

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОЦЕССЫ ИХ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

В.Н. Попок

Обособленное структурное подразделение "Научно-исследовательский институт прикладной математики и механики Томского государственного университета", г. Томск, Россия

Смесевые конденсированные энергетические материалы (СЭМ) на основе полимерного горючего-связующего (ГСВ), как композиционные материалы, представляют собой гетерогенные, гетерофазные системы, свойства которых зависят от свойств исходных компонентов и параметров образующейся при изготовлении смесей структуры. Смесевые энергетические материалы широко применяются в различных областях науки и техники: для исследования физико-химических процессов при высоких импульсных давлениях, в устройствах детонационной логики, в качестве рабочего тела энергетических установок, в пожаротушении, в автомобильных мешках безопасности и т.д. В качестве дисперсного наполнителя в таких материалах используются порошки окислителей (нитраты, перхлораты, нитрамины и др.), металлического горючего (алюминия, магния, вольфрама и др.), высокодисперсные каталитические добавки (сажа, оксиды металлов). Как полимерное ГСВ, так и дисперсный наполнитель в рассматриваемых СЭМ несут многофункциональную нагрузку по формированию необходимого уровня технологических, физико-механических, энергомассовых, баллистических и других свойств и характеристик. Применение в таких системах ультра- и нанодисперсных порошков наполнителей позволяет, с одной стороны, расширить возможности управления рядом свойств, а с другой стороны, порождает проблемы, непосредственно обусловленные образованием пространственных структур в объеме СЭМ и их связью с дисперсностью и содержанием наполнителя. С учетом сказанного и того, что СЭМ зачастую являются элементами высоконагруженных конструкций, задача формирования и обеспечения комплекса их свойств относится к области материаловедения.

Наполненные композиционные материалы характеризуются формой, размером частиц наполнителя, распределением дисперсной фазы по ее размеру, удельной поверхностью наполнителя, плотностью упаковки частиц, соотношением фаз в системе, свойствами дисперсионной среды и другими параметрами.

Размер и форма частиц определяют плотность упаковки. Основной характеристикой плотности упаковки дисперсных наполнителей является коэффициент упаковки, который определяет максимальную (предельную) объемную долю (Φ_m) дисперсной фазы в заданном объеме. Для монофракционных наполнителей с формой частиц близкой к сферической установлено [1, 2], рисунок 1, что при диаметре частиц более 50 мкм предельное наполнение не зависит диаметра частиц. При меньших размерах наблюдается монотонное уменьшение значения Φ_m с уменьшением диаметра частиц, особенно сильное при размере частиц менее 1-10 мкм, что в значительной степени обусловлено соответствующим характером изменения насыпной плотности дисперсных материалов. Насыпная плотность ультра- и нанодисперсных материалов может достигать величины от нескольких единиц до нескольких десятков процентов от истинной плотности наполнителя.

Отличительной особенностью рассматриваемых в данной работе композиционных материалов является реализация за счет использования в них фракций наполнителя различных размеров близкой к предельной объемной степени наполнения $\Phi_m \geq 0.8$. Поэтому, изменения в характеристиках наполнителя, прежде всего в размере и содержании отдельных фракций, кардинальным образом изменяет свойства СЭМ.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОЦЕССЫ ИХ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Наряду с величиной Φ_m в формировании свойств СЭМ, как наполненных композиционных материалов, играют важную роль другие характеристики образующихся из частиц наполнителя пространственных структур: локализованных кластеров различных размеров и форм из частиц наполнителя, перколяционного кластера из частиц определенного типа наполнителя. В последнем случае также наблюдается некоторое предельное содержание наполнителя в смеси (Φ_c), соответствующее порогу перколяции. Для крупнодисперсных фракций наполнителя с размером частиц в десятки и более мкм величина Φ_c может изменяться в пределах 0.2-0.4 объемных долей в смеси, рисунок 2. Для ультра- и наноразмерных наполнителей Φ_c может иметь значения на уровне 1 % объемного наполнения, рисунок 3. Величина Φ_c определяется, как правило, по характеру изменения экспериментально определяемых свойств композиционного материала при варьировании содержания наполнителя и существенно зависит от физико-химической природы исследуемого свойства и типа наполнителя. Непосредственно этими факторами обусловлены различные значения Φ_c , определяемые при анализе различных свойств композиционных материалов: электрофизических, теплофизических, реологических и других. При этом необходимо отметить, что образование перколяционного кластера не обязательно сопровождается скачкообразным изменением определяемой характеристики, но, как правило, изменяется характер зависимости свойства от содержания наполнителя. При этом в других характеристиках и свойствах могут наблюдаться скачкообразные изменения в зависимости от содержания наполнителя. Очевидно также, что стохастические и детерминированные, обусловленные, например, гидродинамическими факторами в ламинарных течениях при смешении и формировании композиционного материала, процессы образования кластеров конечных размеров также могут существенно влиять на свойства композиционного материала и их распределение в объеме образца или изделия.

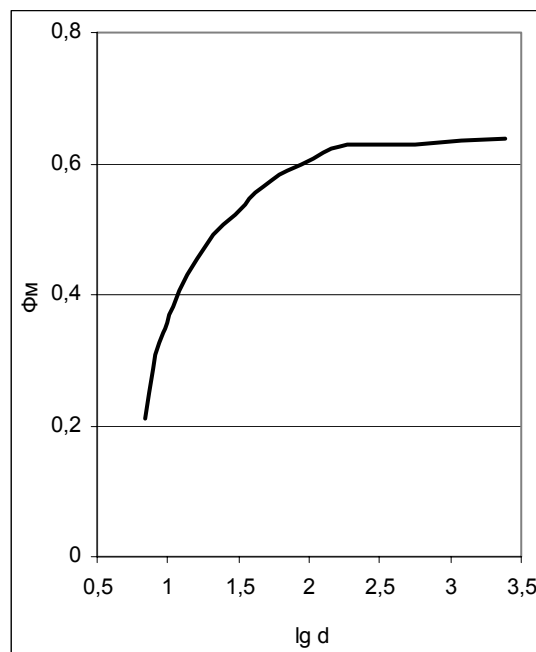


Рисунок 1 – Зависимость Φ_m от логарифма диаметра частиц наполнителя $\ln(d)$

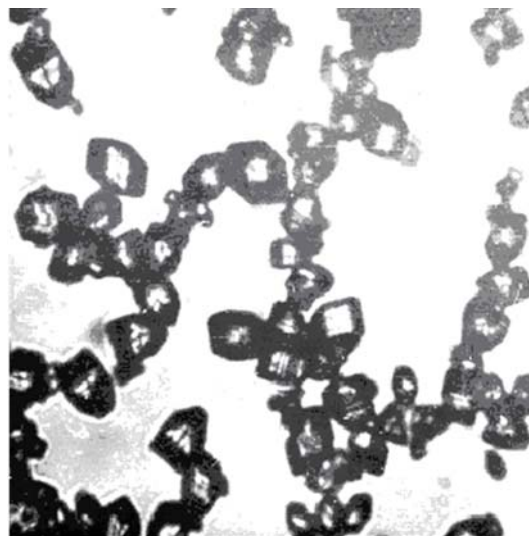


Рисунок 2 – Перколяционный кластер из частиц наполнителя с характерным размером 50 мкм. Оценка Φ_c по плоскому случаю (площадь фотографии занята частицами) ~ 0.37 .

В данной работе рассматривается влияние размера, содержания частиц наполнителя металлического горючего и структурных образований из частиц на базовые характеристики СЭМ: скорость горения и процессы образования шлаков, кото-

рые в значительной степени определяют эффективность СЭМ.

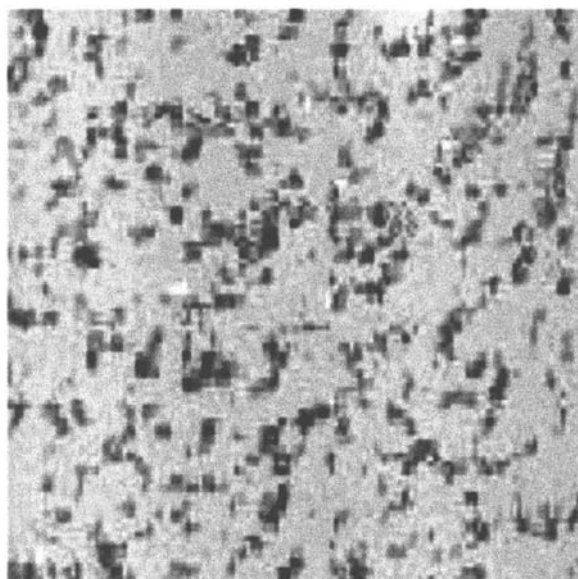


Рисунок 3 – Распределение агломератов сажи в окрестности реализации Φ_c в смеси с полимерным ГСВ при степени объемного наполнения сажей ~ 1 %

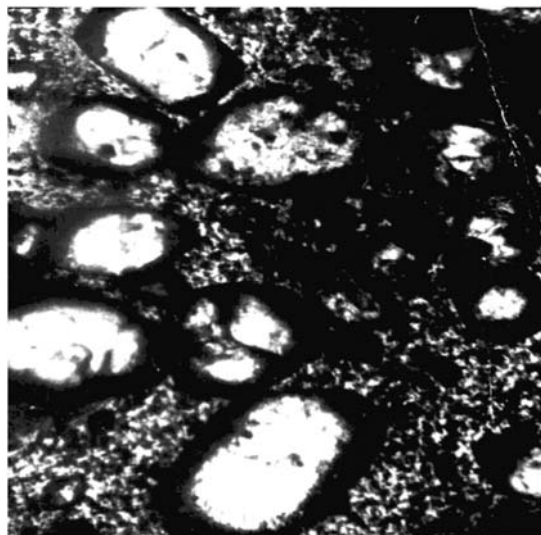


Рисунок 4 – Образование кластерных цепочечных структур из частиц наполнителя с размером 100-400 мкм. Если рассматривать кластер из крупных частиц как перколяционный, то значение Φ_c (по плоскому случаю - площадь) также ~0.35

Роль структуры смесей, сформированной частицами наполнителя, в закономерностях горения наполненных систем отме-

чается различными исследователями. Одним из важных факторов структуры наполненной системы является степень наполнения дисперсной фазой.

Как отмечено выше, существуют предельные и критические степени наполнения (объемное содержание), определяющие максимально возможное наполнение системы частицами наполнителя или появление связных структурных элементов из частиц наполнителя, охватывающих практически весь объем смеси - перколяционный кластер. Предельная и критическая степени объемного наполнения в значительной степени зависят от дисперсности, формы частиц наполнителя и варьируется в широких пределах - от нескольких процентов для высокодисперсных наполнителей до десятков процентов - для грубодисперсных наполнителей. Применительно к смесевым высокоэнергетическим материалам данное явление значительно ограничивает возможность использования ультрадисперсных порошков (УДП) металлов и окислителей, так как делает практически невозможным приготовление смесей с типичным для "обычных" порошков содержанием (близким к предельному наполнению) в смеси. Перколяционные и кластерные структуры, рисунок 2-4, из частиц наполнителя вносят, по-видимому, определяющий вклад в формирование "карманов", а также в формирование волн горения, в значение экспериментально определяемой скорости горения и величину потерь на агломерацию и образование шлаков [3-5].

Ниже представлены экспериментальные данные по влиянию содержания порошков алюминия микронного размера АСД-8 (удельная поверхность 0.8-1 м²/г) и УДП алюминия марки ALEX (диаметр частиц 0.1-0.2 мкм, удельная поверхность ~13 м²/г) на скорость горения и массу шлаков при горении смесей на основе нитрата аммония (НА) и инертного горючесвязующего- каучука СКД, пластифицированного нефтяным маслом [5].

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОЦЕССЫ ИХ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

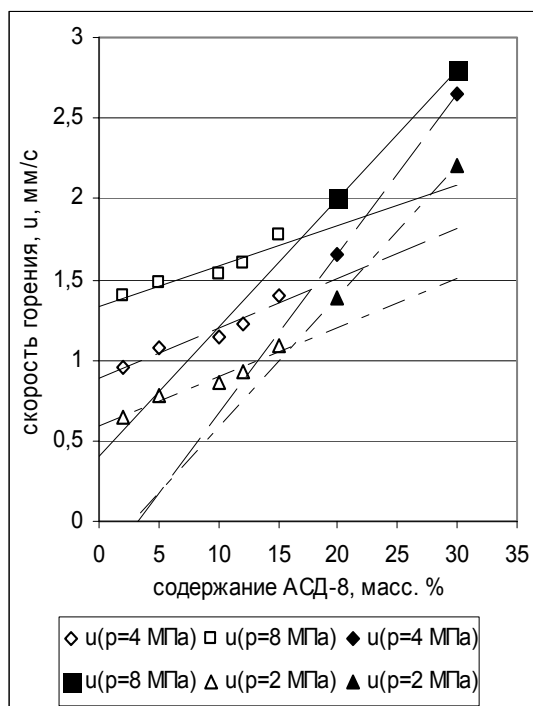


Рисунок 5 – Скорости горения исследуемых СЭМ с различным содержанием АСД-8

Базовая смесь НА+ГСВ имеет содержание компонентов в % по массе: НА- 85; ГСВ-15. Порошки алюминия вводились в смесь за счет пропорционального уменьшения содержания базовой смеси. Содержание АСД-8 доведено до 30 % по массе, содержание ALEX- до 15 % по массе. При этом в последнем случае смесь являлась не технологичной, в то время как смесь с 30 % АСД-8 представляла собой связную, технологичную массу. Способы и методы определения скорости горения и массы шлаков описаны ранее [5].

Для анализа влияния рассматриваемого фактора на закономерности горения СЭМ построены зависимости скорости горения и массы шлаков от содержания в смесях порошков алюминия при различных давлениях сжигания образцов.

На Рисунок 5 приведены данные по скорости горения как функции давления для смесей на основе АСД-8. Видно, что в области содержания алюминия в смеси от 15 % до 20 % по массе изменяется характер зависимости скорости горения от содержания АСД-8. Аналогичные зависимо-

сти для массы шлаков приведены на Рисунок 6.

Так же как и для скорости горения, в области содержания АСД-8 от 15% до 20% наблюдается изменение характера зависимости массы шлаков от степени наполнения смеси АСД-8.

Изменение зависимости массы шлаков носит "скачкообразный" характер и может служить критерием, ограничивающим содержание данной фракции алюминия в смеси. Аналогичные зависимости построены и для смесей с УДП Alex, Рисунок 7 и 8.

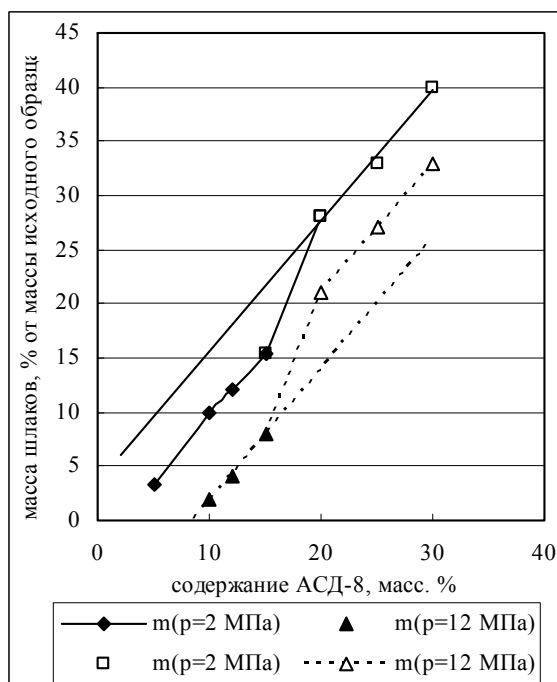


Рисунок 6 – Масса шлаков СЭМ с различным содержанием АСД-8

Характер зависимостей практически совпадает с полученными для смесей СЭМ с АСД-8. Однако критическое наполнение УДП ALEX уменьшается до 5-7 % в сравнении с 15-20 % для АСД-8. Следует при этом отметить, что при давлении испытаний $p=12$ МПа для смесей с ALEX реализуется большой разброс в значениях массы шлаков, что, по-видимому, и обусловило изменение вида перехода.

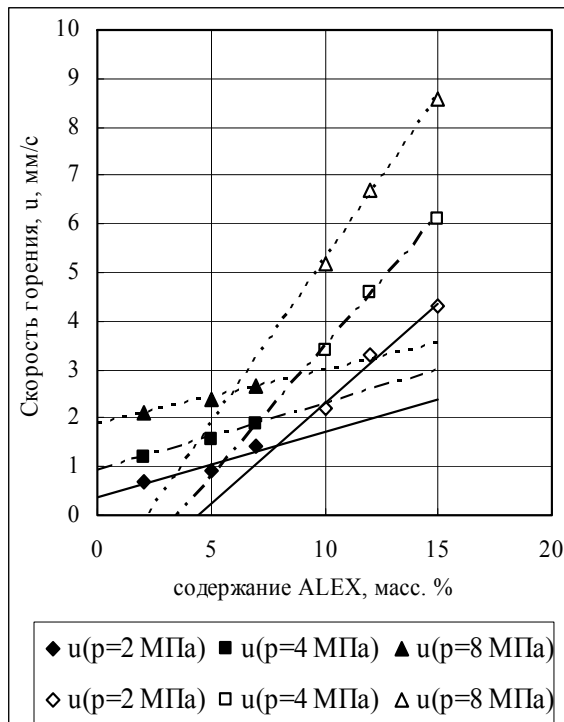


Рисунок 7 – Скорости горения СЭМ с различным содержанием ALEX.

Качественно аналогичные зависимости получены и при использовании в качестве энергетических добавок ультрадисперсных порошков бора и сажи. Показано, что для УДП сажи с удельной поверхностью частиц $\sim 130 \text{ м}^2/\text{г}$ критическое наполнение, соответствующее “перколяционному переходу”, составляет величину 1-2 % по массе в смеси СЭМ, что хорошо согласуется с данными для саженаполненных резинотехнических электропроводящих композиций [6].

Определение вязкости смесей СЭМ в зависимости от содержания порошков АСД-8 и УДП ALEX дало близкие критические значения степени наполнения к полученным по характеристикам горения смесей результатам.

Для модельных условий (плоский случай) показано хорошее качественное соответствие расчетных и экспериментальных значений критической (по порогу перколяции) степени наполнения смесей сферическими частицами [6]. Снимки на электронном микроскопе срезов различных СЭМ подтверждают образование в них кластерных и перколяционных структур, рисунок 2-4.

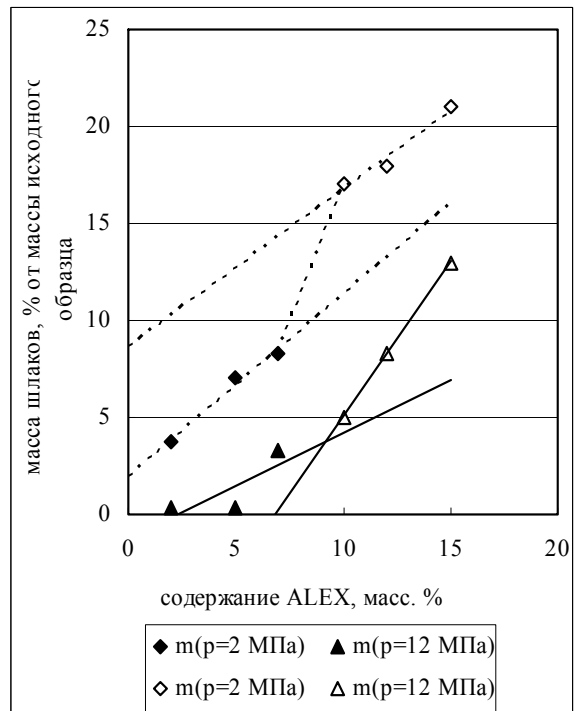


Рисунок 8 – Масса шлаков СЭМ при различном содержании ALEX

Полученные в работе результаты показывают, что фактор структурообразования, непосредственно связанный с дисперсностью и содержанием частиц наполнителя, наряду с предельными и другими характеристиками СЭМ, как наполненных систем, в значительной степени определяет такие параметры горения смесей, как скорость горения и масса шлаков.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 02.513.11.3009 по теме “Высокоэнергетические нанокompозиты”, выполняемого в рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы”, а также поддержана РФФИ (проекты № 05-03-32729 и 05-08-18237).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
2. Мошев В.В. Реологическое поведение концентрированных неньютоновских суспензий. – М.: Наука, 1990. – 88 с.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ПРОЦЕССЫ ИХ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

3. Рашковский С.А. Очаговое горение гетерогенных конденсированных смесей. Тепловая перколяция // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41. № 1. – С. 41-54.
4. Рашковский С.А. Роль структуры гетерогенных конденсированных систем в формировании агломератов // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38. № 4. – С. 65-76.
5. Попок В.Н. Изучение горения топливных композиций на основе нитрата аммония // Физика и химия наноматериалов. Сборник материалов Международной школы-конференции молодых ученых. Томск: Изд-во Томского государственного университета, 2005. – С. 437-439.
6. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.