

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Королев Д. В., Суворов К. А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

В заряде металлосодержащих гетерогенных композиций (МГК) вероятность образования контактов металлических частиц между собой возрастает с увеличением концентрации металла и с ростом степени уплотнения. Свыше определенного объемного содержания (порога перколяции) металлические частицы образуют непрерывные цепочки (перколяционные кластеры), пронизывающие пиротехнический заряд насквозь.

Появление в структуре заряда металлических перколяционных кластеров должно приводить к скачкообразному изменению многих характеристик: электропроводности, теплопроводности, механической прочности. Изменение этих параметров не может не сказаться на изменении скорости горения /1, 2/.

Имеющиеся в литературе сведения о пороге перколяции, весьма противоречивы /1/. В частности, подлежит сомнению утверждение, что порог перколяции равен 16 объемным процентам горючего /3, 4/. Необходима экспериментальная проверка тезиса о том, что нижний предел горючести МГК должен соответствовать порогу перколяции /4/. Не однозначно влияние относительных размеров частиц металла и окислителя на вероятность образования перколяционных кластеров. Требуется проверки правомочность использования методики определения условий образования кластеров по визуальному изучению плоских шлифов зарядов. Не совсем ясны расхождения результатов численного моделирования на плоскости и в объеме.

Работа посвящена определению порога перколяции в МГК и влиянию на него различных рецептурно-технологических факторов.

В качестве объектов исследования были выбраны смеси титана с нитратом натрия. Порошок титана марки ПТ-3 рассеивался на фракции от 180 до 230 мкм (мелкий титан) и от 500 до 900 мкм (крупный титан). Из порошка нитрата натрия были выделены фракции от 150 до 350 мкм (мелкий нитрат натрия) и от 350 до 500 мкм (крупный нитрат натрия). Испытаниям подвергались цилиндрические образцы диаметром 23 мм, массой $10 \pm 0,5$ г, полученные методом глухого прессования при давлении 200 МПа.

Образование кластеров в структуре зарядов фиксировались при анализе поперечных шлифов под микроскопом /5/. Дополнительно порог перколяции определялся по скачкообразному изменению омического сопротивления пиротехнического заряда. Параллельно осуществлялось численное моделирование структуры зарядов титаносодержащих композиций на плоскости и в объеме /6/.

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что металлические перколяционные кластеры не образуются в зарядах МГК на основе титана, содержащих по объему менее 6% металла. С другой стороны, в уплот

ненных зарядах металлические частицы наверняка образуют перколяционные кластеры при объемном содержании титана свыше 52%. Об этом же свидетельствуют результаты моделирования структуры зарядов композиций титана с нитратами щелочных и щелочноземельных металлов, перхлоратом калия и перекисью бария.

Порог перколяции не является константой для конкретной МГК. На его значение существенное влияние оказывает соотношение размеров исходных частиц окислителя и горючего (рис. 1).

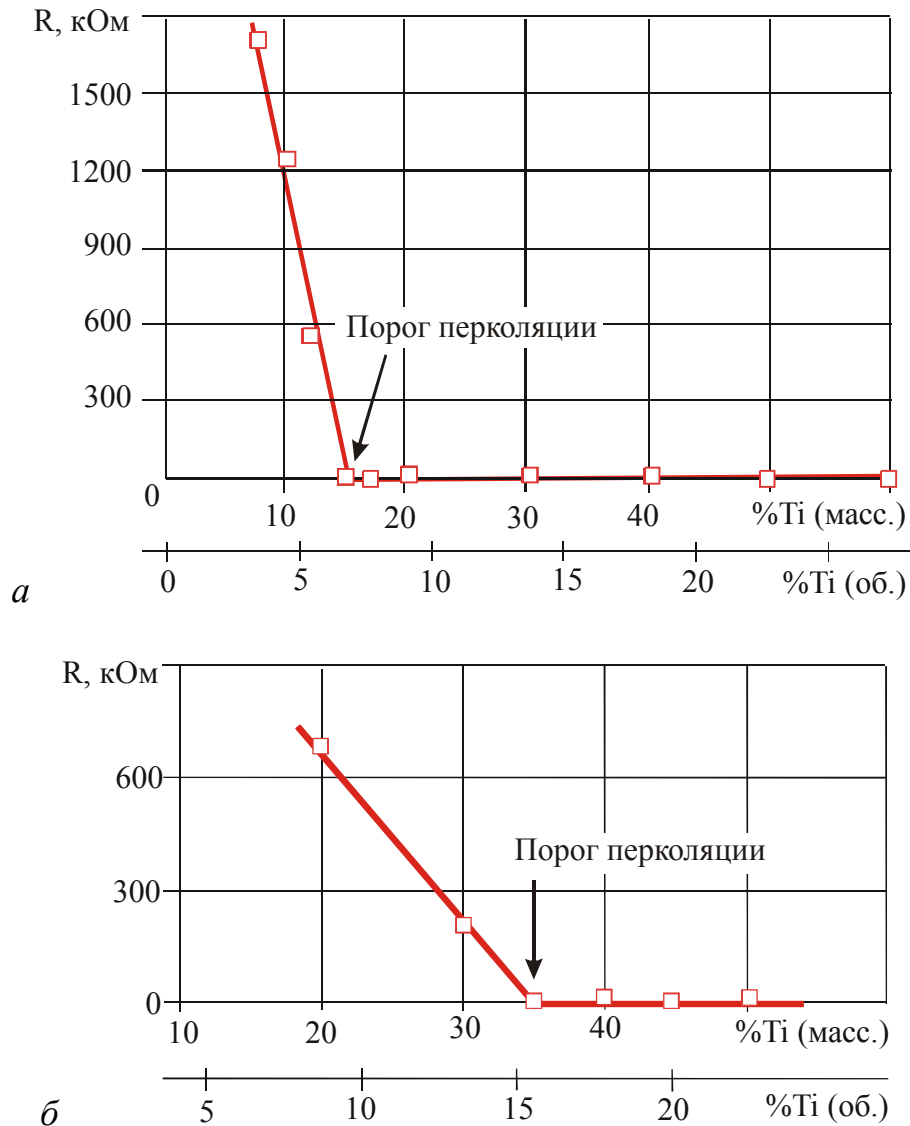


Рис. 1. Определение порога перколяции по изменению омического сопротивления зарядов МГК: *a* — мелкий титан + крупный нитрат натрия; *б* — крупный титан + мелкий нитрат натрия

Микроскопический метод анализа шлифов дает завышенные численные значения порога перколяции (табл. 1).

Таблица 1

Значение порога перколяции (мас. %) в смесях титана с нитратом натрия

Композиция	Метод определения	
	Микроскоп	Омическое сопротивление
Мелкий титан + крупный нитрат натрия	15—20	12—15
Крупный титан + мелкий нитрат натрия	35—40	30—35

В окрестностях значений порога перколяции (при массовом содержании титана 15%) на появление перколяционных кластеров существенное влияние оказывает давление прессования, приводящее к увеличению плотности, и, следовательно, увеличивающее объемную концентрацию металлических частиц за счет уменьшения пористости (табл. 2).

Таблица 2

Влияние давления прессования на омическое сопротивление заряда «мелкий титан + крупный нитрат натрия»

Давление прессования, МПа	75	100	200
Сопротивление заряда, Ом	200000	92	26

Полученные данные свидетельствуют о том, что результаты численного моделирования на плоскости нельзя переносить на моделирование в объеме. Связано это, в частности, с тем, что рост кластерных цепочек в вертикальном направлении может смещаться относительно вертикальной оси O_1 - O_2 - O_3 (рис. 2) и происходить в любом другом направлении, например, по цепочке O_1 - O_4 - O_3 . По наличию кластеров в сечениях А и Б (кластеры aa и bb) или их отсутствию (сечение В) нельзя утверждать об образовании перколяционного кластера в продольном сечении.

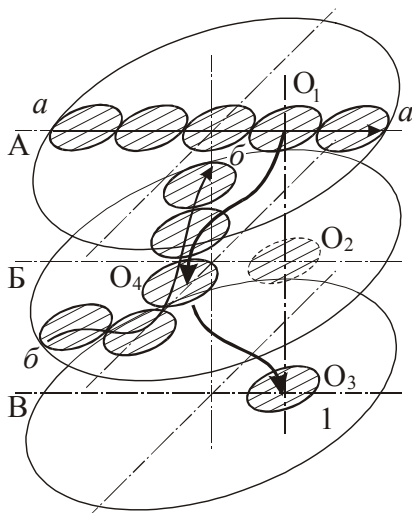


Рис. 2. Образование перколяционных кластеров в заряде МГК:

А, Б, В — поперечные сечения («шлифы»); aa — кластер в поперечном сечении А; bb — кластер в поперечном сечении Б

Следовательно, по результатам микроскопического анализа поперечных шлифов нельзя достоверно судить об образовании в структуре заряда перколяционных кластеров.

Экспериментальная оценка нижнего предела горючести смесей крупного титана с мелким нитратом натрия показала, что он примерно соответствует порогу перколяции. Однако полученных экспериментальных данных не достаточно, чтобы на их основании делать обобщающие выводы.

Литература

1. Ключарев В. В. Температура самовоспламенения по Маляру и Лешателю // XX Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: Программа и тезисы, 11—15 марта 2002 года, пансионат «Дружба», Московская область. — М., 2002. — С. 83.
2. Дудырев А. С., Климентьева Ю. И., Королев Д. В., Суворов К. А. Зависимость скорости горения гетерогенных конденсированных систем от поверхности контакта частиц // Сборник трудов международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях ММТТ—2000». — СПб: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2000. — С. 123—124.
3. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Никольский Б. Е. Влияние пространственной структуры реакционной среды на тепловыделение при образовании алюминидов никеля и циркония // ФГВ. — 1988. — Т. 24, № 5. — С. 95—100.
4. Фролов Ю. В., Никольский Б. Е. Пространственная структура и концентрационные пределы горения малогазовых систем // Доклады АН СССР. — 1989. — Т. 305, № 2. — С. 386—390.
5. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 990213 от 23 апреля 1999 года «Программа автоматизации микроскопического анализа — Little 2») // Д. В. Королев, А. С. Дудырев, К. А. Суворов. — Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ, Москва, 23 апреля 1999.
6. Коршунова Н. А., Пономарев Д. В., Суворов К. А. Моделирование структуры порошкообразных композиций // Политехнический симпозиум «Молодые ученые — промышленности северо-западного региона»: Материалы конференций «Компьютерные технологии, коммуникации, численные методы и математическое моделирование», 30 ноября 2001. — СПб.: СПбГТУ, 2001. — С. 19.