

Материаловедение

УДК: 669.295:539.422.23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ*

Е.Е. Дерюгин, Б.И. Суворов

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634021, г. Томск, проспект Академический, 2/4
E-mail: dee@ispms.tsc.ru

На примере технического титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ6 с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой, полученной методами интенсивной пластической деформации (ИПД), описана новая методика определения трещиностойкости материалов по данным испытаний малоразмерных образцов с шевронным надрезом. Решена проблема выделения из общего смещения точек приложения нагрузки части, связанной с изменением податливости образца в процессе распространения трещины. Получены уравнения для расчета удельной энергии разрушения по экспериментальным данным испытаний малоразмерных образцов с шевронным надрезом.

Ключевые слова: ультрамелкозернистая (УМЗ) структура, локализация деформации, разрушение, удельная энергия разрушения.

Введение. Стандартные испытания материалов на трещиностойкость проводятся, как правило, с использованием массивных образцов толщиной не менее 10 мм. Однако во многих случаях удобнее использовать для этой цели малоразмерные образцы с существенно меньшей толщиной. Они для испытаний не требуют большого количества материала и испытательных машин большой мощности. В связи с этим возникает проблема оценки трещиностойкости ультрамелкозернистых (УМЗ) и наноструктурных материалов, изготовление которых в достаточно объемных заготовках связано с рядом технических проблем. При испытании на вязкость разрушения (трещиностойкость) малоразмерных образцов, как правило, используют образцы с шевронным надрезом [1-5]. Кроме того, в образцах с такой конфигурацией не требуется предварительно наводить усталостную трещину.

В данной работе на примере технического титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ6 описана новая методика определения трещиностойкости (вязкости разрушения) материалов с УМЗ-структурой, полученной методами интенсивной пластической деформации (ИПД). В процессе выполнения работы были проведены важные вычислительные работы, связанные с использованием при испытаниях образцов с шевронным надрезом:

– расчет модуля Юнга E материала;

* Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований.
Проекты № 08-10-01182а и 12-01-98515-р_восток_a.

Евгений Евгеньевич Дерюгин (д.ф.-м.н., проф.), ведущий научный сотрудник.
Борис Иванович Суворов (к.т.н.), научный сотрудник.

– определение интенсивности высвобождения упругой энергии (трещиновдвигущей силы) при продвижении трещины G_s [6].

Определение модуля Юнга при испытании образцов с шевронным надрезом. Данных о величине модуля Юнга материалов с УМЗ-структурой в литературе ограниченное количество. Известно только, что на величину E сильно влияет режим ИПД [7, 8]. Ниже описан способ определения модуля Юнга по данным испытания образцов с шевронным надрезом.

Схема образца с шевронным надрезом приведена на рис. 1. Такую конфигурацию образца можно рассматривать как двухконсольную конструкцию.

Отдельную консоль представляли в виде пачки элементарных консолей (миниконсолей) бесконечно малой толщины dx . Из рис. 1 видно, что длина элементарной консоли на расстоянии x от оси образца равна $l(x) = l_0 + x \cdot \cot(\alpha/2)$, где l_0 – минимальное расстояние от точки приложения нагрузки до границы шевронного надреза, α – угол на конце шевронного надреза. Для каждой консоли в пачке справедлива известная формула из теории упругости [9-11]

$$E = \frac{4dP(x)}{\lambda' dx} \left(\frac{l(x)}{b} \right)^3, \quad (1)$$

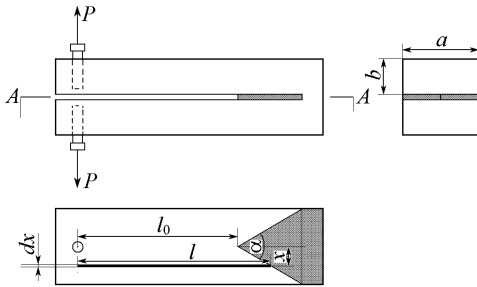


Рис. 1. Схема образца с шевронным надрезом

где b – толщина консоли; dP – нагрузка, которая обеспечивает прогиб консоли шириной dx на величину λ' . Для двухконсольной конструкции смещение точек приложения нагрузки λ в два раза больше, чем λ' , т. е. $\lambda = 2\lambda'$. С учетом этого из соотношения (1) получим зависимость элементарной нагрузки dP , приложенной к концу миниконсоли, через переменную x :

$$dP(x) = \frac{E\lambda}{8} \left(\frac{b}{l(x)} \right)^3 dx. \quad (2)$$

Интегрирование элементарных сил (2), действующих на каждую миниконсоль по всей ширине образца a , определяет действительную нагрузку P , которой соответствует смещение точек приложения нагрузки на величину λ :

$$P = \frac{E\lambda b^3}{8} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \left[l_0 + x \cdot \cot \frac{\alpha}{2} \right]^{-3} dx = \frac{E\lambda a}{4} \left(\frac{b}{l_0} \right)^3 \left[4 + \frac{a}{l_0} \cot \frac{\alpha}{2} \right] \left[2 + \frac{a}{l_0} \cot \frac{\alpha}{2} \right]^{-2},$$

где a – ширина образца (см. рис. 1).

Отсюда получаем рабочую формулу для определения модуля Юнга

$$E = \frac{8M}{a} \left(\frac{l_0}{b} \right)^3 \left[2 + \frac{a}{l_0} \cot \frac{\alpha}{2} \right]^2 \left[4 + \frac{a}{l_0} \cot \frac{\alpha}{2} \right]^{-1}. \quad (3)$$

Величина $M = P/\lambda$ характеризует жесткость образца на начальном этапе упругого нагружения.

По формуле (3) были проведены расчеты модуля Юнга для технического титана

BT1-0 и титанового сплава BT6. Для сплава BT6 с крупнокристаллической (КК) структурой (размер зерна $d = 7-10$ мкм) с получили величину $E = 110 \pm 8$ ГПа. Для этого же материала с УМЗ-структурой получили значение $E = 114 \pm 8$ ГПа. Эти величины согласуются со справочными данными [7]. Модули Юнга технического титана BT1-0 в КК и УМЗ состояниях оказались равными 111 ± 8 ГПа и 113 ± 8 ГПа соответственно, что практически не отличается от значения $E = 110$ ГПа для технического титана по справочным данным [12, 13]. Таким образом, проведенные расчеты с использованием данных эксперимента показали следующее:

- уравнение (3) может быть использовано для приблизительного расчета модуля Юнга материалов по данным испытаний образцов с шевронным надрезом;
- измельчение зеренной структуры методами ИПД не приводит к существенному изменению упругих характеристик исследованных образцов.

Определение интенсивности высвобождения упругой энергии при распространении трещины. При определении условия неустойчивого распространения трещины целесообразен энергетический подход. Суть энергетического критерия разрушения можно сформулировать следующим образом: рост трещины имеет место, если система может выделить энергию, необходимую для начала распространения трещины на элементарное расстояние dl . Энергия, необходимая для роста трещины, появляется исключительно за счет энергии упругой деформации, возникающей в объеме материала под действием внешней приложенной силы.

Рассмотрим сначала случай образца, имеющего форму двухконсольной балки с узким прямолинейным надрезом (рис. 2). Расстояние от точек приложения нагрузки до границы надреза в принципе является трещиной длиной l_0 . В работе [6] для этого случая показано, что необходимое условие для начала распространения трещины подчиняется уравнению

$$G = \frac{P d\eta}{dS}, \quad (4)$$

где P – приложенная к образцу нагрузка; $dS = 2a \cdot dl$ – удвоенная площадь, заметаемая трещиной при распространении на малое расстояние dl (см. рис. 2); $\eta = \lambda_e/P$ – податливость образца (величина обратная жесткости $M = \lambda_e/P$). Величина G определяет интенсивность высвобождения упругой энергии при распространении трещины. Далее характеристику G мы будем называть удельной энергией разрушения.

Согласно [6], смещение точек приложения нагрузки λ_e для образца шириной a с длиной трещины l обеспечивает нагрузка

$$P = \frac{E\lambda_e a}{8} \left(\frac{b}{l}\right)^3. \quad (5)$$

Податливость такого образца равна

$$\eta = \frac{\lambda_e}{P} = \frac{8}{Ea} \left(\frac{l}{b}\right)^3.$$

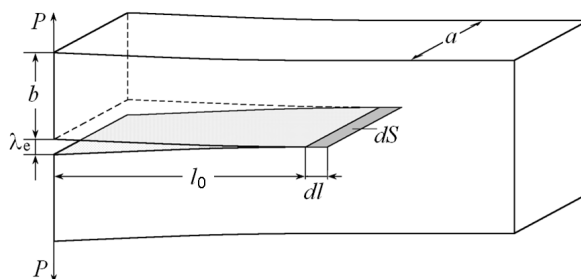


Рис. 2. Образец с прямолинейным надрезом

Учитывая, что $dS = 2a \cdot dl$, найдем производную $d\eta/dS$ в уравнении (4):

$$\frac{d\eta}{dS} = \frac{d\eta}{2adl} = \frac{12 \cdot l^2}{E \cdot a^2 b^3}.$$

Подставив данное выражение в (4), получим

$$G = P^2 \frac{d\eta}{dS} = \frac{12P^2 l^2}{Ea^2 b^3}. \quad (6)$$

Уравнение (6) определяет удельную энергию разрушения по длине трещины l и величине внешней нагрузки P , при которой трещина начинает распространяться.

Подставив в это уравнение выражение (5), получим уравнение для G_s , позволяющее вычислить энергию разрушения по длине трещины l и по величине λ_e :

$$G = \frac{3E \lambda_e^2 b^3}{16 l^4}. \quad (7)$$

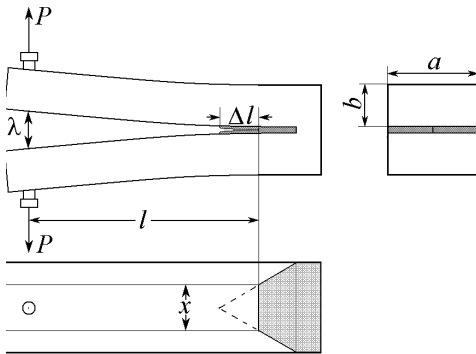


Рис. 3. К определению энергии разрушения G_s

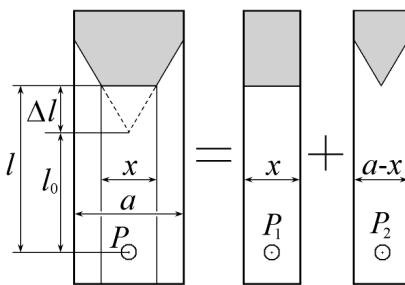


Рис. 4. Представление образца с трещиной в виде двухконсольных балок

Видно, что в данном представлении величина G не зависит от ширины образца a .

Применим эти соображения к образцу с шевронным надрезом. Допустим, что в процессе нагружения данного образца материал потерял сплошность на участке Δl (рис. 3). Фронт трещины представим в виде прямой линии. Из геометрических построений легко найти, что длина этой линии равна $x = 2\Delta l \operatorname{tg}(\alpha/2)$. К средней части образца шириной x можно применить уравнение (7), в котором длина трещины равна $l = l_0 + \Delta l$. Используя уравнение (7), можно найти удельную энергию разрушения G , если нам будет известно приращение Δl . Кроме того, необходимо знать смещение точек приложения силы λ_e , обусловленное увеличением податливости образца при увеличении длины трещины на Δl .

Следует отметить, что измеренное значение λ (см. рис. 3) кроме λ_e содержит вклад от пластической деформации материала в целом как в устье трещины, так и в объеме образца.

Величину λ_e можно определить, если найти ее зависимость от внешней силы P . Для определения P представим образец с

трещиной в виде совокупности двухконсольных балок: с прямолинейным надрезом шириной x и с шевронным надрезом шириной $\tilde{\alpha}x$ (рис. 4). Найдем для каждой части силы P_1 и P_2 , определяющие одинаковое смещение λ_e точек приложения этих сил. Используя уравнение (5), легко получить выражение для силы P_1 , действующей на образец шириной $x = 2\Delta l \operatorname{tg}(\alpha/2)$, которая обеспечивает смещение точек приложения нагрузки P_1 на заданную величину λ_e :

$$P_1 = \frac{E \cdot \lambda_e \Delta l}{4} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \left(\frac{b}{l} \right)^3. \quad (8)$$

Используя уравнение (3), с учетом того, что ширина образца с шевронным надрезом равна $a - x$, получим выражение для силы P_2 , которая обеспечивает смещение точек приложения нагрузки на ту же величину λ_e :

$$P_2 = \frac{E \lambda_e a}{8} \left(1 - \frac{2 \Delta l}{a} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \right) \left(\frac{b}{l} \right)^3 \frac{l}{l_0} \left[4 + \frac{a}{l_0} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} + \frac{2 \Delta l}{l_0} \right] \left[2 + \frac{a}{l_0} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} \right]^{-2}, \quad (9)$$

где $l = l_0 + \Delta l$.

Из уравнений (8) и (9) определяется выражение для λ_e :

$$\lambda_e = \frac{8 P l^3}{E a b^3} \left[\frac{2 \Delta l}{a} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} + \left(1 - \frac{2 \Delta l}{a} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \right) \frac{l}{l_0} \left[4 + \frac{a}{l_0} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} + \frac{2 \Delta l}{l_0} \right] \left[2 + \frac{a}{l_0} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} \right]^{-2} \right]^{-1}, \quad (10)$$

где $P = P_1 + P_2$.

Уравнения (7) и (10) были использованы для вычисления энергии разрушения, определяющей необходимое условие для спонтанного распространения трещины в исследуемых материалах.

На рис. 5 приведены типичные диаграммы нагружения для титанового сплава ВТ6 и технического титана ВТ1-0 с УМЗ-структурой, полученные при испытаниях малоразмерных образцов с шевронным надрезом. Обе диаграммы соответствуют скорости нагружения $v = 2,0$ мкм/с. Образцы длиной 18 мм были изготовлены из прутков сечением 6×6 мм².

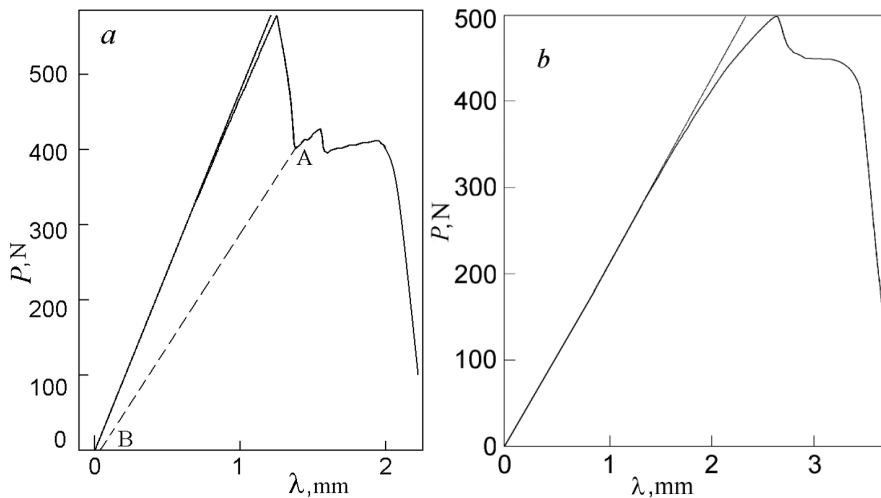


Рис. 5. Диаграммы нагружения сплава ВТ6 (а) и технического титана ВТ1-0 (б) с УМЗ-структурой

Расчеты показали, что на пике нагрузки значение G_s максимально и, следовательно, может служить критерием трещиностойкости исследуемых материалов при заданных геометрических параметрах и условиях нагружения образцов.

В качестве критерия трещиностойкости в инженерной механике разрушения для

трещины отрыва используется, как правило, коэффициент интенсивности напряжений:

$$K_{Ic} = \sqrt{\frac{EG_s}{1-\nu^2}}, \quad (11)$$

где G_s – критическая энергия разрушения. Формула (11) позволяет определить величину K_{Ic} через критическую удельную энергию разрушения G_s .

Значения характеристик трещиностойкости исследованных нами материалов приведены в таблице. Видно, что энергии разрушения сплава ВТ6 в крупнокристаллическом и УМЗ-состояниях сильно отличаются.

Размерность характеристики G_s – энергия на единицу площади. Однако эта величина не является поверхностной энергией материала. Последняя на несколько порядков меньше, чем энергия разрушения G_s . Так, например, поверхностная энергия титана равна 1,7 Дж/м² [12], в то же время величина энергии разрушения технического титана, согласно нашим расчетам, $G_s = 27,82$ кДж/м². Совпадение величин G_s и поверхностной энергии будет наблюдаться только в случае абсолютно хрупкого разрушения. Колоссальное отличие обусловлено тем, что в металлах и сплавах интенсивно развиваются процессы пластической деформации, которые вызывают существенное изменение формы и напряженно-деформированное состояние локального объема у вершины трещины.

Механические характеристики технического титана ВТ1-0 и ВТ6

Материал	λ_p/λ_c	G_s , кДж/м ²	K_{Ic} , МПа/м ^{1/2}	E , ГПа
ВТ1-0 УМЗ	0,17	27,82	56,1	113
ВТ1-0 КК		>60		111
ВТ6 УМЗ	0,13	20,81	48,7	114
ВТ6 КК	0,37	26,05	53,5	110

Согласно уравнению (10) значения λ_c равны 1,07 и 1,914 мм для ВТ6 и ВТ1-0 соответственно. Эти величины оказались меньше экспериментально измеренных значений смещений точек приложения нагрузки λ , а именно: $\lambda = 1,19$ мм для ВТ6 и $\lambda = 2,23$ мм для ВТ1-0. Разница между измеренными и вычисленными значениями обусловлена дополнительным вкладом λ_p пластической деформации в смещения точек приложения нагрузки: $\lambda_p = 0,14$ мм для ВТ6 и $\lambda_p = 0,33$ мм для ВТ1-0. Отношение λ_p/λ_c , по-видимому, может служить механической характеристикой образца, определяющей относительный вклад пластического изменения формы образца в смещение, обусловленное изменением податливости образца.

Заключение. В работе на примере технического титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ6 с УМЗ-структурой описана новая методика определения трещиностойкости материалов по данным испытаний малоразмерных образцов с шевронным надрезом. Решена проблема выделения вклада пластической деформации в смещения точек приложения нагрузки, не связанные с изменением податливости образца в процессе распространения трещины.

В работе решен ряд важных вычислительных задач, связанных с использованием в испытаниях образцов с шевронным надрезом. Получены аналитические выражения для расчета модуля Юнга материала и для определения удельной энергии разрушения.

Расчетные значения модуля Юнга E и коэффициента интенсивности напряжения K_{Ic} согласуются с известными данными испытаний стандартных образцов из технического титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ6.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Barker L.M.* Theory for determining K_{Ic} from small, non-LEFM specimens, supported by experiments on aluminum // *Int. J. of Fracture*. – 1979. – Vol. 16. – No. 6. – P. 515-536.
2. *Wang C.T., Pillar R.M.* Short-rod elastic-plastic fracture toughness test using miniature specimens // *J. Mater. Sci.* – 1989. – No. 24. – P. 2391-2400.
3. *Grant T.J., Weber L., Mortensen A.* Plasticity in Chevron-notch fracture toughness testing. – 2000. – No. 67. – P. 263-276.
4. *Дроздовский Б.А., Полищук Т.В., Волков В.П.* Шевронный надрез как средство уменьшения толщины образца при определении величины K_{Ic} // *Заводская лаборатория*. – 1987. – № 6. – С. 74-76.
5. *Рахимкулов Р.Р.* Сопоставление значений величины вязкости разрушения K_{Ic} , полученной на образцах с шевронной прорезкой и по стандартной методике для стали СтЗсп // *Нефтегазовое дело*. – 2010. – Т. 2. – С. 1-10. http://www.ogbus.ru/authors/Rakhimkulov/Rakhimkulov_1.pdf
6. *Броек Д.* Основы механики разрушения. – М.: Высшая школа, 1980.
7. *Салищев Г.А., Галеев Р.М., Мальшева С.П.* и др. Изменение модуля упругости при отжиге субмикроростового титана // *ФММ*. – 1998. – Т. 85. – No 3. – С. 178-181.
8. *Бетехтин В.И., Колобов О.Р., Нарыкова М.В.* и др. Механические свойства, плотность и дефектная структура субмикроростового титана ВТ1-0, полученного после интенсивной пластической деформации при винтовой и продольной прокатках // *ЖТФ*. – 2011. – Т. 81. – Вып. 11. – С. 58-63.
9. *Подскребко М.Д.* Сопротивление материалов. – Минск: Вышэйшая школа, 2007. – 775 с.
10. *Тимошенко С.П., Гудьер Дж.* Теория упругости. – М.: Наука, 1975. – 576 с.
11. ГОСТ 16483.9-73. Древесина. Методы определения модуля упругости при статическом изгибе.
12. *Физические величины: Справочник // А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Б.З. Мейлихова.* – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
13. *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник / Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С.* – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
14. *Hernzberg R.W.* Deformation and Fracture Mechanics of Engineering materials. – 1983. – Toronto, NY: John Wiley and Sons.

Статья поступила в редакцию 14 сентября 2012 г.

DETERMINATION OF FRACTURE TOUGHNESS OF SMALL-SIZE CHEVRON-NOTCHED SPECIMENS WITH ULTRA-FINE GRAIN STRUCTURE

Ye.Ye. Deryugin, B.I. Suvorov

Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk
2/4, Academicheskuyu prospect, Tomsk, 634021

A new method for determining crack toughness of materials is described based on test data of small-size chevron-notched specimens in terms of commercial titanium BT1-0 and titanium alloy BT6 with ultra-fine grain (UFG) structure, obtained by methods of severe plastic deformation (SPD). A problem of separating a part, connected with variations in specimen ductility under crack propagation, of the total displacement of load application point, is solved. Equations to calculate specific fracture energy are obtained. The calculated values of stress intensity factor K_{Ic} are in good agreement with known test data of standard specimens.

Keywords: *ultra-fine grains (UFG) structure, strain localization, fracture, stress intensity factor.*

*Yevgeny Ye. Deryugin (Dr. Sci. (Phys. & Math.)), Professor, Leading Research Scientist.
Boris I. Suvorov (Ph.D. (Techn.)), Research Assistant.*

РОЛЬ ПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ГОРЕНИЯ АЭРОЗОЛЕОБРАЗУЮЩИХ СОСТАВОВ*

Е.А. Кузнец, В.А. Рекишинский, А.Р. Самборук, А.С. Крайнов

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус
E-mail: elenakuznets@mail.ru

Дан обзор процессов переноса компонентов при горении различных гетерогенных систем: диффузии, газотранспортных реакций, конвективного движения, роли плавления, испарения и газификации. Описан процесс получения аэрозолей в режиме горения пиротехнических составов. Показана необходимость решения задачи получения субмикронных и наноразмерных аэрозолей.

Ключевые слова: *гетерогенные системы, горение, перенос компонентов, плавление, испарение, газификация, образование аэрозолей, размер частиц.*

Перенос компонентов играет очень важную роль в химических реакциях в гетерогенных системах, обеспечивая контакт между реагентами и химическое взаимодействие между ними. Научные основы процессов переноса изложены в известной монографии Д.А. Франк-Каменецкого [1], посвященной моделированию процессов диффузии и теплопередачи в химической кинетике. При рассмотрении диффузионной кинетики показано наличие диффузионной и кинетической областей протекания химической реакции по поверхности раздела компонентов. Если гетерогенная реакция сопровождается изменением объема, то она приводит к общему течению реагирующей смеси в направлении, нормальном к поверхности, на которой происходит реакция. Возникающий от этого конвективный поток (стефановский поток) складывается с диффузионным потоком и изменяет скорость диффузии. Особенно существенным оказывается стефановский поток для процессов испарения и конденсации паров. В книге [1] построена теория неизотермической и многокомпонентной диффузии, которая применена для анализа простейших тепловых режимов гетерогенных экзотермических реакций, в частности горения угля.

Более детально перенос компонентов в процессах горения гетерогенных систем исследован А.Г. Мержановым с сотрудниками, в первую очередь применительно к процессам самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) материалов [2]. Механизм переноса зависит от агрегатного состояния реагентов в волне горения.

При идеальном твердофазном горении в волне горения полностью отсутствуют

* Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (государственный контракт № 14.740.11.0264).

Елена Анатольевна Кузнец (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Материаловедение и товарная экспертиза».

Владимир Андреевич Рекишинский (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Химия и технология органических соединений азота».

Анатолий Романович Самбарук (д.т.н., проф.), профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Андрей Сергеевич Крайнов, студент.

жидкие и газообразные фазы, т. е. исключается плавление и испарение реагентов и продуктов реакции. Здесь реагенты взаимодействуют по механизму реакционной диффузии, при которой реагенты разделены медленно растущим слоем продукта, а скорость тепловыделения пропорциональна скорости диффузии реагентов через этот слой. Но идеальное твердопламенное горение исходит из идеального полного контакта реагентов между собой, которое не реализуется на практике. Реальные смеси разнородных порошков реагентов как в насыпном, так и в спрессованном виде имеют настолько слабые контакты между частицами реагентов, что без привлечения дополнительных соображений невозможно объяснить реальные скорости твердофазного горения систем СВС.

И такое объяснение было дано на основе появления небольших количеств газовой фазы при горении реальных смесей порошков. Все порошкообразные реагенты содержат некоторое количество адсорбированных и растворенных газов, которые при нагреве выделяются. Газовая фаза может образовываться и в результате восстановления оксидных пленок, покрывающих частицы металлов. Наконец, газовая фаза может появляться и в результате специально введенных небольших газифицирующих добавок, например йода. Появление газовой фазы делает возможным перенос твердых компонентов друг к другу посредством газотранспортных химических реакций, обеспечивая тем самым контакт между твердыми реагентами и химическое взаимодействие. Чаще всего такой транспорт реагентов происходит за счет реакции образования летучего галоидного соединения с последующим его переносом и обратной реакции распада этого соединения с выделением твердого реагента уже на поверхности другого твердого реагента. Например, смесь порошков Ta+C горит благодаря переносу углерода на поверхность тантала через газовую фазу по реакции Будуара [3]. Так как танталовый порошок содержит 0,3 % кислорода, а углеродный материал – от 0,4 до 2,0 % кислорода, то такой перенос происходит посредством оксидов углерода CO и CO₂ и их обратимых превращений: $2C + O_2 \rightarrow 2CO$, $2CO + Ta \rightarrow TaC + CO_2$, $CO_2 + C \rightarrow 2CO$.

По-другому происходит перенос компонентов в смесях СВС с промежуточным расплавленным слоем, когда один или оба порошковых реагента в волне горения плавятся, но при температуре горения образуется твердый продукт. Появление жидкой фазы значительно интенсифицирует процесс горения: улучшает контакты между реагентами, ускоряет диффузионные процессы, может перевести взаимодействие реагентов из режима реакционной диффузии в режим растворения или жидкофазной реакции. При этом изучение горения смесей порошков титана и углерода позволило обнаружить такое специфическое явление, как капиллярное растекание. Оказалось, что при горении в зоне прогрева титан плавится и растекается по поверхности более мелких частиц углерода (сажи) благодаря смачиванию и действию капиллярных сил. В результате в волне горения происходит самопроизвольная гомогенизация шихты, изменяется масштаб гетерогенности – от размера частиц титана (обычно 10-200 мкм) до размера значительно меньших частиц сажи (обычно 0,1 мкм). Дополнительное смешивание реагентов в зоне прогрева из-за плавления титана обеспечивает существенное увеличение скорости тепловыделения в волне горения и скорости распространения фронта.

В случае жидкофазного СВС реагенты плавятся и образуют жидкие при температуре горения продукты, которые при остывании кристаллизуются в твердые конечные продукты СВС. Такие процессы реализуются в основном в термитных системах и в системах СВС с восстановительной стадией, в которых в качестве металла-восстановителя используется алюминий и температура горения настолько высока,

что превышает температуры плавления всех реагентов и продуктов. Здесь для понимания процессов переноса используется модель реакционной ячейки, в которой капля одного реагента окружена сферическим слоем другого жидкого реагента и образуется жидкий продукт. Реакция протекает благодаря взаимной диффузии реагентов по законам кинетики жидкофазных процессов. Существует два предельных режима горения такой гетерогенной системы: кинетический и диффузионный. В кинетическом режиме реагенты успевают перемешаться в реакционной ячейке до того, как происходит реакция с образованием продукта. В диффузионном режиме, наоборот, время реакции намного меньше, чем время диффузии в ячейке, и образуется слой жидкого продукта, который разделяет реагенты. Реакция протекает в результате переноса реагентов путем диффузии через слой продукта.

Принципиально отличается от рассмотренных выше видов безгазового СВС в смесях порошков такой вид, как фильтрационный СВС, когда одним из реагентов является газ и пористый порошкообразный реагент сжигается в атмосфере газообразного реагента. Здесь нет проблем с контактом реагентов, но зато возникает сильная зависимость от давления и переноса газообразного реагента путем фильтрации по порам порошкообразного реагента в насыпном или прессованном виде. Режим фильтрационного горения зависит от многих факторов (газопроницаемости и размеров образца, давления газа в окружающей атмосфере, скорости перемещения фронта горения и др.) и определяется отношением характерных времен фильтрации t_{ϕ} и реакции t_p в волне горения. При $t_{\phi} \ll t_p$ образец не оказывает сопротивление фильтрации, газ успевает подводиться к фронту горения, давление газа у фронта горения равно давлению окружающей среды и имеет место послойный режим горения с плоским фронтом, как и при безгазовом горении перемешанных порошков. Если же $t_{\phi} \gg t_p$, то, наоборот, взаимодействие реагентов происходит так быстро, что газ не успевает проникнуть в глубь образца и реакция происходит лишь в слоях вблизи боковой поверхности образца. Это режим поверхностного горения с сильно искривленным фронтом и непрореагировавшей центральной частью образца.

Горение смесей твердых горючих и окислителей в пиротехнических или твердотопливных составах является более сложным, чем рассмотренные выше формы горения [4, 5]. Принципиальная схема процесса горения твердотопливного аэрозольобразующего состава (АОС) представлена на рис. 1 [6].

Горение начинается в конденсированной фазе, а заканчивается в газовой. Чтобы компоненты конденсированной смеси могли прореагировать между собой, в зоне прогрева и зоне реакции должно с достаточной скоростью проходить их перемешивание, т. е. перенос компонентов. Большое влияние на скорость и сам характер перемешивания играет агрегатное состояние компонентов. В зоне прогрева и зоне реакции каждый компонент может либо оставаться в твердом состоянии, либо плавиться или газифицироваться. Если ориентироваться на коэффициенты диффузии, то скорость перемешивания в газовой фазе значительно выше, чем в жидкой и тем более в твердой фазах. Следует также учесть, что помимо молекулярной диффузии в газовой фазе перенос компонентов может происходить за счет конвективного движения. А для систем, компоненты которых плавятся перед газификацией или газифицируются с образованием жидкого остатка, может иметь место разбрызгивание жидкого слоя газом и перенос капель жидкого компонента к зоне реакции. В последнем случае и в газовой фазе будет сохраняться гетерогенность системы (дымогазовая зона, прилегающая к конденсированной фазе). При дальнейшем движении в пламени эти частицы могут исчезать, реагируя с окружающей их газовой средой.

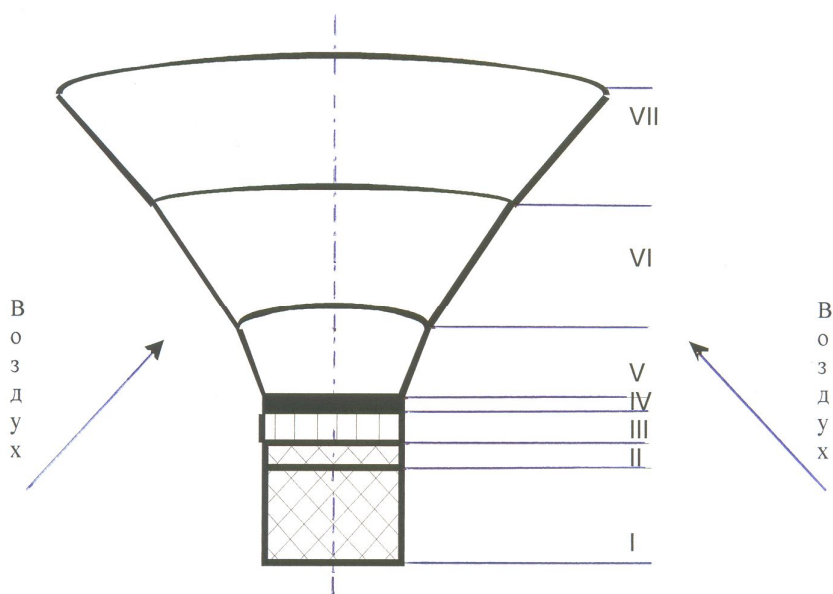
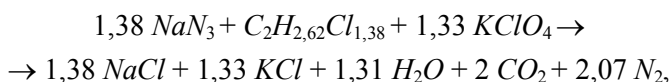


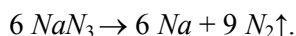
Рис. 1. Схема процесса аэрозолеобразования при сгорании твердотопливных составов типа АОС: I – исходный заряд АОС; II – зона прогрева состава; III – зона реакции в конденсированной фазе; IV – зона смешения непрореагировавших компонентов; V – зона реакций в газовой фазе; VI – зона конденсации продуктов горения с образованием аэрозоля (смеси твердых частиц и газов); VII – зона транспортирования и охлаждения аэрозоля

Значительную роль в процессах переноса играет газификация компонентов. Поясним это на примере рассмотренной ранее авторами статьи реакции горения аэрозолеобразующего состава [7]:

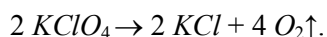


в котором в качестве окислителя используется перхлорат калия KClO_4 , в качестве горючего – азид натрия NaN_3 , а в качестве горючесвязующего – перхлорвиниловая смола $\text{C}_2\text{H}_{2,62}\text{Cl}_{1,38}$.

Примерно при 300°C в зоне прогрева начинается разложение азиды натрия с образованием паров атомарного натрия и газа азота:



Далее примерно при 550°C будет разлагаться перхлорат калия с образованием паров хлорида калия и газа кислорода [5]:



Параллельно с этим начнется кипение и термодеструкция перхлорвиниловой смолы с образованием ее капель и продуктов разложения, состав которых зависит от температуры и темпа нагрева [8]. Образующиеся газы будут увлекать в пламя твердые и жидкие частицы исходных компонентов, которые будут реагировать с газовой фазой и полностью или частично исчезать. Перенос и взаимное перемешивание компонентов с последующим их химическим взаимодействием приведут в итоге к реализации суммарной реакции между компонентами, написанной выше.

Таким образом, в результате газофазных химических реакций в пламени будут образовываться хлориды натрия и калия в парообразном состоянии в среде инерт-

ных газов CO_2 и N_2 и паров воды H_2O . При дальнейшем движении эта парогазовая смесь попадает в холодную атмосферу окружающей среды и охлаждается. При охлаждении пары перенасыщаются и конденсируются с образованием твердых частиц хлоридов натрия и калия субмикронных размеров в потоке выделившегося газа. Эту образующуюся в процессе горения взвесь твердых частиц в смеси газов называют твердофазным аэрозолем.

На рис. 2 показано, как в результате последующих процессов агломерации и коагуляции частиц происходит укрупнение твердых частиц аэрозоля [6].

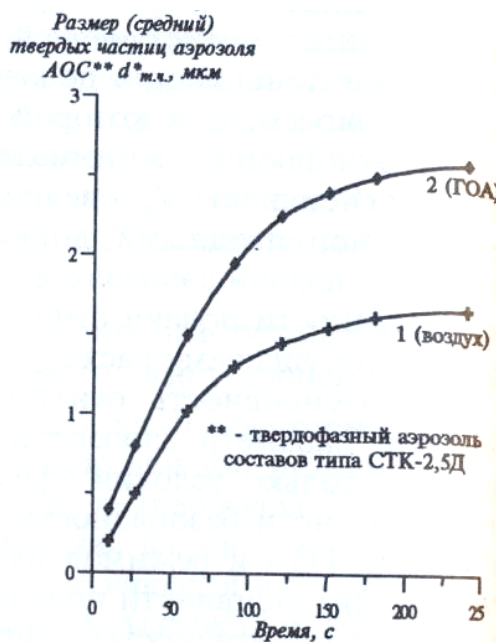


Рис. 2. Изменение среднего размера твердых частиц аэрозоля при различных способах сжигания зарядов АОС при тушении полиметилметакрилата:
1 – непосредственно в защищаемом объеме; 2 – в модельном генераторе огнетушащего аэрозоля с последующей подачей в защищаемый объем

Если в начальный период средний размер частиц не превышает 0,2-0,4 мкм, то за 100-200 с средний размер частиц аэрозоля возрастает на порядок. Такое укрупнение частиц приводит к снижению огнетушащей способности аэрозоля примерно в 1,5-2,5 раза [6]. Поэтому очень важной задачей является предотвращение укрупнения частиц аэрозолей, сохранение их начального субмикронного размера, а лучше даже сохранение начальных наноразмерных частиц аэрозоля, т. е. получение и сохранение наноаэрозоля. Это важно не только для огнетушащих аэрозолей, но и для аэрозолей другого вида, например биологически активных аэрозолей.

В работе [9] сформулированы обобщенные принципы регулирования размеров частиц порошков, получаемых в результате горения, и дан обзор способов получения наноразмерных порошков. Эти принципы и способы основаны на учете роли переноса компонентов в процессе горения и на подавлении процессов рекристаллизации и агломерации первоначальных частиц продуктов горения. Авторы настоящей статьи работают над применением указанных принципов и способов для получения и сохранения субмикронных и наноразмерных аэрозолей при горении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Интеллект, 2008. – 408 с.
2. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горения. – М.: Торус пресс, 2007. – 336 с.
3. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. – М.: Мисис, 2011. – 377 с.
4. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. – М.: Наука, 1967. – 227 с.
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 320 с.
6. Агафонов В.В., Копылов Н.П. Установки аэрозольного пожаротушения: элементы и характеристики, проектирование, монтаж и эксплуатация. – М.: Всеросс. науч.-исслед. ин-т противопожарной обороны МВД России, 1999. – 232 с.
7. Кузнец Е.А., Рекшинский В.А., Безрученко Г.А., Самборук А.А. Получение наноразмерных частиц конденсированной фазы аэрозолей / Вестник СамГТУ. Сер. Технические науки, 2011. – № 2(30). – С. 91-95.
8. Шлёнский О.Ф., Сиренко В.С., Егорова Е.А. Режимы горения материалов. – М.: Машиностроение, 2011. – 220 с.
9. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 9-22.

Статья поступила в редакцию 5 сентября 2012 г.

THE ROLE OF COMPONENTS TRANSFER AT THE AEROSOL PRODUCTION COMPOSITION COMBUSTION

E.A. Kuznets, V.A. Rekshinsky, A.R. Samboruk, A.S. Kraynov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

A review of the transport of components of the heterogeneous systems combustion is given: diffusion, gas-transport reactions, convective motion, the role of melting, evaporation and gasification. The process of producing an aerosol in a combustion mode of pyrotechnic compositions is described. The necessity of solving the problem of obtaining submicron and nano-sized aerosols is shown.

Keywords: *heterogeneous systems, combustion, transport of components, melting, evaporation, gas, aerosol formation, particle size.*

*Elena A. Kuznets (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Vladimir A. Rekshinsky (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Anatoly R. Samboruk (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.
Andrey S. Kraynov, Student.*