Ударно-волновая обработка порошковых композиций на основе вольфрама и фторполимера

М. И. Алымов, С. Г. Вадченко, И. В. Сайков, И. Д. Ковалев

Рассмотрены основные закономерности взаимодействия порошковых смесей вольфрама с полимерной матрицей из политетрафторэтилена (ПТФЭ) при ударно-волновой консолидации в цилиндрических ампулах сохранения. Ударно-волновой обработке подвергали три порошковых состава на основе вольфрама и фторопласта: двухкомпонентный W + ПТФЭ, а также с добавками Al и Ti + B. Применяли два типа цилиндрических ампул сохранения: со сплошным заполнением, а также с центральным стержнем. Экспериментально показана существенная роль "активирующих" добавок (Al, Ti, B) на инициирование, прохождение химической реакции в порошковой смеси и итоговое фазообразование.

Ключевые слова: ударно-волновая обработка, компактирование взрывом, ампулы сохранения, инициирование синтеза.

Введение

Работа направлена на выявление основных закономерностей взаимодействия металлов с полимерной матрицей из политетрафторэтилена (ПТФЭ) при ударно-волновой консолидации порошковых смесей. При ударно-волновой консолидации возможно получение как двухфазного высокоплотного, так и многофазного материала сложного состава. Структурообразование при ударно-волновой обработке обусловлено протеканием множества физико-химических процессов на границе полимер – металл, включая деградацию полимера, газовыделение, окисление металлических частиц, и др. процессы. Кинетика и термические эффекты этих взаимодействий представляют научный и практический интерес, как для материаловедения при получении новых конструкционных и функциональных материалов [1], так и в сфере применения их в специальной технике [2, 3]. С точки зрения материаловедения актуально исследование принципиальной возможности синтеза в составах, способных к экзотермической реакции, ударно-волновым воздействием и влияние способа инициирования синтеза на структуру и свойства конечных продуктов [4]. Кроме того, при взрывном инициировании экзотермической реакции возможно её прохождение в высокоскоростном и детонационноподобном режиме [5]. С другой стороны, взрывчатые вещества (ВВ), и составы, способные к экзотермической реакции с выделением большого количества тепла относятся к высокоэнергетическим материалам, широко используемым в современной науке и практике. Следует отметить, что эти материалы существенно отличаются (на порядки) по скорости энерговыделения. Соединение энергии взрыва с энергией синтеза позволит создать новые энергетические материалы повышенной эффективности.

Цель работы — исследование взаимодействия порошковых смесей вольфрама с полимерной матрицей из ПТФЭ при ударно-волновой консолидации в цилиндрических ампулах сохранения.

Материалы и методы исследования

Для изготовления смесей металлов с ПТФЭ использовали порошок W со средним размером частиц $d \approx 6$ мкм, Al – АСД-1 — $d < 10$ мкм, титан марки ПТМ — $d < 40$ мкм, бор аморфный, черный марки В99-А. Для изготовления смеси W – ПТФЭ (75/25 масс.%) + Al (5 масс.%) использовали порошок ПТФЭ марки Ф4 ($d < 6$ мкм). Для изготовления смесей W – ПТФЭ, W – Al – Ti – B – ПТФЭ использовали порошок ПТФЭ марки Ф-4НТД-2 ($d < 5$ мкм).

Таблица 1

Состав исходной шихты

№	Состав, масс. %					Плотность теоретическая, г/см^3	Плотность фактическая, г/см^3	Плотность относительная	Тип ампулы
	W	ПТФЭ	Al	Ti	B				
1	90	10				10,86	10,45	0,96	I
2	75	25	+5			6,14	5,55	0,90	I
3	75	25	+5			—	—	—	II
4	79	9	2	7	3	8,50	7,20	0,85	I
5	79	9	2	7	3	—	—	—	II

Смеси в заданном соотношении готовили в механоактиваторе АГО-2 в среде изопропилового спирта при ускорении движения шаров 60g в течение 2 мин. Соотношение масс смеси к массе шаров составляло 1:10. Объем барабана — 150 см^3, объем спирта — 40 мл.

Теоретическую плотность смесей рассчитывали по формуле:

$$r_{teor} = \frac{M_1 + M_2 + M_3 + \ldots}{\frac{M_1}{r_1} + \frac{M_2}{r_2} + \frac{M_3}{r_3} + \ldots},$$

реальную плотность образца рассчитывали как отношение массы образца к его геометрическому объему. Для расчетов использовали значение плотности ПТФЭ $r_{ПТФЭ}$ = 2,2 г/см^3, плотности бора r_B = 2,33 г/см^3.

Регистрацию рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α) с шагом по углу 0,02° и экспозицией 1 с. Обработку рентгенограмм и рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли методом Ритвельда в программном комплексе “Буревестник”. Фазы с содержанием менее 5 масс. % на рентгенограммах не обозначены.

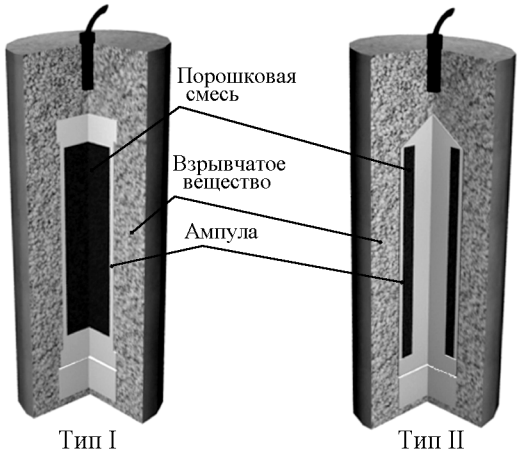

Рис. 1. Схемы ударно-волнового компактирования.

Ударно-волновой обработке подвергали три порошковых состава на основе вольфрама и фторопласта: двухкомпонентный W+ ПТФЭ, а также с добавками Al и Ti + B (табл. 1). Применяли два типа цилиндрических ампул сохранения: со сплошным заполнением (тип I), а также с центральным стержнем (тип II). В первом случае ампулы заполняли предварительно спрессованными таблетками. Во втором варианте шихту насыпной плотности помещали в зазор между стенкой ампулы и центральным стержнем (рис. 1).

В качестве взрывчатого вещества использовали аммонит 6ЖВ. При инициировании электродетонатора, расположенного вверху на оси сборки, происходила детонация взрывчатого вещества, в результате которой образовывалась концентрически сходящаяся в ампуле ударная волна сжатия. Распространение детонационной волны обеспечивало всестороннее равномерное обжатие ампулы с прессуемым порошком. После компактирования взрывом ампулы вскрывали для визуального осмотра и рентгенофазового анализа полученных образцов.

Результаты и обсуждение

В двухкомпонентном образце № 1 W + ПТФЭ в ампуле тип I, а также в образце № 3 с добавкой Al в ампуле тип II новых фаз не обнаружено. В ампуле тип I в образце № 2 с добавкой Al зафиксировано прохождение реакции с образованием WC, W_2C и AlF_3 только в нижней части образца (рис. 2, 3, табл. 2). Это согласуется с результатами работы [6], в которой показано, что при отражении проходящей ударной волны от нижней крышки ампулы в виде волны сжатия в нижней части ампулы наблюдается резкое повышение давления, что сопровождается ростом скорости химических превращений.

Наиболее интенсивно реакция проходила в составе с добавками Al, Ti и B (образцы № 4, № 5). Основная часть продукта в ампулах обоих типов оказалась утеряна вследствие их разгерметизации и выноса продуктов реакции. Рентгенофазовый анализ

Таблица 2

Состав продуктов после проведения ударно-волновых испытаний

№	Состав, масс. %					Тип ампулы	Состав продуктов	Сохранность ампулы, +/–
	W	ПТФЭ	Al	Ti	B			
1	90	10				I	исходный	+
2	75	25	+5			I	W, WC, W_2C, AlF_3	+
3	75	25	+5			II	исходный	–
4	79	9	2	7	3	I	W, W_2C и W_2B, WB, TiC	–
5	79	9	2	7	3	II	W, W_2C и W_2B, WB, TiC, WC	–

Таблица 3

Фазовый состав образцов 2, 4 и 5 после после ударно-волнового компактирования

Фаза	Сингония	Пр. группа	Содержание фазы в образце, %		
			№ 2	№ 4	№ 5
W_2B	tetragonal	I4/mcm (140)	—	26	18
W	cubic	$Im\bar{3}m$ (229)	19	10	12
W_2C	hexagonal	$P\bar{3}m1$ (164)	24	5	13
TiC	cubic	$Fm\bar{3}m$ (225)	—	21	22
WC	hexagonal	$P\bar{6}m2$ (187)	47	—	7
WB	orthorhombic	Cmcm (63)	—	2	2
WB	tetragonal	I41/amd (141)	—	3	3
AlF_3	rhombohedral	$R\bar{3}$ (148)	10	16	23
SiO_2	hexagonal	P3221 (154)	—	17*	—

* Наличие в продуктах SiO_2 связано с загрязнением песком разгерметизированной после компактирования ампулы.

оставшейся части продуктов выявил наличие W_2C и W_2B, WB, TiC в обоих образцах, и дополнительно WC в образце № 5 (рис. 4).

В табл. 3 приведены данные по фазовому составу образцов № 2, 4 и 5.

В случае образцов № 4 и № 5 продукт получился многофазным. Оксид кремния в продуктах оказался после разгерметизации ампулы, так как подрыв осуществляли на песке. В общем, результаты РФА коррелируют с данными по исходному составу образцов. В случае присутствия бора в исходной шихте (образцы № 4 и № 5) основными продуктами являются бориды вольфрама, при отсутствии бора (образец № 2) образуются карбиды вольфрама (WC и W_2C). Это указывает на преимущество реакции вольфрама с бором по сравнению с реакцией вольфрама и углерода. Большее количество углерода из ПТФЭ уходит на образование TiC в случае

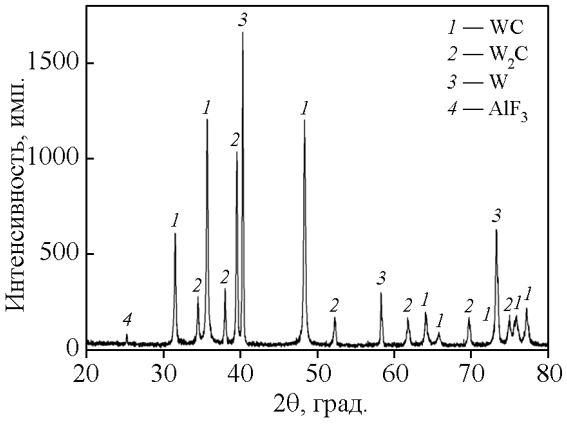

Рис. 2. Дифрактограмма нижней части образца №2 W + C_2F_4 + Al в ампуле I после ударно-волнового компактирования.

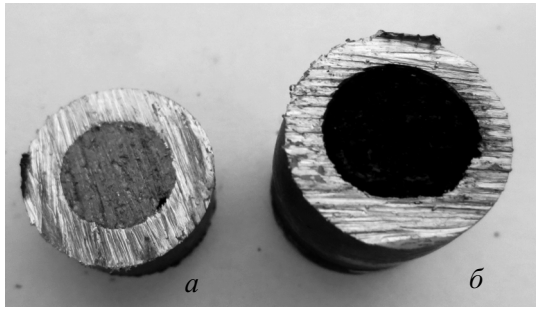

Рис. 3. Поперечный разрез нижней части ампулы сохранения образца № 2: *а* — часть ампулы с компактом исходного состава, *б* — нижняя часть ампулы с продуктами реакции.

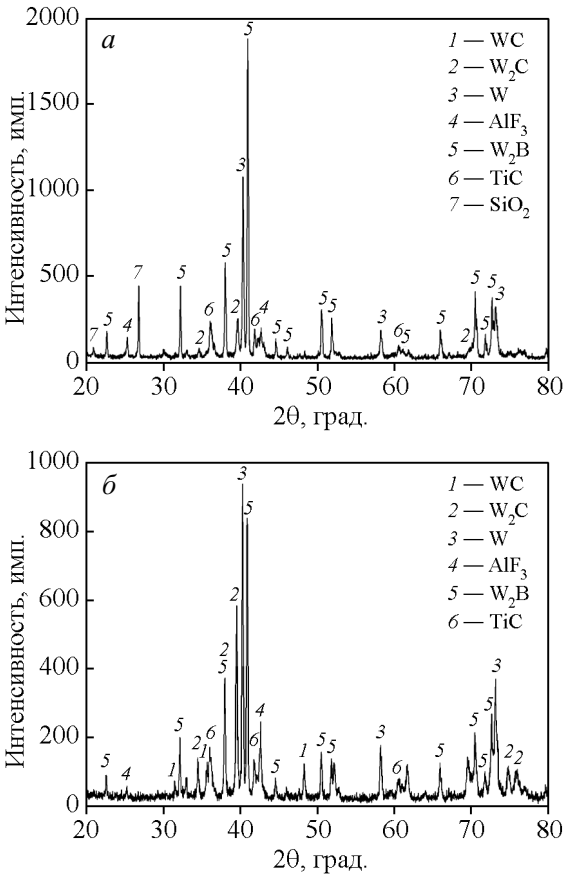

Рис. 4. Дифрактограмма образцов состава W – Al – B –Ti – ПТФЭ после ударно-волнового компактирования: *а* — № 4 в ампуле I, *б* — № 5 в ампуле II.

присутствия титана в исходной шихте. То есть реакция Ti + C имеет преимущество над реакцией W + C. Фтор из ПТФЭ расходуется на образование AlF_3.

Выводы

Экспериментально исследовано ударно-волновое компактирование металлополимерных порошковых смесей на основе вольфрама и фторопласта в цилиндрических ампулах сохранения.

Экспериментально показана существенная роль "активирующих" добавок (Al, Ti, B) на инициирование, прохождение химической реакции в порошковой смеси и итоговое фазообразование. В аналогичных условиях двухфазная смесь W + фторопласт не прореагировала.

После успешного прохождения реакции во всех случаях в продуктах находится остаток (10 – 19 %) не участвовавшего в ней вольфрама.

В случае присутствия бора в исходной шихте наблюдается преимущество реакции вольфрама с бором по сравнению с реакцией вольфрама и углерода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00777 а.

Литература

1. Адаменко Н.А., Фетисов А.В., Казуров А.В. Взрывная обработка металлополимерных композиций. Волгоград: ВолгГТУ, 2007, 251 с.
2. Имховик Н.А, Селиванов В.В., Симонов А.К., Сергеева А.И., Яшин В.Б. Об исследованиях по разработке за рубежом новых высокоплотных реактивных материалов ("High-Density Reactive Materials") и их применению в боеприпасах повышенного могущества действия. Вооружение и экономика, 2014, № 1 (26), с. 53 – 63.
3. Яшин В.Б, Алексеев В.В., Ходырев С.П., Малкин А.В., Малкин А.И., Имховик Н.А., Симонов А.К. Параметры фугасного действия зарядов ТНТ, содержащих блоки из высокоплотных металлофторопластовых композитов. Горение и взрыв, 2012, №5, с. 360 – 365.
4. Алымов М.И., Первухин Л.Б., Рогачев А.С., Первухина О.Л., Сайков И.В. Комбинирование СВС и ударно-волнового компактирования для получения композиционных материалов. Письма о материалах, 2014, № 4(3), с. 153 – 158.
5. Зелепугин С.А., Долгобородов А.Ю., Иванова О.В., Зелепугин А.С. Ударно-волновой синтез в твердых смесях. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2012, 230 с.
6. Зелепугин С.А., Иванова О.В., Юношев А.С., Зелепугин А.С. Разрушение цилиндрических ампул, содержащих твердофазно реагирующие смеси, в условиях взрывного нагружения. Письма о материалах, 2015, Т.5, №4, с. 468 – 472.

References

1. Adamenko N.A., Fetisov A.V., Kazurov A.V. *Vzryvnaja obrabotka metallopolimernyh kompozicij* [Explosive treatment of metal-polymeric compositions]. Volgograd, VolGTU Publ., 2007, 251 p.
2. Imhovik N.A, Selivanov V.V., Simonov A.K., Sergeeva A.I., Jashin V.B. Ob issledovanijah po razrabotke za rubezhom novyh vysokoplotnyh reaktivnyh materialov (High-Density Reactive Materials) i ih primeneniju v boepripasah povyshennogo mogushhestva dejstvija [About the research the development abroad of new high-density reactive material (High-Density Reactive Materials) and their application in high-power munitions actions]. *Vooruzhenie i jekonomika — Armament and Economics*, 2014, no. 1, pp. 53 – 63.
3. Jashin V.B, Alekseev V.V., Hodyrev S.P., Malkin A.V., Malkin A.I., Imhovik N.A., Simonov A.K. Parametry fugasnogo dejstvija zarjadov TNT, soderzhashhih bloki iz

vysokoplotnyh metalloftoroplastovyh kompozitov [The parameters of the explosive action of the charge of TNT containing blocks of high-density metal-fluoroplastic composites]. *Gorenie i vzryv — Combustion and Explosion*, 2012, no. 5, pp. 360 – 365.

4. Alymov M.I., Pervuhin L.B., Rogachev A.S., Pervuhina O.L., Saikov I.V. Kombinirovanie SVS i udarno-volnovogo kompaktirovanija dlja poluchenija kompozicionnyh materialov [The combination of SHS and shock-wave compaction for the production of composite materials]. *Pis'ma o materialah – Letters on Materials*, 2014, no. 4(3), pp. 153 – 158.
5. Zelepugin S.A., Dolgoborodov A.Ju., Ivanova O.V., Zelepugin A.S. *Udarno-volnovoj sintez v tverdyh smesjah* [Shock-wave synthesis in solid mixtures]. Tomsk, IOA SO RAN Publ., 2012, 230 p.
6. Zelepugin S.A., Ivanova O.V., Junoshev A.S., Zelepugin A.S. Razrushenie cilindricheskih ampul, soderzhashhih tverdofazno reagirujushhie smesi, v uslovijah vzryvnogo nagruzhenija [Destruction of cylinder ampoules with solid phase reactive mixtures under explosive loading]. *Pis'ma o materialah — Letters on Materials*, 2015, no. 4, pp. 468 – 472.

Статья поступила в редакцию 8.06.2016 г.

Алымов Михаил Иванович *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН) (142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8), член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, директор, специалист в области порошковой металлургии нанокристаллических материалов. E-mail: director@ism.ac.ru.*

Вадченко Сергей Георгиевич *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН) (142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области процессов горения, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru*

Сайков Иван Владимирович *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН) (142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области ударно-волновых процессов и материаловедения. E-mail: revan.84@mail.ru.*

Ковалев Иван Дмитриевич *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН) (142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области в области рентгеноструктурного анализа, материаловедения. E-mail: i2212@yandex.ru.*

Shock-wave treatment of tungsten/fluoropolymer powder compositions

M. I. Alymov, S. G. Vadchenko, I. V. Saikov, I. D. Kovalev

The study aims at revealing the main interaction regularities of powder mixtures of tungsten with a polymeric polytetrafluoroethylene matrix (PTFE) in shock wave consolidation in cylindrical recovery fixtures. Three powder composition based on tungsten and Teflon were subjected to shock-wave treatment: two-component W+PTFE, and with additives of Al and Ti+B. Two types of cylindrical recovery fixtures were applied: with continuous filling, and with the central rod. The essential role for initiation, passing of chemical reaction in powder mix and a final phase formation of the «activating» additives (Al, Ti, B) is experimentally shown.

***Key words**:* shock-wave treatment, explosive compaction, recovery fixtures, synthesis initiation

Alymov Mikhail *— Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS (ISMAN, Academician Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia), corresponding member of RAS, DrSci (eng.), professor, director, leading specialist in powder nanomaterials. E-mail: director@ism.ac.ru.*

Vadchenko Sergei *— Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS (ISMAN, Academician Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia), Ph.D., leading researcher, specialist in combustion and SHS processes. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.*

Saikov Ivan *— Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS (ISMAN, Academician Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia), Ph.D., senior researcher, specialist in shock-wave processes and materials science. E-mail: revan.84@mail.ru.*

Kovalev Ivan *— Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS (ISMAN, Academician Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia), Ph.D., researcher, specialist in X-ray investigation and materials science. E-mail: i2212@yandex.ru.*