

9. Андреев К. К., Плясунов М. С. Теория взрывчатых веществ.— М.: Высш. шк., 1967.— Вып. 53.
10. Страковский Л. Г., Уляков П. П., Фролов Е. И. Горение конденсированных систем.— Черногловка, 1977.
11. Hall P. G. Trans. Farad. Soc., 1971, 67, 2.
12. Fifer R. A. Fundamentals of Solid Propellant Combust., 1984, Ch. 4.

Поступила в редакцию 1/IV 1988

УДК 536.46

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ В ВОЛНЕ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

А. И. Кирдяшкин, О. К. Лепакова, Ю. М. Максимов, А. Т. Пак
(Томск)

Принципиальной особенностью гетерогенных реакций является зависимость скорости взаимодействия как от кинетических, так и от структурных факторов. К первым можно отнести параметры переноса и химических реакций, происходящих на межфазных границах, ко вторым — параметры, определяющие геометрические свойства реагирующих фаз: удельную реакционную поверхность, размер, форму частиц и др. При исследовании безгазового горения смесей порошков основное внимание обычно уделяется кинетическим факторам, которые в случае достаточно мелкодисперсных компонентов определяют наиболее существенные характеристики процесса. Расширение гранулометрического состава смеси ведет к заметному проявлению специфики гетерогенного взаимодействия в волне горения. Например, в результате капиллярного растекания крупных частиц легкоплавкого компонента между частицами тугоплавкого скорость горения и полнота превращения приобретают слабую чувствительность к изменению температуры [1, 2]; последовательное выгорание мелких, а затем крупных фракций реагентов обеспечивает своеобразную стадиюность химического превращения [3]. Для правильной оценки роли структурных факторов необходим учет не только морфологии исходных частиц, но и возможных структурных изменений смеси в волне горения. Последние применительно к безгазовому горению изучены недостаточно.

Цель настоящей работы — исследование связи закономерностей безгазового горения с меняющейся в ходе взаимодействия структурой реакционной смеси на примере системы Ti—В.

Для экспериментов использовались смеси порошков титана электролитического марок ПТЭМ-2, ПТЭС-0, ПТЭК-1 (в зависимости от необходимой дисперсности), бора аморфного (B_a) и кристаллического (B_k). Горение смесей проводилось в кварцевых оболочках с внутренним диаметром 15, толщиной стенок 1,5 мм в атмосфере аргона при избыточном давлении 6 атм. Скорость горения определялась методом фоторегистрации. Продукты сгорания изучали с использованием металлографического, микрорентгеноспектрального анализов на светооптическом микроскопе МИМ-8М, микроанализаторе Камебакс.

Капиллярное перераспределение легкоплавкого компонента. Ранее, при горении смеси титана с аморфным бором, установлено плавление частиц титана и капиллярное растекание расплава между частицами B_a [2, 4]. Последнее вследствие большого различия дисперсностей исходных компонентов приводит к существенной гомогенизации системы и интенсификации взаимодействия. Для прогнозирования реакционной способности системы в широком интервале соотношения дисперсности исходных частиц представляет интерес количественный анализ изменений однородности смеси после плавления металла.

Характер перераспределения легкоплавкого компонента под действием поверхностных сил моделировался на смеси B_k с алюминием.

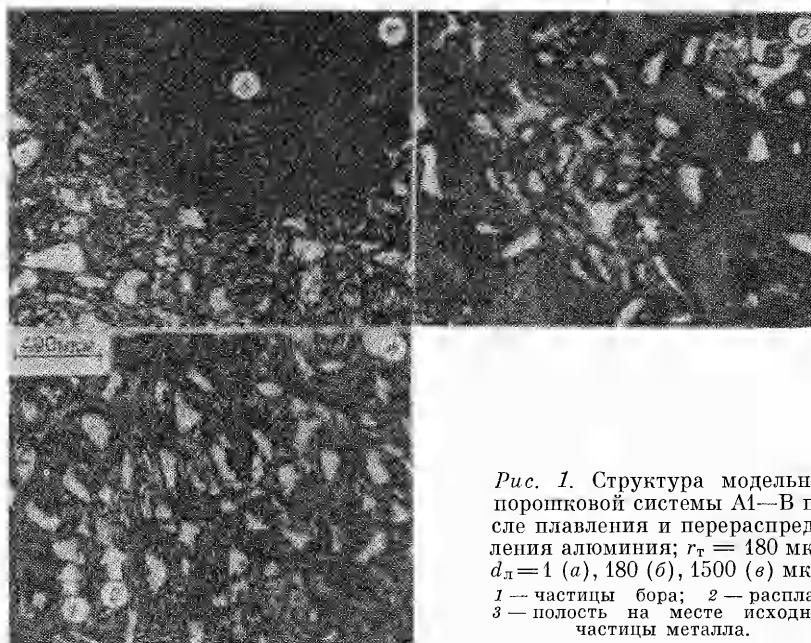


Рис. 1. Структура модельной порошковой системы Al—В после плавления и перераспределения алюминия; $r_t = 180$ мкм, $d_n = 1$ (а), 180 (б), 1500 (в) мкм. 1 — частицы бора; 2 — расплав; 3 — полость на месте исходной частицы металла.

Такое моделирование представляется возможным ввиду определенного подобия систем Ti—В и Al—В. Оба соответствующих металла боридобразующие, а их расплавы хорошо смачивают В [8]. Размер частиц легкоплавкого компонента варьировался в интервале $d_n = 1 \div 2000$ мкм, размер частиц B_k $r_t = 180$ мкм был постоянен. Смесь нагревали в вакууме до 1300 К, обеспечивая плавление алюминия и смачивание бора расплавом. Поскольку за время термической обработки происходили лишь незначительные химические превращения компонентов, анализ шлифов охлажденных образцов позволял фиксировать структурные параметры смеси в начале взаимодействия.

После перераспределения расплава наиболее существенными структурными неоднородностями системы являются крупные (относительно r_t) включения металла, участки с частицами B_k , не имеющие контакта с расплавом. Для количественной оценки однородности смеси введем параметр

$$K = \frac{1}{2} \left(\frac{m'_t}{m_t} + \frac{m'_{cl}}{m_{cl}} \right), \quad (1)$$

где m_t , m_{cl} — массы туго- и легкоплавкого компонентов в исходной смеси; m'_t — масса частиц B_k , имеющих контакт с расплавом; m'_{cl} — масса расплава, находящегося между частицами бора; величина $K = 0 \div 1$. Значение $K = 1$ соответствует наиболее однородному и благоприятному с точки зрения реакционной способности состоянию системы, когда весь расплав металла находится в зазорах между частицами бора и все частицы В имеют контакт с металлом. При $K = 0$ компоненты смеси, по существу, разделены и однородность минимальна.

1. $d_n \gg r_t$. Элементы исходной смеси — крупные частицы металла, окруженные пористым каркасом мелкодисперсных частиц бора. После плавления частиц металла происходит их капиллярное растекание в пористый каркас с образованием полостей, по форме и размерам совпадающих с исходным металлом (рис. 1, а). Растекание есть следствие более высокого капиллярного давления ($\sim 1/r_t$) расплава, находящегося между частицами B_k , в сравнении с аналогичным давлением в полости ($\sim 1/d_n$).

Если объем расплава меньше объема пор ($V_n < V_n$) в смеси, происходит полное перетекание расплава в пространство между частицами

бора, при этом расплав заполняет каркас тугоплавкого компонента лишь частично, $m_{\pi}' = m_{\pi}$. Для оценки m_{τ}' считаем, что плотность каркаса тугоплавкого компонента одинакова по всему объему смеси и не меняется при перетекании расплава, а зона проникновения жидкости не содержит пор (последнее подтверждается экспериментально). Тогда из соотношения объемов зон проникновения и всего каркаса находим $m_{\tau}' = m_{\tau} V_{\pi} / V_{\pi}$, с учетом (1) получим выражение при $V_{\pi} < V_{\pi}$:

$$K = K_1 = 1/2 \cdot (1 + V_{\pi} / V_{\pi}). \quad (2)$$

Если $V_{\pi} > V_{\pi}$, после полной пропитки каркаса тугоплавкого компонента расплавом на месте исходных частиц (в полостях) остается избыток металла, $m_{\tau}' = m_{\tau}$. Учитывая, что масса расплава, затекшего между частицами бора, пропорциональна объему пор, получим $m_{\pi}' = m_{\pi} V_{\pi} / V_{\pi}$. Отсюда при $V_{\pi} > V_{\pi}$ имеем

$$K = K_1 = 1/2 \cdot (1 + V_{\pi} / V_{\pi}). \quad (3)$$

2. $d_{\pi} \approx r_{\tau}$. Исходная смесь представляет собой систему чередующихся частиц металла и бора. При плавлении происходит коагуляция металла, смачивание B_k образующимся расплавом, который локализуется среди частиц B_k в виде крупных каплевидных включений (см. рис. 1, б). Предположим, что распределение тугоплавкого компонента по смеси равномерно и не меняется после плавления металла, размер каплевидных включений намного больше r_{τ} , тогда m_{τ}' находим из объемной доли каплевидных включений: $m_{\tau}' = m_{\tau} V_{\pi} / (V_{\pi} + V_{\pi})$. Учитывая $m_{\pi}' = m_{\pi}$, для параметра однородности получаем выражение

$$K = K_2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{V_{\pi}}{V_{\pi} + V_{\pi}} \right). \quad (4)$$

3. $d_{\pi} \ll r_{\tau}$. В исходной смеси каждая частица B_k окружена слоем мелкодисперсного металла. Также, как и в случае $d_{\pi} \approx r_{\tau}$, после плавления металл коагулирует и смачивает поверхность бора, однако в конечном состоянии практически каждая частица B_k контактирует с расплавом (см. рис. 1, в), т. е.

$$K = K_3 \approx 1. \quad (5)$$

Из анализа (1) — (5) следует, что для $V_{\pi} / V_{\pi} > 0,62$ (низкая относительная плотность смеси) $K_3 \gg K_1 > K_2$, т. е. при $d_{\pi} \approx r_{\tau}$ после плавления металла реализуется минимальная однородность смеси. Если $V_{\pi} / V_{\pi} \leq 0,62$, однородность всегда увеличивается с ростом дисперсности.

Аналогичные перераспределения металла происходят, по-видимому, и при нагреве смеси кристаллического бора с титаном в волне горения. Из рис. 2 видно, что скорость горения смеси при $d_{\pi} \gg r_{\tau}$ практически не зависит от размера исходных частиц металла. Это свидетельствует о реализации диффузионного режима горения, когда перераспределение металла в волне горения успевает происходить до начала существенного химического превращения компонентов. Естественно, что скорость горения пропорциональна однородности распределения компонентов. Независимость однородности системы от d_{π} при $d_{\pi} \gg r_{\tau}$, согласно (1) — (3), определяет постоянство u . Уменьшение d_{π} до области соизмеримой дисперсности обоих компонентов смеси сопровождается резким изменением темпа горения. Для составов Ti + 31,1 % B_k , Ti + 18,3 % B_k с низкой плотностью скорость горения либо проходит через минимум (см. рис. 2, 2, 3), либо уменьшается вплоть до предела горения (см. рис. 2, 5). Согласно расчету, в рассматриваемом случае $V_{\pi} / V_{\pi} = 1,5 \div 2,2 > 0,62$. Принимая во внимание данные предварительных исследований, необычное снижение скорости горения можно объяснить достижением минимальной однородности системы в волне горения. Для высокоплотной смеси Ti + 18,3 % B_k величина u возрастает с уменьшением d_{π} (см.

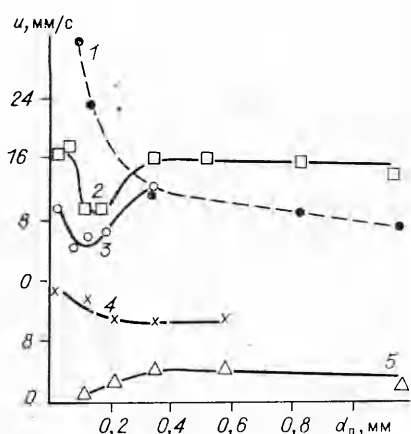


Рис. 2. Зависимость $u(d_n)$.

1 — Ti + 31,1% Ba; 2, 3 — Ti + 31,1% В_К; 4, 5 — Ti + 18,3% В_К; r_T , мкм: 1 — 1, 2, 4, 5 — 25, 3 — 180; $\rho_{O_{TH}}$: 1, 2, 3 — 0,4, 4 — 0,45, 5 — 0,65.

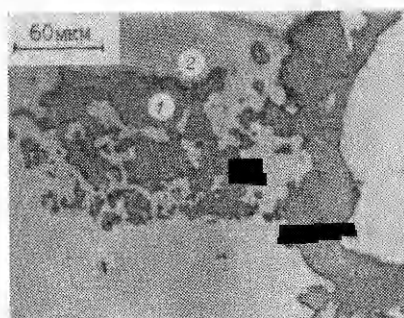


Рис. 3. Разрушение частицы бора в ходе взаимодействия с расплавом титана.

1 — фрагменты частицы В_К; 2 — расплав на основе Ti.

рис. 2, 4). Здесь $V_n/V_n \approx 0,62$, т. е. однородность системы также увеличивается.

Зависимость $u(d_n)$ смеси титана с В_а характеризует иной режим горения, когда вследствие высокой дисперсности бора скорость взаимодействия зависит от условий фильтрации жидкого металла [1]. Здесь к причинам уменьшения u с ростом d_n (см. рис. 2, 1) можно отнести сужение темпа и полноты капиллярного смешения реагентов¹.

Превращение тугоплавкого компонента. Структурные превращения бора в волне горения смеси порошков титана с бором фиксировались путем закалки горящих образцов в воде. Кроме того, сбрасывали малые порции расплава на поверхность массивного медного блока, где находился тонкий слой (~1 мм) частиц В. Последний способ закалки позволял получать более высокий темп охлаждения реагирующей системы (10^3 — 10^4 град/с по оценке времени тепловой релаксации) и наблюдать начальные этапы взаимодействия компонентов.

На основе анализа закаленных образцов можно выделить следующие начальные этапы взаимодействия Ti с В_К: 1) смачивание частиц бора расплавом титана, 2) диспергирование² частиц В_К и смачивание фрагментов расплавом (рис. 3).

Эффект диспергирования следует связывать с действием сил расклинивающего давления жидкости, проникающей в микродефекты частиц бора, а также термоупругого напряжения, возникающего в частицах при протекании высокотемпературного расплава или локально-неоднородном выделении тепла в ходе экзотермических реакций. Как показали металлографические исследования, исходный бор имеет структуру поликристалла со средней величиной кристаллитов 20—30 мкм (практически постоянной для частиц разной дисперсности³). В процессе диспергирования частицы бора распадаются, по-видимому, на отдельные кристаллиты, о чем свидетельствует близость средних размеров фрагментов и кристаллитов.

Известно, что дисперсность частиц тугоплавкого компонента определяет качественный масштаб гетерогенности системы в волне горения

¹ Ранее подобная зависимость получена [2, 4, 5] при более высокой плотности смеси.

² Эффект диспергирования частиц компонентов наблюдался также при горении интерметаллидных систем [6].

³ Это вполне естественный результат, так как порошок кристаллического бора получается измельчением единого слитка, где масштаб кристаллитов задан условиями кристаллизации.

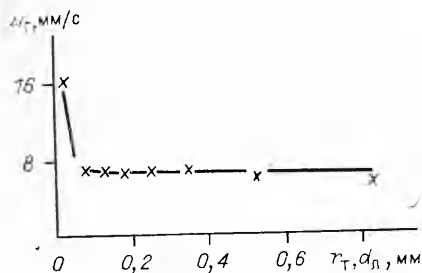


Рис. 4. Зависимость скорости горения смеси от размера частиц компонентов; $\text{Ti} + 31,1\% \text{ В}_k$, $\rho_{\text{отн}} = 0,4$.

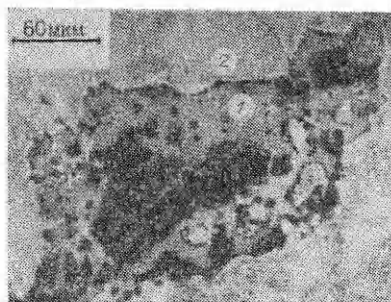


Рис. 5. Структура промежуточных продуктов взаимодействия при горении смеси порошков титана с аморфным бором.

1 — включения В; 2 — расплав на основе Ti.

и ее рост в случае диффузионно контролируемой реакции приводит к монотонному увеличению скорости горения (чаще всего по параболическому закону). Наличие эффекта диспергирования тугоплавкого компонента при горении может существенным образом трансформировать характер зависимости $u(r_T)$.

Рассмотрим $u(r_T)$ для смеси с В_k (рис. 4). Для устранения влияния различий однородности системы, связанных с перераспределением расплава в волне горения, использовались смеси с одинаковыми частицами компонентов, т. е. геометрически подобные. Измерения показывают постоянство скорости горения в широком интервале $r_T = 75 \div 830$ мкм. Учитывая, что при диспергировании частицы В_k независимо от исходного размера могут распадаться на одинаковые кристаллиты, постоянство величины u объясняется неизменностью эффективного масштаба гетерогенности смеси в реакционной зоне. В данных условиях чувствительность скорости горения к изменению r_T должна проявляться лишь при размерах частиц бора порядка или меньше кристаллитов, что является, по-видимому, причиной роста u при переходе от $r_T = 75$ мкм к $r_T = 25$ мкм (см. рис. 4).

Взаимодействие Ti с В_a в волне горения сопровождается качественно противоположным превращением тугоплавкого компонента — агломерацией частиц бора. Об этом свидетельствует наличие в промежуточных продуктах реакции монолитных включений бора (рис. 5) величиной 10—100 мкм, намного превышающих размер исходных частиц (≈ 1 мкм). Включения формируются, видимо, в результате спекания (слияния) частиц бора на стадии капиллярного растекания расплава титана в участки смеси, занятые тугоплавким компонентом. В этих участках исходные частицы В_a могут быть в определенной степени агрегатированы, т. е. распределены с переменной объемной плотностью, что вызывает неоднородное проникновение расплава. Места с меньшей плотностью заполняются расплавом в первую очередь, а в места с большей плотностью расплав проникает сравнительно медленно. Последнее вызвано большими фильтрационными затруднениями и, если агрегаты частиц полностью окружаются расплавом, противодействием зацементированного в порах газа. В этом случае агрегаты частиц могут спечься (слиться) раньше, чем произойдет процесс пропитки.

Достижение значительных температур в ходе реакции (свыше температуры плавления титана 1941 К), а также высокая удельная поверхность аморфного бора способствуют ускоренному процессу спекания. Естественно ожидать увеличения степени агломерации в волне горения с ростом размера частиц титана, так как при этом увеличивается протяженность участков тугоплавкого компонента в исходной смеси, растет время пребывания бора в зоне реакции за счет снижения скорости горения. Возникает и обратная связь — агломерация бора повышает эф-

эффективный масштаб гетерогенности системы и снижает скорость горения. Последнее делает понятным соотношение $u_a \ll u_k$ (к, а — индексы, относящиеся соответственно к смесям с кристаллическим и аморфным бором) при $d_n > 200$ мкм на рис. 2, так как процессы диспергирования кристаллического бора и агломерации аморфного могут приводить к инверсии эффективных масштабов гетерогенности системы, несмотря на большой размер частиц исходного В_к.

Таким образом, показана возможность реализации комплекса структурных превращений в волне безгазового горения порошковой смеси: различных типов перераспределения расплава легкоплавкого компонента, диспергирования и агломерации тугоплавкого, а также установлено существенное влияние структурных превращений на закономерности реакции. Полученные результаты могут быть полезны при математическом моделировании процессов горения гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции.

В заключение следует подчеркнуть, что динамика структурных превращений в существенной мере зависит от главной особенности волны горения — неоднородности температурного поля (до 10^7 — 10^8 град/м). За счет градиента температуры сильно активизируются процессы спекания [8], диспергируют не только крупные частицы исходных компонентов, но и промежуточные продукты взаимодействия (например, отслоение твердофазных диффузионных слоев от частиц в результате термических напряжений). Может возникать дополнительное перераспределение жидкости в направлении теплового потока. Последнее связано с наличием термокапиллярного давления ($p \sim \frac{\partial \sigma}{\partial T} \text{ grad } T$), которое, как показывают оценки, для каналов размером $>10^{-6}$ м соизмеримо или намного превышает уровень обычного капиллярного давления ($\sim \sigma/r$). Данная специфика процессов в волне горения пока практически не изучена и требует исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х. и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
2. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г. ФГВ, 1981, 17, 6, 10.
3. Алдушин А. П., Хайкин Б. И., Шкадинский Р. Г. ФГВ, 1976, 12, 6, 819.
4. Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей типа п и бора/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1978.
5. Боровинская И. П., Мержанов А. Г., Повиков Н. Г. и др. ФГВ, 1974, 10, 11, 4.
6. Доронин В. И., Итин В. И., Барелко В. В. Докл. АН СССР, 1986, 286, 5, 1155.
7. Гегузин Я. Е. Физика спекания.— М.: Наука, 1984.
8. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания.— М.: Химия, 1976.

Поступила в редакцию 18/I 1988,
после доработки — 22/VI 1988

УДК 534.222.2 + 536.46

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЗРЫВА НА ФРОНТ ВЕРХОВОГО ЛЕСНОГО ПОЖАРА

А. М. Гришин, Ю. М. Ковалев

(Томск)

Известно какой огромный урон наносят лесные пожары лесам во всем мире [1]. Поэтому представляют интерес новые способы борьбы с лесными пожарами, особенно для наиболее опасных верховых лесных пожаров. Многочисленные экспериментальные исследования [1, 2] зако-