

МАЛОПЛОТНЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ЛАЗЕРНЫХ МИШЕНЯХ

Царёва Анна Витальевна (AVKlitina@vniief.ru), Аушев Александр Анатольевич, Илюшечкина Алевтина Владимировна, Прохоров Сергей Михайлович, Соломатина Елена Юрьевна

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Приведены результаты исследований трех видов малоплотных материалов, изготавливаемых для элементов конструкции лазерных мишеней. Наиболее исследуемым типом малоплотных материалов являются пены из триацетата целлюлозы. Среди других материалов исследуются технологии получения аэрографита и аэрогелей из резорцин-формальдегидной смолы с целью изготовления веществ с требуемыми параметрами состава, плотности и пористости. Также приведены исследования по внедрению в объем малоплотного материала равномерно распределенных наноразмерных частиц тяжелых элементов.

Ключевые слова: малоплотные материалы, пены, триацетат целлюлозы, аэрографит, резорцин-формальдегид.

LOW-DENSITY POROUS MATERIALS IN LASER TARGETS

Tsareva Anna Vitalevna (AVKlitina@vniief.ru), Aushev Aleksandr Anatolevich, Ilyushechkina Alevtina Vladimirovna, Prokhorov Sergey Michailovich, Solomatina Elena Yuryevna

FSUE «RFNC-VNIIEF», Sarov Nizhny Novgorod region

The paper presents the results of studies of three types of low-density materials manufactured for the structural elements of the laser targets. The most studied type of the low-density materials are foams made of cellulose triacetate. Among other materials the technologies for obtaining aerograftite and aerogels from resorcinol-formaldehyde resin are being investigated in order to manufacture the substances with the required parameters of composition, density and porosity. Studies have also been carried out to introduce the uniformly distributed nanoscale particles of heavy elements into the volume of a low-density material.

Key words: low-density materials, foams, cellulose triacetate, aerograftite, resorcinol-formaldehyde.

Введение

Малоплотные пористые материалы (пены) представляют большой интерес для использования в качестве элементов конструкции мишеней при проведении исследований в рамках работ по лазерному термоядерному синтезу (ЛТС). Применение таких материалов в конструкции мишеней приводит к повышению абляционного давления по сравнению со случаем использования твердого аблятора и наиболее эффективному поглощению лазерного излучения. Еще одной немаловажной особенностью малоплотного пористого материала является процесс гомогенизации высокотемпературной плазмы, образующейся при взаимодействии лазерного излучения с

объемом пористого материала. Отдельной задачей стоит внедрение в объем малоплотного материала равномерно распределенных наноразмерных частиц тяжелых элементов для получения максимальной конверсии лазерного излучения в рентгеновское.

Уникальные свойства аэрогелей позволяют получать материалы с высокой пористостью, низкой плотностью, высокой удельной поверхностью и низкой теплопроводностью. Однако в других областях исследования малоплотных пористых веществ нет таких высоких требований, которые предъявляются к конструкции мишеней для ЛТС.

В данной работе рассматриваются малоплотные пористые вещества трех составов. Наиболее изученными на данный момент являются пены из триацета-

та целлюлозы, которые используются в настоящее время для изготовления элементов конструкции лазерных мишеней. Также мы считаем перспективным направлением исследование пен из резорцин-формальдегида и аэрографита.

Методика изготовления пен из триацетата целлюлозы и резорцин-формальдегида

Пены из триацетата целлюлозы (ТАЦ) и резорцин – формальдегидной (РФ) смолы имеют схожую технологию изготовления. В нее входят несколько этапов: приготовление геля полимера, замена растворителя в геле и последующая сверхкритическая сушка.

В качестве исходного материала для получения ТАЦ аэрогеля используется триацетат целлюлозы, имеющий брутто-формулу $[C_{12}H_{16}O_8]_n$. ТАЦ гель получают методом стимулированного гелеобразования в системе триацетат целлюлозы – хлороформ/спирт с объемным соотношением 1:1. Спирт выбирается из ряда метиловый, этиловый, изопропиловый исходя из правила, что в спиртах с меньшей молекулярной массой гель более прочный. Гелеобразующий раствор полимера расчетной концентрации заливается в форму, представляющую собой плоскую шайбу определенной толщины, ограниченную с двух сторон поверхностями из стекла. После охлаждения в форме образуется гель, который в свою очередь после замены растворителя высушивается в этой форме на установке сверхкритической сушки.

Для получения РФ-пен используется резорцин (1, 3-ди-гидроксибензол), являющийся трифункциональным фенольным соединением, способным вступать в реакцию золь-гель полимеризации в положении 2, 4 и/или 6 ароматического кольца. Резорцин реагирует с формальдегидом в щелочной среде с образованием смесей продуктов присоединения и конденсации. В процессе поликонденсации происходят две реакции (рис. 1):

1) образование гидроксиметильных ($-CH_2OH$) производных резорцина;

2) конденсация гидроксиметильных производных с образованием метиленовых ($-CH_2-$) и эфирных ($-CH_2OCH_2-$) мостиков. Эти промежуточные соединения далее реагируют с образованием сшитой полимерной сети. Скорость протекания каждой из стадий зависит от условий синтеза: концентрации, pH раствора, соотношения Р/Ф и температуры [1].

Образцы резорцин - формальдегидного гидрогеля получают путем водной реакции золь-гель поликонденсации резорцина с формальдегидом в присутствии K_2CO_3 в качестве основного катализатора. Нейтральная среда в растворе получается путем добавления HNO_3 до pH = 6. После смешивания реагентов раствор формируется и выдерживается при 80 °С в течение 12 часов, до гелеобразования и

окрашивания в красно-кирпичный цвет. Далее гель выдерживается при комнатной температуре примерно 24 часа, затем растворитель (вода) заменяется на предварительно очищенный и обезвоженный ацетон. Далее полученный гидрогель подвергается сверхкритической сушке.

Получение аэрогелей осуществляется на установке сверхкритической сушки, которая предназначена для сушки гелей от органических растворителей в проточном режиме. В качестве экстрагента используется диоксид углерода (CO_2), имеющий невысокие критические параметры – $T_{кр}=31$ °С, $P_{кр}=73,8$ атм. Преимуществами использования CO_2 в сверхкритических условиях являются его негорючесть, нетоксичность и доступность.

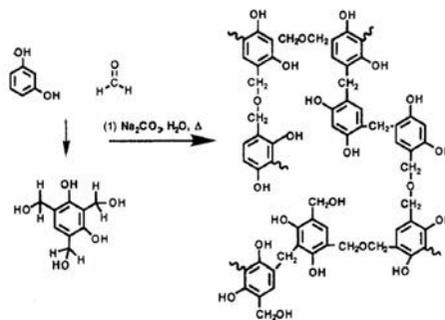


Рис. 1. Схема реакции поликонденсации резорцина с формальдегидом

На первом этапе сушки проводится замена растворителя в геле на жидкую уголекислоту и перевод уголекислоты в сверхкритическое состояние с параметрами 120 бар и 40 °С. Давление в системе поддерживается автоматическим регулятором. Вторым этапом является сброс давления, который должен быть достаточно плавным, так как резкое снижение давления приводит к значительной усадке аэрогеля.

Описанным выше способом были получены образцы ТАЦ-пен плотностью от 3 до 40 мг/мл и образцы РФ-пен плотностью от 90 до 130 мг/мл.

Для получения аэрогелей, содержащих наночастицы металла, последние вводятся в раствор на этапе получения геля полимера. Для наполнения гелеобразующего раствора частицами используются спиртовые дисперсии наночастиц металла (цирконий, серебро, золото), полученные из готовых или синтезированных порошков с паспортным размером частиц до 100 нм. С использованием таких порошков удалось получить образцы аэрогелей, содержащих до 20 масс. % золота.

Методика изготовления аэрографита

Аэрографит представляет собой синтетическую пену, состоящую из трубчатых волокон углерода, технология изготовления которой принципиально отличается от приведенной выше технологии изготовления ТАЦ и РФ пен. Для получения аэрографита

применяется методика, описанная в [2], которая включает в себя 3 этапа.

1. Получение оксида цинка сжиганием порошка металлического цинка с органическим наполнителем.

Для получения аэрографита необходим ZnO, имеющий особую форму кристаллов в виде тетраподов. Она представляет собой четыре иголки, направленные от центра тетраэдра к его вершинам (рис. 2).

Для изготовления нанопорошка ZnO в форме тетраподов применяется один из вариантов метода FTS (flame transport synthesis) [3]. Он состоит в том, что механическая смесь порошка Zn и органического компонента в соотношении 1:2 помещается в предварительно разогретую до 500 °С муфельную печь и нагревается до 900 °С. В результате в тигле получается рыхлая масса нанопорошка ZnO, преимущественно в форме тетраподов. Перед сжиганием каждый компонент смеси просеивается через сито с ячейком 200 мкм сначала отдельно, а затем совместно для лучшей гомогенизации.

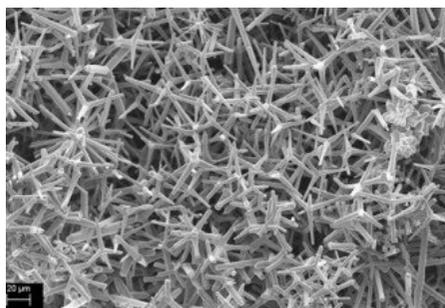


Рис. 2. SEM-изображение нанопорошка ZnO в форме тетраподов

В качестве органического наполнителя авторы метода [3] используют поливинилбутираль. Нами были опробованы и другие вещества. Аналогичные результаты получаются при использовании лимонной кислоты, однако процесс с ней является более трудоемким, так как кристаллы кислоты необходимо предварительно растереть в порошок в ступке. Ключевую роль в этом процессе играет скорость нагрева смеси. Чем она выше, тем полнее сгорает смесь и нанопорошок ZnO получается более рыхлым.

2. Изготовление компакта из оксида цинка по форме и размеру желаемого аэрографита.

На втором этапе формируются компакты из ZnO, которые служат матрицей для осаждения углерода. Для изготовления компактов нанопорошок ZnO прессуется в оправках из кварцевых и керамических трубок, а затем спекается при 1150 °С в течение 3 часов.

3. Нанесение углерода на матрицу из оксида цинка CVD-методом.

Осаждение углерода с последующим удалением матрицы ZnO проводится на установке, изображенной на рис. 3.

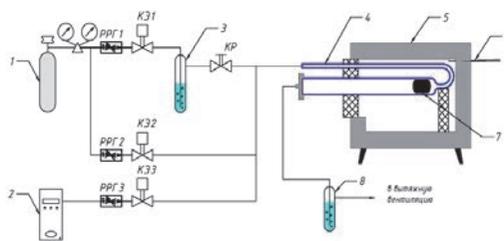


Рис. 3. Схема установки получения аэрографита CVD-методом: 1 – баллон с аргоном, 2 – генератор водорода, 3 – барботер с бензолом, 4 – U-образный из кварцевого стекла, 5 – муфельная печь, 6 – термопара, 7 – зона реакции с образцом, 8 – водяной затвор

Установка состоит из системы подготовки и подачи парогазовой смеси и U-образного кварцевого реактора, размещенного в камере муфельной печи. Источником углерода служат пары бензола, доставляемые из барботера потоком аргона в объем реактора.

После сборки системы реактор продувается аргоном для удаления остаточного кислорода. Затем реактор нагревается до 760 °С и проводится осаждение углерода. Далее проводится удаление матрицы ZnO и нагрев выключается. Поток водорода остается до остывания печи до температуры 500 °С. Затем в течение 12 часов реактор продувается аргоном до полного остывания.

Для решения задачи о введении тяжелых элементов в состав пены на этапе изготовления компакта из оксида цинка был механически добавлен нанопорошок оксида меди (CuO).

Исследование структуры полученных малоплотных материалов

Исследования структуры полученных малоплотных материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе MIRA-2 детектором отраженных электронов (BSE) с целью выделения топографического контраста, инициированного средним атомным номером вещества (атомный контраст) и детектором вторичных электронов (SE, InBeam) с целью выделения структуры поверхности. Режим получения изображений - напряжение на аноде 15 кВ, ток зонда $1 \cdot 10^{-10}$ А.

Для визуализации структуры ТАЦ-пен на образцы было нанесено углеродное покрытие толщиной до 15 нм.

На рис. 4 и рис. 5 приведены характерные изображения структуры ТАЦ-пен, полученные после нанесения углеродного покрытия. Структурным элементом пен являются волокна толщиной от 20 до 40 нм. Размер пор варьируется от 0,1 до 1 мкм. Металлические включения в структуре пен локализованы в виде скоплений частиц размером до 5 мкм. Элементный состав характеризуется массовым содержанием С на уровне от 50 до 56 %, О – на уровне от 40 до 45 %. В образцах с металлическими включениями концентрация С и О ниже, но соотношение остается таким же.

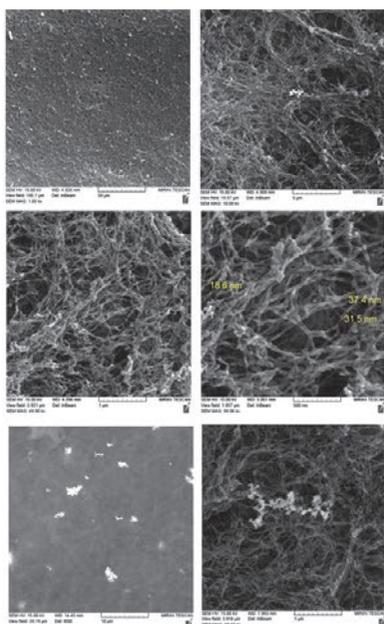


Рис. 4. Структура образца пены ТАЦ № 1

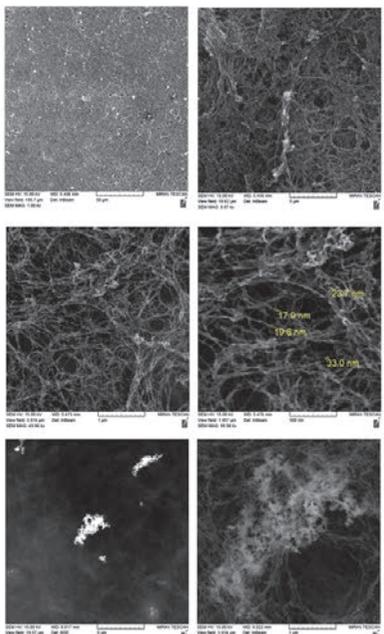


Рис. 5. Структура образца пены ТАЦ № 2

Структура образцов из аэрографита показана на рис. 6–8. В образце № 1, рис. 6, на поверхности сформирована нитевидная структура с толщиной нити около 20 нм. Основной массив образца сформирован столбчатыми элементами микронной длины и пленочной структурой.

Структура образца № 2, рис. 7, сформирована столбчатыми образованиями. Среди структурных элементов обнаружены микронные трубки.

Структура образца № 3, рис. 8, сформирована также, как и образца № 2 столбчатыми образованиями и единичными микронными трубками с толщиной стенки до 10 нм

Присутствие кислорода в составе легированного медью аэрографита в количестве, меньшем, чем стехиометрическое для CuO , можно объяснить вторичным окислением поверхности медных наночастиц ввиду их высокой реакционной способности по отношению к кислороду в атмосфере. Для аэрографита без легирующих металлических включений элементный состав характеризуется наличием С на уровне 95–97 % масс и О на уровне 5–3 % масс.

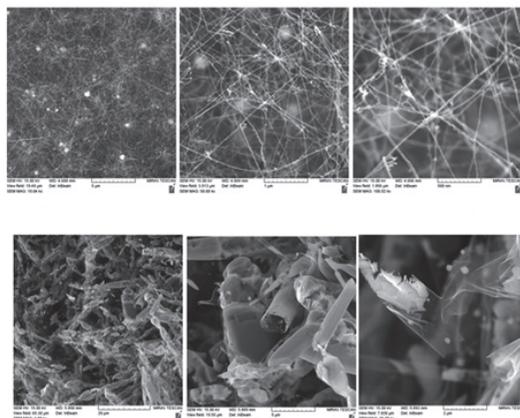


Рис. 6. Структура малоплотной пены из аэрографита образца № 1 при разных увеличениях

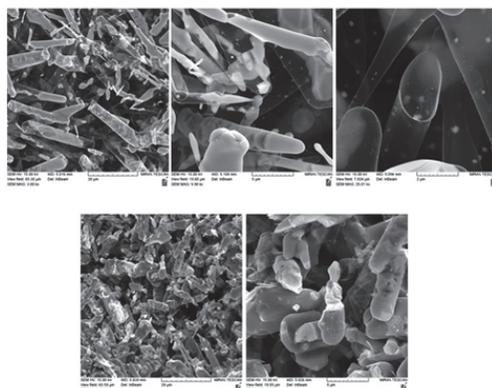


Рис. 7. Структура малоплотной пены из аэрографита № 2 при разных увеличениях

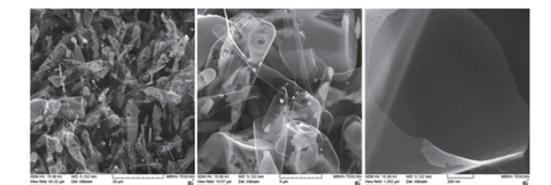
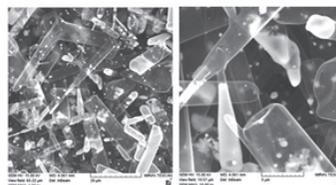


Рис. 8. Структура малоплотной пены из аэрографита образца № 3 при разных увеличениях

Элементный состав исследуемых образцов приведен в таблице.

Элементный состав исследуемых образцов

Номер образца, место анализа		Массовое содержание, %						
		C	O	Si	K	Fe	Cu	Zn
№1	поверхность	~55	~3	~0,4	–	–	~31	~10
	излом	~5	~8	–	–	–	~4	~83
№2	поверхность	~7	~11	–	–	–	~1	~81
	излом	~5	~11	–	–	–	–	~84
№3	поверхность	~43	~4	~0,2	–	–	~24	~28
	излом	~16	~9	–	–	–	~5	~70

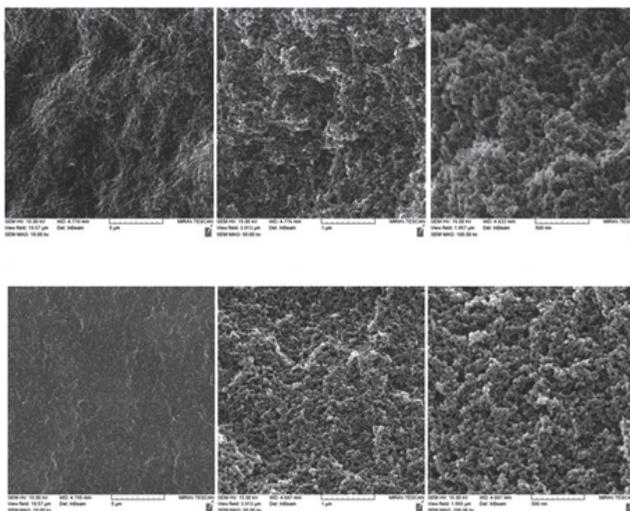


Рис. 9. Структура пен из резорцин-формальдегида при разных увеличениях

Малоплотный материал из резорцин-формальдегида (рис. 9) характеризуется однородной структурой в макро и микро-масштабе, состоит из округлых образований размером 30–40 нм, детальную структуру которых из-за плохой электропроводимости материала пены выделить не удалось. Размер пор варьируется от 30 до 100 нм. Элементный состав образцов РФ-пен показывает наличие C (60 %), O (39 %) и K (1 %).

Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что все три вида пен удовлетворяют требованиям, предъявляемым к элементам конструкции лазерных мишеней. ТАЦ-пенны являются микропористыми, имеют нитчатую структуру с толщиной нитей от 13 до 26 нм, плотностью от 3 до 40 мг/мл. Получены образцы, легированные наночастицами золота. РФ-пенны характеризуются однородной структурой в макро- и микромасштабе, состоят из округлых образований размером 30–40 нм, с порами 30–100 нм. Введение тяжелых элементов в объем РФ-пенны планируется проводить по схеме, подобной введению нанопорошков в объем ТАЦ-пенны. Аэрографит сформирован столбчатыми, нитевидными (20 нм) и округлыми (до 1 мкм) образованиями. Получены образцы, легированные частицами CuO. Ис-

пользованный способ легирования нанопорошка меди в структуру аэрографита может быть применен так же и с другими тяжелыми элементами. Литературные данные позволяют определить направление, в котором стоит работать, чтобы достичь необходимых параметров пористости и плотности, исследуемых малоплотных материалов.

Работа выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики по направлению «Физика высоких плотностей энергии».

Список литературы

1. Pekala R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde // *J. Mater. Sci.* 1989. Vol. 24. P. 3221.
2. Mecklenburg M. et al. Aerographite: ultra lightweight, flexible nanowall, carbon microtube material with outstanding mechanical performance // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 3486–3490.
3. Mishra Y. K., Kaps S., Schuchardt A., Paulowicz I., Jin X., Gedamu D., Freitag S., Wille S., Claus M., Kovalev A., Gorb S. N. and Adelung R. Fabrication of macroscopically flexible and highly porous 3D semiconductor networks from interpenetrating nanostructures by a simple flame transport approach // *Part. Part. Syst. Charact.* 2013. Vol. 30. P. 775–783.