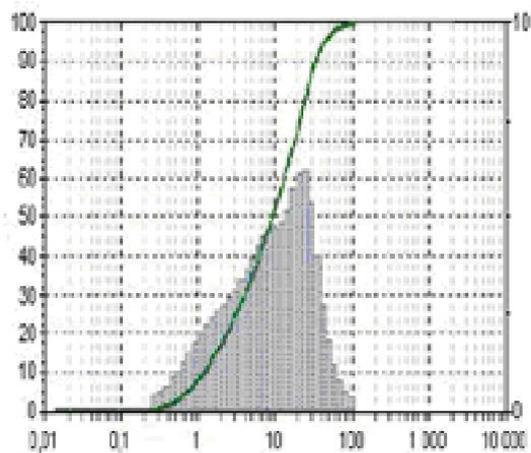


# Распределение объемов частиц при различной

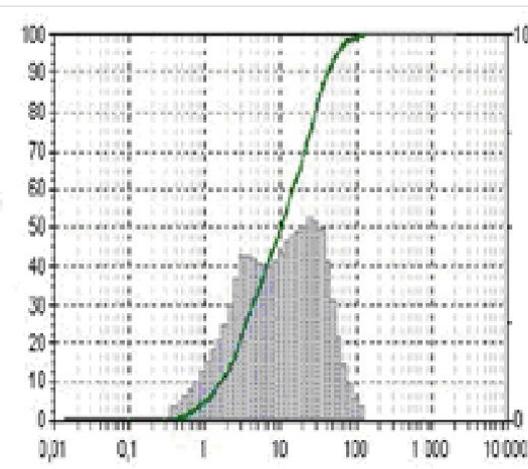
продолжительности синтеза в растворе олеиновой кислоты



3 мин

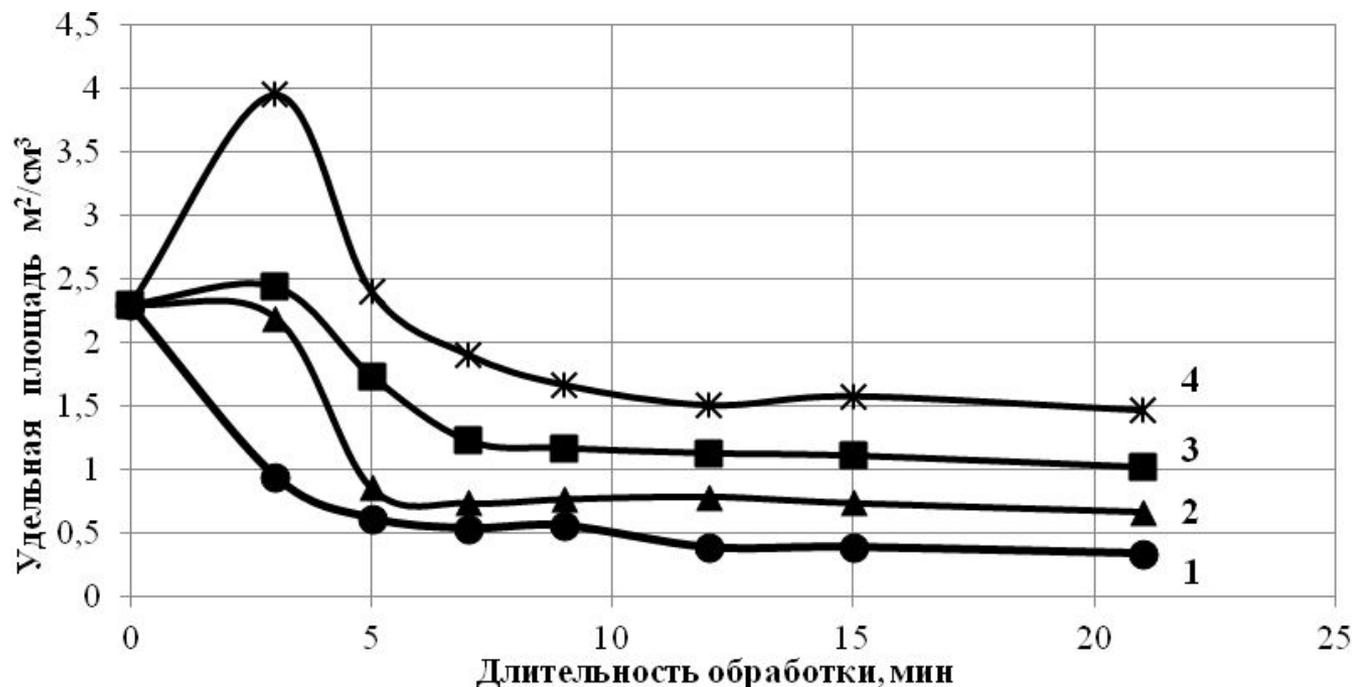


7 мин

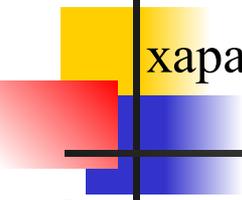


21 мин

# Влияние времени синтеза и состава среды на величину удельной площади поверхности композиционных порошков



1- гексан; 2- раствор парафина; 3- раствор скипидара; 4- раствор олеиновой кислоты



1) По мере насыщения бором и деформационного упрочнения пластичность композиционных частиц падает, фрагментация приобретает квазихрупкий характер и ускоряется;

---

2) Разрушение происходит преимущественно по межфазным поверхностям, что приводит к наблюдаемому переобогащению поверхностных слоев бором и снижает скорость агрегации частиц за счет сварки;

3) Обусловленная балансом между скоростями фрагментации и сварки стабилизация среднеобъемного размера и компонентного состава частиц происходит практически одновременно;

4) Сильное влияние олеиновой кислоты на гранулометрический состав объясняется снижением интенсивности процессов сварки из-за адсорбции олеиновой кислоты и увеличением скорости фрагментации композиционных частиц вследствие адсорбционного понижения прочности.



# ***Применение энергетических композитов для защиты космических аппаратов от микрометеороидов***

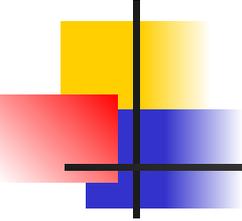
---

**Ударная фрагментация частиц космической среды при взаимодействии с защитными экранами**

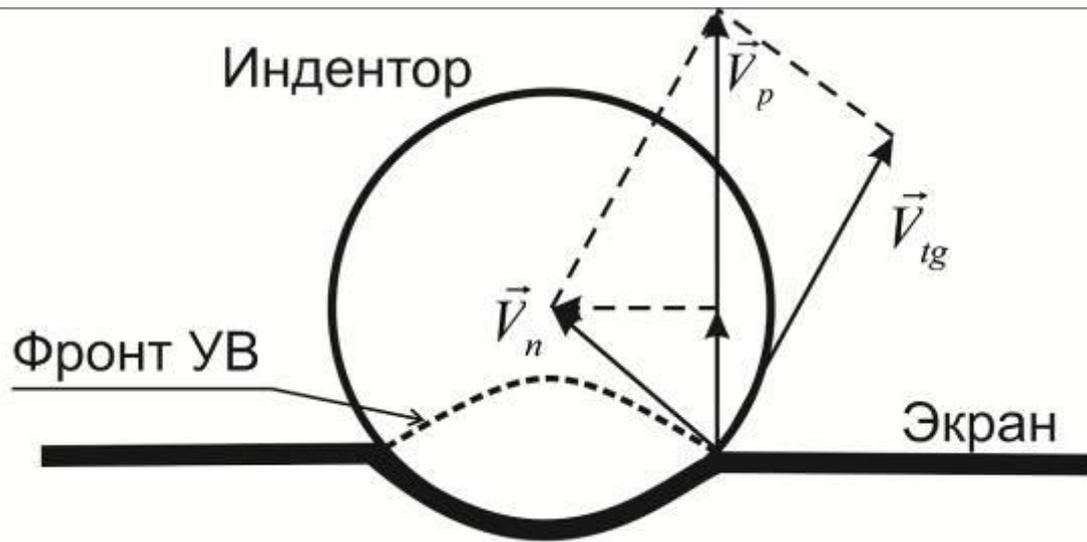
## ***Направления совершенствования***

**Повышение эффективности и снижение массы за счет снижения размеров и увеличения поперечного импульса фрагментов**

# *Развитие концепций построения защиты*

- 
- 
- защита Уиппла (F.L. Whipple, 1947)
  - разнесенные экраны (B.G. Cour-Palais, J.L. Crew, 1990)
  - сетчатые экраны (E.L. Christiansen et al, 1990, 1993)
  - разнесенные сетчатые экраны (F. Hörz et al, 1995)
  - оптимизированные сетчатые экраны (A.S. Semenov et al, 2004)
  - дискретные экраны (компактные массивные элементы на легкой тканевой основе)
  - дискретные экраны с элементами из ЭНК

# Передача энергии и импульса при взаимодействии индентора со сплошными экранами (D.E. Grady, N.A. Winfree, 2001)



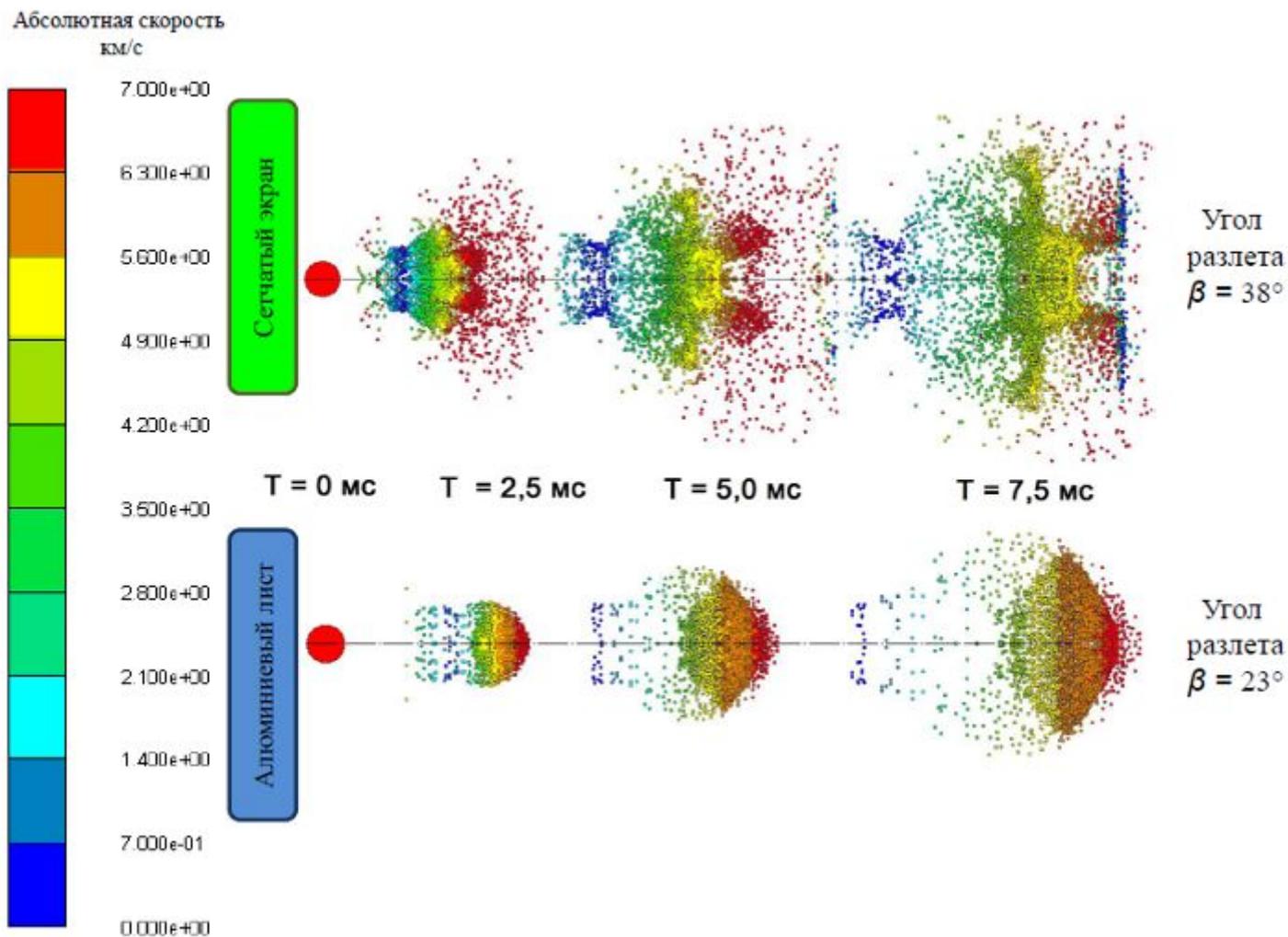
$$I_{zp} = \frac{\Delta m_b}{V_p S} \int_S (V_p n)^2 ds$$

$$E_c \approx \frac{V_p I_{zp}}{2}$$

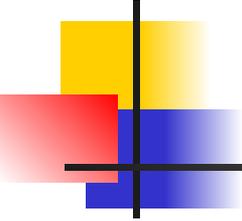
# Эффективность передачи энергии сферическому индентору

Тип экрана		
сплошной	сетчатый	дискретный
$E_c = \frac{\pi D^2 m_s V_p^2}{16}$	$\langle E_c \rangle \approx \frac{\pi D^2 m_s V_p^2}{12}$	$\langle E_c \rangle \approx \frac{\pi D^2 m_s V_p^2}{8}$

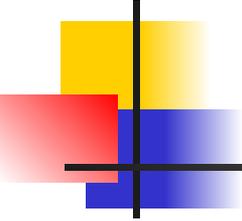
# Моделирование фрагментации алюминиевых частиц ( $D=6,4$ мм) на сетчатых и сплошных экранах ( $m_s=4,05$ кг/м<sup>2</sup>)



# ***Преимущества дискретных экранов:***

- 
- 
- наиболее эффективная передача энергии индентору
  - увеличение относительного вклада откольного разрушения, снижение размера фрагментов
  - увеличение скорости поперечного разлета фрагментов
  - возможность развертывания экрана непосредственно на орбите, размещение на оптимальном расстоянии от корпуса аппарата
  - возможность использования компактных элементов из ЭНК

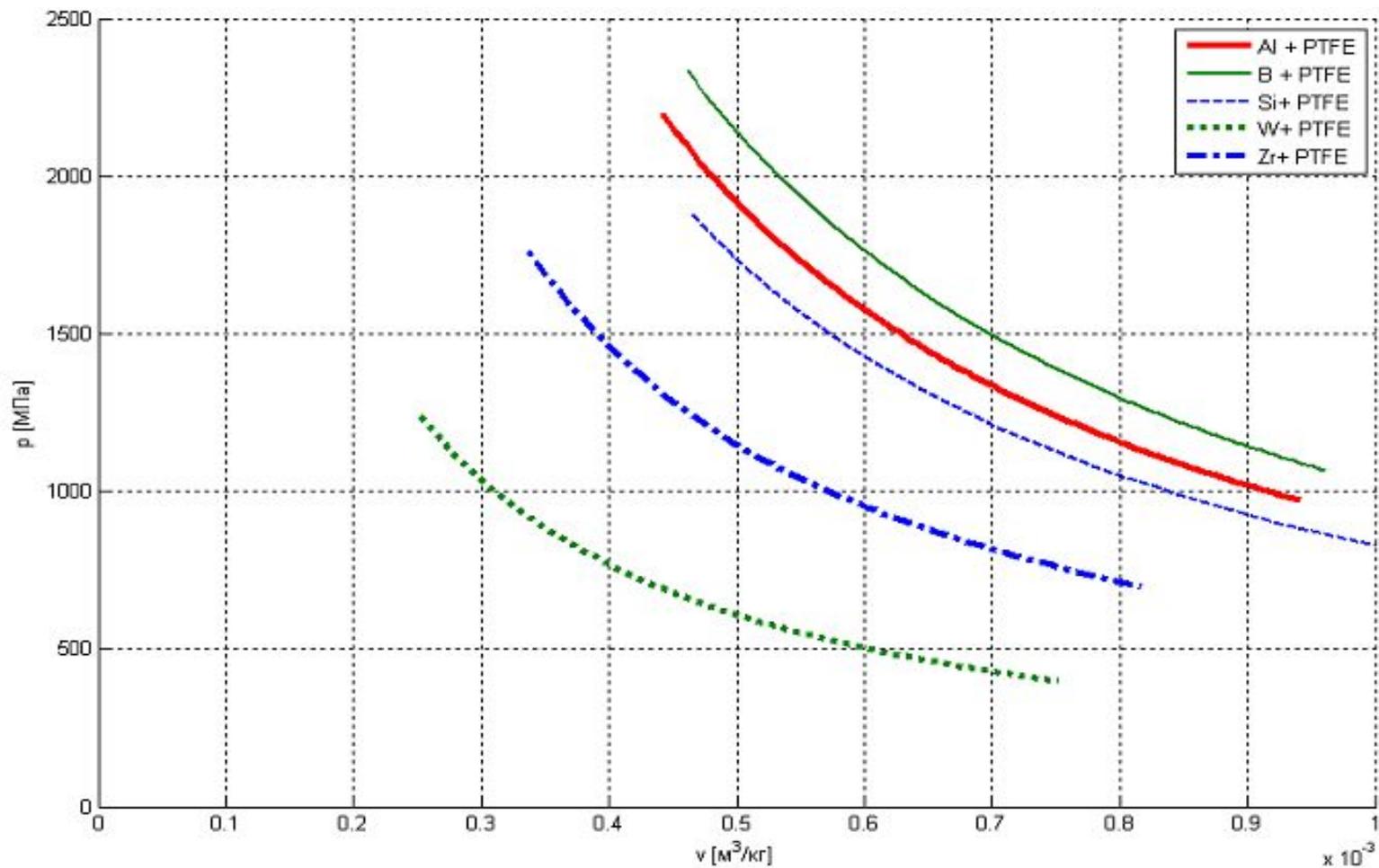
# ***Основные свойства ЭНК «металл - фторполимер»***

- 
- 
- **неспособность к самоподдерживающейся детонации и быстрому взрывному горению**
  - **активность по отношению к механохимическим превращениям при интенсивных механических воздействиях (при высокоскоростной деформации)**
  - **высокий уровень энерговыделения и газообразования**
  - **возможность управления периодом индукции и скоростью механохимических превращений**
  - **технологичность и доступность компонентов**

# Характеристики ЭК «металл-политетрафторэтилен»

Наполнитель		Al	Si	Zr	W
Массовая доля наполнителя		0,26	0,22	0,48	0,55
$\rho_o$ , г/см <sup>3</sup>		2,27	2,15	3,15	3,95
$K_o$ , ГПа		5,03	4,65	5,12	4,64
$Q_o$ , кДж/кг		8670	6050	5490	3500
$P_{max}$ , ГПа		2,20	1,88	1,76	1,24
$n_e$		1,49	1,61	1,63	1,25
$E_r/E_c$	$U_o = 3$ км/с	1,92	1,34	1,22	0,78
	$U_o = 5$ км/с	0,7	0,48	0,44	0,28
	$U_o = 7$ км/с	0,36	0,25	0,22	0,14
	$U_o = 9$ км/с	0,22	0,15	0,14	0,09
$u_o/U_o$		0,19	0,18	0,22	0,23

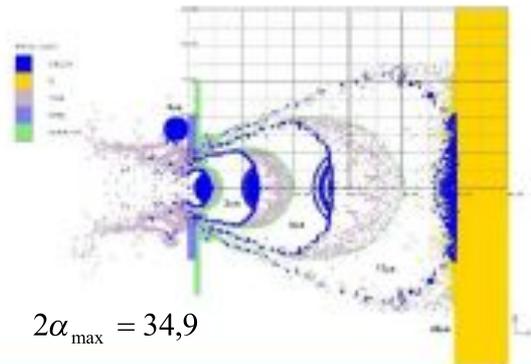
# Изэнтропы расширения продуктов превращения ЭНК «металл-политетрафторэтилен»



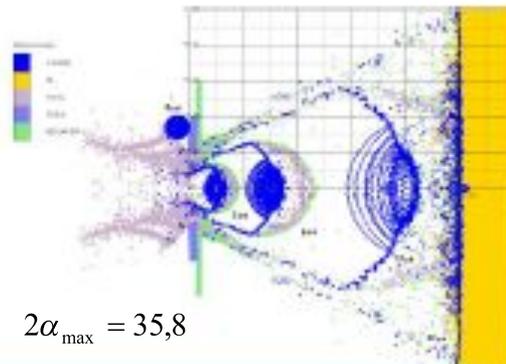
# Моделирование фрагментации алюминиевых частиц ( $D=6,4$ мм) на дискретных экранах с компактными элементами из ЭНК

## ЭНК «АІ-ПТФЭ»

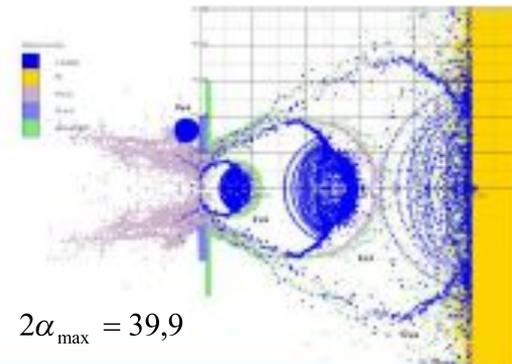
$V_0 = 5 \text{ км/с}$



$V_0 = 7 \text{ км/с}$

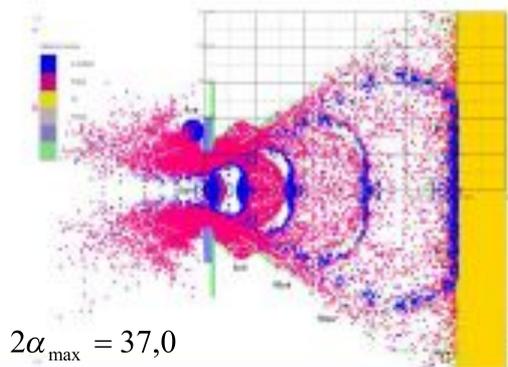


$V_0 = 9 \text{ км/с}$

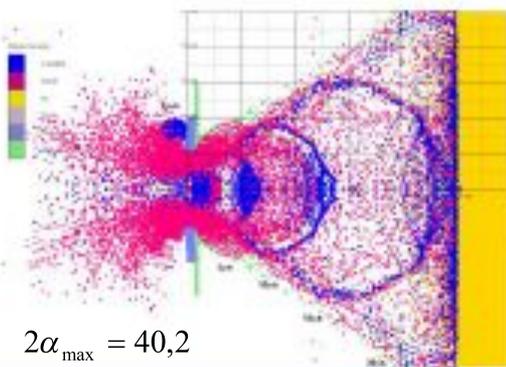


## ЭНК «W-ПТФЭ»

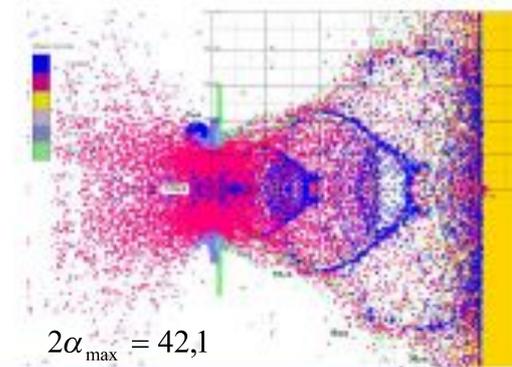
$V_0 = 5 \text{ км/с}$



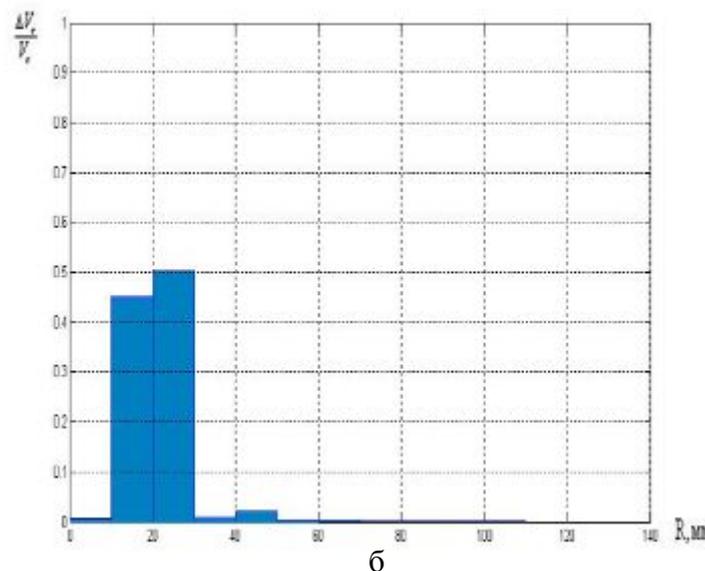
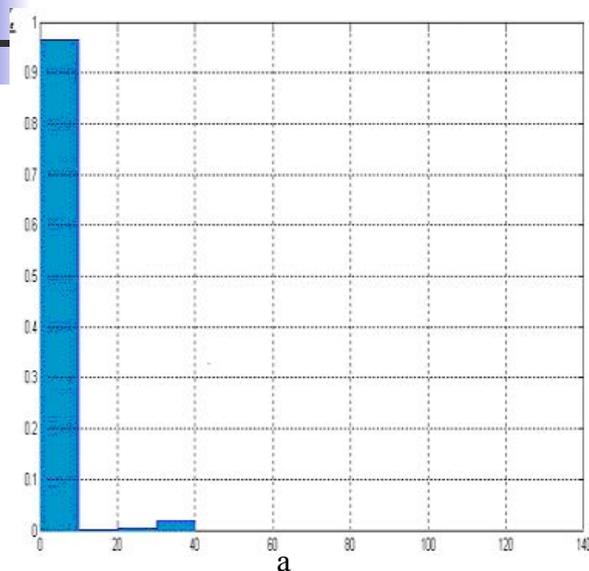
$V_0 = 7 \text{ км/с}$



$V_0 = 9 \text{ км/с}$

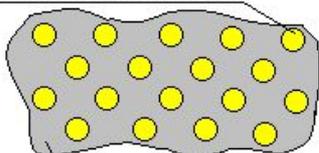


# Результаты экспериментальной проверки



Гистограммы радиального распределения относительного объема кратеров на пластине – свидетеле:  
 а) экран с инактивными элементами удельной массой  $2,31 \pm 0,19$  кг/м<sup>2</sup>, скорость индентора – 2910 м/с;  
 б) экран с активными элементами удельной массой  $2,42 \pm 0,12$  кг/м<sup>2</sup>, скорость индентора – 3270 м/с

активный элемент



легкая несущая основа

Тип защитного экрана	$V_0$ , м/с	$Rg$ , мм	$\alpha$ , град	$V_{\perp}$ , м/с	$V_{\perp}/V_0$
активный	2340	22,9	11,2	229	0,10
	3270	33,0	16,0	458	0,14
инактивный	2910	9,3	4,6	115	0,04