

УДК 537.52:542.9:661.66

Д. И. ЧЕЛПАНОВ, В. Ю. БАКЛАРЬ, Н. И. КУСКОВА, А. Н. КОРЗИНОВА**УСЛОВИЯ РАЗРЯДНОИМПУЛЬСНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ И ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Получены аналитические зависимости параметров разрядного контура от термодинамических характеристик порошковых систем исходных реагентов. Рассчитаны электротехнические параметры для инициирования процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза углеродных наноматериалов в системах порошков составами алюминий + политетрафторэтилен и алюминий + политетрафторэтилен + железо. Проведены экспериментальные исследования процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в выбранных порошковых системах. Построены температурные профили для волн горения в выбранных порошковых системах, которые представлены в виде зависимостей теплового потока от температуры и температуры от времени.

Ключевые слова: электроразрядный контур, разрядноимпульсное инициирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, углеродные наноматериалы, углеродные нанотрубки.

Введение. Углеродные нанотрубки, фуллерены, многослойный графит, луковичные структуры – многие примеры из разнообразного множества углеродных наноматериалов (УНМ), имеющих уникальные электрические, термические, химические и механические свойства, существенно отличающиеся от свойств основных аллотропных форм углерода (графит и алмаз), и обуславливающие их широкое применение во многих отраслях промышленности (преобразовательная и полупроводниковая техника [1], медицина, производство абразивных материалов, накопление энергии и др.).

Развитие многочисленных методов получения УНМ (дуговой разряд, CVD, лазерная абляция) позволяет успешно синтезировать необходимые модификации углерода, однако проблемы увеличения производительности синтеза и выхода при уменьшении энергозатрат и упрощении технологической составляющей остаются актуальными.

Анализ предварительных исследований и литературы. Полувековые наработки научных основ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) карбидов, силицидов, боридов, абразивных и многих других материалов только в последние десятилетия начали применяться для успешного получения углеродных наноматериалов.

Характерные особенности метода СВС углеродных наноматериалов в целом (температуры от 1000 до 4000 К; малые времена синтеза (0,05 – 1 с); скорости нагревания вещества в волне до миллиона градусов в секунду; применение исходных реагентов с высоким содержанием углерода, способных формировать углеродные наноструктуры; достаточная энергоэффективность при относительно простом технологическом оборудовании) позволяют рассматривать его как перспективный метод синтеза УНМ. В случае необходимости получения конкретно углеродных нанотрубок методом СВС, в исходную смесь реагентов требуется добавить один из известных катализаторов роста нанотрубок (например, металлы подгруппы железа).

Малые времена синтеза и высокие скорости нагревания вещества в волне говорят о том, что СВС следует отнести к категории экстремальных химиче-

ских процессов. Такие темпы нагревания конденсированного вещества с помощью внешних источников энергии осуществить трудно. Экспериментально установлено, что СВС относится к трудно иницируемым процессам горения. Температура и энергия зажигания этих систем превосходят таковые для известных конденсированных взрывчатых веществ и порохов.

В нашей предыдущей статье [2] показаны основные преимущества предлагаемого нами способа разрядноимпульсной инициации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза УНМ в исходных системах порошков алюминий + политетрафторэтилен и алюминий + композит Ф4К20. Однако для реализации стабильного инициирования СВС необходимо получить аналитические зависимости параметров разрядного контура от температуры инициирования экзотермической реакции.

В последние годы развиваются исследования структуры волны горения, основанные на результатах измерения профилей температуры, без которых невозможно понять детальный механизм СВС.

Целью работы является определение условий разрядноимпульсного инициирования и динамических параметров процесса СВС в порошковых системах алюминий + политетрафторэтилен и алюминий + политетрафторэтилен + железо.

Параметры электроразрядного контура для инициирования СВС. Инициирование волны горения СВС реализовывалось кратковременным импульсом тока (локальный нагрев экзотермической смеси разрядным импульсом тока, текущего по проводнику).

Расчет электротехнических параметров разрядного контура для инициирования СВС проводили на основании полученного решения системы магнито-гидродинамических уравнений, описывающих процесс нагрева цилиндрического проводника импульсом тока [3,4].

Для инициирования волны горения необходимо нагреть смесь в некотором объеме до момента зажигания экзотермической реакции. Интенсивность тепловыделения источника зажигания должна превышать теплоотвод из нагреваемой зоны.

Определим температуру иницирования СВС как наименьшую температуру смеси реагирующих веществ, при нагреве до которой происходит резкое увеличение скорости экзотермической реакции, приводящее к возникновению волны горения. Эта температура требуется для достижения энергии активации реакции горения, после чего горение происходит за счет выделения тепла экзотермической реакции на фронте СВС.

Время иницирования τ_i (промежуток времени между началом импульсного разряда и фактическим зажиганием экзотермической реакции) должно быть значительно меньше полной продолжительности процесса СВС (несколько секунд). Ограничим длительность выделения энергии, достаточной для иницирования волны горения, первым полупериодом тока, текущего по проводнику. Пусть время иницирования $\tau_i \leq 0,01$ с, тогда

$$\tau_i = \frac{T}{2} = \pi\sqrt{LC} \leq 0,01, \quad (1)$$

где T – период разрядного тока, с; L – индуктивность разрядного контура, Гн; C – емкость батареи конденсаторов, Ф.

С другой стороны, при заданных размерах и известных характеристиках металла проволоки, из которой выполнен иницирующий проводник (радиус a , удельная электрическая проводимость σ , плотность ρ , удельная теплоемкость c), время нагрева проволоки импульсом тока от начальной температуры T_0 до температуры иницирования T_i , согласно [3],

$$\tau_i \approx 2 \left(\frac{3\sigma\rho\pi^2 a^4 c L^2 (T_i - T_0)}{2U_0^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

где U_0 – зарядное напряжение, В.

Тогда напряжение U_0 , при котором гарантированно произойдет иницирование процесса СВС для выбранной порошковой системы, определяется выражением [5]

$$U_0 = 2a^2 \sqrt{\frac{3\sigma\rho c (T_i - T_0) \sqrt{L}}{\pi\sqrt{C^3}}}. \quad (3)$$

Учитывая то, что для иницирования необходимо ввести в проволоку запасенную в конденсаторе энергию, которая должна равняться энтальпии H зажигания экзотермической реакции $CU_0^2/2 = H$, в выбранной СВС-системе, получаем выражение для емкости

$$C = 2H / U_0^2. \quad (4)$$

Решая совместно уравнения (3) и (4) при $\pi\sqrt{LC} \leq 0,01$ с, получим окончательно выражения для расчета электротехнических параметров разрядного контура для иницирования СВС

$$C = \frac{6 \cdot 10^{-3} \cdot a^4 \sigma \rho C (T_i - T_0)}{\pi H}, \quad (5)$$

$$L = \frac{10^{-5}}{C}, \quad (6)$$

$$U_0 = \frac{\pi\sqrt{2H^3}}{6a^4 \sigma \rho c (T_i - T_0) \sqrt{L}}. \quad (7)$$

Для предварительных расчетов параметров разрядного контура инициации СВС УНМ в порошковой системе алюминий + политетрафторэтилен, было использовано значение $T_i \approx 1330$ К, в порошковой системе алюминий + политетрафторэтилен + Fe (5%) – $T_i \approx 1420$ К [6].

Методика измерения параметров волны горения. Основные физико-химические процессы СВС протекают на фронте и в протяженной пространственной зоне за фронтом волны горения. Исследование тепловой структуры этой волны, измерение термограмм горения направлено на физико-химическую классификацию механизма распространения волны.

Измерение температуры с помощью термопар основано на использовании законов термоэлектрических явлений. Визуализация (фотографирование) процесса горения и последующая обработка информации предоставляет данные о стадийности и механизме распространения волны. В нашем случае, измерение параметров процесса горения позволит провести апробацию полученных теоретически выражений, применяя их для расчета параметров разрядного контура иницирования СВС УНМ.

Процесс горения (температуры и скорости распространения фронта горения, динамики волны СВС) изучали по общеизвестной методике, описанной в работах [6-11], используя лабораторную установку, представленную на рис. 1.



Рисунок 1 – Лабораторная установка для реализации СВС

Для измерения температуры использованы термопары вольфрам-рениевые (ТВР) А1 диаметром 450 мкм, для установки которых в камере и капсуле с образцом просверливали отверстия глубиной ~ 2 мм и диаметром 1 мм. Следует отметить, что погрешность высокотемпературных измерений с помощью термопар ТВР А1 в волне СВС составляет от 10 до 50 К [8].

В связи с тем, что термопары ТВР А1 имеют малую величину термоэлектрической движущей силы (т.э.д.с.), сравнимую с уровнем помех на самом осциллографе, было решено усиливать сигналы перед непосредственной подачей на вход осциллографа. Для усиления сигналов применяли аналоговый прецизионный усилитель AD627.

Для калибровки датчика температуры использовали табличные данные для термопар ТВР А1 по ДСТУ 2837-94 (ГОСТ 3044-94), в соответствии с которыми была построена тарировочная кривая, представленная на рис. 2.

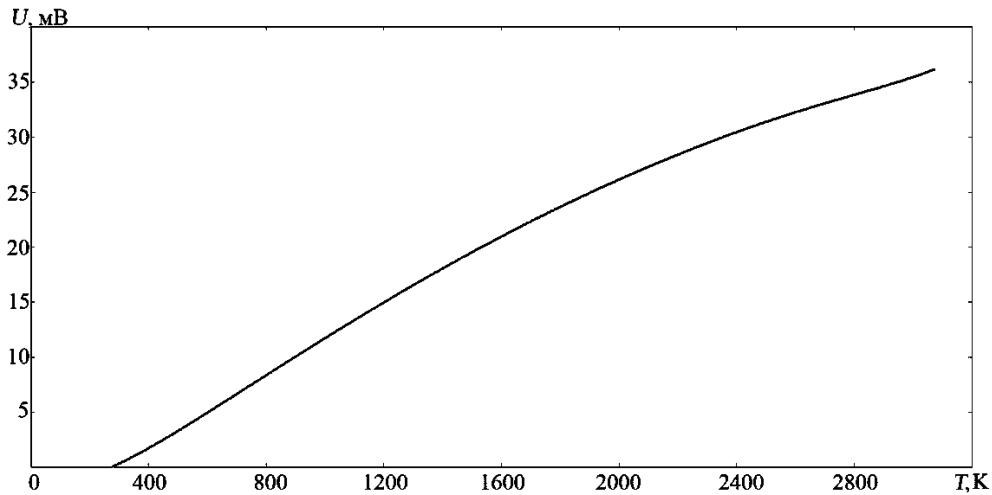


Рисунок 2 – Тарировочная кривая для термопар TBP A1

При помощи электроразрядного импульса иницирующая проволока нагревалась и поджигала образец. В момент подачи разрядного импульса для нагрева шихты включали видеозапись процесса СВС на цифровой фотоаппарат Sony Cyber-shot DSC-H7 и осуществляли регистрацию усиленных сигналов с датчиков температуры (термопар) с помощью осциллографа Wittig Technologies W2012.

Результаты измерения линейной скорости волны горения и температуры горения позволяют рассчитать следующие основные параметры, характеризующие процесс СВС – ширину зоны прогрева x_m , время реакции в волне t_p , время нагревания вещества в волне t_m и скорость нагревания вещества в волне W , используя расчетные формулы, указанные в [6],

$$x_m = \frac{\alpha}{u}, \quad (8)$$

$$t_m = \frac{x_m}{u}, \quad (9)$$

$$t_p = \frac{(L_g - x_m)}{u}, \quad (10)$$

$$W = \frac{(T_2 - T_0)}{t_m}, \quad (11)$$

где α – коэффициент температуропроводности образца, $\text{м}^2/\text{с}$; u – линейная скорость волны горения, $\text{м}/\text{с}$; L_g – длина волны горения, м ; T_0 – начальная температура шихты, К ; T_2 – максимальная температура горения на температурном профиле, К .

Для построения температурного профиля процесса горения, также были рассчитаны коэффициент теплопроводности порошковой смеси $\lambda_{см}$ (по формуле Оделевского [12]) и тепловой поток q :

$$\lambda_{см} = \lambda_1 \left(1 - \frac{y_2}{\frac{1}{1-\nu} - \frac{y_1}{3}} \right), \quad (12)$$

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad (13)$$

где λ_1 и y_1 , λ_2 и y_2 – теплопроводность и содержание по объему компонентов смеси; $\nu = \lambda_2/\lambda_1$.

Экспериментальные результаты. Результаты расчетов термодинамических характеристик исходных систем и динамических параметров волн горения для смесей алюминий + политетрафторэтилен и алюминий + политетрафторэтилен + Fe (5 %) приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1 – Характеристики исходных систем

Система	Al+(-C ₂ F ₄) _n	Al+(-C ₂ F ₄) _n +Fe(5%)
Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	2356,69	2438,04
Теплоемкость c , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	973,21	948,01
Коэффициент теплопроводности $\lambda_{см}$, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	19,87	20,18
Коэффициент температуропроводности α , $\text{м}^2/\text{с}$	22,42	22,45

Таблица 2 – Параметры волн горения

Система	Al + (-C ₂ F ₄) _n	Al + (-C ₂ F ₄) _n + Fe(5%)
Линейная скорость горения u , $\text{мм}/\text{с}$	26,43	17,38
Температура иницирования T_i , К	1387	1453
Температура горения T_2 , К	2821	2571
Ширина зоны прогрева x_m , мм	0,85	1,29
Общая длина волны L_g , мм	3,8	4,2
Время реакции в волне t_p , с	0,11	0,16

Температурные профили волны горения для смесей алюминий + политетрафторэтилен и алюминий + политетрафторэтилен + Fe (5%) представлены в виде зависимостей теплового потока от температуры и температуры от времени (рисунок 3).

Исследования структуры волн горения выявили сложную картину фазовых превращений реагентов в процессе СВС и позволили сделать вывод о том, что экзотермические реакции в выбранных системах происходят в жидкофазном состоянии.

Важной характеристикой профиля является температура иницирования T_i , которая делит волну на две зоны – зону прогревания, в которой тепловыделение несущественно, и зону экзотермической реакции.

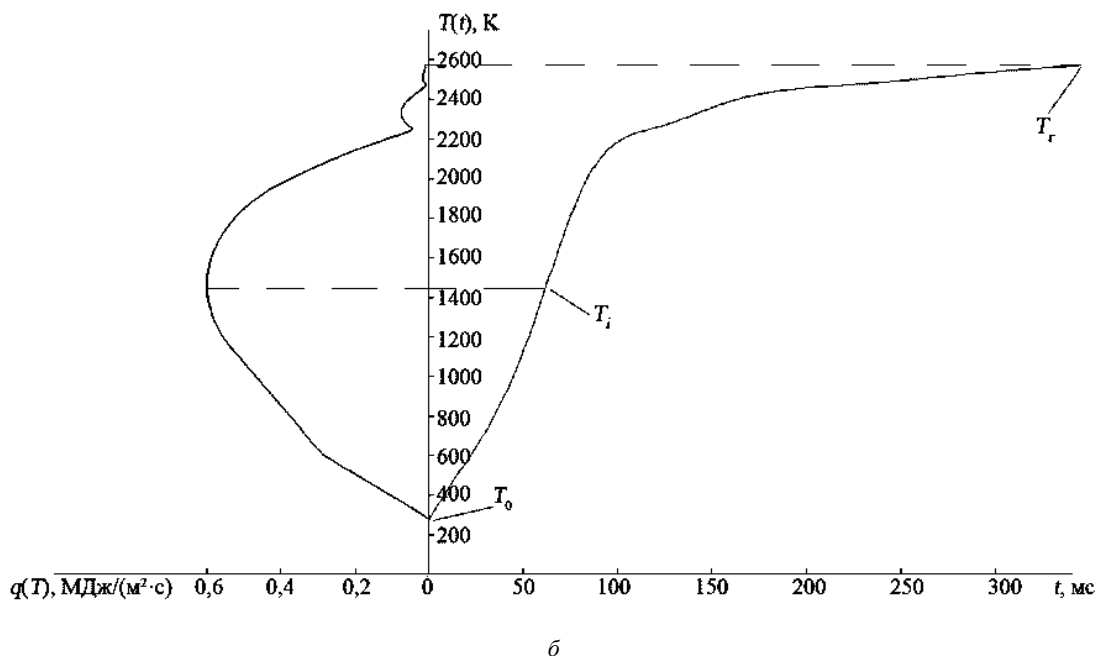
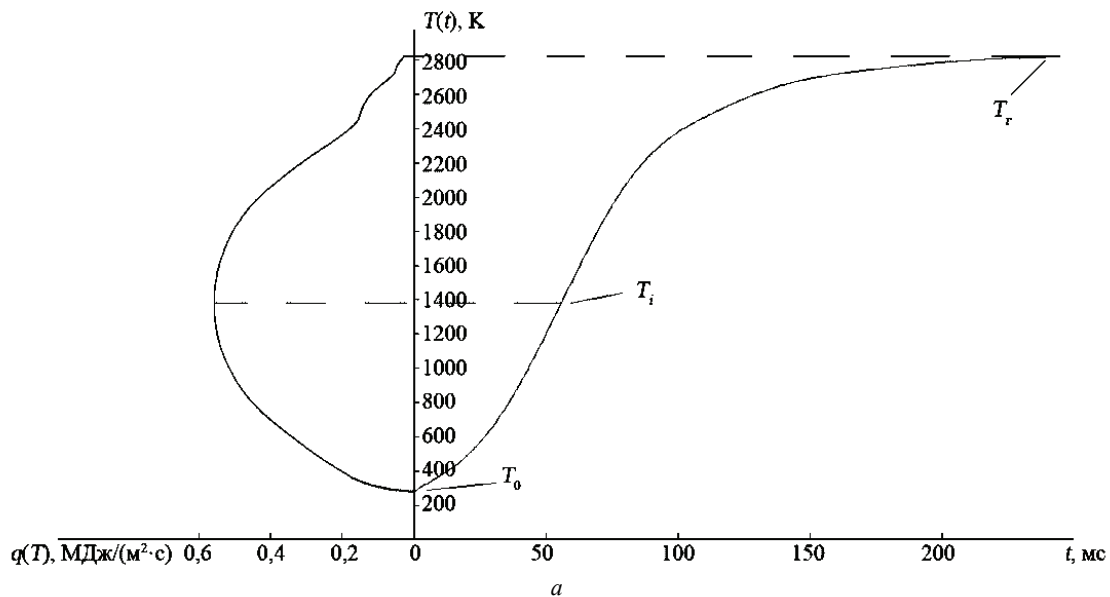


Рисунок 3 – Температурные профили при СВС в порошковых смесях алюминий + политетрафторэтилен (а) и алюминий + политетрафторэтилен + Fe (5%) (б)

На рис. 3 показаны значения температуры инициирования СВС T_i , полученные экспериментально, для порошковой смеси алюминий + политетрафторэтилен – $T_i = 1387$ К, для смеси алюминий + политетрафторэтилен + Fe (5%) – $T_i = 1453$ К. Различие между рассчитанными теоретически и полученными экспериментально температурами инициирования составляет меньше 5 %.

Выводы. Получены аналитические зависимости параметров разрядного контура от термодинамических параметров порошковых систем исходных реагентов (температура инициирования и энтальпия экзотермической реакции).

С помощью вольфрам-ренийевых термопар получены термограммы волн горения, по которым рассчитаны параметры процесса СВС в выбранных порош-

ковых системах (температуры горения, линейная скорость горения, ширина зоны прогрева, времена реакции и нагревания вещества в волне и др.).

На основе экспериментальных данных о параметрах волны горения и рассчитанных параметров порошковых смесей (теплоемкость, коэффициенты тепло- и температуропроводности, объемные составляющие реагирующих компонентов) построены температурные профили волн горения в виде зависимостей теплового потока от температуры и температуры от времени для смесей алюминий + политетрафторэтилен и алюминий + политетрафторэтилен + Fe (5%).

Список литературы: 1. Kamat P. Carbon nanomaterials: building blocks in energy conversion devices / P. Kamat // Electrochem. Soc. Interface. – 2006. – Vol. 15, № 1. – P. 45–47. 2. Челтанов Д. И. Разрядноимпульсная инициация процессов

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в некоторых порошковых системах / Д. И. Челпанов, Н. И. Кускова, А. А. Смалко // Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Техніка та електрофізика високих напруг: зб. наук. праць. – 2015. – № 51. – С. 115–120. 3. **Бакларь В. Ю.** Электрофизические параметры синтеза углеродных наноструктур в процессе электровзрыва / В. Ю. Бакларь, Н. И. Кускова, С. А. Хайнацкий // Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Техніка та електрофізика високих напруг: зб. наук. праць. – 2014. – № 50. – С. 3–12. 4. **Бакларь В. Ю.** Математическая модель процесса электровзрыва цилиндрических проводников / В. Ю. Бакларь, Н. И. Кускова, Д. И. Челпанов // Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Техніка та електрофізика високих напруг: зб. наук. праць. – 2015. – № 51. – С. 3–7. 5. Заявка № u201508493 Україна; МПК (2015.01) C01B31/02, B82B3/00, B22F3/23. Спосіб одержання вуглецевих наноматеріалів / Д. І. Челпанов, Н. І. Кускова, А. О. Смалко; заявник і патентовласник Ін-т імпульсних процесів і технологій НАН України; заявл. 31.08.15; рішення про видачу патенту від 02.12.15. 6. **Амосов А. П.** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов; под научной редакцией В. Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 471 с. 7. **Левашов Е. А.** Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. – М.: БИНОМ, 1999. – 176 с. 8. **Рогачев А. С.** Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетiku / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 400 с. 9. **Мержанов А. Г.** Твердотопливное горение / А. Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. – 224 с. 10. **Мержанов А. Г.** Твердотопливное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с. 11. **Левашов Е. А.** Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид. – М.: Изд. дом «МИСиС», 2011. – 377 с. 12. **Шелудяк Ю. Е.** Теплофизические свойства компонентов горючих систем / Ю. Е. Шелудяк, Л. Я. Кашпоров, Л. А. Малинин, В. Н. Цалков. – М.: НПО «Информ ТЭИ», 1992. – 184 с.

Bibliography (transliterated): 1. Kamat P. Carbon nanomaterials: building blocks in energy conversion devices. P. Kamat. Electrochem. Soc. Interface. 2006. Vol. 15, No 1. P. 45–47. 2. Chelpanov D. I. Razrjadnoimpul'snaja iniciacija processov samorasprostranjajushhegosja vysokotemperaturnogo sinteza v nekotoryh poroshkovyh sistemah. D. I. Chelpanov, N. I. Kuskova, A. A. Smal'ko. Visnik NTU «KhPI». Ser. Tehnika ta elektrofizikavisokihnaprug: zb. nauk. prac'. 2015. No 51. pp. 115–120. 3. Baklar V. Ju. Jelektrofizicheskie parametry sinteza uglerodnyh nanostruktur v processe jelektrovzryva. V. Ju. Baklar, N. I. Kuskova, S. A. Hajnackij. Visnik NTU «KhPI». Ser. Tehnika ta elektrofizikavisokihnaprug: zb. nauk. prac'. 2014. No 50. pp. 3–12. 4. Baklar V. Ju. Matematicheskaja model' processa jelektrovzryva cilindricheskih provodnikov. V. Ju. Baklar, N. I. Kuskova, D. I. Chelpanov. Visnik NTU «KhPI». Ser. Tehnika ta elektrofizikavisokihnaprug: zb. nauk. prac'. 2015. No 51. pp. 3–7. 5. Zayavka № u201508493 Ukraina; MPK (2015.01) C01B31/02, B82B3/00, B22F3/23. Sposib oderzhannya vuglecevyh nanomaterialiv. D. I. Chelpanov, N. I. Kuskova, A. O. Smal'ko; zayavnyk i patentovlasnyk In-t impul'snyh procesiv i tehnologij NAN Ukrainy; zayavl. 31.08.15; rishennya pro vydachu patentu vid 02.12.15. 6. Amosov A. P. Poroshkovaja tehnologija samorasprostranjajushhegosja vysokotemperaturnogo sinteza materialov: Ucheb. posobie. A. P. Amosov, I. P. Borovinskaja, A. G. Merzhanov; pod nauchnoj redakciej V. N. Anciferova. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007. 471 p. 7. Levashov E. A. Fiziko-himicheskie i tehnologicheskie osnovy samorasprostranjaju-shhegosja vysokotemperaturnogo sinteza. E. A. Levashov, A. S. Rogachev, V. I. Juhvid, I. P. Borovinskaja. Moscow: BINOM, 1999. 176 p. 8. Rogachev A. S. Gorenje dlja sinteza materialov: vvedenie v strukturuju makrokinetiku. A. S. Rogachev, A. S. Mukas'jan. Moscow: Fizmatlit, 2012. 400 p. 9. Merzhanov A. G. Tverdoplamennoe gorenje. A. G. Merzhanov. Chernogolovka: Isman, 2000. 224 p. 10. Merzhanov A. G. Tverdoplamennoe gorenje. A. G. Merzhanov, A. S. Mukas'jan. Moscow: Torus press, 2007. 336 p. 11. Levashov E. A. Perspektivnye materialy I tehnologii samorasprostranjajushhegosja vysokotemperaturnogo sinteza. E. A. Levashov, A. S. Rogachev, V. V. Kurbatkina, Ju. M. Maksimov, V. I. Juhvid. Moscow: Izd. dom «MISiS», 2011. 377 p. 12. Sheludjak Ju. E. Teplofizicheskie svojstva komponentov gorjuchih sistem. Ju. E. Sheludjak, L. Ja. Kashporov, L. A. Malinin, V. N. Calkov. Moscow: NPO «Inform TJeI», 1992. 184 p.

Поступила (received) 23.12.2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Челпанов Дмитрий Ильич, аспирант; Институт импульсных процессов и технологий Национальной Академии Наук Украины, тел.: (067) 514-77-78; email: chelpanoffdimitri@gmail.com.

Chelpanov Dmitry Ilyich, Postgraduate Student; Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, tel.: (067) 514-77-78; email: chelpanoffdimitri@gmail.com.

Бакларь Виктор Юрьевич, младший научный сотрудник; Институт импульсных процессов и технологий Национальной Академии Наук Украины, тел.: (050) 864-26-23; email: baklarv@gmail.com.

Baklar Viktor Yurjevich, Research Assistant; Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, tel.: (050) 864-26-23; email: baklarv@gmail.com.

Кускова Наталья Ивановна, доктор технических наук, профессор, зав. отделом электрофизических исследований Института импульсных процессов и технологий Национальной Академии Наук Украины; тел.: (050) 737-94-52; email: nataljakuskova@mail.ru.

Kuskova Natalya Ivanovna, Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Head of the Department of Electrophysical Researches of the Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine; tel.: (050) 737-94-52; email: nataljakuskova@mail.ru.

Корзинова Анна Николаевна, аспирант; Институт импульсных процессов и технологий Национальной Академии Наук Украины, тел.: (093) 227-17-93; email: maluchek@i.ua

Korzinova Anna Nikolaevna, Postgraduate Student; Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, tel.: (093) 227-17-93; email: maluchek@i.ua.