

**ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ
ПРОЦЕССОВ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ (ГОРЕНИЯ)
В ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ**

УДК 524.57

Ю. В. Фролов, А. Н. Пивкина

Институт химической физики РАН, 117977 Москва

В работе применена теория фракталов для описания структуры гетерогенных конденсированных систем (ГКС) и проведено исследование особенностей протекания процессов энерговыделения в зависимости от параметров исходной структуры. Изучена микроструктура ГКС и динамика ее изменения как функция соотношения и свойств компонентов. Показано, что частицы компонентов образуют фрактальные структуры, характеризующиеся нецелой размерностью. Получены изображения микроструктуры, отражающие наличие геометрического фазового перехода фрактальный кластер — перколяционный кластер. Определены закономерности распространения фронта реакции. Получено, что концентрационные пределы энерговыделения и горения связаны с эволюцией фрактальных структур и формированием (разрушением) непрерывной поверхности реакции. Измерена электропроводность исходных композиций как индикатор образования фрактальных структур той или иной конфигурации. Проанализирован комплекс электро- и теплофизических свойств образцов, а также параметры процессов энерговыделения (горения). Системы в различных процессах обнаруживают подобное поведение. Вблизи критической точки зависимость изучаемых параметров от концентрации носит степенной характер. Величина показателя степени близка к определяемой теорией перколяции. Разработан и реализован алгоритм расчета поверхности контакта компонентов. Результаты расчетов позволяют выделить «базовый блок», влияющий на скорость горения, а также определить критические концентрации компонентов. Изучение ГКС с позиций нового направления в геометрии неупорядоченных систем — теории фракталов — является перспективным для «свертки» накопленного литературного экспериментального материала и для прогнозирования параметров энерговыделения ГКС при изменении параметров структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс энерговыделения и распространения волн горения в неупорядоченных гетерогенных конденсированных системах (ГКС) отличается рядом особенностей, которые весьма трудно объяснить с позиций классической теории горения, разработанной в 30–50-е гг. Н. Н. Семеновым, Я. Б. Зельдовичем, А. Ф. Беляевым, П. Ф. Похилом и др. [1–3].

Различие в физико-химических свойствах компонентов, наличие поверхностей раздела фаз обуславливают неоднородность и нестационарность превращения компонентов в

зоне реакции (горения). Построение единой универсальной модели горения таких систем считается неразрешимой проблемой. Поэтому более перспективными оказались выделение предельных случаев и создание моделей распространения волн энерговыделения — горения, работающих в определенном, строго ограниченном диапазоне.

Квазигомогенный подход предполагает, что все компоненты успевают газифицироваться и полностью перемешаться до начала химической реакции, при этом гетерогенность существенно не влияет на процесс энерговыделения. Это, в первую очередь, относится к композициям с легколетучими компонентами и достаточно малыми по сравнению с зоной реакции размерами частиц [4].

Другим примером является горение так называемых слоевых систем горючее — окислитель [5, 6]. При горении таких композиций фронт энерговыделения распространяется по границе контакта слоев, образуя выемки, в пределах которых взаимодействует гомогенная смесь продуктов деструкции компонентов. Поэтому структура распространения фронта реакции в целом определяется основными выводами теории диффузионных пламен и тепловым взаимодействием отдельных факелов, вытекающими из геометрических соотношений и положений теории теплопроводности.

Более сложный случай — промежуточный, когда размер частиц компонентов меньше толщины прогретого слоя, но больше характерного размера зоны химической реакции. Подобные модели, как правило, предполагают упрощенную упорядоченную гетерогенность (равномерность перемешивания), однородность теплофизических свойств, равенство температур частиц в конденсированной фазе и на поверхности горения и т. п. [7]. Разработчиками моделей горения подчеркивается невозможность полного аналитического описания всех физико-химических процессов и явлений, происходящих при взаимодействии компонентов. Примером тому является наличие концентрационных пределов горения ГКС, степень диспергирования и агломерации конденсированных частиц и других величин, которые не прогнозируются на основе термодинамического расчета [8, 9].

В то же время при исследовании процессов горения порохов, смесевых твердых топлив и пиротехнических систем накоплен богатый экспериментальный материал, свидетельствующий о важной, а порой и определяющей роли исходной структуры энергоемких композиций типа ГКС и динамики ее трансформирования при протекании высокотемпературных реакций.

Наполнение смесей нетрадиционными компонентами, резко отличающимися по своим физико-химическим свойствам от традиционно используемых в пиротехнике и порохах, еще более усложнило процесс горения и поставило его в резкую зависимость от начальной структуры объекта исследования.

В середине 70-х годов был достигнут значительный прогресс в описании структур неупорядоченных систем — созданы основы геометрии объектов, названных фракталами [10]. Достоинством нового подхода стало овладение новым математическим аппаратом для описания фрактальных структур. В настоящее время понятия фрактальной геометрии используются при описании природных явлений в физике, химии, биологии, информатике и т. п.

Для несплошного объекта, имеющего «ветвистую» структуру и дискретное заполнение объема, масса m и размер R могут быть связаны соотношением

$$m(R) \propto R^{D_f},$$

где D_f — фрактальная размерность, являющаяся нецелым числом. Объекты, удовлетво-

ряющие этому условию, определяются как фрактальные с плотностью

$$\rho(R) \propto \frac{m(R)}{R^D} \propto R^{D_f - D}$$

и носят название кластеров. В двухкомпонентной среде образование перколяционного кластера означает формирование непрерывной цепи из частиц одного компонента. При этом поверхность контакта также становится непрерывной. Перколяционный кластер образуется начиная с некоторой критической плотности, при этом скачкообразно изменяются и свойства системы [11].

Теория фракталов начинает использоваться и в области горения. В первую очередь, это относится к турбулентному горению газов [12]. Дробление частиц угля при горении [13], «карманная» модель агломерации Коэна [14], статистический анализ скоростей горения смесей с ПХА [15] — далеко не полный перечень успешного практического применения фрактальной геометрии к процессам горения. Однако количество подобных работ не адекватно тем перспективам, которые предоставляет теория фракталов.

В данном исследовании рассмотрена возможность использования теории фракталов для описания и изучения структуры энергоемких гетерогенных конденсированных систем и особенностей протекания в них процессов энерговыделения. Для этого проведено исследование микроструктуры ГКС и динамики ее изменения в зависимости от соотношения и свойств компонентов. Определены закономерности энерговыделения и распространения фронта реакции в ГКС. Измерена электропроводность исходных композиций как индикатор образования в них фрактальных структур. Проведен анализ возможности существования корреляционных зависимостей между величиной фрактальных поверхностей частиц исходных компонентов и скоростью распространения фронта горения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Внутренняя структура ГКС представляет собой совокупность вложенных друг в друга кластеров, ограниченных поверхностями раздела (контакта). Анализ строения этих кластеров предполагает использование методов визуализации и аналитического описания изображений.

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны ГКС на основе алюминия, никеля, циркония, окислов железа и перхлората аммония. Эти компоненты достаточно энергоемки, способны к экзотермическим реакциям взаимодействия, различаются по своим физико-химическим свойствам. Характеристики используемых порошков металлов представлены в табл. 1.

Технология приготовления образцов включает сушку и фракционирование порошкообразных компонентов, их тщательное сухое смешение и уплотнение в цилиндрической (диаметр 10 ÷ 20 мм) или прямоугольной (сечение 10 × 40 × 10 мм) пресс-форме. Давление прессования и время выдержки выбирались в соответствии с задачами исследования. Размеры, форма и плотность образцов варьировались в достаточно широких пределах.

Особенности энерговыделения при реакции взаимодействия компонентов ГКС изучались двумя методами:

- 1) дифференциальный термический анализ (ДТА) в среде аргона или азота при нагреве до 1500 °С,
- 2) сжигание образцов в приборе постоянного давления (до 150 атм) в азоте.

Т а б л и ц а 1

Характеристики порошков металлов

Металл	Марка	Состав	Дисперсность	Насыпная плотность
Никель	ПНЭ-1 ГОСТ 9722-79	99,5 % Ni 0,20 % Co 0,11 % Fe 0,02 % C	$d \geq 71$ мкм $d \geq 45$ мкм Не более 30 %	$\rho < 3,4$ г/см ³ Насыпная пористость 0,6–0,65
Алюминий	ПА-4	98 % Al 2 % Al ₂ O ₃	$d = 33$ мкм	1,215 г/см ³
	АСД-4	99 % Al 1 % Al ₂ O ₃	$d = 7$ мкм	1,74 г/см ³
	ПАП-2	94 % Al 0,5 % Fe 0,4 % Si 0,05 % Cu	$d_{3\phi} = 8$ мкм	0,4 г/см ³
Цирконий	Б-26	97 % Zr 2,6 % Hf	$d = 1$ мкм	1,97 г/см ³
	М-41		$d = 45$ мкм	1,42 г/см ³

При ДТА-исследовании образцов Al/Ni, Al/Zr, Al/Fe₂O₃ при определенной температуре происходит быстрое взаимодействие компонентов, регистрируемое в виде резко очерченного пика ДТА (масса образца практически неизменна).

Количественная оценка изменения теплосодержания системы ΔH при реакции взаимодействия компонентов проводилась по методике [16]. Анализировалась площадь S_T под кривой зависимости температура образца — температура печи:

$$\Delta H = \frac{S_T \lambda}{m},$$

где m и λ — масса и теплопроводность исследуемого образца. Точность этого метода 90 ÷ 95 %.

Анализ микроструктуры образцов проведен по методике, разработанной для изучения пиротехнических составов [17]. Использован аналитический анализатор изображений Omnimet фирмы Bullas-Met (Швейцария), который позволяет визуализировать структуру в проходящем и (или) отраженном свете и получать ее фазово-контрастное изображение. Аналитический анализатор изображений сопряжен с компьютером Hulett-Passard для автоматического расчета параметров структуры.

Метод позволяет определять:

- объемные концентрации компонентов,
- пористость образца,
- величину удельной поверхности частиц компонентов и пор,
- поверхности контакта частиц компонентов,
- степень ориентации частиц относительно оси прессования и другие параметры.

Величина поверхности контакта частиц компонентов оценивается как

$$S_{\alpha-\beta} = 2nL^{-1},$$

где n — число точек пересечения измерительной линейки L и поверхности контакта фаз α и β . Количество измерений, проведенных на каждом образце, превышало 200. Доверительная вероятность полученных результатов составляет 0,95.

Таблица 2

Характеристики составов и образцов для дериватографического анализа

Состав	т, г	h, мм	ρ , г/см ³	ρ
3Al + Ni 58/42	0,34-0,35	2,0	3,41-3,45	0,87-0,90
3Al + 2Ni 41/59	0,31-0,37	2,0	3,78-3,81	0,83
Al + Ni 32/68	0,36-0,37	2,0	4,06-4,20	0,80
Al + 3Ni 13/87	0,26-0,32	2,0	5,02-5,11	0,75
5Al + Zr 70/30	0,23-0,42	1,11-1,98	2,64-2,70	0,82
3Al + Zr 47/53	0,22-0,23	1,14-1,15	2,48-2,50	0,70
2Al + Zr 37/63	0,35	1,28-1,30	3,45	0,82
3Al + 2Zr 31/69	0,33-0,34	1,18-1,20	3,60-3,62	0,80
2Al + 3Zr 17/87	0,35-0,36	1,14-1,18	3,90-3,94	0,76
Al + Zr 90-2/10-98	0,20-0,50	1,10-2,70	2,43-3,73	0,57-0,87

Примечание. В таблице приведено массовое соотношение компонентов.

Величина $S_{\alpha-\beta}$ представляет собой внешнюю поверхность фракталов, образованных частицами фазы α , контактирующими с частицами фазы β . Фрактальная размерность определялась по методике [18].

Электропроводность пористых металлических материалов — одна из наиболее чувствительных характеристик физико-механических и структурных параметров образца. В данной работе удельное электросопротивление образцов измерялось по стандартной методике с использованием высокоомного вольтметра. Значение удельной электропроводности образца σ определялось по формуле

$$\sigma = \frac{Ih}{\Delta US},$$

где h , S — высота и площадь сечения исследуемого образца, I , ΔU — сила тока и падение напряжения на торцах образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Дифференциальный термический анализ. Характеристики составов и параметры образцов, использованных в ДТА-исследованиях, приведены в табл. 2.

Результаты анализа представлены в табл. 3 и на рис. 1-3. Установлено, что взаимодействие компонентов в образцах насыпной плотности не регистрируется, вплоть до температуры 1000 °С. С уменьшением пористости (повышением плотности до 0,43 и выше) при определенном соотношении компонентов на дериватограммах отчетливо фиксируется ярко выраженный температурный пик. Начало интенсивного саморазогрева смеси наблюдается при 520 ÷ 540 °С и практически не зависит от дисперсности исходных компонентов. Максимум пика ДТА соответствует значениям температуры ниже 600 °С, т. е. не превышает температуру плавления алюминия (660 °С). Это свидетельствует о твердофазном характере начального этапа взаимодействия Al с Zr и Ni.

Вне пределов определенного соотношения концентраций компонентов (для смеси Al/Zr $M_{Al} = 35 \div 65 \%$) экзотермические пики не регистрируются даже при нагреве до 1500 °С, т. е. реакции взаимодействия не наблюдается.

При достижении пороговой концентрации компонентов ($V_{Zr} = 14,8 \%$) тепловыделе-

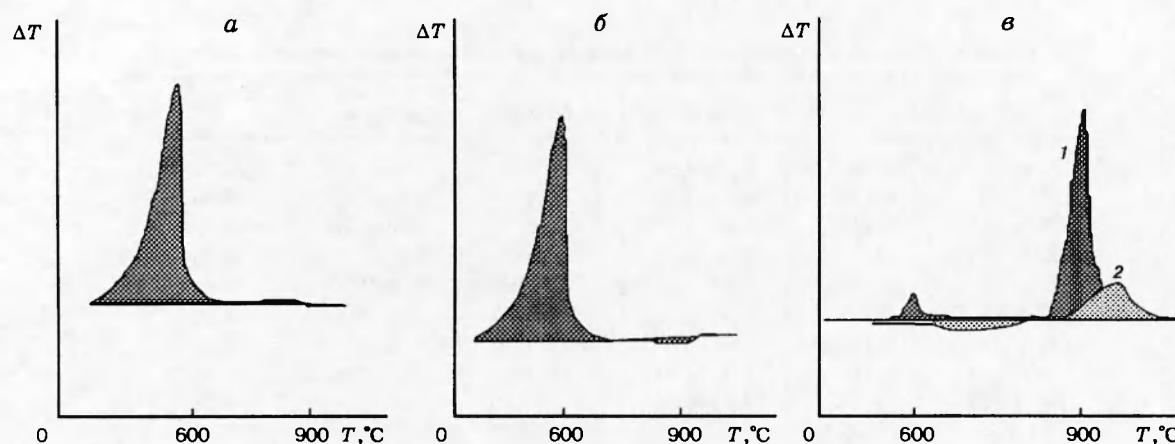


Рис. 1. Фрагменты дериватограмм (экзотермический пик ДТА), полученные при исследовании реакций:

a — $\text{Al} + \text{Ni} = \text{AlNi}$ ($m = 358$ г); *б* — $2\text{Al} + \text{Zr} = \text{Al}_2\text{Zr}$ ($m = 357$ г); *в* — $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (1 — Al ПАП-2; 2 — Al АСД-4)

ние возрастает скачкообразно, достигая максимального значения. Дальнейшее увеличение массового содержания Zr в смеси Al/Zr на $\sim 5\%$ приводит к уменьшению значения функции тепловыделения $Z^* = \Delta H / \Delta H_{\max} \sim S / S_{\max}$ в 1,5–2 раза (S_{\max} соответствует максимальному тепловыделению в системе). Последующее наполнение системы цирконием практически не влияет на величину Z^* вплоть до достижения второго порогового значения ($V_{\text{Zr}} = 86\%$), после которого тепловыделение в системе опять становится практически равным нулю.

При изменении среднего радиуса частиц алюминия с 7 до 33 мкм ($d_{\text{Zr}} = 45$ мкм) общий характер зависимости практически не изменяется. С использованием более высокодисперсного циркония ($d_{\text{Zr}} = 1$ мкм) массовый концентрационный предел по Zr возрастает (с 35 до 40%). При этом значение Z^* по абсолютной величине увеличивается вдвое, по сравнению с составами с $d_{\text{Zr}} = 45$ мкм.

Аналогичные результаты получены и для составов Al/Ni. Реакция взаимодействия компонентов наблюдается только в определенном интервале концентраций (объемное содержание обоих металлов должно превышать $16 \div 18\%$). После резкого пика (см. рис. 2) кривая выходит на плато до достижения второго концентрационного порога.

Характерно, что для обеих композиций (Al/Ni, Al/Zr) объемные концентрационные пределы функции тепловыделения практически совпадают при большом различии значений массовых концентраций.

Широкие возможности для исследований предоставляет термическая реакция типа металл — окисел металла. Эти реакции идут со значительным тепловым эффектом, достаточным для реализации стационарного самоподдерживающегося режима горения. Классическим примером является термит $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$:



В работе изучены составы с частицами Al чешуйчатой или сферической формы (см. табл. 1). Характеристики образцов и результаты анализа представлены в табл. 4 и на рис. 3.

Таблица 3

Результаты анализа смесей Al/Zr

d_{Zr} , мкм	d_{Al} , мкм	M_{Al} , %	M_{Zr} , %	V_{Zr} , %	V_{Al} , %	ρ	Z^* , %
45	7	10	90	3,8	81,2	0,85	0
		20	80	8,0	76,0	0,84	0
		30	70	12,8	69,2	0,82	0
		35	65	14,8	65,2	0,80	100
		40	60	16,3	58,7	0,75	95,6
		50	50	19,3	50,7	0,70	69,5
		69	31	38,5	41,5	0,80	63,9
		83	17	50,7	25,3	0,76	56,3
		90	10	48,9	13,0	0,62	24,5
		95	5	52,0	6,0	0,58	0
45	33	20	80	8,4	79,6	0,88	0
		30	70	13,1	72,5	0,86	0
		35	65	14,7	65,0	0,80	100
		90	10	49,0	12,7	0,62	20,7
		95	5	51,4	6,5	0,58	0
1	33	20	80	8,2	78,8	0,87	0
		30	70	12,6	70,4	0,83	0
		40	60	17,4	17,4	0,80	48,4
		50	50	22,2	52,8	0,75	100
		70	30	33,8	35,2	0,69	94,7
		90	10	47,3	12,7	0,60	60,5
		95	5	50,5	6,5	0,57	0

Подобно описанным ранее системам в термитных составах при $V_{Al} < 17\%$ экзотермическая реакция на кривой ДТА не фиксируется. В «разрешенной» области концентраций температура начала реакции зависит от формы частиц алюминия (для Al марки ПАП-2 (далее обозначено индексом 1) — 890 °С, а для сферического алюминия АСД-4 (индекс 2) — 920 °С). При $T = 900 \div 920$ °С термическая реакция протекает в ускоренном режиме с резким пиком на кривой ДТА. Для составов со сферическим алюминием этот пик выражен значительно слабее:

$$\Delta H_1 / \Delta H_2 \approx 10.$$

Отчетливо прослеживается незначительное окисление частиц чешуйчатого алюминия ($T < 600$ °С), по-видимому, за счет их взаимодействия с адсорбированным или находящимся в порах образца кислородом (эксперименты проведены в аргоне). Для составов со сферическим алюминием аналогичный эффект отсутствует.

На рис. 2, 3 представлены зависимости электропроводности смесей Al/Ni и Al/Fe₂O₃ от содержания компонентов.

Очевидна взаимная корреляция функций тепловыделения и электропроводности (см. рис. 2), коэффициент корреляции равен 0,94.

Составы с чешуйчатым алюминием демонстрируют интересную зависимость электропроводности от пористости образца (см. рис. 3). При $0,32 < \epsilon < 0,42$ наблюдается резкий максимум, в то время как за пределами этого интервала величина σ изменяется незначительно. Интересно отметить, что функция тепловыделения этих составов изменяется аналогично, принимая максимальное значение при $\epsilon = 0,355$ и практически обращаясь в нуль за пределами указанного интервала пористости (характерно, что аналогичные

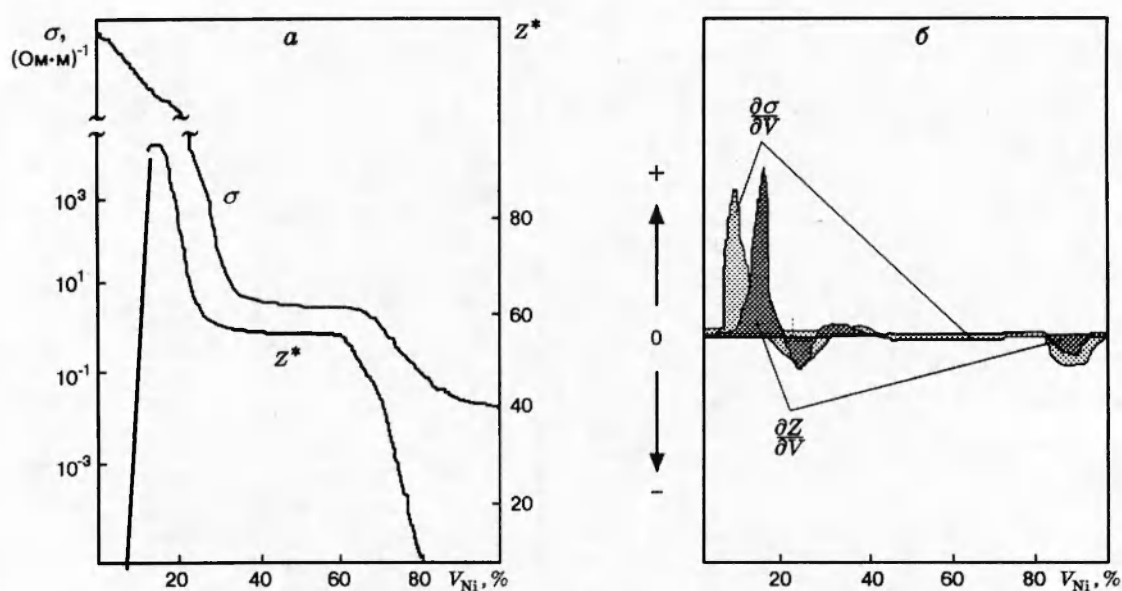


Рис. 2. Функции тепловыделения и электропроводности (а, эксперимент) и производные функций тепловыделения и электропроводности (б, расчет) в зависимости от объемной концентрации Ni в составах Al/Ni

Таблица 4

Результаты анализа составов Al/Fe₂O₃

Состав	$\rho, \text{г/см}^3$	ϵ	$V_{\text{Al}}/V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Z^*
74,7% Fe ₂ O ₃ + 25,2% Al (ПАП-2)	2,387	0,426	22,4/34,9	0
	2,464	0,408	23,1/36,1	8,1
	2,471	0,406	23,2/36,2	57,8
	2,436	0,414	22,8/35,7	13,7
	2,487	0,402	23,3/36,4	73,8
	2,708	0,350	25,4/39,7	91,0
	2,728	0,344	25,6/40,0	93,7
	2,740	0,322	26,5/40,0	11,0
74,7% Fe ₂ O ₃ + 25,2% Al (АСД-4)	2,081	0,500	19,5/30,5	0
	1,982	0,520	18,6/29,0	12,5
	1,574	0,620	14,8/23,0	10,5
	2,753	0,340	25,8/40,3	0

«штатные» пиротехнические составы имеют пористость 0,355). Для составов со сферическим алюминием указанная зависимость от пористости не наблюдается.

Таким образом, именно исходный состав и исходная структура смесей определяют функции электропроводности и тепловыделения. По зависимости электропроводности можно прогнозировать поведение систем при нагреве.

Горение ГКС. Образцы для исследования процесса горения готовились методом глупого прессования из тех же компонентов, которые использовались ранее для проведения ДТА. Соотношения между компонентами выбраны из условия образования в волне горения однофазных интерметаллидов фиксированного состава ($\text{Al}_x\text{Ni}_y, \text{Al}_x\text{Zr}_y$). Характеристики образцов представлены в табл. 5. Образцы Al/Ni без предварительного нагрева до

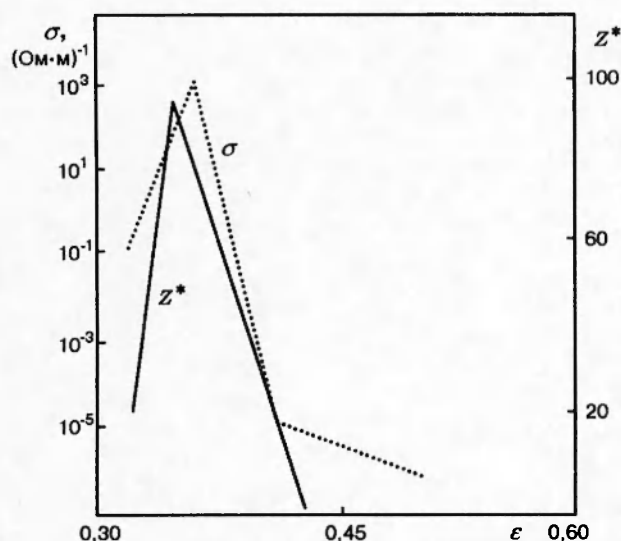


Рис. 3. Зависимость электропроводности и теплового эффекта взаимодействия стехиометрической смеси Al/Fe₂O₃ от пористости образца

температуры $T = 600$ °С не воспламеняются. Скорость горения достигает максимального значения для эквимолярных составов: Al/Ni ($M_{Al} = 31,5\%$) — $U = 14$ мм/с; Al/Zr ($M_{Al} = 37,16\%$) — $U = 11,6$ мм/с. Значения данных массовых концентраций совпадают с расчетными, при которых наблюдается максимум тепловыделения в результате интерметаллической реакции (табл. 6).

Объемные концентрации начала горения совпадают с пороговыми значениями содержания компонентов, полученными в результате ДТА-исследования: $V_{Al} = 13\%$, $V_{Zr} = 15\%$, $V_{Ni} = 16\%$. Горение трехкомпонентных композиций (Me/ПХА/ПММА), являющихся по сути моделями смесевых твердых ракетных топлив, также происходит лишь в определенных концентрационных пределах по металлическому горючему (рис. 4). Основа этих составов — стехиометрическая смесь 15% ПХА/85% ПММА, способная к самостоятельному горению со скоростью 8 мм/с ($p = 40$ атм). По мере наполнения этой смеси алюминием (см. рис. 4, а) скорость горения возрастает и при $M_{Al} = 28\%$ Al ($V_{Al} = 18\%$ Al) достигает максимума. В интервале концентраций $48 < M_{Al} < 75\%$ скорость горения весьма слабо зависит от содержания металла. Далее она начинает падать, достигая предела при $M_{Al} = 80\%$. При этом объемная концентрация ПХА/ПММА принимает предельное значение — 17%.

Отметим, что адиабатическая температура на пределах горения значительно (более чем в 1,5 раза) превышает температуру горения чистого состава ПХА/ПММА.

Аналогично изменяется скорость горения смесей ПХА/ПММА при наполнении их цирконием и никелем (см. рис. 4, б, в). Она возрастает с 8 мм/с на начальном этапе роста кон-

Таблица 5

Характеристики исследованных образцов

Состав	ρ	h , мм	Состав	ρ	h , мм
Al/Zr	0,40–0,57	10–15	Ni/ПХА/ПММА	0,41–0,68	10–12
Al/Ni	0,49–0,56	8–13	Al/ПХА/ПММА	0,47–0,74	10–16
Zr/ПХА/ПММА	0,43–0,83	7–8			

Таблица 6
 Параметры горения бинарных металлических смесей

Реакция	$-\Delta H$, кДж/моль	U , мм/с (эксперимент)	$T_{пл}$ продукта, К
$3Al + Ni = Al_3Ni$	114,39	2,5	1127
$3Al + 2Ni = Al_3Ni_2$	170,95	84,7	1406
$Al + Ni = AlNi$	117,74	140,0	1912
$Al + 3Ni = AlNi_3$	153,35	8,3	1668
$Zr + Al = ZrAl$	—	10,5	1753
$Zr + 2Al = ZrAl_2$	170,95	11,6	1910
$Zr + 3Al = ZrAl_3$	—	8,0	1763
$2Zr + 3Al = Zr_2Al_3$	—	13,0	1868

центрации металлов до максимального значения при $V_{Zr} = 16\%$ и $V_{Ni} = 12\%$. Далее следует резкий спад скорости, переходящий в «плато» при концентрациях $60 < M_{Ni} < 82\%$, $50 < M_{Zr} < 92\%$, после чего горение прекращается ($V_{ПХА/ПММА} < 16\%$).

Общий характер изменения скорости горения в зависимости от концентрации компонентов аналогичен полученной ранее зависимости тепловыделения от содержания металлов (ДТА).

Микроструктура образцов. Проведенные эксперименты отчетливо показывают важную роль структурных факторов (дисперсность частиц и соотношение дисперсностей, форма частиц, пористость образца и др.) при исследовании характеристик распространения волны энерговыделения в ГКС. Поэтому необходимо проведение экспериментов по визуализации и анализу внутренней микроструктуры этих составов.

В качестве объектов исследования выбраны смеси Al/Ni и «классический» термит Al/Fe₂O₃. Сочетания этих компонентов удобны для исследования с точки зрения идентификации фаз при оптическом анализе. Результаты исследования приведены в табл. 7 и на рис. 5. Доверительная вероятность полученных результатов не ниже 0,95.

В смесях с алюминиевой пудрой ПАП-2 (см. рис. 5, а) чешуйки металла образуют нитевидную матрицу, перпендикулярную оси прессования. Частицы окиси железа формируют довольно крупные включения, характерный размер которых на порядок превышает размер исходных частиц (~ 5 мкм).

Как и алюминий, частицы окиси железа образуют непрерывную структуру, при этом формируется система с взаимопроникающими равноправными компонентами. Частицы образуют перколяционный кластер, «стягивающий» противоположные торцы образца. Иная картина наблюдается при использовании частиц алюминия сферической формы АСД-4. Непрерывная матрица из окиси железа содержит разрозненные, не связанные между собой частицы Al. Поверхность контакта компонентов дискретна, перколяционный кластер из частиц металла не образуется.

При варьировании пористости образцов происходит эволюция их структуры. Уменьшение пористости ведет к росту степени ориентации частиц Al относительно оси прессования, при этом сохраняется непрерывность поверхности контакта частиц. В образце можно заметить незначительные по размерам и количеству микротрещины, которые не нарушают целостности перколяционных кластеров. При дальнейшем уплотнении смеси и при пористости менее 0,32 пластическое деформирование сменяется упругим. После снятия нагрузки при прессовании в теле образцов появляются значительные макротрещины,

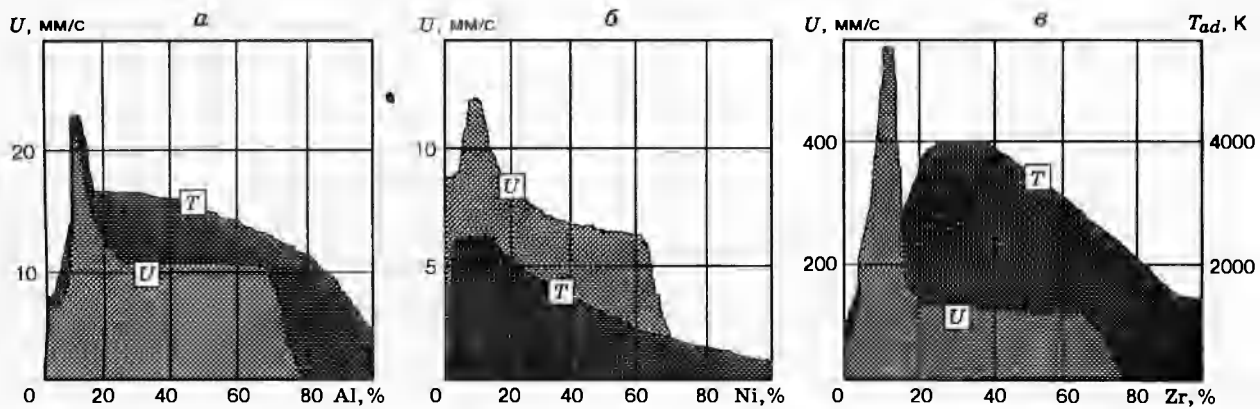


Рис. 4. Зависимость скорости горения (эксперимент) и адиабатической температуры сгорания (расчет) от относительного объемного содержания металла в составах Al/ПХА/ПММА (а), Ni/ПХА/ПММА (б), Zr/ПХА/ПММА (в)

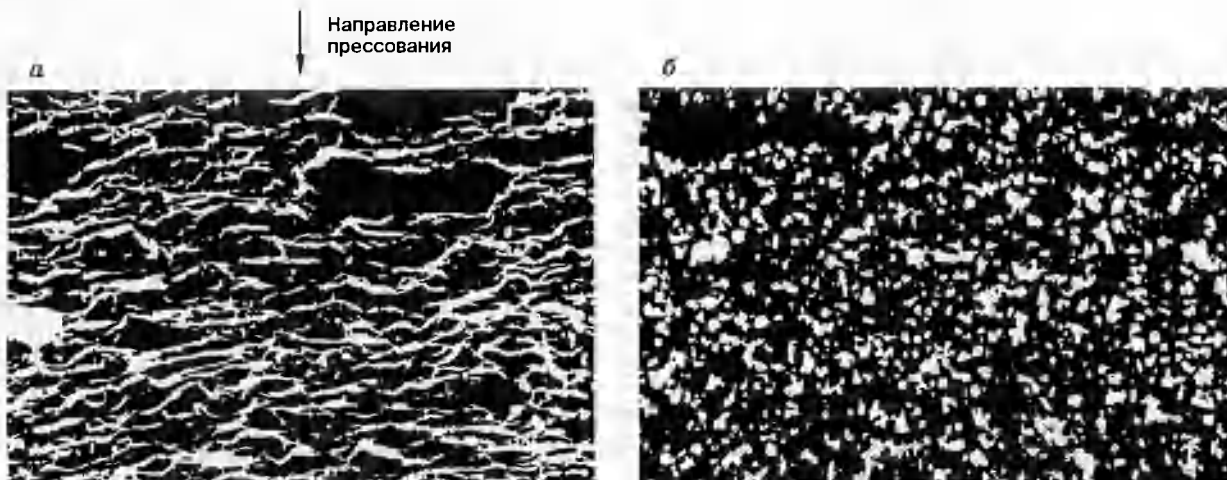


Рис. 5. Микроструктура стехиометрических составов Al/Fe₂O₃: а — алюминий — пудра ПАП-2, б — сферический алюминий АСД-4; ×420

Таблица 7

Результаты анализа микроструктуры составов

Компоненты	Концентрация		Поверхность контакта компонентов в составе, мм ² /см ³	ε, %
	массовая	объемная		
Fe ₂ O ₃ /АСД-4	74,7/25,3	28,3/19,5	176	52,2
Fe ₂ O ₃ /ПАП-2	74,7/25,3	36,8/25,4	274	47,8
Fe ₂ O ₃ /ПАП-2	74,7/25,3	32,9/22,7	308	44,4
Fe ₂ O ₃ /ПАП-2	74,7/25,3	36,1/25,0	296	38,9
Fe ₂ O ₃ /ПАП-2	74,7/25,3	38,4/26,5	366	35,1
Ni/Al	30/70	9,47/72,9	225	16,5
Ni/Al	60/40	24,3/53,3	229	22,4
Ni/Al	90/10	52,0/19,1	205	28,9

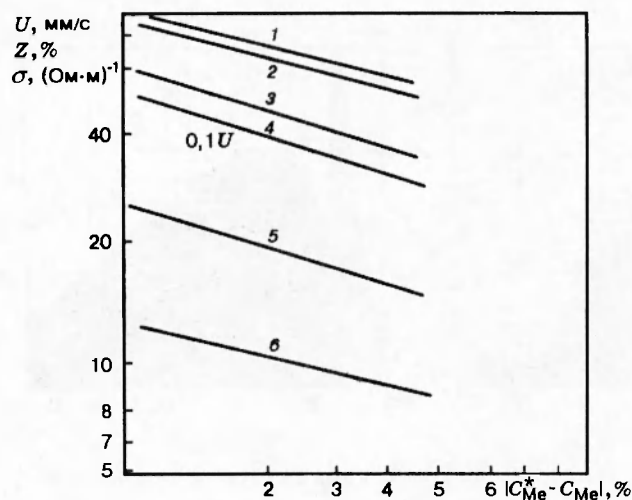


Рис. 6. Зависимость экспериментально измеренных параметров систем от отклонения объемной концентрации металла от порогового значения:

1 — тепловыделение смеси Al/Zr, 2 — смеси Al/Ni; 3 — электропроводность Al/Ni; 4 — скорость горения смеси Zr/ПХА/ПММА, 5 — смеси Al/ПХА/ПММА, 6 — смеси Ni/ПХА/ПММА

ориентированные перпендикулярно оси прессования. Они нарушают целостность перколяционных кластеров и непрерывность поверхности контакта компонентов.

В термитах стехиометрического состава на основе ПАП-2 объемная концентрация Al составляет $25 \pm 2\%$, в то время как в составах со сферическими частицами — $20 \pm 2\%$ (с учетом пористости образца).

Величина поверхности контакта одноименных частиц S_{Al-Al} коррелирует со степенью ориентации частиц Al в составе.

В смеси 30% Ni/70% Al сравнительно крупные частицы Ni образуют разрозненные включения в непрерывной матрице частиц Al. При повышении значения M_{Ni} до 60 ÷ 90% оба компонента образуют перколяционные равноправные кластеры, поверхность контакта компонентов при этом также становится непрерывной.

Визуализация внутренней структуры образцов позволяет проследить ее эволюцию при варьировании концентрации, формы частиц компонентов и пористости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные экспериментальные результаты демонстрируют роль структурных факторов при возникновении и распространении энергетических волн реакции.

Так, концентрационный предел горения регистрируется даже в тех ГКС, расчетная адиабатическая температура сгорания которых достаточно высока ($T_{ad} > 1000 \div 1500$ °C). Монотонный характер зависимости температуры сгорания от концентрации компонентов имеет локальный максимум вблизи стехиометрии и не коррелирует с поведением функции тепловыделения и скорости горения в окрестности критических пороговых точек. Не предсказываются расчетом концентрационные пределы горения и экспериментально наблюдаемые зависимости параметров горения от содержания и свойств компонентов. При критических значениях концентраций (параметров) эти зависимости имеют особые точки. Более того, поведение различных систем вблизи этих значений практически подобно.

На рис. 6 в логарифмических координатах приведены величины измеренных параметров U , σ , Z в зависимости от степени отклонения концентрации металлического компонента C_{Me} от критического порогового значения C_{Me}^* (концентрация металлического

горючего, при которой в составе образуется перколяционный кластер из частиц металла, определяется экспериментально). Во всех случаях поведение функций адекватно описывается степенной зависимостью вида

$$F \propto |C_{\text{Me}}^* - C_{\text{Me}}|^{-\alpha},$$

где $\alpha = 0,29 \div 0,45$. Аналогичный закон был получен для описания поведения фрактальных структур, состоящих из проводящих элементов и изоляторов [11].

Таким образом, совокупность всех представленных экспериментальных данных и результаты их обработки по методикам, принятым в теории фракталов, дают основания утверждать, что вероятность энерговыведения при взаимодействии компонентов и возможность распространения волны энерговыведения — горения обусловлены образованием перколяционных кластеров их фрактальных образований. При этом поверхность контакта компонентов, на которой происходит реакция взаимодействия, также становится непрерывной.

Объемная концентрация компонента, при которой происходит образование перколяционного кластера, как и для многих других физических процессов, близка к 16 %.

Фрактальная размерность вблизи порога протекания, измеренная по методике [18] на системе 70 % Al/30 % Ni, составила $D_f = 2,72$.

Наблюдаемая при изучении электропроводности и процессов горения анизотропия ГКС в направлениях параллельно и перпендикулярно оси прессования наглядно объясняется особенностями их структуры (см. рис. 5). Возможность распространения фронта горения обеспечивается наличием непрерывной реакционной поверхности, перколяционного кластера, «стягивающего» противоположные торцы образца. Самораспространение фронта реакции параллельно оси прессования невозможно. Аналогична зависимость электропроводности от направления прессования. В направлении, параллельном оси прессования, величина σ соответствует электропроводности «слоевой» системы Al + Fe₂O₃, а в перпендикулярном — определяется проводимостью Al. Отсюда следует, что результаты измерения электропроводности металлсодержащих ГКС могут свидетельствовать о наличии или отсутствии в системе непрерывной поверхности реакции, т. е. о возможности самораспространения в них фронта реакции. Критическая точка, при которой скачкообразно изменяется электропроводность, совпадает с концентрационным пределом горения (энерговыведения) (см. рис. 2, 3).

В трехмерных системах для смеси хаотически упакованных жестких сфер одинакового диаметра порог перколяции 16 % (по объему). Результаты настоящей работы, а также анализ опубликованных литературных данных по процессам самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [9] подтверждают справедливость этого значения. При этом массовые концентрации компонентов в критических точках (на пороге протекания) изменяются в самых широких пределах [19].

Аналогично зависит от концентрации и скорость горения более сложных по составу композиций металл + стехиометрическая смесь ПХА/ПММА. Скорость горения ПХА/ПММА составляет ≈ 8 мм/с при $p = 40$ атм.

Зависимость скорости горения тройной смеси от содержания металла не коррелирует с зависимостью расчетной адиабатической температуры сгорания от концентрации (см. рис. 4).

Поскольку исходная система — матрица ПХА/ПММА — способна к самостоятельному горению, первый концентрационный предел горения отсутствует. Наполнение состава

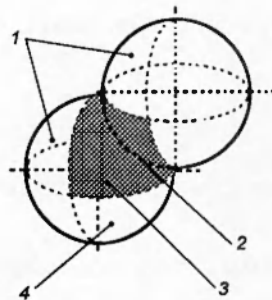


Рис. 7. Модель контактирования двух одноименных частиц (1):

площадь «пятна» контакта (3) пропорциональна координационному числу, оставшаяся поверхность (4) считается доступной для частиц другого вида, 2 — точка контакта

металлом (Al, Ni, Zr) приводит к росту U до максимального значения U_{\max} , которое регистрируется при объемном содержании металла $\sim 16\%$. В соответствии с изложенным выше можно предположить, что при этом значении в системе образуется перколяционный кластер и поверхность реакции металл + стехиометрическая смесь становится непрерывной. Значение U_{\max} в несколько раз превышает базовую скорость горения 8 мм/с. Затем величина U резко падает и остается практически неизменной до массовой концентрации металла $60 \div 80\%$, при этом содержание стехиометрической смеси ПХА/ПММА принимает пороговое значение — около 16% по объему. Роль матрицы переходит к металлу, а смесь ПХА/ПММА становится наполнителем. Разрушение перколяционного кластера из частиц этого наполнителя прекращает горение.

Таким образом, динамика развития фрактальных структур играет существенную роль при энерговыделении в ГКС. Логично предположить зависимость между скоростью энерговыделения (горения) и величиной внешней поверхности фракталов, образованных частицами компонентов. В рассматриваемых системах именно эта поверхность является поверхностью контактирования твердофазных компонентов, реакция между которыми происходит по диффузионному механизму.

Вероятностный метод оценки поверхности фракталов, образованных в ГКС частицами компонентов, разработан и реализован на ЭВМ. При этом сделаны следующие допущения (рис. 7):

1. Среднее координационное число для случайным образом упакованной системы одинаковых по размеру сферических частиц равно 8 [20].

2. Среднее число контактов одноименных частиц описывается распределением Пуассона [21] и имеет вид $N_k = -8 \ln(1 - \nu_i)$, где ν_i — объемная доля компонента.

3. При прессовании площадь пятна контакта приближается к своему предельному значению, равному $1/8$ поверхности частицы:

$$S^{(1)} = S/N_k = 0,5\pi R^2.$$

4. Поверхность частицы, контактирующая с одноименными частицами, $S_{ii} = N_k S^{(1)}$.

5. Поверхность частицы, «доступная» для контакта с разноименными компонентами,

$$S^0 = \sum S_{ij} - S_{ii} = \pi R^2(4 - 0,5N_k); \quad S_{ij} = S^0 \nu_i / \sum_1^n \nu_i - \nu_i.$$

В многокомпонентной системе возможно одновременное протекание реакций между парами взаимодействующих компонентов («параллельные» реакции). По удельным поверхностям компонентов $S_{уд}$ (в настоящей работе эти величины измерены методом низ-

Таблица 8

Результаты измерения удельной поверхности

Состав	ρ , г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г	Состав	ρ , г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г
Al (АСД-4)	2,7	0,60	Ni (ПНЭ-1)	8,9	0,15
Al (ПА-4)	2,7	0,25	ПММА	1,2	0,60
Zr (Б-26)	6,53	11,50	ПХА	1,93	0,40
Zr (М-41)	6,53	0,33	Al ₂ O ₃	4,0	46,4

Примечание. ρ — плотность монолита.

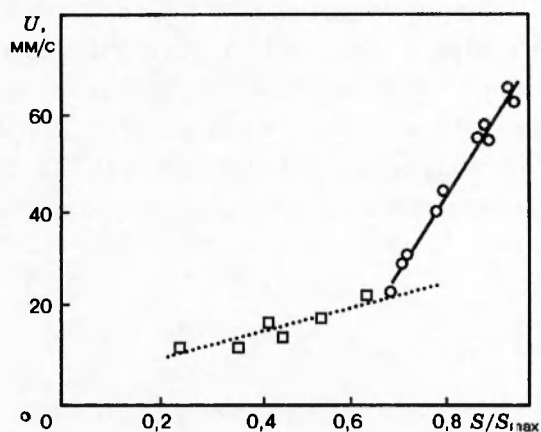


Рис. 8. Зависимость скорости горения (эксперимент) от величины внешней поверхности фракталов (расчет) для составов Al/ПХА/ПММА (пунктирная линия) и Zr/ПХА/ПММА (сплошная):
 ○ — $V_{Zr} > 14\%$, □ — $V_{ПХА/ПММА} > 12\%$

котемпературной адсорбции азота на установке УСА-5 и представлены в табл. 8) и по средним размерам частиц можно определить величину внешней поверхности фракталов в единице объема. В результате вычисляется величина удельной поверхности взаимодействия двух компонентов S_{ij} . Внешняя поверхность фрактала является суммой активных поверхностей взаимодействия компонентов:

$$S_f = \sum S_{ij}.$$

Результаты расчета величины S_f — активной поверхности взаимодействия компонентов — представлены на рис. 8, где S_{max} соответствует максимальному значению S , определенному для данного состава. По максимальному коэффициенту корреляции можно выделить массивы данных, критерием разделения которых является пороговая концентрация одного из компонентов.

Для анализа степени взаимозависимости экспериментально измеренной скорости горения составов и величины внешней поверхности фракталов определены выборочные коэффициенты корреляции.

Так, в составах Al + ПХА/ПММА и Ni + ПХА/ПММА скорость горения определяется величиной внешней поверхности фракталов, образованных частицами ПХА/ПММА, а пороговая объемная концентрация этого «квазикомпонента» составляет $\sim 12\%$. Коэффициенты корреляции этих зависимостей достаточно высоки (0,92 и 0,97). В смесях на основе циркония скорость горения определяется поверхностью контакта компонентов Zr/ПХА, пороговая объемная концентрация Zr составляет 14%, а коэффициент корреляции зависимостей $S_{Zr/ПХА}$ и U равен 0,96.

Функция скорости горения с достаточной точностью может быть представлена линей-

ной зависимостью вида $U_i = a + bS_{ij}$.

Следует отметить, что еще в конце XVIII в. Венцелем [22] был предложен эмпирический закон, согласно которому скорость гетерогенной химической реакции определяется как

$$U_i = U_0 S,$$

где S — поверхность реакции, U_0 — постоянная скорости реакции.

Результаты анализа позволяют не только выделить ту пару компонентов, реакция между которыми определяет скорость горения, но и указывают на существование линейной корреляции скорости горения и величины внешней поверхности фракталов.

Таким образом, использование основных положений теории фракталов при анализе и прогнозировании закономерностей формирования и распространения волн энерговыделения в неупорядоченных ГКС является перспективным и может способствовать не только дальнейшему совершенствованию теории горения ГКС, но и решению практических задач, в том числе и по повышению эффективности и безопасности их использования [23–27].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08207а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, № 1. С. 498.
2. Беляев А. Ф. О горении взрывчатых веществ // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12, № 1. С. 93.
3. Теория горения порохов и взрывчатых веществ / Под ред. О. И. Лейпунского, Ю. В. Фролова. М.: Наука, 1982.
4. Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Дубовицкий Ф. И. Скорость горения конденсированных смесевых систем с различной степенью смешения компонентов // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 1. С. 1–10.
5. Ермолаев Б. С., Коротков А. И., Фролов Ю. В. Закономерности горения слоевых конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 3. С. 277–284.
6. Либрович В. Б. О характерной скорости горения смесевых порохов // ПМТФ. 1962. № 4. С. 33–39.
7. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
8. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. М.: Наука, 1972.
9. Фролов Ю. В., Никольский Б. Е. Пространственная структура и концентрационные пределы горения малогазовых систем // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305, № 2. С. 386.
10. Mandelbrot B. B. Fractal Geometry of Nature. San Francisco: Freeman, 1982.
11. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. М.: Мир, 1990.
12. Fitzpatrick J. P., Malt R. B., Spaepen F. Percolation theory of conductivity of random close packed mixtures of hard spheres // Phys. Lett. 1974. V. A47. P. 207.
13. Gouldin F. C. An application of fractal to modeling premixed turbulent flames // Combust. Flame. 1987. V. 68. P. 249.

14. Cohen N. S. A pocket model for aluminum agglomeration in composite propellants // AIAA J. 1983. V. 21, N 5. P. 720–725.
15. Штрале В. К. Некоторые статистические аспекты горения СТТ // Ракет. техника и космонавтика. 1978. Т. 8, № 1. С. 95–102.
16. Уэндтланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
17. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Вареных Ф. Х. Фрактальная структура и характеристики горения гетерогенных конденсированных систем // Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка, 1992.
18. Katz A. J., Thompson A. H. Fractal sandstone pores: implication for conductivity and pore formation // Phys. Lett. 1985. V. 54. P. 1325–1328.
19. Frolov Yu., Pivkina A., Nickolsky B. Concentration limits of the combustion wave spreading in reactive heterogeneous systems // Proc. 14th Intern. Pyrotechnics Seminar, UK, Jersey, Channel Island, 18–22 Sept., 1989.
20. Zallen R. Physics of Amorphous Solids. New York: Henry Ling. Ltd. Dorset Press, 1983.
21. Haller W. Rearrangement kinetics of the liquid–liquid immiscible microphases in alkali borosilicate melts // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 2.
22. Wenzel C. F. Lehr von der Verwandtschaft der Korper. Dresden, 1777.
23. Frolov Yu., Pivkina A. Combustion of boron-containing compositions // Proc. 25th Intern. Annual Conf. of ICT, June 28–July 1. Karlsruhe, Germany, 1994.
24. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Никольский Б. Е. Концентрационные пределы распространения волны горения в гетерогенных системах // Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка, 1989.
25. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Вареных Ф. Х. Фрактальная структура и характеристики горения ГКС // X Симпозиум по горению и взрыву, Черноголовка, 1992. М., 1992.
26. Frolov Yu., Pivkina A. Fractal structure and combustion characteristics of heterogeneous condensed systems // Proc. 23rd Intern. Conf. of ICT, June 30–July 3, 1992. Karlsruhe, Germany, 1992.
27. Frolov Yu., Pivkina A. Combustion of heterogeneous condensed systems: influence of structure // Proc. Intern. Conf. on Combustion, Moscow, Sept. 1994. М., 1994.

*Поступила в редакцию 17/V 1996 г.,
в окончательном варианте — 26/XI 1996 г.*
