# ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ

# Выпуск 1

Под общей редакцией д.ф.-м.н. С. М. Фролова

> ТОРУСОПРЕСС МОСКВА 2008

#### Редакционная комиссия С. М. Фролов (председатель), А. А. Борисов, М. Ф. Гогуля, А. Г. Истратов, А. А. Сулимов, В. А. Тесёлкин

#### ББК 24.54 Г 67 УДК 621.43:621.499:662.612.3

#### Г 67 Горение и взрыв / Под общей ред. д.ф.-м.н. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2008. — 112 с.: ил.

ISBN 5-978-94588-056-6

В сборнике опубликованы сообщения о научных работах, выполненных в 2007 г. в Отделе горения и взрыва Института химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук и представленных на ежегодной научной конференции отдела 6–7 февраля 2008 г. Представленные научные работы связаны с такими направлениями фундаментальных исследований, как чувствительность и термохимия новых взрывчатых веществ, горение и детонация нанокомпозитных энергетических материалов, горение, переходные режимы и детонация конденсированных веществ, газов и топливных струй, образование экологически вредных выбросов при горении и др.

Сборник рассчитан на научных работников, инженеров и аспирантов, занимающихся вопросами горения и взрыва, а также на студентов старших курсов технических вузов соответствующих специальностей.

ББК 24.54

ISBN 5-978-94588-056-6

© TOPYC IIPECC, 2008

## Предисловие

В последнее время часто высказывается точка зрения, что современная физика горения и взрыва все более трансформируется из фундаментальной науки в науку прикладную, направленную на решение инженерных задач (создание эффективных горелочных устройств и камер сгорания, разработка технологий получения новых веществ и материалов, новых вооружений и др.). Для такой точки зрения имеется несколько предпосылок. Во-первых, в последние десятилетия в финансировании науки во всех странах мира, включая Российскую Федерацию, наблюдается тенденциозный крен в сторону прикладных исследований. Во-вторых, физика горения и взрыва — наука смежная, на стыке физики и химии, поэтому ее развитие особенно чувствительно к административному делению на «физические», «химические» и другие науки и недальновидно отведенной ей второстепенной роли одного из направлений «физической химии». В-третьих, физика горения и взрыва, как, по-видимому, никакая другая наука, дала человечеству необычайное многообразие устройств и технологий, которые на протяжении многих лет успешно эксплуатируются современным обществом, создавая иллюзию исчерпывающей полноты фундаментальных знаний о природе сопутствующих явлений. Стоит ли говорить о том, что состояние фундаментальных знаний в физике горения и взрыва, как и во многих других дисциплинах, весьма далеко от идеала, а для продвижения вперед необходимы кропотливые и планомерные научные исследования?

В данном сборнике трудов опубликованы сообщения о научных работах, выполненных в 2007 г. в Отделе горения и взрыва Института химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН) и представленных на ежегодной научной конференции отдела 6–7 февраля 2008 г. Отдел горения и взрыва ИХФ РАН (в недавнем прошлом — Отдел горения конденсированных систем) — один из стержневых научных отделов «Химфизики», который на протяжении всей своей истории внес значительный вклад в мировую науку о горении и взрыве и способствовал успешному решению многих прикладных задач государственной важности. Научная школа горения и взрыва, сформированная в «Химфизике» Н. Н. Семёновым, Я. Б. Зельдовичем, Ю. Б. Харитоном, В. Н. Кондратьевым, К. И. Щёлкиным, М. А. Садовским, Д. А. Франк-Каменецким, А. Ф. Беляевым, К. К. Андреевым, О. И. Лейпунским, Ф. И. Дубовицким, А. С. Соколиком, К. Я. Трошиным, В. К. Боболевым, А. Н. Дрёминым и др. продолжает развиваться, задавая тон в целом ряде направлений фундаментальных исследований, таких как чувствительность и термохимия новых взрывчатых веществ; горение и детонация нанокомпозитных энергетических материалов; горение, переходные режимы и детонация конденсированных веществ, газов и топливных струй; образование экологически вредных выбросов при горении и др.

Цель, которую мы преследовали, издавая первый выпуск данного ежегодного сборника, — попытаться в перспективе восстановить практику издания очень полезных тематических сборников «Физика взрыва», выпускавшихся в ИХФ АН СССР, начиная с 50-х гг. прошлого века. Кроме оригинальных сообщений в сборнике будут публиковаться материалы дискуссий. Например, в данном выпуске публикуются материалы дискуссии о проблемах оценки чувствительности взрывчатых веществ. Хочется надеяться, что данное начинание будет поддержано научной общественностью ИХФ РАН и других профильных организаций, а выпуски сборника станут полезным источником информации о последних достижениях в фундаментальной науке о горении и взрыве.

Москва

С.М. Фролов

## Содержание

Структура и пределы гетерогенной детонации С. М. Фролов, В. С. Посвянский	1
Моделирование самовоспламенения и горения капель в облаке топливно-воздушной смеси В. Я. Басевич, А. А. Борисов, В. А. Сметанюк, С. М. Фролов, Ф. С. Фролов	6
Получение углеродных наночастиц при горении метана А.Б.Борунова, Ю.В. Григорьев, К.Я. Трошин	10
Конвективное горение малопористых зарядов в импульсных ракетных двигателях А.А. Сулимов, Б.С. Ермолаев, В.Е. Храповский	14
Исследование наноразмерного порошка алюминия, легированного барием, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии <i>А. Н. Пивкина, Е. А. Скрылёва, Ю. В. Фролов</i>	17
Конвективное горение прессованных зарядов из мелкодисперсных смесей перхлората аммония и алюминия В. Е. Храповский, А. А. Сулимов, Б. С. Ермолаев, А. А. Беляев	21
Роль пассивирующего покрытия наночастиц алюминия при механическом инициировании взрыва металлизированных взрывчатых веществ <i>В. А. Тесёлкин</i>	24

Образование конденсированных продуктов при горении	
алюминия в среде оксидов углерода	
И.Г. Ассовский, В.И. Колесников-Свинарёв,	
Г. П. Кузнецов, А. Н. Стрелецкий	29
Энергии связей в нитропропанах и их радикалах	
Е. А. Мирошниченко, Т. С. Конькова, Я. О. Иноземцев,	
В. П. Воробьёва, Ю. Н. Матюшин	33
Анализ эффективности подводного взрыва,	
инициированного высокоскоростной струей	
реагирующей смеси на основе порошка алюминия	
и перхлората аммония	
П.В. Комиссаров, Р.Х. Ибрагимов, Г.Н. Соколов	36
Моделирование сажеобразования в двигателях	
внутреннего сгорания	
В. Я. Басевич, П. А. Власов, А. А. Скрипник,	
С. М. Фролов	40
Исследования критического диаметра горения	
А.Г. Истратов, В.И. Колесников-Свинарёв,	
В. Н. Маршаков, С. В. Финяков	44
О связи чувствительности взрывчатых веществ к удару	
с теплотой взрыва	
В. И. Пепекин, А. А. Денисаев, Б. Л. Корсунский	48
Процессы горения и детонации в нанокомпозитах	
металл-окислитель	
А.Ю. Долгобородов, А.Н. Стрелецкий,	
И.В. Колбанёв, М.Н. Махов	52
Пиротехнические композиции для нагревательных	
устройств	
К.А. Моногаров, Д.А. Иванов, Д.Б. Мееров,	<b>_</b> -
Н.В. Муравьев, А.Н. Пивкина, Ю.В. Фролов	56

Выпуск 1	
Химический реактор сжатия с регенерацией тепла В. М. Шмелёв, В. М. Николаев	60
Долговечность неравномерно прогретой стенки камеры сгорания А.Г. Истратов, И.Г. Ассоветий	64
A.I. Hempumoo, H.I. Accoockuu	04
Модель испарения капель в газовзвеси с учетом экранирующих эффектов Ф. С. Фролов	68
Асимптотические законы эволюции свободных	
турбулентных сферических газовых пламен Ю. А. Гостинцев, Ю. В. Шацких	72
Методология оценок взрывоопасности экзотермических систем	
Г. Т. Афанасьев	75
Окисление алюминия за фронтами ударных и детонационных волн И. М. Воскобойников	80
О задаче изгиба в случае кратковременных нагрузок Г.В. Мелик-Гайказов	85
Критерии оценок чувствительности взрывчатых материалов к удару	
А.В. Дубовик	88
Оценка метательной способности смесей взрывчатых веществ с бором	
М. Н. Махов	93
	vii

Дискуссия по проблеме оценки чувствительности	
взрывчатых веществ	97
Авторский указатель	101

### СТРУКТУРА И ПРЕДЕЛЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ ДЕТОНАЦИИ

#### С.М. Фролов, В.С. Посвянский

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

В последние годы возобновился интерес к разработке двигателей и энергетических установок с периодическим сжиганием топлива в бегущей детонационной волне [1]. Наиболее приемлемым способом сжигания топлива в таких устройствах считают гетерогенную детонацию раздробленного жидкого топлива в воздухе. В существующих моделях гетерогенной детонации используют осредненное описание процессов в зоне реакции. Предполагают, что скорость тепловыделения определяется либо скоростью испарения капель (мелкие частицы), либо скоростью дробления капель (относительно крупные частицы), и кинетические особенности реакций окисления горючего вообще не принимают во внимание. В некоторых моделях учитывают существование периода индукции тепловыделения. Для этой цели используют эмпирические соотношения для задержки воспламенения, зависящие от средней температуры газа за ударной волной. Поскольку осредненное описание зоны реакции не вполне учитывает сложные физико-химические процессы, необходимы более точные модели явления, которые позволили бы определить пределы гетерогенной детонации для разных жидких топлив по отношению к начальному составу двухфазной смеси, давлению, температуре, размеру капель и степени предварительного испарения жидкости. Цель работы — предложить уточненную модель структуры и пределов гетерогенной детонации, учитывающую локальное самовоспламенение и диффузионно-лимитированное горение смеси в окрестности капель при переменных осредненных параметрах течения за ударной волной, ведущей детонацию.

Новая модель основана на совместном решении двух задач: (1) задачи об одномерном течении газа за ударной волной с рас-

ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ



Рис. 1 Расчетные зависимости температуры от времени в зоне реакции капельной детонации при разных массовых содержаниях н-гептана. Начальный диаметр капель н-гептана — 5 мкм

пределенными источниками массы, количества движения и энергии и (2) задачи о самовоспламенении и горении капли горючего в однородной монодисперсной капельной газовзвеси [2]. Скоростную неравновесность фаз не учитывали (мелкие капли). С одной стороны, источники массы, количества движения и энергии в уравнениях задачи (1) определяли из решения сопряженной задачи (2), т. е. учитывали локальный характер явлений в окрестности капель. С другой стороны, давление и плотность частиц в газовзвеси в задаче (2) определяли из решения задачи (1). Стационарное решение в новой модели существовало, если в конце зоны реакции одновременно выполнялись два условия: средняя скорость течения была равна местной скорости звука и происходила смена знака теплового воздействия распределенных источников на осредненное течение.

Проведены расчеты скорости и структуры гетерогенной детонации для капельных смесей н-гептана в воздухе при нормальных начальных условиях и при разных массовых содержаниях жидкости  $\eta$ в единице объема газовзвеси. В расчетах использован многостадийный механизм химических реакций окисления н-гептана [3].

На рис. 1 на примере расчетных зависимостей температуры от времени показана структура зоны реакции в детонационной вол-

Выпуск 1

Момент времени t = 0 соответствует фронту лидирующей не. ударной волны. В общем случае в структуре зоны реакции можно выделить три характерных периода: (1) период индукции — время до самовоспламенения паров горючего, (2) объемное самовоспламенение некоторого количества накопленных паров горючего и (3) период диффузионно-лимитированного фронтального горения в газовой фазе с одновременным испарением капель. В течение периода индукции средняя температура газа снижается вследствие прогрева капель и их частичного испарения. Вспышка паров горючего происходит на некотором расстоянии от капель и приводит к повышению и локальной, и средней температуры потока. С ростом массового содержания жидкости в газовзвеси продолжительность периода индукции увеличивается. Кроме того, увеличивается и степень охлаждения газа в конце периода индукции. Из рис. 1 следует, что при малых массовых содержаниях жидкости (кривые для  $\eta = 0.05, 0.08$  и 0.14 кг/м<sup>3</sup>) механизм энерговыделения определяется фронтальным диффузионно-лимитированным горением (третий период), что приводит к относительно длинным зонам реакции на уровне 20-40 мкс. Напротив, при больших массовых содержаниях жидкости (кривые для  $\eta = 1.0$  и 1.3 кг/м<sup>3</sup>) механизм энерговыделения определяется объемным самовоспламенением некоторого количества паров горючего (второй период), что приводит к относительно коротким зонам реакции на уровне 5 мкс. При промежуточных массовых содержаниях жидкости (например, кривые для  $\eta = 0.3$  и 0.6 кг/м<sup>3</sup>) реализуется смешанный механизм энерговыделения, при котором оба процесса — фронтальный и объемный — вносят приблизительно одинаковый вклад. Другими словами, с ростом массового содержания жидкости изменяется механизм энерговыделения в детонационной волне: на смену фронтальному диффузионно-лимитированному приходит объемный кинетический режим реакции.

На рис. 2 показаны расчетные зависимости скорости детонации от массового содержания жидкости в воздухе при детонации однородных монодисперсных газовзвесей н-гептана с каплями начального диаметра 5 и 10 мкм. Ширина заштрихованной области на рис. 2 соответствует пределам детонации гомогенной н-гептановоздушной смеси. Видно, что гетерогенная капельная детонация имеет значительно более широкий богатый предел:  $\approx 1.5$  кг/м<sup>3</sup>



Рис. 2 Расчетные зависимости скорости детонации от массового содержания горючего в воздухе при детонации однородных монодисперсных газовзвесей н-гептана с каплями начального диаметра 5 и 10 мкм. Ширина заштрихованной области соответствует пределам детонации гомогенной н-гептано-воздушной смеси

(коэффициент избытка горючего  $\Phi \approx 18$ ) для 5-микронных капель и  $\approx 2.7 \text{ кг/m}^3$  ( $\Phi \approx 34$ ) для 10-микронных капель. Ввиду сильной чувствительности скорости гетерогенной детонации к содержанию горючего в бедных и околостехиометрических смесях, такие смеси, по-видимому, на практике не детонируют (трудно обеспечить однородное распределение капель по пространству). Богатые же смеси, по-видимому, вполне способны детонировать в широком диапазоне коэффициента избытка горючего. Отметим, что богатый предел детонации сужается с уменьшением начального размера капель.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант 08-08-00068).

#### Литература

 Фролов С. М. Импульсные детонационные двигатели. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2006. 592 с.

Выпуск	1
Din, on	-

- 2. Фролов С. М., Басевич В. Я. Горение капель / В кн. Законы горения // Под ред. Ю. В. Полежаева. М.: УНПЦ «Энергомаш», 2006. С. 130–159.
- Басевич В. Я., Фролов С. М. Глобальные кинетические механизмы для моделирования многостадийного самовоспламенения углеводородов в реагирующих течениях // Химическая физика, 2006. Т. 25. № 6. С. 54– 62.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ КАПЕЛЬ В ОБЛАКЕ ТОПЛИВНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

#### В. Я. Басевич, А. А. Борисов, В. А. Сметанюк, С. М. Фролов, Ф. С. Фролов

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Известно, что в момент подачи струи жидкого топлива воздух в цилиндре дизеля имеет высокое давление (20–80 атм) и температуру (800–900 К). Капли топлива испаряются, образуя неоднородную капельно-паровоздушную смесь, способную к самовоспламенению. Именно самовоспламенение отдельных объемов смеси и последующее горение распыленного топлива в камере сгорания дизеля составляют важнейшую стадию рабочего процесса. Основные характеристики двигателя, включая содержание вредных веществ в выхлопных газах, зависят от скорости и режима сгорания топлива. Глубокое понимание физико-химических закономерностей самовоспламенения и горения распыленного топлива в условиях дизеля даст возможность правильно организовать рабочий процесс с ультранизким выходом вредных веществ, не прибегая к использованию каталитических дожигателей.

Цель данной работы — построить физико-математическую модель самовоспламенения и горения облака капель жидкого топлива, которая бы учитывала конечные скорости диффузии и химических превращений, а также экранирующие эффекты соседних частиц в облаке. Поскольку такая модель предназначена для применения в многомерных расчетах на оптимизацию рабочего процесса дизеля, основное требование к ней — адекватность и простота. В основу такой модели были положены результаты наших предыдущих исследований испарения и самовоспламенения капель, основанные на

численном решении полной сопряженной задачи с многокомпонентной диффузией и реакцией в газовой фазе [1].

На первом этапе было проведено параметрическое исследование закономерностей самовоспламенения капельных газовзвесей н-декана и н-тетрадекана в условиях дизеля с использованием полной модели [1]. Для этой цели все определяющие параметры варьировали в широком диапазоне значений: начальный диаметр капель  $d_0$  — от 5 до 150 мкм, коэффициент избытка горючего в капельном облаке  $\Phi$  от 0,1 до 2,0, давление  $p_0$  — от 20 до 80 атм, температуру воздуха  $T_0$  — от 800 до 900 К. Кинетику химических превращений описывали с помощью проверенного глобального механизма с 6 компонентами и 5 реакциями. Оказалось, что в расчетах самовоспламенение происходило на некотором приведенном расстоянии от центра капли  $\delta_* = d_*/d_0$  при некоторой приведенной температуре  $\theta_* = T_*/T_0$ , причем значения  $\delta_*$  и  $\theta_*$  слабо зависели от определяющих параметров задачи. Этот эффект связан с относительно слабым влиянием определяющих параметров задачи на процессы переноса в газе и сильным их влиянием на скорость химических превращений: самовоспламенение происходило на таком расстоянии от капли, где образовывалась смесь, близкая к стехиометрической, при температуре, обеспечивающей прогрессирующее самоускорение реакции (в соответствии с теорией Н.Н. Семёнова). Средние значения  $\delta_*$  и  $\theta_*$ по всем проведенным расчетам для двух топлив оказались равными 3,7 и 0,91 соответственно, причем максимальные отклонения по  $\theta_*$ не превышали 10%. Этот замечательный результат явился важной предпосылкой для разработки простой модели самовоспламенения и горения капель в облаке. Из него следует, что самовоспламенение паровоздушной смеси в окрестности капли происходит тогда, когда приведенная температура газа  $\theta = T/T_0$  на расстоянии  $\delta_*$  достигает значения  $\theta_*$ . Если считать, что скорость химических превращений на предвзрывном разогреве относительно мала, задержку самовоспламенения капли  $\tau_i$  можно определить, используя модель испарения капли. Действительно, выполненные нами расчеты испарения капельных газовзвесей н-декана и н-тетрадекана в условиях дизеля подтвердили справедливость этой гипотезы.

На втором этапе, используя полученный результат, была разработана простая модель самовоспламенения и горения капель в условиях дизеля. В основу модели была положена расширенная

модель испарения капель в капельной газовзвеси [2], дополняющая модель [3]. В отличие от модели [3], разработанной для одиночной в расширенной модели рассматривается мгновенное капли. распределение температуры в окрестности капли, описываемое параболической кривой с максимумом температуры  $T_{\max}$  в пространстве между соседними частицами в газовзвеси. В моделях [2, 3] динамика испарения капли описывается обыкновенными дифференциальными уравнениями баланса массы и энергии. Кроме того, в этих моделях учитывается нестационарный характер теплообмена газа и капли: коэффициент теплоотдачи зависит от времени. Следуя критерию самовоспламенения, предложенному выше, самовоспламенение капли происходит, когда на параболическом профиле температуры  $\theta(\delta_*) = \theta_*$ . Сразу после истечения задержки самовоспламенения вокруг капли устанавливается фронт пламени: начинается стадия диффузионного горения. На этой стадии тепловой поток на поверхность капли определяется уже не максимальной температурой газа T<sub>max</sub>, а температурой пламени T<sub>f</sub>. Одновременно с диффузионным пламенем, окружающим каплю, в топливно-воздушной смеси между каплями также могут протекать химические реакции, приводящие к объемному самовоспламенению и распространению пламени. В данной работе газофазное горение в пространстве между каплями описывалось моделью Сполдинга со скоростью горения, обратно пропорциональной локальной частоте турбулентных пульсаций.

На рис. 1 показаны последовательные расчетные распределения температуры в облаке капель н-декана с начальным диаметром 60 мкм в воздухе при  $T_0 = 900$  К и  $p_0 = 20$  атм. Размер расчетной области 1 × 1 см. Расчет проведен с помощью вычислительной программы для вязких сжимаемых многофазных турбулентных течений с учетом межфазного обмена массой, количеством движения и энергией с новой моделью самовоспламенения и горения капель. Видно, что самовоспламенение в газовой фазе происходит на периферии облака, где минимальны эффекты охлаждения газа за счет испарения частиц. В дальнейшем фронты горения распространяются вглубь облака. Примечательно, что в расчете одновременно наблюдаются акты самовоспламенения капель, диффузионные пламена вокруг одиночных капель и групп капель, акты погасания капель ввиду отсутствия кислорода и повторного зажи-

Выпуск	1	
--------	---	--



**Рис.** 1 Расчетные распределения температуры в облаке капель н-декана при  $d_0 = 60$  мкм,  $T_0 = 900$  К и  $p_0 = 20$  атм. Слева направо: t = 4; 4,5 и 5 мс

гания при конвективно-диффузионном притоке кислорода, испаряющиеся капли, а также газофазное горение паров топлива в пространстве между каплями. Вследствие динамической инерционности капель в расчете наблюдаются и элементы конвективного механизма горения газовзвеси: частицы зажигаются в конвективных потоках горячих газов. В дальнейшем планируется проверить прогнозирующую силу модели путем сравнения с известными экспериментальными результатами.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 05-08-50115, 07-08-00558 и 08-08-00068).

#### Литература

- Frolov, S. M., V. Ya. Basevich, A. A. Belyaev, V. S. Posvyanskii, and V. A. Smetanyuk. 2005. Modeling of drop evaporation and combustion with regard for spray effects. In: *Combustion and pollution: Environmental effect.* Eds. G. D. Roy, S. M. Frolov, and A. M. Starik. Moscow: TORUS PRESS. 117–32.
- Фролов Ф. С., Сметанюк В. А., Фролов С. М. Модель испарения капель в газовзвеси // В сб. трудов XXXI Академических чтений по космонавтике. Москва: Комиссия РАН, 2007. С. 157–158.
- Frolov, S. M., F. S. Frolov, and B. Basara. 2006. Simple model of transient drop vaporization. J. Russian Laser Research 27(6):562–74.

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ГОРЕНИИ МЕТАНА

#### А.Б. Борунова<sup>1</sup>, Ю.В. Григорьев<sup>2</sup>, К.Я. Трошин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук

г. Москва

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российская академия наук

г. Москва

Образование конденсированных продуктов при горении газофазных смесей является одной из интереснейших проблем науки о горении как с научной, так и с практической стороны. Известно, например, образование конденсированных продуктов при газофазном горении таких горючих веществ, как кремнийорганические соединения, фторорганические соединения и углеводороды. Механизм образования конденсированной фазы в газофазных продуктах сгорания чрезвычайно сложен и мало изучен. Несмотря на огромное количество научных исследований, посвященных образованию сажи при горении простейшего углеводорода — метана — до сих пор не существует единой точки зрения на механизм сажеобразования. Горение является одним из путей получения наночастиц, и экспериментальное исследование сажеобразования при горении сверхбогатых смесей метана может дать полезную информацию для понимания сложного механизма формирования наночастиц сажи.

В работе проведены экспериментальные исследования сжигания сверхбогатых смесей метана с кислородом (коэффициент избытка окислителя  $\alpha = 0,3$ ) в условиях постоянного объема при повышенных начальных давлениях и температурах. В результате сгорания таких смесей выход сажи составляет 12–16%(масс.) от начального содержания метана в исходной смеси. Удельную поверхность сажи определяли методом низкотемпературной (80 K) адсорбции аргона с расчетом по уравнению Брунауэра–Эмета–Теллера (БЭТ). Неожи-

А.Б. Борунова и др.

Выпуск 1

данно оказалось, что величина удельной поверхности сажи имеет сильную зависимость от начального давления. Так, при повышении начального давления от 15 до 40 ата удельная поверхность увеличивалась от 70 до 700 м<sup>2</sup>/г. Расчет, выполненный в предположении, что частицы сажи имеют форму сферы, показал, что удельной поверхности 700 м<sup>2</sup>/г соответствует средний размер частиц сажи 5 нм. Экспериментальная кривая зависимости удельной поверхности сажи от начального давления имеет асимптотический характер и предсказывает, что удельная поверхность сажи при дальнейшем увеличении давления достигнет некоторого предельного значения.

Исследования образцов сажи на сканирующем электронном микроскопе, проведенные в Институте энергетических проблем химической физики РАН, не дали возможности различить отдельные частицы сажи и тем самым определить ее размеры.

На просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Теспаі G<sup>2</sup>30 ST (300 kV) с разрешением по точкам 2,5 Å было выполнено исследование образца сажи с удельной поверхностью 1000 м<sup>2</sup>/г. В образце было найдено большое количество частиц различной формы, слепленных друг с другом и образующих конгломераты размером 30–120 нм. Характерные для аморфной сажи пентагональные частицы не были обнаружены.

Среди всего разнообразия сажевых частиц были найдены нити. Микрофотография одной из таких нитей длиной ~ 900 нм и толщиной 30-35 нм, показана на рис. 1. Вдоль центральной оси нити имеется некоторое количество более контрастных частиц. Нить заканчивается округлым образованием. Вдоль центральной оси нити проходит узкий канал, толщиной 2-4 нм, частично заполненный более контрастным веществом, предположительно металлом. Стенки нити имеют структуру, схожую со структурой пироуглерода. Пироуглеродные слои нити направлены параллельно центральному каналу. На окончании нити видна каталитическая частица, окруженная графеновыми слоями с межплоскостным расстоянием 0,34 нм. Каталитические частицы, по всей видимости медь, попадают в исходную смесь в виде паров в момент зажигания, которое осуществлялось путем электрического пережигания тонкой медной проволочки. Можно полагать, что сначала происходил каталитический рост одностенной углеродной нанотрубки, а затем на ее поверхности конденсировался пироуглерод.

А.Б. Борунова и др.

#### ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ



Рис. длиной ~ 900 нм и толщиной 30- ром 10-20 нм с частицами катали-35 hm

1 Микрофотография нити Рис. 2 Углеродные нити диаметзатора на окончаниях

Известно, что образование углеродных нанотрубок при горении [1, 2], как правило, происходит на катализаторах, содержащих окислы переходных металлов. Поэтому в исследуемую богатую смесь метана и кислорода были целенаправленно введены добавки ферроцена. Мессбауэровская спектроскопия и рентгенофазовый анализ конденсированных продуктов сгорания показали, что в процессе окисления ферроцена во фронте пламени образовывались Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и α-Fe. Исследование, проведенное на ПЭМ, показало наличие в продуктах сгорания своеобразных углеродных структур.

На рис. 2 показан общий вид углеродных нитей с переменным диаметром (10-20 нм), на окончании которых имеются частицы катализатора. У нитей видны центральные каналы, окруженные стенками различной толщины. Также видны поперечные перемычки внутри канала.

Детальное изучение ПЭМ-изображений нитей с большим увеличением показало, что углеродные трубки имеют коленчатую архитектуру с переменным диаметром. Перешеек трубки имеет диаметр 13 нм, а видимая толщина стенки составляет 7 нм. Нить состоит из «шапок» пироуглеродных слоев, которые нарастают одна на дру-

А.Б. Борунова и др.

Выпуск	1
D Dill y Oli	-

гую. Внутри нитей имеются пироуглеродные перемычки. Обращает на себя внимание полая структура каталитических частиц.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности формирования различных углеродных наноструктур при горении метана.

#### Литература

- Diener, M. D., N. Nichelson, and J. M. Alford. 2000. Synthesis of single walled carbon nanotubes in flames. J. Phys. Chem. B 104:9615–20.
- Murr, L. E., J. J. Bang, D. A. Lopez, P. A. Guerrero, E. V. Esquivel, A. R. Choudhuri, M. Subramanya, M. Morandi, and A. Holian. 2004. Carbon nanotubes and nanocrystals in methane combustion and the environmental implications. J. Materials Science 39:2199–204.

## КОНВЕКТИВНОЕ ГОРЕНИЕ МАЛОПОРИСТЫХ ЗАРЯДОВ В ИМПУЛЬСНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

#### А.А. Сулимов, Б.С. Ермолаев, В.Е. Храповский

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Проведено экспериментальное изучение конвективного горения малопористых блочных зарядов в импульсных ракетных двигателях с короткими (1-20 мс) временами работы. Измерения включали фотографическую регистрацию скорости распространения фронта пламени, пьезометрическую регистрацию диаграмм давление-время в двигателе и определение удельного импульса тяги для контроля полноты горения с помощью баллистического маятника. В опытах использовали заряды с пористостью 5%-10%, изготовленные прессованием из зерненного смесевого пороха на основе перхлората аммония или пироксилинового пороха. Выбор приемлемых параметров заряда и характеристик его горения проводили, опираясь на способы управления конвективным горением, которые были разработаны ранее [1] и успешно проверены применительно к условиям ствольных устройств [2]. Применялись заряды диаметром 15-40 мм и длиной до 160 мм. Исследование показало, что с помощью высокоплотных зарядов конвективного торцевого горения можно получать диаграммы давление-время двух видов: пикообразной формы длительностью 1-5 мс и платообразной формы длительностью от 10 мс и более с воспроизводимыми баллистическими характеристиками при удельном импульсе тяги выше 200 с и высоких (относительно существующих аналогов) плотностях заряжания до 0,7-1,2 г/см<sup>3</sup>.

Для получения импульсных диаграмм давления с временами работы несколько миллисекунд использовался ускоряющийся по длине

А.А. Сулимов и др.

Выпуск 1

заряда режим конвективного горения со скоростями несколько сотен метров в секунду. Заряды изготовляли из смесевого пороха на основе перхлората аммония и инертного горючего связующего, гранулы пороха обычно не покрывались ингибирующей пленкой. На зарядах, изготовленных из частиц мелкоизмельченного пороха, конвективное горение быстро достигает высоких скоростей и переходит в низкоскоростную детонацию. Чтобы исключить опасность переходных явлений, высокоплотные заряды изготовляли из крупных частиц миллиметровых размеров. Поэтому основные трудности возникали из-за сравнительно больших времен горения пороховых частиц. Чтобы обеспечить миллисекундные времена работы двигателя при удельном импульсе выше 200 с, потребовалось существенно повысить давление в камере (среднее давление до 300 МПа). При этом длина заряда оказывала непосредственное влияние на работу двигателя, вызывая изменение давления в камере. Несмотря на импульсный характер горения, пикообразную форму диаграммы давление-время и сильную зависимость скорости конвективного горения от величины давления, наблюдалась хорошая повторяемость рабочих характеристик двигателя в серии параллельных опытов.

При временах работы двигателя свыше 10 мс удалось использовать конвективное горение, распространяющееся в режиме, близком к квазистационарному. В результате были получены диаграммы давления более совершенной формы с платообразным участком. Для этих опытов высокоплотные заряды изготовляли из гранул тонкосводного пироксилинового пороха, покрытых ингибирующей пленкой поливинилбутираля. Опыты проводили при плотности заряжания до 0,8 г/см<sup>3</sup> при рабочем давлении в камере в диапазоне 60–170 МПа. Конвективное горение этих зарядов при данных давлениях отличалось слабой зависимостью скорости конвективного горения от давления (показатель степени 0,53) при уровне скоростей 7–15 м/с и времени сгорания частиц пороха 1–2 мс. Проведенные измерения показали, что платообразный участок диаграммы давления соответствовал стадии квазистационарного распространения конвективного горения вдоль заряда. При этом зона догорания диспергированной взвеси не превышала размер дожигательной предсопловой части двигателя. Увеличение длины заряда не приводило к росту давления в двигателе, но при этом возрастала длина платообразного участка. При повышении давления в

А.А. Сулимов и др.

камере удельный импульс тяги увеличивался. Значения, превышающие уровень 200 с, были получены при давлении в камере на уровне 90–100 МПа. Суммарные потери импульса (относительно величины, рассчитанной для данного уровня давлений) составили около 15%. Рассмотрены возможные причины потерь импульса.

Важная роль в интерпретации наблюдаемых закономерностей и выборе наилучших параметров двигателя принадлежит численному моделированию. Для этих исследований предполагается использовать разработанные теоретические модели конвективного горения высокоплотных зарядов.

Завершающаяся стадия работы проводилась при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-03-32097).

#### Литература

- Сулимов А. А., Ермолаев Б. С. // Химическая физика, 1997. Т. 16. № 9. С. 51 (Ч. 1); № 10. С. 77 (Ч. 2).
- Ермолаев Б. С., Сулимов А. А., Романьков А. В. // Химическая физика, 2002. Т. 21. № 7. С. 79.

А.А. Сулимов и др.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО БАРИЕМ, МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. Н. Пивкина<sup>1</sup>, Е. А. Скрылёва<sup>2</sup>, Ю. В. Фролов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва <sup>2</sup>Московский институт стали и сплавов г. Москва

Исследования последнего времени показывают, что наноразмерные компоненты энергетических конденсированных систем перспективны для повышения величины реального удельного импульса составов.

Эксперименты по исследованию нанопорошков алюминия, полученных методом плазменной переконденсации и модифицированных различными добавками, показали, что наиболее эффективным для использования в процессах горения смесевых твердых топлив является наноалюминий, легированный барием [1]. Этот порошок обладает максимальной скоростью окисления при нагревании на воздухе, наиболее высокой полнотой реагирования при нагревании до 1100 °C, значительным возрастанием скорости горения модельных составов Al/ПХА и снижением размеров агломератов на поверхности горения практически на порядок.

Однако анализ морфологии и структуры порошка наноалюминия, легированного барием, методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ренгенофазового анализа (РФА) не позволили сделать однозначный вывод о том, в какой форме в образце присутствует барий. Кроме того, не выявлено, присутствует ли барий в оксидной оболочке или в металлическом ядре наночастиц. Поэтому

для идентификации бария в структуре наночастиц алюминия проведены дополнительные исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Исследование количественного и качественного состава наноалюминия проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре РНІ 5500 ESCA фирмы Perkin Elmer. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Al К $\alpha$  излучение ( $h\nu = 1486,6$  эВ) мощностью 300 Вт. Для смещения зоны анализа от поверхности в объем использовали ионное травление: распыление ионами Ar<sup>+</sup>, Ei — 2 кэВ, растр 2 × 2 мм, парциальное давление по аргону 15 мПа, что приблизительно соответствует скорости травления 20 Å/мин. Образец для исследования был приготовлен запрессовкой порошка в пластину из индия тонким сплошным слоем. При этом диаметр области анализа составлял 1,1 мм.

Элементный состав определяли по обзорным спектрам, снятым до и после травления. Обзорные спектры показали элементный состав исследуемого объекта — алюминий, барий и кислород.

Анализ спектров высокого разрешения Al 2*p* выявил наличие пика металлического алюминия  $72.9 \pm 0.1$  эВ и пика  $74.3 \pm 0.1$  эВ, соответствующего оксиду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2]. Соотношение между концен-



**Рис.** 1 Спектр Ва 3*d* после 55 мин травления: 1 — спектр металлического бария, 2 — спектр бария в оксиде бария

трацией металлического алюминия и оксида изменялось при увеличении глубины травления.

Геометрический анализ образца наноалюминия позволяет предположить, что на определенной глубине ионного травления ( $H^0 = 20$  нм) соотношение между активным алюминием и алюминием в оксидной фазе не изменяется. По-видимому, величина  $H^0$  должна соответствовать среднему радиусу частиц, что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) ( $d_{\rm av} = 43$  нм).

Химическое состояние бария оценивалось по спектрам ВР Ва 3d. Содержание бария, взятое как процент от алюминия, не превышало 1%. Положение спектра Ва  $3d_{5/2}$  — 780,2 ± 0,2 эВ, что может быть интерпретировано как пик ВаО. На рис. 1 показан целиком дублет Ва 3d, причем аппроксимация выполнена спектрами оксида бария и металлического Ва. Видно, что в образце присутствовали как оксид бария, так и металлический барий, причем соотношение между ними изменялось при увеличении глубины ионного травления.

На поверхности образца основными компонентами были оксид алюминия и оксид бария, а при увеличении глубины ионного трав-



Расстояние от поверхности образца / нм

**Рис. 2** Атомные концентрации кислорода (O) (1), металлического алюминия Al(0) (2), алюминия в оксиде  $Al(3^+)$  (3), металлического бария Ba(0) (4) и бария в оксиде  $Ba(2^+)$  (5) как функции расстояния от поверхности образца (по данным РФЭС)

ления возрастала концентрация активного алюминия и появлялся металлический барий.

На рис. 2 приведены атомные концентрации элементов в зависимости от расстояния от поверхности образца.

#### Литература

- Pivkina, A., D. Ivanov, S. Mudretsova, J. Schoonman, and Yu. Frolov. 2006. Plasma synthesized nano-aluminum powders: Structure, thermal properties, and combustion behavior. J. Thermal Analysis Calorimetry 86(3):733–38.
- Moulder, J. F., W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben. 1992. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Ed. J. Chastain. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corporation.

## КОНВЕКТИВНОЕ ГОРЕНИЕ ПРЕССОВАННЫХ ЗАРЯДОВ ИЗ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ СМЕСЕЙ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

#### В.Е. Храповский, А.А. Сулимов, Б.С. Ермолаев, А.А. Беляев

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Изучено конвективное горение (КГ) смесей перхлората (ПХА) аммония с алюминием в зарядах пористостью 7%-18%, изготовленных прессованием. Опыты проводились при давлениях до 300 МПа в манометрической бомбе с записью кривой давление-время P(t), а также в установке с соплом, в которой использовались фотографическая и пьезометрическая методики регистрации. Данные, полученные обработкой диаграмм P(t), включают давления начала  $(P_s)$ и завершения  $(P_{\rm f})$  конвективного горения и максимальное давление в бомбе  $(P_{\text{max}})$ , среднюю скорость конвективного горения  $(W_{\text{av}})$  и максимальный темп роста давления  $(dP/dt)_{\rm max}$ , а также длительность стадии распространения конвективного горения и время догорания. Изучено влияние дисперсности ПХА, формы и размера частиц алюминия, соотношения компонентов, добавок органического горючего, пористости заряда и массы воспламенителя на указанные характеристики. Показано, что в отличие от зарядов насыпной плотности, которые обладают повышенной взрывоопасностью, конвективное горение прессованных образцов из смесей ПХА с алюминием распространяется без существенного ускорения с умеренными скоростями и темпом роста давления в бомбе и с хорошо воспроизводимыми характеристиками.

Наиболее сильное влияние на конвективное горение оказывают пористость заряда и форма частиц алюминия. При уменьшении пористости заряда скорость конвективного горения и темп роста

В. Е. Храповский и др.

давления в бомбе монотонно снижаются, а давление срыва послойного горения возрастает. При пористости ниже 10% заряд сгорал в послойном режиме без перехода в режим конвективного горения при давлении в камере, достигающем 70 МПа. При замене порошка алюминия с частицами сферической формы на пудру с частицами в форме тонких чешуек с близкой удельной поверхностью скорость конвективного горения снижалась более чем на порядок величины. Влияние формы частиц алюминия объясняется тем, что чешуйки алюминия обволакивают частицы ПХА, изолируя их от прямого контакта с горячими газами, фильтрующими в поры, и затрудняя их нагревание и воспламенение.

Обнаружено неоднозначное влияние размера частиц окислителя. Для стехиометрического состава с 28% алюминия при переходе от 75- к 20- и 6-микронному ПХА наблюдалось уменьшение скорости КГ и темпа нарастания давления. Для состава с 44% АСД-4 в этом случае увеличивались задержка и давление, при котором возникало КГ, а также скорость  $W_{\rm av}$  и темп роста  $(dP/dt)_{\rm max}$ . Объясняется это действием двух факторов: (1) при уменьшении размера частиц ПХА уменьшается газопроницаемость заряда, и, как следствие, снижаются характеристики КГ и растет давление срыва; (2) одновременно происходит увеличение удельной поверхности горения частиц ПХА, что производит обратный эффект.

Изучение влияния концентрации алюминия показало, что при его содержании 28% и 44% скорости КГ имеют близкие значения (~ 20 м/с), а при уменьшении и увеличении концентрации АСД-4 скорость КГ снижается. Представляют интерес данные, полученные впервые, по КГ самого ПХА. В зарядах пористостью 12% и 17% при давлении ~ 40 МПа скорость КГ составила 1 и 2,5 м/с соответственно.

Введение добавки органического горючего до 4% влияет на скорость КГ незначительно.

При увеличении массы воспламенителя возрастают давление  $P_{\rm s}$ , при котором возникает КГ, скорость его распространения и темп роста давления.

По сравнению с опытами в манометрической бомбе скорости КГ в сопловой установке с увеличенным объемом оказались ниже примерно в 1,5 раза, что, скорее всего, объясняется существенным снижением темпа роста давления. Конвективное горение после фа-

В. Е. Храповский и др.

Выпуск	1
Dini, Oir	_

зы начального разгона распространялось равномерно, без заметного ускорения или замедления по длине заряда.

Для интерпретации полученных зависимостей использовались результаты численного моделирования. Расчеты проводились с помощью компьютерной программы, разработанной ранее на основе модели КГ смесей с алюминием [1]. В этой модели предполагается, что химическое превращение смеси протекает в две стадии и включает горение ПХА и последующее горение алюминия в продуктах горения ПХА. Результаты расчетов находятся в качественном согласии с экспериментальными данными как по уровню скорости КГ и темпу нарастания давления, так и по характеру наблюдаемых зависимостей.

Исследованные составы и полученные результаты представляют интерес для разработки зарядов КГ для импульсных двигателей, термо- и газогенераторов различного назначения с временами работы в миллисекундном диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 03-03-32060 и № 06-03-32097).

#### Литература

 Ермолаев Б. С., Беляев А. А., Сулимов А. А. // Химическая физика, 2005. Т. 24. № 1. С. 79.

## РОЛЬ ПАССИВИРУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ИНИЦИИРОВАНИИ ВЗРЫВА МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

#### В.А. Тесёлкин

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Ранее было показано [1], что при добавлении наноразмерного алюминия (HPA) к взрывчатым веществам (BB) чувствительность последних существенно возрастает. В ходе дальнейших исследований [2] были установлены основные закономерности инициирования композиций в зависимости от компонентного и гранулометрического состава смесей и способов их приготовления (механические смеси, нанокомпозиты). Были получены важные в научном и практическом аспектах данные по влиянию старения нанопорошков алюминия на условия возбуждения взрыва механических смесей (типа BB — Al) и соответствующих нанокомпозитов. Оказалось, что чувствительность нанодисперсных металлизированных ВВ сильно зависит от срока хранения (возраста алюминия). С увеличением возраста нанопорошка происходит снижение чувствительности составов. Наиболее опасными являются композиции, содержащие свежеприготовленный Al: по чувствительности они находятся на уровне инициирующих ВВ, таких как азид свинца. По результатам исследований были даны практические рекомендации по выбору необходимого срока выдержки свежеприготовленных порошков HPA и нанокомпозитов для наиболее безопасного обращения с ними.

Самым распространенным типом покрытий, предохраняющих металлические частицы алюминия (в том числе и нанопорошки) от дальнейшего окисления является оксид алюминия. Известно, что содержание  $Al_2O_3$  в нанопорошках превышает 10%(масс.), в

Выпуск 1

то время как микронные порошки содержат металлический Al в количестве 95–99% (масс.). Очевидно, что для эффективного использования HPA в смесевых композициях необходимо повышать активность металла. В этом плане предлагается наносить пленкообразующие материалы на частицы металла в процессе их получения, т. е. до контакта с воздухом [3]. В качестве таких активных реагентов в работе [4] рекомендуется использование карбида алюминия, нитроцеллюлозы, аморфного бора, фторсодержащих полимеров и ряда других материалов. При этом подчеркивается, что создание неинертной пассивирующей среды в процессе получения HPA позволяет также регулировать их дисперсность и степень агломерированности.

В настоящей работе проведены исследования чувствительности бинарных композиций, содержащих частицы HPA, капсулированные различными полимерными материалами. Покрытие формировалось на свежей поверхности частиц алюминия (получаемых методом конденсации в потоке) путем газофазного синтеза, в том числе за счет спонтанной полимеризации мономера [3]. Цель исследований состояла в установлении возможного влиянии материала пассивирующего покрытия HPA на условия возбуждения взрыва нанодисперсных составов. Опыты проводили с использованием метода разрушающейся оболочки [5]. В опытах определялось критическое давление инициирования взрыва. Считается, что чем ниже величина  $P_{\rm kp}$  для данного BB, тем выше его чувствительность к механическим воздействиям.

Исследовались составы (механические смеси на основе ультрадисперсного и штатного октогена, нанокомпозиты), содержащие наночастицы Al, капсулированные триметилсилоксаном (TMC), полиакрилатом (ПА), полиметакрилатом или полиацетиленом. Использовались также частицы HPA, покрытые окисной пленкой. В одном случае окисная пленка формировалась в процессе пассивации свежеприготовленного Al при выдерживании на воздухе в течение некоторого времени. В другом — окисное покрытие образовывалось во время получения HPA при пролете частиц через атмосферу инертного газа с примесью сухого кислорода. Наноматериалы были получены И. О. Лейпунским с сотрудниками (ИНЭП ХФ РАН).

Некоторые результаты исследований приведены на рис. 1 и 2. Из анализа этих данных следует, что наименее чувствительными



**Рис.** 1 Зависимость  $P_{\rm kp}$  от содержания Al ( $d \sim 100$  нм) в нанокомпозитах. Покрытия частиц:  $1 - {\rm Al}_2{\rm O}_3$ ; 2 -триметилсилоксан; 3 -полиакрилат;  $4 - {\rm Ox}$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

являются нанокомпозиты, содержащие пассивированный на воздухе Al ( $d \sim 100$  нм). Наибольшей чувствительностью обладают составы, содержащие наночастицы Al, покрытые пленкой триметил-силоксана.

Наблюдаемый эффект объясняется меньшей прочностью полимерного покрытия по сравнению с оксидом алюминия. При нагружении и дальнейшем разрушении заряда в процессе испытаний происходит механическое повреждение полимерной пленки. В результате образуются новые поверхности неокисленного металла, что приводит к повышению химической активности наночастиц алюминия и, в конечном счете, к возрастанию чувствительности составов.

Из рис. 1 видно, что параметры инициирования нанокомпозитов не зависят от материала полимерного покрытия. Значения  $P_{\rm kp}$  нанокомпозитов, содержащих частицы Al ( $d \sim 100$  нм), покрытые полиакрилатом или триметилсилоксаном, совпадают.

В отличие от нанокомпозитов при инициировании бинарных механических смесей обнаружен некоторый эффект возрастания  $P_{\rm kp}$ при замене HPA, покрытого TMC, порошком с полиакриловым покрытием.

В работе дана физическая интерпретация полученным данным и сделан вывод о том, что с точки зрения флегматизирующего дей-





**Рис. 2** Зависимость  $P_{\rm kp}$  от содержания Al ( $d \sim 100$  нм) в механических смесях. Покрытия частиц:  $1 - {\rm Al}_2{\rm O}_3$ ; 2 -триметилсилоксан; 3 -полиакрилат; 4 -полиметакрилат

ствия пленка из оксида алюминия более эффективна по сравнению с исследованными полимерными материалами, применявшимися для капсулирования частиц HPA.

#### Литература

- Щетинин В. Г., Тесёлкин В. А., Бражников М. А. и др. Влияние структуры и химико-физических свойств поверхности частиц алюминия на чувствительность взрывчатых композиций //Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны: Материалы международной конференции. III Харитоновские тематические научные чтения. — Саров: ВНИИЭФ, 2002. С. 30–34.
- Teselkin, V.A. 2005. Mechanical sensitivity of metallized explosive nanocomposites. 36th International Annual Conference of ICT & 32nd International Pyrotechnics Seminar Proceedings. Karlsruhe. FRG. 81/1– 81/11.
- 3. Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Кусков М. Л. и др. Синтез покрытий на поверхности ультрамелкодисперсных частиц алюминия // Химическая физика, 2002. Т. 21. № 4. С. 72–78.
- 4. Громов А. А., Ильин А. П., Квон Я. С., Тайпель У. Аппретирование и пассивирование нанопорошков алюминия активными реагентами как

способ повышения эффективности их горения // Тезисы Международной конференции «НЕМs-2004». 6–9 сентября, 2004. — Бийск: ФГУП «ФНПЦ «АЛТАЙ», 2004. С. 149–150.

Щетинин В. Г. Оценка механической чувствительности твердых взрывчатых веществ по методу рарушающейся оболочки // ФГВ, 1999. Т. 35. № 5. С. 116.
# ОБРАЗОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ГОРЕНИИ АЛЮМИНИЯ В СРЕДЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

## И.Г. Ассовский, В.И. Колесников-Свинарёв, Г.П. Кузнецов, А.Н. Стрелецкий

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Оксиды углерода — типичные компоненты окисляющей газовой среды при горении частиц алюминия в составе энергоемких материалов. Эффективность использования алюминия в энергоемких материалах часто снижается из-за увеличения массовой доли конденсированной фазы (к-фазы) в продуктах горения. Например, в металлизированных ракетных топливах это приводит к так называемым двухфазным потерям удельного импульса топлива. Поэтому изучение закономерностей и механизма формирования к-фазы в процессе горения Al в среде оксидов углерода способствует решению проблемы двухфазных потерь. Кроме того, результаты таких исследований способствуют решению проблемы получения полезных продуктов при утилизации металлизированных энергоемких материалов.

Особый интерес в последние годы вызывает применение этого процесса для получения перспективных углеродсодержащих композиционных материалов, в том числе нанокомпозитов. Направленный газофазный синтез таких материалов и определение оптимальных условий синтеза обусловливают потребность в детальном изучении механизма горения Al в среде оксидов углерода.

Горение облака свободных частиц алюминия анализировалось, используя оригинальную установку, позволяющую создавать непосредственно в камере сгорания частицы при разрушении алюминиевой фольги под действием электрического разряда [1]. Эта установка состоит из удлиненной камеры сгорания, способной удержи-

вать давление газа в интервале от вакуума до 150 атм. Внутри камеры имеется специальный узел, который создает короткую струю (небольшое облако) капель алюминия различного диаметра, нагретых до температуры воспламенения. Распределение капель по размерам управлялось с помощью параметров электрического импульса между электродом и алюминиевой фольгой.

Ряд экспериментов по изучению горения относительно крупных одиночных свободных частиц (диаметром от 0,2 до 0,7 мм) был выполнен с помощью установки с падающей камерой сгорания [2]. Максимальная продолжительность состояния невесомости составляет 0,65 с, что достаточно для изучения начального периода горения сравнительно крупной частицы или всего процесса горения относительно малой свободно падающей частицы. Камера сгорания удерживала давление от 0,1 до 80 атм. Падающая платформа была оборудована приборами для оптической и тепловой регистрации процесса от момента зажигания до погасания капли.

Обе установки обеспечивали возможность изучения влияния диаметра капли, давления газа, уровня гравитации и других характеристик окружающей каплю среды на процесс образования, морфологию и стабильность к-фазы продуктов горения. С этой целью горящие частицы улавливались металлической кюветой или специальной подложкой в различные моменты горения (на различных расстояниях от узла воспламенения).

Морфологию к-фазы продуктов горения исследовали, используя сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию. Качественный и количественный микроанализ атомного состава и распределения в к-фазе был осуществлен с помощью JSM-5300LV, объединенного с детектором рентгеновского излучения (X-ray Oxford detector). Этот метод позволил впервые получить данные об атомарном распределении по поверхности частиц продуктов горения, образовавшихся от одиночной частицы алюминия [3].

Кристаллическую структуру и состав порошков анализировали методом рентгеновской дифракции.

Общей чертой существующего в литературе многообразия представлений о механизме горения алюминия в двуокиси углерода (см., например, обзоры [1, 2]) является определяющая роль реакции:

2Al (ra3) +  $3CO_2 = Al_2O_3$  (конденсат) + 3CO (ra3). (1)

Выпуск 1

Из (1) следует, что горение частицы алюминия, начавшееся в замкнутом объеме при 100%  $CO_2$ , продолжается затем в смеси оксидов углерода с увеличивающимся парциальным давлением CO, но практически неизменным количеством молей газа. Очевидно, что массовая доля CO тем меньше, чем выше начальное давление  $CO_2$ . Таким образом, изучение горения в  $CO_2$  позволяет эффективно моделировать горение в смеси оксидов углерода, варьируя давление и объем камеры сгорания.

Согласно механизму горения (1) нет принципиального отличия к-фазы продуктов горения алюминия в CO<sub>2</sub> от горения в кислороде или парах воды. Однако предварительные эксперименты, выполненные авторами при повышенном давлении CO<sub>2</sub> [3], впервые выявили наличие углерода в к-фазе продуктов горения наряду с алюминием и кислородом. При этом углерод был обнаружен лишь в крупной фракции частиц продуктов горения, которые также отличались повышенной твердостью по сравнению с оксидом алюминия, составляющим мелкую фракцию к-фазы.

Вместе с тем, результаты термодинамических расчетов равновесного состава продуктов в системе Al–O–C указывают на значительное количество углеродсодержащих конденсированных веществ в продуктах горения алюминия при повышенном давлении CO<sub>2</sub>. Известно также, что в определенных условиях взаимодействие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и C может приводить к образованию тетраоксикарбида алюминия Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C и карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, которые, в свою очередь, в соответствующих условиях могут взаимодействовать друг с другом с образованием Al<sub>2</sub>OC [4].

Результаты данной работы согласуются с механизмом горения по схеме (1) лишь для сравнительно низких давлений двуокиси углерода: до 5 атм. Значительное расхождение наблюдается также в законах горения (зависимости времени сгорания от диаметра частицы), полученных в экспериментах с одиночными каплями алюминия диаметром 0,2–0,35 мм в установке с падающей камерой сгорания.

Электронная микроскопия показывает, что распределение частиц продуктов по размерам имеет две характерные моды подобно горению алюминия в смесях с кислородом [2]. Размеры частиц первой моды (крупная фракция частиц продуктов) сравнимы с начальными размерами алюминиевых частиц. Это коррелирует с теориями, рассматривающими окисление алюминия на поверхности

горящей капли. Массовая доля к-фазы продуктов, накопленных на поверхности горящей частицы, увеличивается с давлением CO<sub>2</sub>. Это означает увеличение с давлением вклада гетерогенных реакций в формирование к-фазы продуктов горения.

Качественный фазовый анализ крупной фракции продуктов горения позволил идентифицировать фазы Al, Al<sub>2</sub>OC и различные фазы оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta^*$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Неожиданным результатом является отсутствие фазы карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, а также какой-либо фазы углерода, наличие которых предсказывает термодинамический расчет. Не обнаружена также и фаза тетраоксикарбида алюминия Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C.

## Литература

- 1. Колесников-Свинарёв В. И., Ассовский И. Г., Кузнецов Г. П. // Научная конференция ИХФ РАН. М.: ИХФ РАН, 2002. С. 44–45.
- Ассовский И.Г., Жигалина О.М., Киселёв Н.А., Кузнецов Г.П., Колесников-Свинарёв В.И. О влиянии гравитации на горение капли алюминия // ДАН, 1999. Т. 367. № 2. С. 175–178.
- Ассовский И. Г., Колесников-Свинарёв В. И., Кузнецов Г. П. Образование нанокомпозитов при горении алюминия в двуокиси углерода // В сб. «Нанокомпозиты: исследования, производство и применение». — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2004. С. 113–116.
- Рябков Ю. И., Леканова Т. Л., Споршева Т. М. Восстановление оксида алюминия углеродом при низких давлениях // Журнал физической химии, 2001. Т. 75. № 8. С. 1365–1369.

# ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ В НИТРОПРОПАНАХ И ИХ РАДИКАЛАХ

#### Е.А. Мирошниченко, Т.С. Конькова, Я.О. Иноземцев, В.П. Воробьёва, Ю.Н. Матюшин

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Энтальпии образования радикалов и энергии диссоциации связей являются важнейшими энергетическими характеристиками промежуточных продуктов реакций, определяющими стабильность и кинетику превращения веществ.

В наших исследованиях используется методика расчета энергий диссоциации связей и энтальпий образования радикалов, в том числе полирадикалов, на основе определения энергетических свойств функциональных групп, описанная в работе [1].

В работе выполнены контрольные эксперименты по определению энтальпий сгорания и парообразования нитропроизводных пропана на образцах, очищенных методами направленной кристаллизации и фракционной сублимации. Данные по кривым плавления показали содержание примесей в образцах не более 0,07%(об.). Энтальпии сгорания и парообразования определялись по методике [1]. Рекомендованы средневзвешенные величины энтальпий образования в газовой фазе нитропроизводных пропана (ккал/моль): 1-нитропропана  $-29,7\pm0,3$ ; 2-нитропропана  $-33,4\pm0,3$ ; 1.3-динитропропана  $32,4\pm0,2$ ; 1.1-динитропропана  $-26,1\pm0,2$ ; 2.2-динитропропана  $32,1\pm0,4$ ; 1.1.1-тринитропропана  $14,0\pm0,2$  и 1.1.1.2.2-пентанитропропана  $5,0\pm0,3$ . Необходимые для расчетов величины энтальпий образования изданий [2–4].

В табл. 1–3 приведены энергии диссоциации связей С–NO<sub>2</sub>, С–С и С–Н в нитропроизводных пропана и их радикалах, рассчитанные с учетом ближних и дальних невалентных взаимодействий нитро-

Е.А. Мирошниченко и др.

**Таблица 1** Энергии связей С–NO<sub>2</sub> в нитропропанах и их радикалах (ккал/моль)

Соединение	D	Радикал	D
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NO <sub>2</sub>	58,6(58,5)	$C_2H_5CH^{\bullet}-NO_2$	73,1
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NO <sub>2</sub>	60,4 (54,0)	$(CH_3)_2C^{\bullet}-NO_2$	75,3
$C_2H_5CHNO_2-NO_2$	50,3(48,0)	$C_2H_5C^{\bullet}NO_2-NO_2$	64,2
$(CH_3)_2CNO_2-NO_2$	50,7(50,5)		
$\rm C_2H_5C(NO_2)_2-NO_2$	41,9(42,3)		
$NO_2CH_2CH_2CH_2-NO_2$	$56,\!6$		

**Таблица 2** Энергии связей С-С в нитропропанах и их радикалах (ккал/моль)

Соединение	D	Радикал	D
$C_2H_5-CH_3$	86,9	$C_2H_5-C^{\bullet}H_2$	99,3
$C_2H_5-CH_2NO_2$	$91,\! 6$	$C_2H_5-C^{\bullet}HNO_2$	103,8
$CH_3CH_2-CH_2NO_2$	$^{88,5}$	$CH_3-C^{\bullet}NO_2CH_3$	107,3
$CH_3CHNO_2-CH3$	90,9	$C_2H_5-C^{\bullet}(NO_2)_2$	114,5
$C_2H_5-CH(NO_2)_2$	95,8	$NO_2CH_2CH_2-C^{\bullet}H_2$	100,9
$CH_3C(NO_2)_2$ - $CH_3$	93,1	$NO_2CH_2-CH_2C^{\bullet}H_2$	90,3
$C_2H_5-C(NO_2)_3$	$94,\!6$	$CH_3C(NO_2)_2-C^{\bullet}(NO_2)_2$	$93,\!8$
$NO_2CH_2CH_2-CH_2 NO_2$	91,2	$CH_3-C(NO_2)S_2C^{\bullet}(NO_2)_2$	90,9
$(NO_2)_3CC(NO_2)_2$ -CH <sub>3</sub>	88,8		
$C(NO_2)_3$ - $C(NO_2)_2CH_3$	$74,\!8$		

**Таблица 3** Энергии связей С–Н в нитропропанах и их радикалах (ккал/моль)

Соединение	D	Радикал	D
$C_2H_5CH_2-H$	98,1	$C_2H_5C^{\bullet}H-H$	98,1
$C_2H_5CHNO_2-H$	98,1	$C_2H_5C^{\bullet}NO_2-H$	98,1
$(CH_3)_2CH-H$	96,2		
$(CH_3)_2CNO_2-H$	96,2		
$C_2H_5(NO_2)_2-H$	98,2		
$NO_2CH_2CH_2CH_2-H$	98,1		

### Е.А. Мирошниченко и др.

Выпуск 1

групп. В табл. 1 в скобках приведены энергии активации мономолекулярного радикального термораспада [5]. Энергии активации удовлетворительно согласуются с энергиями диссоциации связей С– NO<sub>2</sub>. Энергии диссоциации связей С–NO<sub>2</sub> в радикалах значительно выше (около 14 ккал/моль), чем в молекулах. Введение нитрогрупп в молекулы или радикалы упрочняет соседние связи С–С относительно ненитрованных молекул или радикалов и практически не влияет на величины энергий связей С–Н (см. табл. 2 и 3).

## Литература

- Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Иноземцев Я.О., Воробьёва В.П., Матюшин Ю.Н. // Химическая физика, 2007. Т. 26. № 8.
- Pedley, J., R. Nailor, and C. Kirby. 1986. Thermochemical data of organic compounds. London, New-York: Chapman and Hall. 792 p.
- Cox, J. D., D. D. Wagman, and V. A. Medvedev, eds. 1989. CODATA key values for thermodynamics. Final Report of the CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics. New-York, Washington, Philadelphia, London.
- Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А., Сайфуллин И. Ш. Термохимия органических свободных радикалов. — М.: Наука, 2001. 304 с.
- Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996. 223 с.

# АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОДВОДНОГО ВЗРЫВА, ИНИЦИИРОВАННОГО ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СТРУЕЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ И ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

#### П.В. Комиссаров, Р.Х. Ибрагимов, Г.Н. Соколов

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Известно, что впрыск в воду реагирующей струи продуктов сгорания смеси порошка алюминия с твердым окислителем (перхлоратом аммония (ПХА)) при условии наличия в этой струе разогретого избыточного топлива приводит при определенных условиях к формированию гетерогенного облака, в котором металл начинает бурно реагировать с водой [1]. При столкновении контактной границы такого облака или свободной поверхности воды с жесткой стенкой происходит торможение реагирующей среды и рождение волны сжатия в воде, характеризующейся амплитудой до 1000 атм, повышенной длительностью (до десятков миллисекунд) и отсутствием отрицательной фазы [2]. Наличие воздушного зазора у жесткой стенки значительно увеличивает параметры волны сжатия.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований эффективности подобной взрывчатой системы на примере впрыска одиночной реагирующей струи в закрытый с обоих торцов канал диаметром 70 мм и длиной 1 м, заполненный водой. Реагирующую смесь впрыскивали снизу из толстостенной оболочки, снабженной форкамерой, после разрыва мембраны, закрывающей сопло диаметром 10 мм. Давление впрыска варьировали путем установки мембран различной толщины. В некоторых опытах в верхней части канала устанавливали массивный поршень (30 кг),

П. В. Комиссаров и др.

свободно перемещающийся вверх. В опытах регистрировали ускорение поршня и высоту подъема центра масс, что позволяло определить работу, мощность и удельный импульс установки. Удельный импульс, являющийся характеристикой действия рожденной в канале волны сжатия на стенку, определяли следующим образом:

$$I = \frac{I_0}{P} = \frac{M\sqrt{2(g+a)h}}{m(g+a)} = \frac{M}{m}\sqrt{\frac{2h}{g+a}},$$

где  $I_0$  — количество движения, P — вес смеси, M — полная масса установки (или поршня в случае расчета удельного импульса поршня), h — высота подъема центра масс, m — начальная масса заряда. Полную работу, отражающую полноту реакции алюминия, определяли в предположении, что ускорение воды равно ускорению поршня:

$$A = (Mh(g+a))_{\text{трубы}} + (M_{\text{порш}}h_{\text{порш}} + M_{\text{воды}}h_{\text{воды}})(g+a_{\text{порш}})$$

Мощность, развиваемую установкой, также являющуюся показателем полноты реакции смеси и эффективности заряда в целом, определяли как W = A/t, где t — интервал времени от момента начала хода поршня до поднятия всей установки на максимальную высоту. Кроме того, с помощью датчиков давления, установленных на стенке канала вблизи инжектора и дна поршня (верхнего торца в опытах, где поршень отсутствовал) регистрировали давление в волне сжатия. Путем варьирования состава смеси в инжекторе, высоты водного столба и длины воздушного зазора между зеркалом воды и дном поршня были определены основные параметры, влияющие на эффективность трансформации химической энергии заряда в механическую энергию генератора импульсов сжатия. Полнота реакции избыточного алюминия с водой определялась путем сравнения данных хроматографического анализа проб газовых продуктов, отобранных в канале после проведения эксперимента. При этом за меру эффективности было принято отношение в продуктах процентного содержания водорода, образующегося как на стадии реакции смеси внутри инжектора, так и при взаимодействии алюминия с водой, и азота, образующегося при разложении окислителя (ПХА) на стадии горения смеси в заряде. Полученные результаты

П. В. Комиссаров и др.

#### ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ

Al/ΠΧΑ/NM,	$p_{\rm H},$	$p_{\scriptscriptstyle \rm B},$	D,	I,	A,	W,	H,	$\delta$ ,
Г	атм	атм	м/с	с	кДж	кВт	MM	$\mathbf{M}\mathbf{M}$
5,8/2,9/1,3	6	700		451	1,58	21,1	610	100
5,8/2,9/1,3	$^{8,5}$	900		375	$^{2,3}$	$13,\!4$	610	100
4,3/4,3/1,4	18	2070		321	$^{3,7}$	29,0	610	100
4,3/4,3/1,4	1600	800	117	320	$^{3,7}$	47,7	650	60
4,3/4,3/1,4	600	1000	625	215	10,8	$183,\!8$	650	60
4,3/4,3/1,4	1000	900		278	$^{5,8}$	55,9	650	60
4,3/4,3/1,4	1000	500	259	316	$^{4,0}$	54,0	650	60
4,3/4,3/1,4	750	1500	432	312	1,0	39,4	742	13
4,3/4,3/1,4	1000	1700	98	482	$^{0,6}$	16,3	545	210
4,3/4,3/1,4	600	1000	202	437	$1,\!4$	40,9	650	105
4,3/4,3/1,4	900	1100		333	$^{2,5}$	$94,\!4$	755	0
5,7/3/1,3	1000	1400	292	461	$^{1,2}$	33,3	545	210
5,7/3/1,3	450	550	374	437	$^{1,5}$	$41,\!4$	650	105
5,7/3/1,3	800	550	446	407	$^{1,7}$	51,8	755	0
4/4/2	900	1000	477	333	$^{2,2}$	82,0	755	0

Таблица 1 Результаты экспериментов

**Примечания:**  $p_{\rm H}$  — амплитуда нижнего датчика;  $p_{\rm B}$  — амплитуда верхнего датчика; D — корость волны сжатия; H — высота водяного столба;  $\delta$  — воздушный зазор.

сравнивались с подобным соотношением, полученным в результате термодинамических расчетов для случая полного сгорания выбранной смеси (2,56). Факт наличия реакции избыточного алюминия с водой был также проверен в эксперименте, в котором струя впрыскивалась в среду без реакции избыточного алюминия (бензин). Исследовались смеси следующего состава: порошок алюминия марки ПАП-2 и порошок ПХА фракции 90–120 мкм в массовом соотношении от 1:1 до 3:1 с добавкой 6–15 %(масс.) нитрометана или керосина. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Эксперименты позволили выделить некоторые характерные для исследованного процесса особенности. Процессы в инжекторе развиваются от 20 до 40 мс до момента срыва мембраны форкамеры. Даже при наличии форкамеры первая порция смеси начинает реагировать с водой не сразу после срыва мембраны, а после рас-

П.В. Комиссаров и др.

Выпуск 1

пространения в толщу воды на расстояние 20-30 см. Гетерогенное облако распространяется по каналу со средней скоростью до 625 м/с, причем скорость тем выше, чем выше начальная скорость струи. Ведущую роль в успешном развитии реакции металлических частиц с водой играет скорость подмешивания воды в реагирующую смесь. При этом критическое давление впрыска, при котором резко ухудшается полнота реакции, равно 500 атм. Важную роль играет состав смеси, обеспечивающий такой баланс между количеством избыточного металлического горючего и температурой реагирующей смеси, при котором максимальная доля металла расходуется на реакцию с внешним окислителем. Такой смесью оказалась смесь, содержащая равные массовые доли алюминия и ПХА (1:1) и до 15% (масс.) добавки нитрометана при плотности заряжания до 1,3 кг/м<sup>3</sup>. При уменьшении плотности до 0,8-1 кг/м<sup>3</sup> и, соответственно, увеличении пористости, высокие параметры волны сжатия были получены и при сжигании более богатых составов. Подтвержден факт реакции избыточного алюминия с водой. Соотношение между водородом и азотом в продуктах реакции составило от 2,67 до 4,72 для смесей с соотношением между Al и ПХА от 1:1 до 3:1 соответственно.

### Литература

- Борисов А. А., Комиссаров П. В., Маилков А. Е., Ельшин Р. Н., Силакова М. А. Взрывное взаимодействие струй богатой алюминием реагирующей гетерогенной смеси с водой // Химическая физика, 2002. Т. 21. № 10. С. 92–96.
- Komissarov, P.V., A.A. Borisov, B.S. Ermolaev, G.N. Sokolov, R.H. Ibraghimov, V.B. Nikulichev, and H.-N. Presles. 2007. Enhanced underwater charges based on metal-rich combustible or detonable mixtures: Internal and external ballistics. 34th IPS Proceedings 2:391.

П. В. Комиссаров и др.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ В ДВИГАТЕЛЯХ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

#### В. Я. Басевич, П. А. Власов, А. А. Скрипник, С. М. Фролов

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Сажеобразование — сложный процесс, объединяющий множество химических и физических явлений: гомогенное образование крупных молекулярных зародышей; рост поверхности в реакциях с активными компонентами газовой фазы; коагуляцию с образованием более крупных частиц; агломерацию первичных частиц с формированием цепочек и др.

Формирование молекулярных зародышей является первым важным шагом в процессе сажеобразования. Углеводородное топливо подвергается либо чистому, либо окислительному пиролизу, разлагаясь на небольшие углеводородные радикалы. В условиях богатых смесей радикалы реагируют с образованием низших углеводородов, таких как ацетилен ( $C_2H_2$ ). Затем происходит построение крупных углеводородных молекул, содержащих достаточно большое количество атомов углерода, таких как полиины ( $C_{2n}H_2$ , n = 2, 3, ...) и полиароматические углеводороды, которые составляют основу для молекулярных зародышей сажи. В зависимости от типа молекулярных зародышей существуют различные конкурирующие модели, такие как модель полиароматических углеводородов или полииновая модель. Например, механизм отрыва водорода и присоединения ацетилена (НАСА) предполагает, что ароматические компоненты, такие как бензол, толуол, нафталин и др., рассматриваются в качестве стабильных центров в окружении возможных молекулярных структур. Полииновая модель предполагает, что каждый радикал, способный сформировать полииновые комплексы, становится центром полимеризации. Полииновая молекула и полииновый радикал или две полииновые молекулы реагируют, приводя к образованию полииновых комплексов. При высоких температурах, когда нарушаются связи С-Н, углеродные скелеты ацетиленовых и полиино-

вых молекул сохраняются в газовой фазе как наиболее стабильные структуры малых кластеров углерода вследствие их высокой термодинамической стабильности. Современные экспериментальные и теоретические исследования указывают на то, что наиболее стабильными структурами углеводородных кластеров до C<sub>20</sub> являются цепочки и кольца. Эти результаты подтверждают современный полииновый механизм, основанный на теории быстрых химических соединений.

Для моделирования сажеобразования в двигателях внутреннего сгорания с использованием вычислительной газовой динамики необходимы простые и эффективные модели, способные удовлетворительно прогнозировать выход сажи на различных рабочих режимах двигателя.

Детальные кинетические модели сажеобразования, включающие все вышеупомянутые процессы, используются для проверки простых моделей.

Цель настоящей работы состояла в разработке эффективной расчетной глобальной модели сажеобразования, основанной на детальной модели.

Детальная модель включает в себя механизмы формирования полиароматических углеводородов, полиинов, два механизма образования зародышей сажи при конденсации полиароматических и полииновых молекул, рост частиц сажи в реакциях механизма НАСА и вследствие присоединения полииновых молекул, механизм пиролиза ацетилена и образование кластеров чистого углерода, а также механизм окисления н-гептана. Детальная кинетическая схема процесса сажеобразования состоит из 1850 газофазных реакций между 186 компонентами и 100 гетерогенных реакций при участии 4-х ансамблей микрогетерогенных частиц различных типов.

Ключевым аспектом процесса сажеобразования является рост поверхности сажи в гетерогенных реакциях газовых компонентов с частицами сажи. В настоящей модели представлен наиболее простой механизм роста поверхности частиц сажи. Зародыши формируются по механизму НАСА и полииновому механизму. Реакции сажевых частиц с активными сайтами по механизму НАСА с полииновыми молекулами и полииновыми радикалами приводят к формированию активных сажевых частиц, похожих на частицы, образованные по полииновому механизму. После этой трансформации

модель учитывает только активные сажевые частицы. Эти частицы реагируют с наиболее активными газофазными компонентами  $(C_2H_2, C_2H, C_2, C_4H_4, C_4H_2, C_4H, C_4, C_6H_2, C_6H, C_6, C_8H_2, C_8H, C_8, C_{10}H_2, C_{10}H, C_{10}, C_{12}H_2, C_{12}H, и C_{12})$  и принимают участие в реакциях конденсации с пиреном, фенантреном и нафталином и в реакциях коагуляции. Механизм сажеобразования включен в программу MACRON.

Для проверки детального механизма сажеобразования результаты расчетов зависимости выхода сажи от температуры, скорость роста частиц и время индукции процесса сажеобразования при пиролизе различных углеводородов сравнивались с экспериментальными результатами, полученными с помощью измерений поглощения лазерного излучения за отраженными ударными волнами. Экспериментально измеренные и рассчитанные величины выхода сажи и времени индукции хорошо согласуются между собой, что указывает на качественную и количественную адекватность приведенной кинетической схемы.

Детальная модель не может быть внедрена в программное обеспечение для гидрогазодинамических расчетов из-за большого количества компонентов, участвующих в реакциях, и, как следствие, длительного времени расчета. Для решения этой проблемы был разработан подход, основанный на допущениях, следующих из анализа детального механизма: (1) можно считать, что топливо окисляется до  $H_2O$  и  $CO_2$ ; (2) при моделировании процесса окисления сажи в богатых смесях необходимо принимать во внимание окисление сажи как кислородом, так и водой; (3) можно считать, что кислород и вода не расходуются в реакциях окисления сажи.

На основании указанных предположений был создан новый глобальный механизм сажеобразования, включающий 4 реакции:

I Окисление топлива

$$C_nH_m + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$
.

II Образование сажи

$$C_nH_m + C_nH_m \rightarrow 2nC + P$$
,

где *P* — продукт реакции.





**Рис.** 1 Сравнение выходов сажи в зависимости от температуры при окислении н-тетрадекана в воздухе, полученных по глобальному (кривая) и детальному (точки) механизмам для смеси с коэффициентом избытка горючего, равным 4, при давлении 50 атм и времени пребывания 2 мс

III Окисление сажи кислородом

$$C + C + O_2 \rightarrow P$$
.

IV Окисление сажи водой

$$C + H_2 O \rightarrow P$$
.

На рис. 1 показано сравнение расчетных выходов сажи в зависимости от температуры в реакторе при окислении н-тетрадекана в воздухе, полученных по глобальному (кривая) и детальному (точки) механизмам для смеси с коэффициентом избытка горючего, равным 4 при давлении 50 атм и времени пребывания 2 мс. Видно, что глобальный механизм хорошо описывает выход сажи при разных температурах.

Для проверки работоспособности модели также использовали трехмерную модель исследовательского двигателя. Расчет показал хорошее совпадение измеренного и рассчитанного количества сажи на разных режимах работы двигателя.

## ИССЛЕДОВАНИЯ КРИТИЧЕСКОГО ДИАМЕТРА ГОРЕНИЯ

#### А. Г. Истратов, В. И. Колесников-Свинарёв, В. Н. Маршаков, С. В. Финяков

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Для теории горения порохов и взрывчатых веществ понятие критического диаметра горения является одним из важнейших. Очевидно его прикладное значение в теории горения смесевых топлив, в вопросах безопасности, а также для решения таких задач внутренней баллистики, как догорание остатков топлива, и им подобных. С фундаментальной точки зрения гашение пороха при критическом диаметре определяет меру взаимодействия волны горения с окружающей средой и, таким образом, тесно связано с механизмом горения, со структурой волны горения и с нестационарным процессом потухания.

В теории горения порохов в настоящее время преобладают представления, сложившиеся на основе модели одномерной установившейся волны горения. Вместе с тем, в результате исследований, в том числе наших [1], выяснилось, что для многих веществ в широком диапазоне условий сжигания горение происходит в режиме неустойчивости, и волна горения представляет собой совокупность так называемых поперечных волн, распространяющихся в приповерхностном прогретом слое пороха и образующих очаги горения. Перед теорией горения порохов стоит проблема — сформировать адекватные представления и модели. Исследования критического диаметра горения способствуют решению этой проблемы.

Ранее нами было установлено, что гашение при критическом диаметре тесно связано с поведением поперечных волн на горящей поверхности: величина критического диаметра превышает размер очагов горения, т.е. областей поверхности, окруженных поперечными волнами, в 2,1–2,3 раза. Иначе говоря, при потухании пороха при критическом диаметре на его поверхности могут располагаться

А. Г. Истратов и др.

Выпуск 1



**Рис.** 1 Определение критического диаметра пороха НБ. Диаметры образцов, погасших (1) и сгоревших (2) в металлической обойме; диаметры образцов, погасших (3) и сгоревших (4) в обойме из песка; 5 — верхний предел погасания; 6 — нижний предел погасания; 7 — как и (3), но с выгоранием образца на 2,5–15 мм

не более трех и не менее двух очагов [2]. При изучении профиля поперечных волн и процесса их распространения было установлено, что горение происходит только тогда, когда критерий Михельсона– Маркштейна, составленный из локальных значений радиуса кривизны и скорости распространения на фронте поперечной волны, превышает критическое значение, равное  $Mi_{cr} \approx 13$  [3].

Как заметил К.К. Андреев, при экспериментальном определении критического диаметра могут быть измерены две величины: «наименьший диаметр заряда, при котором горение распространяется» и «наибольший диаметр заряда, при котором горение не распространяется». В наших опытах с образцами, заделанными в металлическую обойму или помещенными в мокрый песок, порох мог погаснуть сразу после выгорания на 2–2,5 мм верхней части образца. Это наименьшее значение критического диаметра — нижний предел погасания (рис. 1). В этом случае глубина выгорания соответствует одному проходу поперечной волны.

Другой вариант возникал при некотором увеличении диаметра, когда порох перед погасанием прогорал на глубину от 2,5 до 15 мм.

А. Г. Истратов и др.

Наконец, при диаметрах, бо́льших наибольшего значения критического диаметра — верхнего предела погасания, образец сгорал полностью.

Разница в величине критических диаметров, между двумя пределами, показана на рис. 1 и составляет примерно 1/3 максимального размера очага. При диаметрах образца внутри установленного таким образом интервала потухание имеет случайный характер. Термопарные измерения на образцах, горящих в условиях, близких к горению в этом интервале, показали снижение температуры в газовой зоне пламени вблизи боковой поверхности. Это снижение (примерно на 100–150 K) соответствует характеристическому интервалу температур при эффективной энергии активации 30-40 ккал/моль, которую принято предлагать для химической реакции в газовом пламени над поверхностью пороха при температуре ~ 1300 K.

Проведены исследования критического диаметра горения на цилиндрических, не бронированных образцах пороха НБ без теплоотводящей обоймы при атмосферном давлении в слабом токе азота. Эксперименты показали, что и в этом случае существует критический диаметр. Он отвечает нижнему пределу погасания, а его величина меньше критического диаметра образцов в обойме на двойную толщину слоя («чулка»), гаснущего на стенке обоймы. Профиль



Рис. 2 Профили погасших поверхностей пороха НБ: 1, 3, 5 образцы диаметрами 5, 6 и 7 мм в теплоотводящей обойме; 2, 4, 6 — образцы тех же диаметров без обоймы (в азоте)

погасшей поверхности у образцов диаметром 5-7 мм, горевших в токе азота (рис. 2), имеет вид вогнутого мениска с радиусами кривизны у боковой поверхности около 6 мм, что в три раза больше, чем у образцов, горевших в обойме [2]. При скорости горения u = 0.56 мм/с и  $R_i = 5.8$  мм критерий Михельсона становится равным  $Mi = uR_i/\kappa =$ = 32,5, что больше  $Mi_{cr} = 13$ . Следовательно, поперечная волна, приближаясь к боковой поверхности образца, не гаснет, а выгорает ее фронт, который ведет горение очага, и очаг гаснет. Поскольку на

А. Г. Истратов и др.

критическом диаметре располагается всего два очага, то и второй очаг погаснет, коснувшись боковой поверхности: гаснет весь образец.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-03-32364).

## Литература

- Ананьев А.В., Истратов А.Г., Кирсанова З.В., Маршаков В.Н., Мелик-Гайказов Г.В. Неустойчивость при установившемся горении порохов и взрывчатых веществ // Химическая физика, 2001. Т. 20. № 12. С. 47–52.
- 2. Маршаков В. Н., Истратов А. Г. Критический диаметр и поперечные волны при горении порохов // ФГВ, 2007. Т. 43. № 2. С. 72–78.
- Истратов А. Г., Маршаков В. Н. Структура поперечной волны при горении нитроглицеринового пороха // Химическая физика, 2006. Т. 25. № 5. С. 37–42.

# О СВЯЗИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ К УДАРУ С ТЕПЛОТОЙ ВЗРЫВА

#### В.И. Пепекин, А.А. Денисаев, Б.Л. Корсунский

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Чувствительность взрывчатых веществ (ВВ) к удару принадлежит к числу тех характеристик, которые не могут быть с приемлемой точностью рассчитаны теоретически, а требует экспериментального измерения. Учитывая важность чувствительности как для теории, так и практики, в настоящей работе предпринята попытка установления корреляции между чувствительностью ВВ к удару с теплотой взрыва. В работе использованы как литературные, так и собственные экспериментальные данные. Для расчетов использовали максимальные объемные теплоты взрыва  $Q_{\text{max}}$ . Эти величины удобны тем, что могут быть легко рассчитаны, если известны энтальпии образования и плотности изучаемых веществ. Чувствительность твердых ВВ к удару характеризовали критическим давлением возбуждения взрыва  $P_{\text{кр}}$ . На рис. 1 представлены данные для ВВ СНNО-состава с отрицательным или нулевым кислородным балансом.

Представленные на этом рисунке данные могут быть описаны следующей корреляционной зависимостью:

$$P_{
m kp}$$
 (кбар) =  $(25,1\pm1,6) - (6,1\pm0,5) \cdot 10^{-3} Q_{
m max}$  (кал/см<sup>3</sup>)  
 $(r=0.962).$  (1)

Таким образом, корреляция между  $Q_{\max}$  и  $P_{\kappa p}$ , причем с весьма высоким корреляционным коэффициентом, действительно существует. Она может быть, в частности, использована для предсказания чувствительности других ВВ. Рассмотрим в качестве примера гексанитробензол и тринитроазетидин. Использование приведенной вы-

В. И. Пепекин и др.

```
Выпуск 1
```



Рис. 1 Корреляция максимальной объемной теплоты взрыва с критическим давлением возбуждения взрыва: 1 — ТАТБ, 2 — тротил, 3 — 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, 4 — тетрил, 5 — гексоген, 6 — тэн, 7 — октоген, 8 — бензотрифуроксан, 9 — 1,1,1,3,6,8,8,8-октанитро-3,6диазаоктан, 10 — динитроазоксифуразан, 11 — CL-20, 12 — динитротрифуроксанил, 13 — динитродиазенофуроксан

ше зависимости позволяет найти для них значения  $P_{\rm kp}$  — соответственно 3,7 и 5,6 кбар. Таким образом, можно предсказать, что гексанитробензол должен иметь высокую чувствительность, что неудивительно для соединения, принадлежащего к числу наиболее мощных ВВ среди всех известных. Что касается тринитроазетидина, то по величине  $P_{\rm kp}$  он эквивалентен бензотрифуроксану, который имеет весьма высокую, но приемлемую чувствительность, позволяющую использовать его на практике.

Аналогичный анализ был осуществлен для жидких BB. Чувствительность этих BB в основном определена авторами методом дробного удара и характеризовалась величиной  $\sqrt{h(cm)}$ , где h высота падения груза массой 5 кг, обеспечивающая 50% взрывов. Всего исследовано 88 жидких и расплавленных твердых веществ. Оказалось, что и в этом случае выполняется корреляционное соотношение типа (1), но со значительно худшим корреляционным коэффициентом:  $\sqrt{h(cm)} = 19,85 - 5,94Q_{max}$  (r = 0,6).

В. И. Пепекин и др.



**Рис. 2** Корреляция между чувствительностью жидких нитроэфиров и максимальной объемной теплотой их взрыва

Нам удалось значительно улучшить корреляцию, разделив BB на отдельные классы в зависимости от типов функциональных групп, входящих в их молекулы. В качестве примера на рис. 2 приведены данные для BB, молекулы которых содержат нитроэфирные группы.

В этом случае корреляция имеет вид

$$\sqrt{h({
m cm})}=31{,}31-11{,}27Q_{
m max}~({
m kkaj/cm}^3)~(r=0{,}96)$$
 .

Почти столь же хорошая корреляция получается, если в одну группу объединить ВВ, молекулы которых содержат О- и С-нитрогруппы. В этом случае корреляционная зависимость имеет вид  $\sqrt{h(\text{см})} = 32,74 - 11,5Q_{\text{max}}$  (ккал/см<sup>3</sup>) (r = 0,92).

Взрывчатые вещества, молекулы которых содержат азидные группы, заметно более чувствительны. Соответствующая корреляционная зависимость имеет вид

$$\sqrt{h(\text{cm})} = 22,69 - 7,85Q_{\text{max}} (\text{ккал/cm}^3) \quad (r = 0,87).$$

В. И. Пепекин и др.

DDiffy OK 1
-------------

Наоборот, нитрамины являются менее чувствительными ВВ:

$$\sqrt{h({
m cm})}=36{,}79-11{,}92Q_{
m max}~{
m (ккал/{
m cm}^3)}~(r=0{,}85)$$

Основной результат работы состоит в установлении линейных корреляционных зависимостей между чувствительностью BB и максимальной объемной теплотой взрыва. Эти зависимости позволяют прогнозировать чувствительность неисследованных веществ.

# ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ В НАНОКОМПОЗИТАХ МЕТАЛЛ-ОКИСЛИТЕЛЬ

#### А. Ю. Долгобородов, А. Н. Стрелецкий, И. В. Колбанёв, М. Н. Махов

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Основной фактор, определяющий реакционную способность безгазовых смесей окислитель–горючее в процессах горения и детонации — эффективная поверхность контакта реагентов. Рассмотрены два способа увеличения этой поверхности: (1) использование наноразмерных частиц реагентов и (2) метод предварительной механохимической обработки смесей с исходными частицами реагентов микронного размера. Наилучшие результаты получены при использовании второго способа. Механохимическая активация смесей приводит к значительному увеличению реакционной способности смесей за счет образования механоактивированных энергетических композитов (МАЭК), состоящих из наноразмерных слоев окислитель–горючее [1, 2].

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований МАЭК магний-тефлон, а также алюминий – оксид молибдена как на стадии приготовления, так и при распространении в них ударно-волновых процессов с химической реакцией. Исследована структура композитов и зависимости скоростей горения и детонации от условий механохимической обработки, состава смесей и размера исходных частиц.

Исследования структуры МАЭК в зависимости от дозы активации проводились с помощью оптической, электронной (сканирующей SEM<sup>1</sup> и просвечивающей HRTEM<sup>2</sup>) и атомно-силовой (AFM<sup>3</sup>) микроскопии. Реакционная способность смесей исследовалась с по-

 $<sup>^{1}</sup>$ SEM — scanning electron microscopy.

 $<sup>^2{\</sup>rm HRTEM}$  — high-resolution transmission electron microscopy — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

 $<sup>^{3}</sup>$ AFM — atomic force microscopy.

мощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии ( $DSC^1/DTG^2$ ). Для самораспространяющихся процессов горения и детонации измерены скорости процессов и яркостные температуры продуктов реакции.

Исследования показали, что структура МАЭК при одинаковой дозе обработки зависит от типа частиц исходного металла и окислителя. Если при активации смесей металл-тефлон получаемый композит представляет собой чешуеобразные частицы из тефлоновой матрицы с субмикронными слоями металла, то при активации смесей алюминий-МоО3 структура в значительной степени зависит от формы исходных частиц металла. Так, для композитов со сферическими частицами алюминия (АСД-6) сохраняются частицы алюминия микронного размера, которые покрыты частицами МоО<sub>3</sub>. В случае «плоского» алюминия Al(ПАП-2) структура композита «обратная»: частицы MoO<sub>3</sub> покрыты слоем алюминия. Реакционная способность при термическом окислении смесей с пластинчатым алюминием заметно выше, чем для образцов со сферическим алюминием АСД-6. При одной и той же дозе механической обработки (1,6 кДж/r) в первом случае происходит полное окисление алюминия, а во втором реакция протекает лишь частично. Можно полагать, что это связано со структурой активированных смесей. В первом случае в результате механической активации образуется композит со слоями Al и MoO<sub>3</sub>, перемешанными на субмикронном уровне, а во втором случае сохраняются частицы Al микронного размера. Образование аморфного оксида алюминия на поверхности частиц алюминия останавливает протекание реакции.

Для смесей Al/MoO<sub>3</sub> были проведены исследования как ударноиндуцированных реакций, так и процессов горения. Для пористых образцов получены высокие скорости взрывного горения свыше 400 м/с. В прессованных образцах скорости горения снижаются до десятков сантиметров в секунду. При инициировании ударноволнового процесса в MAЭK Al/MoO<sub>3</sub> наблюдается затухающий детонационный процесс с переходом в горение. Повышение реакционной способности Al/MoO<sub>3</sub> за счет механоактивации оказалось недостаточным для получения детонационно-подобного процесса с

А. Ю. Долгобородов и др.

 $<sup>^{1}</sup>$ DSC — differential scanning calorimetry.

 $<sup>^{2}\</sup>mathrm{DTG}$  — derivative thermogravimetric.

постоянной скоростью, что требует проведения дальнейших исследований.

Для МАЭК Мg-тефлон проведены экспериментальные исследования зависимости параметров горения и детонации от плотности зарядов и дозы активации (доза активации D = Jt/m, где J — энергонапряженность активатора, t — время активации и m — масса обрабатываемого порошка). С увеличением плотности образцов скорость процессов снижается. Зависимость скорости детонации



Рис. 1 Зависимость скорости детонации и температуры продуктов реакции от дозы активации для МАЭК Мg-тефлон 35/65 (Mg-МПФ-3); точки — эксперимент, кривые — аппроксимация

А. Ю. Долгобородов и др.

Выпуск 1

и температуры продуктов от дозы активации имеет своеобразную форму (рис. 1). С увеличением времени активации скорость детонации сначала увеличивается до максимальной величины 1100 м/с, а затем снижается. Аналогичная зависимость с максимумом наблюдается для яркостной температуры продуктов. Оптимальная доза активации для смеси Mg-тефлон на основе Mg-МПФ-3 составляет 8–9 кДж/г. С увеличением дозы реакционная способность снижается, по-видимому, вследствие частичного протекания реакции в процессе активации с образованием продуктов в аморфной форме, которые не регистрируются при рентгенодифракционном анализе.

Исследования механизма высокоскоростного распространения реакции в данных смесях показали наличие сверхзвуковых микроструй продуктов реакции, которые, распространяясь в пористой среде, инициируют реакцию в последующих слоях по эстафетному механизму. Измеренные скорости микроструй продуктов превышают скорости детонации в соответствующих смесях. С увеличением плотности условия распространения микроструй ухудшаются и скорость процесса снижается. В дальнейшем планируется провести исследования наличия подобных процессов в других смесях.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-03-32553) и программы президиума РАН (П-09 «Исследование вещества в экстремальных условиях»)

## Литература

- Долгобородов А. Ю., Махов М. Н., Колбанев И. В. и др. Детонация в смеси алюминий-фторопласт // Письма в ЖЭТФ, 2005. Т. 81. Вып. 7. С. 395.
- Dolgoborodov A. Yu., Makhov M. N., Kolbanev I. V., et al. 2006. Detonation in metal-teflon mechanoactivated composites // 13th Detonation Symposium (International) Proceedings. Norfolk, Virginia. ONR 351-07-01. P. 137.

# ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ

### К. А. Моногаров<sup>1</sup>, Д. А. Иванов<sup>1</sup>, Д. Б. Мееров<sup>1</sup>, Н. В. Муравьёв<sup>2</sup>, А. Н. Пивкина<sup>1</sup>, Ю. В. Фролов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук

г. Москва

<sup>2</sup>Московский инженерно-физический институт (Государственный университет)

г. Москва

Целью работы являлось сравнительное исследование и выбор оптимальной пиротехнической композиции для пиронагревателей, работающих в экстремальных условиях. К таким составам предъявляются конкретные требования:

- самораспространение экзотермической реакции между компонентами состава;
- тепловой эффект, равный или превышающий тепловой эффект реакции Al/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;
- минимальное количество газофазных продуктов в диапазоне давлений 10–50 атм;
- минимальное количество жидкофазных продуктов (для сохранения центра тяжести системы при срабатывании пиронагревателя);
- нетоксичные и нелетучие исходные компоненты и продукты;
- возможность инициирования от стандартного воспламенителя;
- возможность распространения процесса горения в герметичных стальных трубках с внутренним диаметром 8 и 10 мм.

На основе анализа литературных источников (в частности, [1, 2]) и предварительных термодинамических расчетов для экспериментального исследования были отобраны три пиротехнических композиции: Al/FeO, Mg/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Термодинамическим расчетом определен состав продуктов сгорания указанных смесей.

Проведено комплексное исследование исходных компонентов составов: методом лазерной дифрактометрии (ЛАСКА-1, Люмекс, Россия) определено распределение частиц компонентов по размеру, методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) измерена удельная поверхность частиц (FlowSorb III, Micrometrics, США), методом растровой электронной микроскопии (Quanta 200 3D) проведен анализ морфологии частиц. По результатам исследований средний размер частиц не превышал 15 мкм, за исключением частиц FeO, для которых d = 52 мкм.

Термическое поведение пиротехнических составов исследовано методом TG-DSC<sup>1</sup> при скорости нагрева 10 град/мин (NETZSCH STA 409, Германия). Анализ термограмм показал, что во всех исследованных композициях реакция между компонентами начиналась до достижения температуры плавления металла (алюминия или магния). Величины теплового эффекта реакции были достаточны для поддержания самораспространяющегося режима горения. При этом Al и Mg реагировали с оксидом железа практически полностью.

Определены критические диаметры и скорости горения выбранных составов при давлениях 1 и 50 атм. Пористость образцов составляла 30%–50%. Исследования проводились в бомбе постоянного давления для образцов в оболочке из эпоксидной смолы и запрессованных в стальные трубки. Установлено, что критический диаметр горения состава Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равен 6 мм при 1 атм и был менее 5 мм при 50 атм. Аналогичные данные для состава Mg/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 12 мм при 1 атм и менее 6 мм при 50 атм, что можно использовать для миниатюризации пиротехнического устройства.

Экспериментальные исследования показали, что составы устойчиво горят в герметичных стальных трубках с внутренним диаметром 8 и 10 мм.

Для анализа динамики изменения давления внутри стальных трубок и определения теплового состояния их наружной поверхности при срабатывании пиротехнических составов разработана

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>TG-DSC — Thermogravimetry – Differential Scanning Calorimetry — термогравиметрия и дифференцирующая сканирующая калориметрия.

#### ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ



**Рис.** 1 Установка для исследования горения термитов в герметичных стальных трубках

специальная лабораторная установка (рис. 1). Она включает в себя датчик давления с высокой частотой опроса (Т6000), систему W/Re термопар, закрепленных на внешней поверхности трубки методом точечной сварки и подключенных по специально разработанной схеме к системе регистрации данных, и узел воспламенения. Экспериментально исследовались процессы горения и распространения тепловой волны при вертикальном и горизонтальном расположении трубки, подробно результаты представлены в работе [3].

В экспериментах регистрировали температурное поле на поверхности стальной трубки (по показаниям 15 термопар) и зависимость давления от времени внутри нее (рис. 2). После каждого эксперимента проводили анализ продуктов сгорания.

Установлено, что максимальное давление в трубке при горении смеси  $Al/Fe_2O_3$  достигало 850 атм, а максимальная температура на поверхности трубки достигала 810 °C. При горении смеси Al/FeO давление достигало 350 атм, а температура — 990 °C. Продукты горения для этих составов оказались существенно неоднородными и образовывали крупные капли.

Максимальная температура поверхности трубки при горении состава  $Mg/Fe_2O_3$  составила  $\approx 1000$  °C, причем давление внутри трубки не превышало 530 атм. Визуальное изучение продуктов сго-





**Рис. 2** Записи давления при горении состава Mg/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Указаны ориентация трубки, внутренний диаметр и пористость. Приведена запись давления, создаваемого системой воспламенения

рания показало их равномерное распределение по длине трубки при практическом сохранении их начального объема. Растровая электронная микроскопия (Quanta 200 3D), совмещенная со спектроскопией электронного рассеяния, показала, что в состав продуктов входят Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (шпинель).

Сделан вывод о перспективах использования исследованных пиротехнических составов в специальных нагревательных устройствах.

## Литература

- Merzhanov, A.G. 1990. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings. In: Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials. Eds. Z. A. Munir, and J. B. Holt. New York: VCH Publ. 1–53.
- Fisher, S. H., and M. C. Grubelich. 1998. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals. 24th Pyrotechnics Seminar (International) Proceedings. California. 231–86.
- Frolov, Yu., A. Pivkina, D. Ivanov, D. Meerov, K. Monogarov, N. Murav'ev, D. Dilhan, and S. Mudretzova. 2007. Selection and testing of thermite compositions for pyrotechnic devices. 34th Pyrotechnic Seminar (International) Proceedings. Beaune, France. 711–24.

# ХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР СЖАТИЯ С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ ТЕПЛА

#### В. М. Шмелёв, В. М. Николаев

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российская академия наук г. Москва

В работе численно исследованы закономерности некаталитического парциального окисления метана в метановоздушной смеси в химическом реакторе сжатия (XPC) на основе двигателя внутреннего сгорания с регенерацией тепла. Рассматривался случай, когда регенератор размещался в тракте объединенного выходного и впускного коллектора (т.е. вне объема цилиндра), через который попеременно проходили продукты реакции и исходные реагенты. Такой регенератор — теплоаккумулирующий элемент (ТАЭ) с развитой поверхностью — может представлять собой, например, матрицу в виде набора металлических пластин или пористое тело из металла или керамики. Регенерация тепла в процессе работы реактора осуществлялась следующим образом. В такте расширения ТАЭ поглощал часть тепла  $\delta Q$  от продуктов реакции. В такте сжатия это тепло  $\delta Q$  передавалось исходной смеси, увеличивая ее энтропию и температуру. Предполагалось, что за счет относительно небольшого предварительного подогрева смеси можно получить при дальнейшем сжатии необходимые температуры для конверсии метана. Температура ТАЭ в начале такта сжатия и в конце такта расширения должна быть одинакова, так как суммарно за цикл энергия на нагрев ТАЭ не расходуется, что позволяет получить замкнутый регенеративный цикл.

Математическая модель процесса подробно описана в [1, 2]. Решали систему уравнений, описывающих изменение внутренней энергии реагирующей метановоздушной смеси в камере реактора при ее сжатии и расширении, процесс расходования исходных реагентов, изменение реакционного объема ХРС и теплообмен газовой

В. М. Шмелёв, В. М. Николаев

смеси с ТАЭ. Для описания химического превращения метана использовали метод глобального моделирования. Концентрации продуктов реакции находили из рассмотрения уравнения материального баланса с привлечением кинетических уравнений реакции водяного газа и диссоциации паров воды при высокой температуре.

Для обеспечения эффективной работы регенератора необходимо, чтобы характерное время нагрева реагентов на такте впуска рабочей смеси в цилиндр было сравнимо с характерным временем перемещения поршня  $t_0 = 60/(4N)$ , где N — число оборотов коленчатого вала в минуту. Рассмотрен регенератор с множеством концентрических кольцевых слоев из металлической фольги толщиной 0,1 мм с зазором между слоями 1 мм, с суммарной площадью теплообмена 2 м<sup>2</sup> и объемом  $10^{-3}$  м<sup>3</sup>. Расчеты проводились при следующих входных параметрах задачи: диаметр цилиндра 0,1 м; ход поршня 0,1 м; степень сжатия  $\lambda = 14-30$ ; начальная концентрация метана в метановоздушной смес<br/>и $\xi_{m0}=0,\!138\!\div\!0,\!242;$ число оборотов коленчатого вала  $N = 500 \div 3000$  об/мин; начальная температура смеси 300 К; температура стенок цилиндра 360 К; максимальное давление процесса ограничивалось величиной 100 атм. Результаты расчетов представлены в табл. 1 ( $T_m$  — максимальная температура газа в цилиндре).

Из табл. 1 видно, что температура ТАЭ регенератора  $T_{a0}$  возрастает с увеличением теплотворной способности смеси, т.е. со снижением содержания метана в смеси и приближении к стехиометрическому составу (строки 1–3 в табл. 1). При этом наблюдается слабая зависимость  $T_{a0}$  от числа оборотов коленчатого вала реактора (строки 2, 4 и 5). Температура ТАЭ  $T_{a0}$  уменьшается с повышением степени сжатия (строки 6, 2 и 7) при любом составе исходной смеси, поскольку снижение  $T_{a0}$  компенсируется соответствующим повышением  $\lambda$ . Например,  $T_{a0}$  возрастает от 585 до 845 К при  $\lambda = 18$  и N = 1000 об/мин при уменьшении концентрации метана в исходной смеси от  $\xi_{m0} = 0,242$  до 0,194.

С обогащением смеси (строки 3–1) растет величина отношения доли неокисленных продуктов или продуктов неполного окисления к доле соответствующих продуктов полного окисления, т. е. отношение  $H_2/H_2O$  и CO/CO<sub>2</sub>, в то время как их зависимость от степени сжатия (строки 6, 2 и 7) практически не изменяется, а от числа оборотов коленчатого вала реактора (строки 2, 4 и 5) — крайне не-

В. М. Шмелёв, В. М. Николаев

№	$T_{a0},$ K	a	ξco	$\xi_{\rm CO_2}$	$\xi_{\mathrm{H}_2}$	$\xi_{\rm H_2O}$	$\frac{\xi_{H_2}}{\xi_{CO}}$	η	$T_m,$ K
			$\lambda =$	= 18, N =	= 1000 c	об/мин	5		•
1	585	0,33	0,152	0,01	0,293	0,031	1,93	88,9	1604
2	705	0,375	$0,\!15$	0,019	0,284	0,054	$1,\!89$	99,0	2204
3	845	$0,\!438$	$0,\!128$	0,029	0,238	0,076	$1,\!86$	99,5	2600
$\lambda=18,~N=2000$ об/мин									
4	720	0,375	$0,\!15$	0,017	0,28	0,055	1,87	98,0	2188
$\lambda=18,N=3000$ об/мин									
5	740	0,375	$0,\!15$	0,016	0,277	0,055	$1,\!847$	97,1	2193
$\lambda=14,~N=1000$ об/мин									
6	755	0,375	0,149	0,019	0,284	0,053	$1,\!90$	$98,\!6$	2176
$\lambda=23,~N=1000$ об/мин									
7	660	0,375	0,151	0,018	0,285	0,054	1,887	99,2	2232

Таблица 1 Результаты расчетов

значительна. Например, отношение CO/CO<sub>2</sub> возрастает примерно от 4 до 15, а H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O — от 3 до 10 при  $\lambda = 18$  и N = 1000 об/мин с увеличением концентрации метана в исходной смеси от  $\xi_{m0} = 0,194$  до 0,242. При  $\xi_{m0} = 0,219$ , N = 1000-3000 об/мин отношение CO/CO<sub>2</sub> находится в интервале от 7,9 до 9,4, а H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O — в интервале от 5 до 5,3.

С обогащением смеси (строки 3–1) растет величина отношения  $H_2/CO$ , в то время как ее зависимость от степени сжатия (строки 6, 2 и 7) практически не изменяется. С увеличением числа оборотов коленчатого вала (строки 2, 4 и 5) отношение  $H_2/CO$  снижается из-за снижения времени реакции.

Степень конверсии  $\eta$  снижается с обогащением смеси (строки 3– 1) и с увеличением числа оборотов коленчатого вала (строки 2, 4 и 5) из-за снижения времени реакции и практически не зависит от степени сжатия (строки 6, 2 и 7).

Таким образом, в химическом реакторе сжатия с регенерацией тепла возможно достижение параметров нагрева, обеспечивающих протекание некаталитической конверсии метана в богатых гомогенных метановоздушных смесях с содержанием углеводорода до 24%

В. М. Шмелёв, В. М. Николаев

D	1
Выпуск	
Louin, our	-

при степенях сжатия в диапазоне 14–30, максимальном давлении процесса, не превосходящем 100 атм, с получением синтез-газа с отношением  $H_2/CO$ , близким к 2. Показано, что степень конверсии метана может превышать 97%, и при этом вырабатывается полезная энергия.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 05-08-01161).

### Литература

- 1. Шмелев В. М., Николаев В. М. Сверхадиабатическое сжатие смеси в цилиндре ДВС // Проблемы машиностроения и автоматизации, 2002. № 4. С. 57–66.
- Шмелев В. М., Николаев В. М. Парциальное окисление метана в химическом реакторе многостадийного сжатия // ТОХТ, 2008. Т. 42. № 1. С. 21–28.

# ДОЛГОВЕЧНОСТЬ НЕРАВНОМЕРНО ПРОГРЕТОЙ СТЕНКИ КАМЕРЫ СГОРАНИЯ

#### А. Г. Истратов, И. Г. Ассовский

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Для определенных типов практически важных тепловых машин и устройств одним из наиболее существенных технических требований является достижение в камере сгорания максимально возможных температур и давлений. Постоянно растущие запросы практики выдвигают немало проблем, для решения которых нужно объединять усилия специалистов из разных отраслей науки и техники. К числу таких направлений деятельности относится целенаправленный поиск способов повышения эффективности и живучести, а также определение пределов безопасного функционирования камер сгорания.

Концепция Журкова–Бейли, использующая понятие относительного физического возраста материала и отличающаяся простотой и наглядностью, призвана способствовать выработке общего языка и взаимопонимания между специалистами по прочности и по горению. Применительно к простейшим с точки зрения механики и геометрии объектам, для которых описание системы нагружения и деформирования не загромождено излишним формализмом, концепция Журкова–Бейли позволяет достигнуть ряда существенных результатов: возникает основа для понимания физического смысла и для анализа более сложных и ответственных расчетов и появляется возможность для оперативной оценки и сравнения различных объектов по наиболее важным параметрам.

В данной работе нами рассматривается простейшая модель камеры сгорания, стенки которой прогреваются изнутри, но не на всю свою толщину. При этом считается, что процесс горения в камере сгорания происходит при повышенном давлении. Камера

А.Г. Истратов, И.Г. Ассовский
сгорания имеет симметричную сферическую или цилиндрическую форму. Стенка камеры достаточно тонка, чтобы ее можно было рассматривать как оболочку. Вместе с тем, поскольку внутренние слои стенки прогреваются, а наружные остаются холодными, предполагается, что стенка состоит из двух вложенных слоев — нагретого и холодного. Более того, предполагается, что каждый из этих слоев имеет постоянную по толщине температуру. Иначе говоря, профиль температуры в стенке аппроксимируется ступенчатой функцией.

С точки зрения механики расчетная схема представляет собой задачу теории оболочек, причем задачу статически неопределенную. Действительно, материал внутренней части стенки из-за нагрева подвергается термическому расширению, а наружная часть помимо нагрузки от давления внутри камеры воспринимает дополнительные усилия, возникающие в результате такого расширения. Таким образом, чтобы найти напряженное состояние обеих частей стенки, недостаточно знать внешние усилия, а требуется определить и приравнять возникающие в них деформации.

Соотношение между толщинами двух слоев зависит от времени и определяется теплообменом содержимого камеры со стенкой и теплопроводностью в стенке. Рассмотрены следующие варианты. Первый вариант — это квазистатический нагрев, при котором в стенке образуется линейный профиль температуры и, таким образом, стенка играет роль простого теплового сопротивления теплоотводу во внешнюю среду. В этом случае граница между внутренним и внешним слоями стенки располагается посередине ее толщины. Такой вариант реализуется при достаточно медленных изменениях ситуации внутри камеры сгорания, для которых время тепловой релаксации стенок камеры несущественно. Второй вариант — это нестационарный прогрев стенок камеры, когда граница прогретого внутреннего слоя движется вглубь стенки по закону распространения тепловой волны ~  $t^{0,5}$ .

Здесь можно выделить два случая. Один соответствует постоянной повышенной температуре на внутренней поверхности стенки. Он отражает ситуацию с предельно интенсивным теплообменом, но может соответствовать и предельно слабому теплообмену при чисто кондуктивном остывании прилегающих к стенке газов, когда температура поверхности определяется соотношением тепловых активностей газов и материала стенки. В другом случае имеется постоян-

А. Г. Истратов, И. Г. Ассовский

ный тепловой поток в стенку. В этом случае тепловая задача автомодельна, и температура поверхности растет во времени по закону  $\sim t^{0,5}$  с коэффициентом, пропорциональным величине теплового потока.

Пользуясь определенными таким образом значениями напряжений и температур, нами вычислены в соответствии с формулой Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U - \gamma\sigma}{kT}\right)$$

величины долговечности  $\tau_1$  и  $\tau_2$  для каждого из слоев стенки и обратные им значения скоростей накопления повреждений  $1/\tau$ . Скорости накопления повреждений наиболее удобны для сравнения между собой различных вариантов расчета, особенно в нестационарных процессах. К тому же, именно точка зрения на подход Журкова как на описание процесса накопления повреждений является наиболее распространенной и убедительной.

Применяя принцип Бэйли, который предполагает линейное суммирование повреждений в материале, нами определены суммарные скорости накопления повреждений по стенке в целом:  $1/\tau_1 + 1/\tau_2$ . Это дало возможность проследить динамику их накопления в процессах нестационарного теплообмена и отметить резкий характер роста повреждаемости в результате даже незначительного прогрева стенки из-за экспоненциального характера зависимостей и большой роли температурных воздействий в соответствии с концепцией Журкова.

В результате проведенного анализа получен новый критерий функциональная связь между параметрами силовой и тепловой нагрузки, а также характеристиками материала стенки и константами кинетики разрушения материала в соотношениях Журкова. Критерий разграничивает относительную роль в процессе накопления повреждений между двумя слоями неоднородно прогретой стенки. В случае стационарного прогрева стенки критерий имеет простой вид: при

$$\theta > 1 + \left(\frac{\gamma \sigma_P}{U} - 1.5\right) \Delta$$

преобладает накопление напряжений на внешней части стенки; при противоположном знаке неравенства — наоборот. Здесь  $\theta = \sigma_T / \sigma_p$ 

А.Г. Истратов, И.Г. Ассовский

Выпуск	1
D Dill y Oli	-

обозначает отношение характерных термоупругих  $\sigma_T$  и упругих напряжений  $\sigma_P$ ,  $\Delta = (T_w - T_0)/T_0$  — отношение разности температур на внутренней и внешней поверхностях стенки камеры сгорания к внешней температуре. Характерная величина упругих напряжений  $\sigma_P = rP/(2\delta)$  для сферической камеры и  $\sigma_P = rP/\delta$  — для цилиндрической, где r — радиус камеры,  $\delta$  — полная толщина стенки, а P — давление в камере. Масштабная величина термоупругих напряжений  $\sigma_T = Ea(T_w - T_0)$ , где E — модуль Юнга, а A — коэффициент линейного теплового расширения для материала камеры.

Предложенную модель легко обобщить на более сложные зависимости параметров процесса от времени, такие, например, как были рассмотрены в нашей работе [1], в которой к тому же приведены литературные ссылки по затронутой теме.

## Литература

 Ассовский И. Г., Истратов А. Г. О влиянии режима горения на долговечность материала камеры сгорания // Химическая физика, 2008 (в печати). Т. 27.

# МОДЕЛЬ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ В ГАЗОВЗВЕСИ С УЧЕТОМ ЭКРАНИРУЮЩИХ ЭФФЕКТОВ

### Ф.С. Фролов

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

В плотных топливных струях, в которых расстояние между соседними каплями порядка нескольких диаметров частиц, сильно проявляются эффекты торможения испарения капель, вызванные экранированием тепло- и массообмена, а также обмена количеством движения между каплями и газом. Учет этих эффектов важен для оптимизации смесеобразования и горения в поршневых, прямоточных и ракетных двигателях. В численных расчетах двухфазных течений используются стандартные модели испарения капель, в которых коллективные эффекты, вызванные наличием соседних капель, учитываются некорректно. Такие модели основаны на обыкновенных дифференциальных уравнениях баланса массы, количества движения и тепла для одиночной капли, а тепловые и диффузионные потоки в них определяются по средней температуре и средней концентрации пара топлива в ячейке расчетной сетки. В этом случае влияние коллективных эффектов на испарение капли зависит от размера ячейки. Чтобы исключить влияние расчетной сетки, модель испарения капли должна учитывать локальный характер взаимодействия соседних частиц.

Цель работы — предложить простую модель испарения капли, которая бы корректно учитывала коллективные эффекты. При разработке модели использовали результаты решения полной сопряженной задачи [1].

В новой модели кроме размера расчетной ячейки использовали расстояние между каплями. Этот параметр зависит от массовой концентрации жидкости  $\eta$  и среднего радиуса капель  $R_0$  в ячейке. Каждой капле в ячейке выделяли сферический объем газа («эле-

Ф. С. Фролов





Рис. 1 Распределения температуры в окрестности капли при  $t < t_*$  (a) и  $t > t_*$  (b)

ментарную сферу»), причем радиус сферы R был равен половине расстояния между каплями и рассчитывался по формуле:

$$R \approx R_0 \left(\frac{\rho_l}{\eta}\right)^{1/3} \,,$$

где  $\rho_l$  — плотность жидкости. Чтобы учесть диффузионно-лимитированные процессы в окрестности капель, среднюю температуру газа  $T_a$  и среднюю концентрацию пара в ячейке перераспределяли: вместо однородных распределений в ячейке получались неоднородные (параболические) распределения внутри элементарных сфер. Распределения температуры и концентрации пара в сферах рассчитывали по известным значениям температуры и концентрации пара на поверхности капель. Считали, что температура поверхности капли равна температуре насыщения. В такой модели естественным образом возникает период индукции  $t_*$  — тот период в жизни капли, когда коллективные эффекты не проявляются (рис. 1, a). В течение этого периода глубина проникновения межфазных тепловых и диффузионных потоков R<sub>\*</sub> меньше радиуса элементарной сферы  $(R_* < R)$ , а сами потоки определяются значениями максимальной температуры газа  $T_{\max}$  и минимальной концентрации пара в ячейке. По завершении периода индукции начинают проявляться коллективные эффекты (рис. 1, б). На этой стадии процесса  $R_* = R$  и тепловые и диффузионные потоки определяются

Ф. С. Фролов



**Рис.** 2 Сравнение расчетных зависимостей диаметра капли н-гептана от времени, полученных по полной модели [1], стандартной модели [2] и новой модели:  $T_{g0} = 1500$  K, p = 1 атм,  $R_0 = 5$  мкм,  $\Phi = 5$ 

значениями температуры  $T_{\max}$  и концентрации пара на границе элементарной сферы.

Для проверки модели провели одномерные и трехмерные численные расчеты испарения капель в однородных монодисперсных капельных газовзвесях с разной массовой концентрацией жидкости  $\eta$  (или коэффициентом избытка горючего  $\Phi$ ) и разными начальными радиусами частиц  $R_0$  при разных начальных температурах  $T_{g0}$  и давлениях p газа и сравнили результаты расчетов по новой, полной и стандартной моделям. В качестве примера на рис. 2 показано сравнение соответствующих расчетных зависимостей диаметра капли н-гептана от времени для плотной капельной газовзвеси с коэффициентом избытка горючего  $\Phi = 5$ . Видно, что новая модель значительно лучше описывает динамику испарения капель, чем стандартная модель [2].

В серии трехмерных расчетов показано, что новая модель обладает значительно меньшей чувствительностью к размеру расчетной сетки, чем стандартная. Кроме того, расчеты по новой модели хорошо согласуются с результатами [1].

Таким образом, новая модель испарения капель, учитывающая конечную скорость проникновения диффузионных потоков, позво-

Выпуск 1
----------

ляет учесть экранирующие эффекты соседних частиц в плотных капельных газовзвесях и обладает слабой чувствительностью к размеру расчетной сетки. Предложенную модель можно использовать в многомерных расчетах многофазных течений.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 05-08-50115а, 07-08-00558 и 08-08-0068).

## Литература

- Фролов С. М., Басевич В. Я., Посвянский В. С., Сметанюк В. А. Испарение и горение капли углеводородного топлива. IV. Испарение капли с учетом коллективных эффектов // Химическая физика, 2004. Т. 23. № 7. С. 49–58.
- 2. Dukowicz, J. K. Quasi-steady droplet change in the presence of convection. Los-Alamos National Laboratoty Report LA7997-MS.

# АСИМПТОТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ ЭВОЛЮЦИИ СВОБОДНЫХ ТУРБУЛЕНТНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ ПЛАМЕН

### Ю.А. Гостинцев, Ю.В. Шацких

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Установлено [1, 2], что автомодельный режим распространения расширяющегося свободного турбулентного сферического пламени в предварительно перемешанных газовых смесях при неподвижном центре тяжести продуктов горения соответствует обобщенным динамическим законам Колмогорова–Обухова (K–O) [3, 4] для изотропно-турбулентной химически реагирующей экзотермической среды:

$$R = \left(\frac{8\alpha^{3}\varepsilon}{27}\right)^{1/2} t^{3/2};$$

$$R' = \left(\frac{2\alpha^{3}\varepsilon}{3}\right)^{1/2} t^{1/2} = (\alpha^{3}\varepsilon R)^{1/3};$$

$$R'' = \left(\frac{\alpha^{3}\varepsilon}{6}\right)^{1/2} t^{-1/2} = \frac{(\alpha^{3}\varepsilon)^{2/3}}{3R^{1/3}}.$$
(1)

В (1) R, R' и R'' — радиус, скорость распространения и ускорение видимого сферического фронта пламени в м, м/с и м/с<sup>2</sup>;  $\langle \alpha^3 \varepsilon \rangle$  — постоянная при горении мощность генерации турбулентной энергии в расчете на 1 кг смеси; t — время в с;  $\alpha$  — константа порядка единицы.

Формулы (1) объясняют известную, экспериментально обнаруженную в [5], степенную зависимость  $R = At^{3/2}$  роста радиуса сферического пламени от времени при  $\langle \alpha^3 \varepsilon \rangle = (27/8)A^2$ , n = 3/2.

Ю.А. Гостинцев, Ю.В. Шацких

Выпуск	1
DDIII, OIL	-

Смесь	$\langle \alpha^3 \varepsilon \rangle,$ ${ m M}^2/{ m c}^3$	$\chi, M^2/c$	$\Pr$	$C_0,$ M/c	$R_1,$ M	$R_2,$ M
30%H <sub>2</sub> + воздух	$6\cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-5}$	$0,\!57$	420	1235	27000
$CH_4 + 2O_2$	$3,5\cdot 10^6$	$1,6\cdot 10^{-5}$	0,91	340	$11,\!23$	247
$C_3H_8 + 5O_2$	$7,5\cdot 10^6$	$1,1\cdot 10^{-5}$	0,99	307	$3,\!86$	85
$2H_2 + O_2$	$2,1\cdot 10^7$	$6,3\cdot 10^{-5}$	$_{0,5}$	535	$7,\!29$	160
$C_2H_2 + 2,5O_2$	$6,1\cdot 10^8$	$1,2\cdot 10^{-5}$	1,01	344	0,0667	$^{1,5}$

Таблица 1 Результаты экспериментов и расчетов

Согласно (1)

$$\langle \alpha^3 \varepsilon \rangle = \frac{(R')^3}{R} = \frac{27}{8} \frac{R^2}{t^3} = \frac{3}{2} \frac{{R'}^2}{t}$$

Именно этими зависимостями пользовались для нахождения из экспериментов среднеквадратичного значения скорости генерации турбулентности  $\langle \alpha^3 \varepsilon \rangle$  за время ускоренного выгорания исследованных смесей при мягком инициировании горения в центре сферического облака (табл. 1).

На основании рассмотрения обобщенных законов К–О показано [2, 6], что динамика развития турбулентного сферического пламени описывается критериальными зависимостями от числа Пекле  $\text{Pe} = RR'/\chi$ , где  $\chi$  — коэффициент молекулярной температуропроводности исходной смеси.

Из (1) можно получить формулу для оценки радиуса ускоренно расширяющегося сферического фронта, необходимого для достижения им заданного числа Маха  $M = R'/C_0$  ( $C_0$  — скорость звука в исходной смеси).

В табл. 1 приведены оценки для радиусов  $R_1$  и  $R_2$  достижения величин M = 1 и 2,8, при котором согласно [7] возможно возникновение сферической волны детонации.

Из приведенных данных ясно, что самопроизвольный переход свободного сферического газового пламени в детонацию возможен лишь для очень крупномасштабных объемов углеводородокислородных смесей за исключением смеси  $C_2H_2 + O_2$ , где  $R_0 \leq 1,5$  м. При экспериментальном исследовании околостехиометрической ацетиленокислородной смеси объемом  $V_0 = 1000$  л впервые зафиксирована

Ю.А. Гостинцев, Ю.В. Шацких

эволюция сферического пламени до сверхзвуковых скоростей распространения с М  $\approx 1.5$ . При этом перехода горения в детонацию не наблюдалось.

Проведены аналитические поисковые работы по изысканию путей промотирования перехода дефлаграционного сферического пламени в детонацию. Установлено принципиальное влияние ускорения пламени на увеличение его характерной толщины, фрактализацию геометрии и стохастичность химического состава на фронте из-за тейлоровской неустойчивости границы раздела исходной (тяжелой) смеси и легких продуктов горения. Показано, что фрактализованная (сморщенная, трещиноватая) структура фронта приводит к возможности многоочагового самовоспламенения и усилению ударных волн по градиентному механизму Я.Б. Зельдовича [8].

## Литература

- Гостинцев Ю. А., Фортов В. Е., Шацких Ю. В. Автомодельный закон распространения и фрактальная структура поверхности свободного расширяющегося турбулентного сферического пламени // Докл. РАН, 2004. Т. 397. № 1. С. 68–71.
- Гостинцев Ю. А., Фортов В. Е. Законы Колмогорова–Обухова и эволюция турбулентного сферического пламени // Докл. РАН, 2007. Т. 415. № 5. С. 628–631.
- Колмогоров А. Н. Локальная структура турбулентности и несжимаемой вязкой жидкости при очень больших числах Рейнольдса // Докл. АН СССР, 1941. Т. 30. № 4. С. 299–303.
- Обухов А.М. О распределении энергии в спектре турбулентного потока // Изв. АН СССР, сер. Геогр. и геофиз., 1941. Т. 5. № 4. С. 453– 466.
- Гостинцев Ю. А., Истратов А. Г., Шуленин Ю. В. // ФГВ, 1988. № 5. С. 63–70.
- 6. Гостинцев Ю.А., Шацких Ю.В., Шуленин Ю.В., Фортов В.Е. // ЖХФ, 2008. Т. 27. № 6. С. 26–30.
- Гельфанд Б. Е., Фролов С. М., Поленов А. Н., Цыганов С. А. Возникновение детонации в системах с неравномерным распределением температуры и концентрации // ЖХФ, 1986. Т. 5. №9. С. 1277.
- Зельдович Я. Б., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М., Сивашинский Г. И. О возникновении детонации в неравномерно нагретом газе // ПМТФ, 1970. № 2. С. 76–84.

Ю.А. Гостинцев, Ю.В. Шацких

# МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНОК ВЗРЫВООПАСНОСТИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

### Г.Т. Афанасьев

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

В работе излагается методология оценок взрывоопасности экзотермических систем (ЭС) относительно внешних воздействий. Выделяются разряды воздействий, в которых можно, используя принцип минимальности воздействия, ввести понятие об определенной чувствительности как свойстве ЭС.

1. В тепловой чувствительности к такому разряду можно отнести воспламеняемость. Ее мерой служит запас тепла в прогретом слое Q<sub>min</sub> при критическом диаметре горения d<sub>кр</sub>. Это доказывается измерениями задержек зажигания взрывчатых веществ (ВВ) как выше, так и ниже температуры ведущей стадии горения T<sub>\*</sub>. Объединение представлений Зельдовича, Андреева, Мержанова, Льюиса и Эльбе дает критерий для сравнения ЭС по воспламеняемости

$$Q_{\min} \sim c\rho (T_* - T_{\rm H}) d_{\rm Kp}^3 \,,$$

где  $c\rho$  — объемная теплоемкость и  $T_{\rm H}$  — начальная температура. При уменьшении температуры воздействий и переходе к низкотемпературному зажиганию, а затем и к общему разогреву системы чувствительность как определенное свойство ЭС утрачивается, и мы попадаем в область зависимости критической температуры (или потока) от размера и формы системы, вида теплообмена, а при их сохранении или подобии — в область перестановок в ряду энергетических материалов (ЭМ) из-за пересечения функций для скоростей реакций: двух или многих (до сотен), включая автокаталитические. Общий разогрев системы технологически ограничивает предельный габарит изделий из баллиститных порохов, а почти «холодная» технология смесевых

твердых ракетных топлив (СТРТ) позволяет создавать заряды практически любого размера.

2. Сравнение детонационной способности ВВ по пределам инициирования, передачи, распространения или затухания детонации удалось объединить, «накладывая» зависимости критических диаметров передачи детонации в триаминотринитробензоле (ТАТБ) через скачок плотности  $\underline{d}_{\kappa p}(\rho_{a}, \rho_{\pi})$  на зависимость предела стационарной детонации от плотности  $d_{\kappa p}(\rho)$ . Минимум зависимости  $d_{\kappa p}(\rho)$  разграничивает два разных процесса передачи детонации. При перепуске в менее плотный пассивный заряд  $(\rho_{\rm a} > \rho_{\rm m})$  детонация после участка пересжатия не затухает, если обеспечен «минимальный инициирующий импульс» —  $I_{\min}$ , который соответствует уровню активных зарядов из зоны HDC (Highest Detonation Capability). Перепуск детонации на растущую ветвь  $d_{\kappa p}(\rho)$  происходит с задержкой, и всегда  $\underline{d}_{\kappa p} > d_{\kappa p}$ . Представляя  $I_{\min} = m_{\mathsf{акт}} U$  и минимальную энергию  $W_{\min} =$  $= I_{\min} U/2$ через $m_{\rm akt}$  — «активную» массу <br/>иU — массовую скорость, в параметрах Чепмена-Жуге имеем

$$I_{\rm min} \sim \frac{\rho_{\rm HDC} D_{\rm HDC} d_{\rm HDC}^3}{n_{\rm HDC}}$$

И

$$W_{\rm min} = \frac{I_{\rm min} D_{\rm HDC}}{2(n_{\rm HDC} + 1)} \,,$$

где  $D_{\rm HDC}$  — скорость детонации и  $n_{\rm HDC}$  — показатель политропы в зоне HDC. Как импульс  $I_{\rm min}$ , так и энергия  $W_{\rm min}$  задаются, в основном, величиной  $d_{\rm HDC}$ . Ранее получено, что у идеальных BB она связана с размером частиц  $\mu$  и с критическим диаметром детонации монокристалла  $\partial_{\rm SC}$ :  $d_{\rm \kappa p}^2 = \mu \partial_{\rm SC}$  (при  $\mu \leq$  $<math>\leq \partial_{\rm SC}$ ). Условие  $\mu = \partial_{\rm SC}$  определяет предел взрывобезопасности, а отношение  $\mu/\partial_{\rm SC}$  — ее резерв. При размерах частиц  $\mu \approx 100$  мкм, обычно используемых в ЭМ, предел у органических BB достигается при теплоте взрыва 1,6 ккал/г. Значит, более мощные BB запрещены для употребления в бризантных BB (БВВ) и СТРТ, так как при их содержании выше порога перколяции (18%) режим Чэпмена–Жуге должен смениться на эстафету детонации по частицам.

Выпуск 1

- 3. Чувствительность спецсоставов к ударной волне часто оценивают по Gap- и Wedge-тестам. Считается, что, как правило, выполняется эмпирический критерий P<sup>2</sup>t = const. Полученные данные для ТАТБ удовлетворяют этому критерию только при предельной плотности запрессовки и расходятся с ним тем сильнее, чем меньше плотность. На основе опытов по импульсному зажиганию дано кинетическое обоснование этому критерию и предложен мезомеханизм, в котором лимитирующим процессом является воспламеняемость ударно-сжатого BB, а «зажигателями» выступают очаги распада BB, перегретые в ударном фронте.
- 4. Для механических воздействий представление об определенной чувствительности введено для удара по тонкому слою BB, ответственному за опасность в обращении. Энергия  $W_{\min} \sim (P_{\kappa p}/E)^{3/2} P_{\kappa p} D_{\min}^3$  и  $F_{\min} \sim P_{\kappa p} D_{\min}^2$  самого слабого из опасных ударов задаются, в основном, диаметром минимального пятна нагружения

$$D_{\min} = \frac{5.2 P_{\kappa p} \Delta_{HDC}}{\sigma_{ult}}$$

где  $P_{\rm kp}$  — критическое давление инициирования взрыва при тепловом разрушении тонкого слоя BB,  $\sigma_{\rm ult}$  — предел прочности BB,  $\Delta_{\rm HDC} = d_{\rm HDC}/2$  — критическая толщина передачи детонации из зоны удара на окружающее BB и E — модуль Юнга внешних тел. Вместе с ГосНИИ «Кристалл» разработан метод прямого определения  $D_{\rm min}$  (в диапазоне навесок от  $\approx 10$  мг до 5 г и  $1 \leq D_{\rm min} \leq 40$  мм), подтвердивший его расчет по отдельно измеренным  $\Delta_{\rm HDC}$ ,  $P_{\rm kp}$  и  $\sigma_{\rm ult}$ . «Физико-химико-механический» смысл критического давления  $P_{\rm kp}$  связан с повышением температуры плавления и механических характеристик BB, необходимых для достижения критической чувствительности твердых BB также введен предел безопасности

$$D_{\rm SL} \approx \frac{2.6 \partial_{\rm SC} P_{\rm \kappa p}}{\sigma_{\rm ult}} \,.$$

У штатных БВВ  $\partial_{SC} \gg \mu$ , и их можно обезопасить, увеличивая размер частиц вплоть до  $\mu = \partial_{SC}$  и уменьшая прочность легкотекучими добавками. Все применяющиеся в разных странах и ведомствах «стандартные» методы испытаний к удару и трению неверны, поскольку в них нет достаточных условий для развития (и даже распространения) взрывчатого превращения, а ЭМ, окружающий зону воздействия, вообще отсутствует.

5. На рубеже 1950-1960-х гг. все стандартные методы «провалились», показывая чрезмерно высокую чувствительность почти безопасных СТРТ первого поколения. В работе излагаются результаты разработки (совместной с СамГТУ и в/ч 25840) метода оценки чувствительности к локальному сдвигу на участке слоя СТРТ, приводящего к сгоранию всего слоя и имитирующему скользящий (в общем случае, косой) удар по бесконечному слою. Сдвиг производится быстрым поворотом пуансона, нагруженного давлением, на угол  $\approx 25^{\circ}$ . Варьируются давление прижатия и диаметр пуансона в пределах 3-10 мм. Увеличение угла поворота не сказывается на результатах, полученных для топливных масс широкого круга СТРТ. Изменяя соотношение компонентов, можно строить треугольные диаграммы состав-свойство. В роли последнего выступает давление при конкретном диаметре. Разложение и взрыв состава только в зоне прижатия, т.е. без распространения на окружающую массу, считается отрицательным результатом испытания. Существует кривая частости «взрывов». Для оценки взрывоопасности целесообразно выбрать нижний предел частости при стопроцентном возбуждении «взрыва» под пуансоном. Набран огромный экспериментальный материал по рецептурам разного уровня чувствительности. Диаграммы состав-свойство позволяют выбрать наиболее безопасный порядок смешения компонентов и характеризовать чувствительность рецептуры минимальными параметрами вдоль пути смешения. Если таковые оказываются выше, чем у топлива с апробированной технологией, то эту технологию можно считать безопасной и для исследованного состава. Установлена чрезвычайно высокая чувствительность сухих смесей активных металлов с окислителями и ВВ. Накопленная база данных позволяет расположить топливные рецептуры в ряд по безопасности и упростить

Выпуск 1

исследование новых, в том числе четырехкомпонентных составов. Главными процессами в огневой цепи положительного испытания следует считать истирание компонентов в узле трения и получение достаточного «снопа» пламени для поджига окружающей массы. Последняя стадия может быть удовлетворительно сопоставлена с воспламеняемостью. В 1970-е гг. описанный метод использовался в сравнении с нормальным ударом по участку тонкого слоя (D = var), и для топливных масс он оказался более представительным. В последующем его приняли в качестве отраслевого стандарта (при постоянном диаметре пуансона D = 7 мм). Для выявления эффекта сильного химического взаимодействия в узле трения в ИХФ РАН разработан специальный экспресс-метод.

Методы оценки чувствительности твердых ВВ, как правило, непригодны для составов с химически взаимодействующими при трении компонентами (СТРТ, ПТС и т.п.). Величины критических напряжений у них взаимосвязаны с путем перемешивания измельчаемых в узле трения частиц, и поэтому критические давления для смесей ВВ и окислителей с гидридом алюминия и ортокарбораном на приборах трения (≈ 10 МПа) на порядок меньше величин, измеряемых при ударе и разрушении в оболочке — методах, разработанных для твердых ВВ.

Опасность деформации всех ЭС в замкнутых объемах (прессформы, шнеки, снаряды при выстреле) требует специальных теорий, где, по выражению Андреева, «оценка чувствительности безотносительно к условиям воздействия лишена практического смысла».

# ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ЗА ФРОНТАМИ УДАРНЫХ И ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН

### И.М. Воскобойников

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

Возможность окисления алюминия в детонационной волне взрывчатых веществ (BB) исследуется многие годы, однако единое мнение о полноте превращения за фронтом до высшего окисла  $Al_2O_3$  отсутствует. В работах о горении алюминия при нормальном давлении отмечался сложный механизм окисления с одновременным образованием всех окислов ( $Al_2O$ , AlO,  $Al_2O_3$ ). Алюминий трудно воспламеняется, а полное сгорание частиц достигается медленно изза малой летучести металла и его высшего окисла, который кипит с разложением при температурах выше 3800 K.

Сгорание алюминия за фронтом детонационной волны сопровождается изменением удельного объема вещества и, как следствие, скорости распространения волны в смеси относительно скорости в базовом ВВ. Увеличение скорости детонации наблюдается при введении порошка алюминия в заряды нитрата (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) и перхлората (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>) аммония. У этих соединений относительно большие времена и низкие температуры превращения (1700-2500 К) за фронтом волны. Диаметры зарядов, в которых достигается равная полнота сгорания алюминия, возрастают с увеличением размера частиц алюминия и плотности заряда при близких других параметрах. Для смесей нитрата аммония с алюминием при плотности около 1 г/см<sup>3</sup> в диаметре заряда 130 мм максимальная скорость детонации 4,5 мм/мкс для состава 87/13 вдвое превышает значение для нитрата аммония [1]. При большем содержании алюминия скорость детонации уменьшается, хотя максимальное тепловыделение ожидается для состава  $3NH_4NO_3 + 2Al \rightarrow 3N_2 + 6H_2O + Al_2O_3$  с содержанием алюминия в 1,4 раза больше: 81,6/18,4. Рассчитанные

значения температур детонации для состава 87/13 — 3500–4000 К, а для состава 81,6/18,4 они превышают 4500 К.

При введении алюминия с размером частиц 10–200 мкм в заряды мощных ВВ наблюдается не увеличение скорости детонации, как для нитрата аммония, а ее уменьшение на 0,2–0,3 мм/мкс при весовом содержании алюминия в заряде 0,2 и при равной плотности базового ВВ в зарядах. Измерение скоростей детонации, как правило, проводилось в зарядах диаметром до 40 мм, т.е. почти на порядок меньших, чем для аммонитов. Указанное снижение скорости детонации можно с хорошей точностью объяснить сжатием и разгоном частиц алюминия как инертной добавки. Дальнейшее уменьшение размера частиц алюминия до единиц и долей микрона ведет к снижению скорости детонации, что можно отчасти объяснить прогревом частиц алюминия. Исключение представляют заряды нитрогуанидина и тротила, скорость детонации которых при введении ультрадисперсного алюминия при диаметрах более 40-60 мм та же, что у базового вещества [2]. Отметим, что температуры детонации нитрогуанидина и тротила меньше (2500–3000 K), а времена превращения за фронтом волны больше, чем у большинства мошных ВВ.

Разные изменения скоростей детонации нитрата аммония и мощных ВВ при введении в заряды порошка алюминия можно связать с рядом факторов. Среди них отметим различие времен превращения базового ВВ за фронтом детонационной волны и изменение температур взрывчатого превращения с 2000–2500 К для нитрата аммония до 3500–4000 К для мощных ВВ. Различие температур более существенно вследствие того, что при температурах более 3800 К Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с большой вероятностью подвергается деструкции. Это приводит к уменьшению энерговыделения за фронтом волны. Для достижения температуры 3800 К в смесях с мощными ВВ достаточно окисления очень небольшой доли введенного в заряды алюминия, приводящей к малому изменению удельного объема продуктов взрыва и, как следствие, скорости детонации.

Часто полагают, что при высоких давлениях доля диссоциации за фронтом ударной волны в конденсированных веществах настолько мала, что ею можно пренебречь. Это не находит подтверждения в результатах измерения температур ударного сжатия галогенпроизводных метана [3], а также смесей алюминия с серой [4]

и перхлоратом калия [5]. При температурах до 2600 К для  $CCl_4$  и 2000 К для  $CHBr_3$  яркость излучения их на контактной границе с оконным материалом не изменялась во времени. Если в момент выхода волны на контактную границу с LiF температуры превышают указанные значения, то они уменьшаются во времени до 2600 и 2000 К, соответственно, или близких значений. При этом температура фронта превышает, иногда заметно, конечную температуру на контактной границе. Подобное соотношение температуру ударного фронта и вещества на контактной границе с  $Al_2O_3$  при сильно возросшем давлении наблюдалось при сжатии жидкого азота, когда температура фронта превышала 7300 К. Изменение соотношения между температурами фронта и вещества на контактной границе в жидком азоте можно связать с диссоциацией при высоких температурах за фронтом волны.

Отношение температур 2600, 2000 и 7300 К близко к отношению значений энергий разрыва слабейшей связи 73 ккал/моль для

$$\mathrm{CCl}_4 \rightarrow \mathrm{CCl}_3 + \mathrm{Cl}_3$$

57 ккал/моль для

$$CHBr_3 \rightarrow CHBr_2 + Br$$

и 225 ккал/моль для N<sub>2</sub>. Для смеси Al/S (55/45) при росте давления на фронте волны выше 30 ГПа температура на контактной границе с LiF мало возрастает от значения 3000–3200 K, которое почти вдвое меньше ожидаемого из энтальпии образования конечного продукта в отсутствие диссоциации. При давлении на фронте волны 30–35 ГПа и размере частиц алюминия около 20 мкм температуры на контактной границе были близки к 3000 K при варьировании содержания алюминия в смеси по весу от 35% до 75%, хотя ожидаемые в отсутствие диссоциации температуры заметно различаются. То, что в отмеченных случаях температуры не превышают заметно 3000– 3200 K, можно объяснить диссоциацией Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при больших температурах при энергии разрыва связи Al=S около 90 ккал/моль. При более высоких температурах (3200 K) возможна атомизация серы (энергия разрыва связи в S<sub>2</sub> равна 98,5 ккал/моль).

Яркостные температуры вещества при выходе ударной волны из стехиометрической смеси  $Al/KClO_4$  (34,2/65,8) на контактную

границу с LiF возрастают от 2200 до 3400 K при увеличении давления с 19,6 до 28 ГПа и далее сохраняются при увеличении давления до 39,1 ГПа [5]. То, что измеренные температуры почти втрое меньше рассчитанных при написании продуктов превращения

$$3\text{KClO}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{KCl}$$

можно связать с изменением состава продуктов превращения вследствие диссоциации. При энергии разрыва связи  $Al_2O_3 \rightarrow Al_2O_2 + O$  около 160 ккал/моль можно было бы ожидать более высокие температуры, но энергии диссоциации низших окислов алюминия меньше, чем высшего (около 120 ккал/моль). Это приведет при температурах более 3500 К к задержке достижения равновесного содержания  $Al_2O_3$  и дальнейшему росту температуры при характерных временах ударно-волнового эксперимента (0,1–1,0 мкс).

Существенно, что для смеси алюминия с перхлоратом калия, как и для других упомянутых примеров, температура за фронтом ударной волны не превышает величину, определяемую энергией разрыва химической связи в молекулах образующихся продуктов. Диссоциация ограничивает тепловыделение при температурах выше 3500 К, хотя давления превышают 30 ГПа. Подобная ситуация будет, по-видимому, за детонационным фронтом в алюминизированных зарядах ВВ. При окислении алюминия на второй стадии реакции за фронтом волны (на первой происходит разложение ВВ) из-за образования плотного окисла Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как правило, происходит уменьшение суммарного удельного объема. Соответствующая этому скорость детонации будет меньше достигнутой на первой стадии. По-видимому, только для смеси на основе нитрогуанидина в реакции

$$C(алмаз) + 2H_2O + \frac{4}{3}Al \rightarrow CH_4 + \frac{2}{3}Al_2O_3$$

окисление алюминия не приведет к существенному уменьшению удельного объема.

## Литература

 Cook, M. A. 1959. The science of high explosives. N.Y.: Reinhold Publishing Corporation; London: Chapmen & Hall, Ltd.

- Гогуля М.Ф., Махов М.Н., Долгобородов А.Ю. и др. Механическая чувствительность и параметры детонации алюминизированных вхрывчатых веществ // Физика горения и взрыва, 2004. Т. 40. № 4. С. 82–95.
- 3. Долгобородов А.Ю., Воскобойников И.М., Толстов И.К. // Химическая физика, 1991. Т. 10. № 5. С. 679.
- 4. Гогуля М. Ф., Воскобойников И. М., Долгобородов А. Ю. и др. // Химическая физика, 1992. Т. 11. № 2. С. 244.
- 5. Гогуля М.Ф., Бражников М.А. // Химическая физика, 1994. Т. 13. С. 88.

# О ЗАДАЧЕ ИЗГИБА В СЛУЧАЕ КРАТКОВРЕМЕННЫХ НАГРУЗОК

### Г.В. Мелик-Гайказов

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

При перебивании стальных конструкций взрывом заряда взрывчатых веществ (BB) зачастую реализуются условия локального удара. Это имеет место, например, когда заряд цилиндрической формы положен боковой поверхностью на поверхность плоской преграды.

При взрыве заряда подобной формы можно ожидать, что через интервал времени, по порядку величины близкий к удвоенному времени прохождения упругой волны, направленной по нормали вглубь преграды, в преграде возникнет распределение нагрузок, внешне напоминающее таковое для случая изгиба балки поперечно приложенной силой. При этом максимальное давление на преграду окажет радиальный поток продуктов взрыва, локализованный в весьма узкой области контакта заряда и преграды.

Минимальная длина эффективной балки составит:  $l \sim 4c_g H/c$ , где  $c_g$  — скорость сдвига, H — толщина преграды, c — скорость волны сжатия. Отсюда для  $c_g \sim 3500$  м/с  $c \sim 6070$  м/с, получим  $l/H \sim 2,31$ .

В силу соотношений нагрузок и прогибов, известных для балок [1], следует, что для нагрузок, переменных во времени, вероятным представляется гипотеза начального разрушения. Иными словами, если для балки возрастающей длины, нагруженной расплывающейся нагрузкой, в начальный момент времени выполняются условия превышения предела прочности, то в силу опережающего влияния фактора длины балки эти условия в дальнейшем будут тем более выполняться. Таким образом, нагружение центрального (выбиваемого взрывом) участка можно рассматривать раздельно с нагружением периферийных участков, примыкающих к нему сбоку.

Г.В. Мелик-Гайказов

Геометрическая структура разрушенного материала в эпицентре взрыва должна соответствовать распределению напряжений для коротких балок, нагруженных поперечно приложенной сосредоточенной силой [2]. Величина растягивающего напряжения в точках, расположенных вдоль нормали на стороне, противоположной нагрузке, будет меньше значений, даваемых элементарной теорией. Наибольшие величины растягивающих напряжений будут иметь место в точках, лежащих на противоположной нагрузке стороне балки, смещенных относительно нормали на расстояние около четверти высоты балки (H/4) [2]. Полное затухание местного эффекта в окрестностях точки приложения силы будет происходить на расстояниях порядка высоты балки H [2].

В силу неизбежных искривлений волны сдвига во времени следует ожидать, что условия на концах балки будут близки к условиям жестко защемленной балки [1]. Для случая сосредоточенной силы изгибающий момент в опорах будет приближаться к изгибающему моменту в середине пролета.

Таким образом, принимая, что разрушение происходит по плоскостям максимальных касательных напряжений, можно установить форму и размеры участка разрушенной преграды.

Форма выбитого участка будет представлять собой трапецию, обращенную меньшим основанием к заряду, что типично для условий взрыва [3]. Следует ожидать распад центрального участка на два фрагмента, разделенных между собой линией, лежащей под углом ~ 45°, соединяющей одну из угловых точек у нижнего основания трапеции с точкой центра симметрии, смещенной от нормали на расстояние порядка H/4.

Рассмотренная модель позволяет оценить нагрузки, передаваемые различным фрагментам преграды, с помощью представлений, заимствованных из элементарной теории изгиба [1]. Расчеты показали, что для выбиваемого фрагмента преграды динамические нагрузки примерно на порядок превосходят предельные значения, соответствующие условиям статического нагружения. Для периферийных участков наблюдается примерное равенство этих величин.

Обсуждается связь параметров заряжания с параметрами нагружения для различных схем использования заряда [4].

Таким образом, в работе показано, что при ударе продуктов взрыва заряда с цилиндрической симметрией по плоской стальной

Г. В. Мелик-Гайказов

	Выпуск	1	
--	--------	---	--

преграде реализуются условия изгиба короткой балки, нагруженной сосредоточенной силой. Найдено, что величина динамической нагрузки, приложенной к центральному сегменту на участке контакта с зарядом, имеет существенно (на порядок) запредельные значения, отвечающие пределу прочности при медленном нагружении. Установлена связь параметров разрушения с параметрами заряжания. Показано, что определяющую роль играет геометрия контакта заряда и преграды. Величина массы заряда и параметров окружающей среды имеет второстепенное значение.

## Литература

- 1. Справочник по технической механике / Под ред. акад. А.Н. Динника. М.: ОГИЗ, 1949.
- 2. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости / Пер. с англ. М.: Наука, 1975.
- 3. Физика взрыва / Под ред. К.П. Станюковича, пер. Изд. 2-е. М.: Наука, 1975.
- 4. Покровский Г.И. Основы расчета зарядов. М.: Воениздат, 1945.

# КРИТЕРИИ ОЦЕНОК ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ МАТЕРИАЛОВ К УДАРУ

### А.В. Дубовик

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

В настоящее время в лабораторной практике для определения чувствительности взрывчатых материалов (ВМ) к удару используются два равноценных метода — критических энергий (КЭ) и критических давлений (КД), в которых применяются одинаковые испытательные приборы со свободным истечением вещества (№2 по Н.А. Холево). Количественными критериями оценки параметров инициирования BM являются, соответственно, критическая энергия  $e_{\rm kp}$ , отнесенная к единице площади заряда  $S = \pi R^2$ , и критическое давление  $P_{\rm kp}$ . Они определяются при одинаковой толщине заряда  $h_{\rm kp}$ . В методе КД энергия удара ограничена снизу условием разрушения заряда, а давление  $P_{\rm kp}$  соответствует 50-процентной частоте взрывов, связанных с первичным актом разрушения. В методе КЭ энергия  $e_{\kappa p}$  определяется как наименьшая из всех энергий удара с 50-процентной вероятностью взрыва. По смыслу величины h<sub>кр</sub> энергия  $e_{\rm kp}$  также связана с актами первых разрушений зарядов ВМ.

В [1] установлена параболическая связь  $e_{\rm kp} = a P_{\rm kp}^2$  с коэффициентом *a*, зависящим от механической жесткости копровой системы нагружения *k*. Поясним ее происхождение. В [1] показано, что в критических условиях инициирования на деформацию заряда BM расходуется около половины энергии удара груза E = MgH. При этом в системе нагружения давление повышается до *P* и запасается энергия  $P^2S^2/(2k)$ . Приравнивая эти энергии, найдем величину  $e_{\rm kp} = E_{\rm kp}/S = (S/k)P_{\rm kp}^2$ , откуда a = S/k. Для данного копра жесткость *k* находится по максимальному давлению холостого удара  $P_{\rm x} = \sqrt{2kE/S}$  или по величине времени удара  $t_{\rm x} = \pi \sqrt{M/k}$ .

Определив экспериментально величину  $e_{\rm kp}$ , можно, зная коэффициент a, рассчитать критическое давление  $P_{\rm kp}$ . Отсюда, в частности, следует, что в критических условиях инициирования взрыва величина  $P_{\rm kp} = P_{\rm x}/\sqrt{2}$ , где  $P_{\rm x}$  определяется как давление холостого удара груза, падающего с высоты  $H_{\rm kp}$ , на которой происходит 50% взрывов зарядов толщиной  $h_{\rm kp}$ . Справедливо и выражение

$$P_{\rm \kappa p} = \sqrt{\frac{MgH_{\rm \kappa p}k}{S}}$$

При пересчете коэффициента *a*, полученного в опытах с одной системой нагружения, на результаты опытов с другой системой следует придерживаться правила

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{k_2}{k_1} \frac{S_1}{S_2}$$

Нередко знания одних критических величин  $e_{\kappa p}$  и  $P_{\kappa p}$  недостаточно для оценки взрывоопасности ВМ и требуется располагать значением энергии удара  $e_{\kappa p}^0$ , при которой не возникает ни одного взрыва при любой толщине заряда. По своей сути  $e_{{
m KD}}^0 < e_{{
m Kp}}$  и  $P_{\rm kp}^0 = P_{\rm kp} \sqrt{(e_{\rm kp}^0/e_{\rm kp})} < P_{\rm kp}$ . Важно то обстоятельство, что значения  $e_{\rm kp}^0$  и  $e_{\rm kp}$  определяются практически при одной и той же толщине заряда  $h_{\kappa p}$ , если опыты проводятся в стандартном приборе №2 (стальные муфты с глубокой кольцевой проточкой внутри на уровне расположения ВМ). Это подчеркивает особую значимость заряда толщиной h<sub>кр</sub> в теории чувствительности BM, при ударе по которому наблюдается наибольший среди других зарядов отбор механической энергии на неупругую деформацию вещества [2]. Заметим, что по аналогии с  $P^0_{\rm kp}$  вводится величина  $P^{100}_{\rm kp}$ , при которой наблюдается 100-процентная частость взрывов и, таким образом, устанавливаются естественные пределы изменения критического давления инициирования взрыва  $P_{\rm kp}^0 < P_{\rm kp} < P_{\rm kp}^{100}$ .

Однако в опытах с модифицированным прибором, в котором стальная муфта заменяется бумажной оболочкой, туго обтягивающей боковую поверхность роликов на уровне заряда ВМ, фиксируются  $h_{\rm kp}^0 < h_{\rm kp}$ , причем указанное различие критических толщин тем больше, чем прочнее применяемая оболочка. Это означает, что

оболочка, активно препятствуя разрушению заряда, увеличивает действующее давление, которое обратно пропорционально толщине заряда в соответствии с условием прочности

$$P^0_{\rm \kappa p} + \Delta P_{\rm o6} \approx \frac{2\sigma R}{3\sqrt{3}\,h^0_{\rm \kappa p}} > \frac{2\sigma R}{3\sqrt{3}\,h^0_{\rm \kappa p}},$$

где  $\sigma$  — предел прочности заряда BM при осевом сжатии,  $\Delta P_{\rm of} = \tau C/(\pi R)$  — дополнительное усилие на заряд, связанное с необходимостью разрушения оболочки (C — ее толщина,  $\tau$  — предел прочности материала оболочки на растяжение). Поэтому при изменении характеристик оболочки параметры инициирования BM могут заметно отличаться друг от друга. В частности,  $P_{\rm kp}^{\rm of} > P_{\rm kp}$  для всех пределов инициирования взрыва.

Используем полученные сведения для теоретической оценки взрывоопасности при обращении с ВМ. Будем рассматривать опасность ВМ с точки зрения степени его реакции на внешнее воздействие, исходя из следующих представлений. Если воздействие слабое, а реакция на него заряда ВМ, характеризуемая количеством выделившейся при взрыве энергии, достаточно велика, то такой ВМ следует признать весьма взрывоопасным. И наоборот, если для взрыва ВМ требуется затратить большую энергию, а энерговыделение при взрыве незначительно, то такое ВМ будем считать малоопасным в обращении.

Поскольку в критических условиях удара на инициирование взрыва расходуется практически вся запасенная энергия в системе нагружения  $E_1 = P^2 S^2/k$ , а при взрыве выделяется энергия  $E_2 = Q\rho Sh$ , то безразмерный параметр взрывоопасности запишем в виде

$$Z = \frac{E_2}{E_1} = \frac{kQ\rho Sh^2}{P^2 S^2 h} \,.$$

Из приведенного выше условия прочности найдем  $h_{\rm kp}$  и подставим его в числитель выражения для Z. Далее, в соответствии с масштабным преобразованием [3], примем  $h_{\rm kp}$ , стоящее в знаменателе Z, в качестве критической толщины детонационно-способного слоя BM  $\delta_{\rm kp} \approx d_{\rm kp}/2$  ( $d_{\rm kp}$  — критический диаметр детонации BM) и получим:

$$Z = \frac{bQ\rho\sigma^2 k}{P_{\rm kp}^4 d_{\rm kp}},$$

Выпуск 1

где множитель  $b = (8/27)\pi = 0,094$ . Используя связь  $e_{\rm kp} = a P_{\rm kp}^2$ , найдем эквивалентное выражение

$$Z = \frac{a^2 b Q \rho \sigma^2 k}{E_{\rm KD}^2 d_{\rm KD}} \,,$$

где  $a = 37,1 \, \text{Дж}/(\text{см}^2 \Gamma \Pi a^2)$  для лабораторного копра с механической жесткостью  $k = 0,21 \, \text{ГH/м}$  и опытов с прибором № 2, снабженного колонной из двух подшипниковых роликов диаметром  $2R = 10 \, \text{мм}$ .

Полученные формулы определяют показатель взрывоопасности ВМ через критические параметры возбуждения взрыва ударом и его детонационную способность. Этот результат представляется логичным, поскольку наиболее опасным вариантом развития взрыва из очага инициирования является детонация ВМ с нормальной или малой скоростью распространения. При этом под  $d_{\rm kp}$  следует понимать критический диаметр того режима детонации, к которому склонен рассматриваемый ВМ. На деле чаще всего им является режим нормальной детонации. Наконец, необходимо помнить, с какой из трех величин  $E_{\rm kp}$  рассчитывается показатель Z, и различать соответственно значения  $Z_{100} < Z < Z_0$ .

Все физико-химические характеристики BM, входящие в Z, рассчитываются по известным методикам. Величины  $e_{\rm kp}$  и  $d_{\rm kp}$  определяются экспериментально для широкого круга BM с произвольной реологией. Нами выполнен расчет показателей Z<sub>0</sub> для реологически сложных смесей порошка A-IX-2 (флегматизированный гексоген) с гелеобразным окислителем на основе водного раствора аммиачной и натриевой селитр (соотношение 2:5:3), для которых определены значения  $e_{\kappa p}^0$  и  $d_{\kappa p}$  при разных содержаниях окислителя  $\alpha$ . Упругоакустические параметры смесей рассчитывались по правилу Рао, прочностные характеристики — по формулам [1], а теплоты взрыва — по методике В.И. Пепекина и М.Н. Махова. В результате расчетов установлено, что показатель взрывоопасности смесей Z<sub>0</sub> уменьшается с  $\alpha$ , как  $Z_0 = 17 \exp(-4.35\alpha)$ . Приемлемый для практики уровень опасности порядка 0,1 достигается при  $\alpha > 0,4$ . По уровню энергоемкости и детонационной способности смесевой состав с  $\alpha = 0.5$  эквивалентен аммониту 6ЖВ. Количественно сравнить уровни чувствительности этих ВМ не представляется возможным из-за отсутствия сведений о критических параметрах иници-

ирования 6ЖВ ударом. Отметим в этой связи лишь то обстоятельство, что энергии инициирования смеси  $e_{\rm kp}^0 = 31,2 \,\, \text{Дж/см}^2$  при  $\alpha = 0,5$  соответствует минимальное давление удара  $P_{\rm kp}^0 = 0,92 \,\, \Gamma \Pi a$ . Критическое давление инициирования этой смеси  $P_{\rm kp} = P_{\rm kp}^0 \sqrt{e_{\rm kp}/e_{\rm kp}^0}$  составит не менее 1,2  $\Gamma \Pi a$ , т.е. поднимется до уровня тротила [3]. По данным стандартных испытаний промышленных BB [4] тротил и аммонит 6ЖВ классифицируются как малочувствительные BB.

## Литература

- Дубовик А. В. Оценка параметров разрушения и инициирования конденсированных взрывчатых материалов ударом // ФГВ, 1999. Т. 35. № 2. С. 88–95.
- Дубовик А.В. Численное моделирование закономерностей механического инициирования жидких взрывчатых систем // ФГВ, 1999. Т. 35. № 3. С. 103–110.
- Афанасьев Г. Т., Боболев В. К. Инициирование твердых ВВ ударом. М.: Наука, 1968.
- Маурина Н. Д., Федосова Н. А., Рязанская В. С. / В сб. «Взрывное дело». № 68/25. — М.: Недра, 1970. С. 158–168.

# ОЦЕНКА МЕТАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ СМЕСЕЙ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ С БОРОМ

### М.Н. Махов

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российская академия наук г. Москва

В настоящее время для повышения мощности энергетических материалов широко используется порошкообразный алюминий. Одним из немногих веществ, способных конкурировать с алюминием в качестве энергетической добавки, является бор. В [1] показано, что взрывчатые смеси, содержащие бор и алюминий, близки по теплоте взрыва (ТВ). Однако ТВ отражает лишь потенциальные возможности взрывчатых веществ (ВВ) совершать работу. Одной из важнейших характеристик конкретного действия ВВ является метательная способность (МС). Изучение МС позволяет не только сопоставлять ВВ по эффективности совершения данного вида работы, но и изучать закономерности расширения продуктов взрыва (ПВ).

Лабораторные методы исследования MC, в основном, подразделяются на два типа: метание металлических пластин с торца заряда и расширение цилиндрических оболочек. Одна из наиболее распространенных методик первого типа — методика M-40 [2]. В методике M-40 исследуется процесс ускорения стальной пластины толщиной 4 мм, метаемой с торца заряда толщиной и диаметром 40 мм в канале толстостенной стальной оболочки. Мерой MC служит скорость пластины на расстоянии 40 мм от ее первоначального положения. Методика T-20 [2] принадлежит ко второму типу. Ранее в [3] было показано, что закономерности, найденные при испытаниях BB по методикам M-40 и T-20, во многом совпадают. Поэтому в предлагаемой работе рассматривалась MC только для методики M-40.

Полуэмпирический метод расчета МС для индивидуальных и алюминизированных ВВ предложен в [4]. Метод основан на предпо-

M. H. Maxob

ложении о зависимости коэффициента трансформации химической энергии BB в кинетическую энергию метаемого тела от объемного числа молей газообразных ПВ. При расчете для индивидуальных BB используется калориметрическое значение TB (экспериментальное или рассчитанное). Для алюминизированных композиций в случае M-40 оценивается эффективная степень окисления Al, значение теплового эффекта и состав ПВ, соответствующие базе 40 мм. Метод расчета, разработанный для алюминизированных BB [4], был применен для смесей, содержащих бор.

Известно, что степень окисления добавки при взрыве зависит от свойств исходного порошка (размера и формы частиц, а также содержания окисла). Кроме того, на полноту реакции может влиять качество смешения компонентов. Поэтому для удобства сравнения при расчете предполагалось, что добавка состоит из чистого вещества, а бор и алюминий полностью окисляются за времена метания (при условии достаточного количества кислорода BB). Кроме бора, рассматривались также мета- и орто-карборан (брутто-формула:  $C_2B_{10}H_{12}$ ). В качестве взрывчатой основы были выбраны два мощных BB: октоген ( $C_4H_8O_8N_8$ ) — BB с отрицательным кислородным балансом (K = -21,6%) и бис(тринитроэтил)нитрамин (БТНЭН,  $C_4H_4O_{14}N_8$ ) — вещество с положительным КБ (+16,5%). Расчет выполнен для максимальной плотности заряда.

Из результатов расчета следует, что бор, как и алюминий, может повысить MC рассматриваемых BB (рис. 1). При этом максимальные значения MC смесей с бором соответствуют меньшим концентрациям добавки по сравнению с алюминизированными композициями. В случае октогена смесь с бором уступает композиции с алюминием по максимальной MC. Добавка карборана понижает MC октогена, что обусловлено отрицательной энтальпией образования карборана и невысокой плотностью смеси (из-за низкой плотности карборана). Кроме того, при отрицательном КБ октогена кислорода BB не хватает на окисление собственных горючих элементов, а углерод и водород карборана еще более ухудшают баланс системы. При этом дополнительное газовыделение за счет водорода карборана не компенсирует негативное влияние отмеченных выше факторов.

Смеси на основе БТНЭН уступают по MC композициям с октогеном, хотя прирост MC за счет введения добавок оказывается



Рис. 1 Относительная скорость пластины в зависимости от массовой доли добавки: 1 — алюминий, 2 — бор, 3 — орто-карборан, 4 — мета-карборан — в смеси с ВВ: (a) октоген; (б) БТНЭН

выше в случае БТНЭН. Максимальная величина МС смеси БТНЭН с бором не превышает значения для композиции с алюминием. При этом кривые для смесей БТНЭН с бором и карбораном лежат намного ближе друг к другу, чем для смесей октогена. Причина заключается в том, что избыточный кислород БТНЭН способен окислять не только бор, но также углерод и водород карборана.

Очевидно, что значения МС на кривых рис. 1 выше экспериментальных величин. Максимальная экспериментальная МС (по методике М-40) смеси октогена с алюминием составляет ~ 103% (эталон — октоген) [3]. При этом составы с наноразмерным алюминием не превосходят по МС композиции, содержащие алюминий с размером частиц в несколько микрон. Последнее, прежде всего, связано с высоким содержанием окисной пленки в порошке наноалюминия. Максимальная МС композиции на основе БТНЭН равна ~ 100%. Следует ожидать, что реальная МС смесей октогена и БТНЭН с бором не превысит приведенных выше значений.

Из группы BB, по мощности превосходящих октоген, наибольший практический интерес представляет CL-20 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, KБ = -11%) [5]. Расчет показал, что MC (по методике M-40)  $\varepsilon$ -CL-20 составляет  $\sim 107\%$  [4]. При этом добавка алюминия должна по-

M. H. Maxoe

вышать MC этого BB еще на ~ 2%. Из результатов предлагаемой работы следует, что добавление бора не приведет к большему, чем введение алюминия, приросту MC CL-20.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-03-32553-а), а также Программы Отделения химии и наук о материалах РАН «Разработка научных основ создания высокоэнергетических материалов нового поколения».

## Литература

- Makhov, M. N. 2004. Explosion heat of boron-containing explosive compositions. 35th Annual Conference (International) of ICT Proceedings. Karlsruhe. FRG. 55(1–10).
- Физика взрыва / Под ред. Л. П. Орленко. Изд. 3. Т. 1. М.: Физматлит, 2002.
- Махов М. Н., Гогуля М. Ф., Долгобородов А. Ю., Бражников М. А., Архипов В. И., Пепекин В. И. Метательная способность и теплота взрывчатого разложения алюминизированных ВВ // Физика горения и взрыва, 2004. Т. 40. № 4. С. 96–105.
- Махов М. Н., Архипов В. И. Метод оценки метательной способности алюминизированных взрывчатых веществ // Химическая физика, 2008 (принято в печать).
- Sympson, R. L., P. A. Urtiew, D. L. Ornellas, G. L. Moody, K. J. Scribner, and D. M. Hoffman. 1997. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate. *Prop. Explos. Pyrot.* 22(5):249–55.

## Дискуссия по проблеме оценки чувствительности взрывчатых веществ

### Г.Т. Афанасьев

Хочу коснуться вопроса о некоторой величине  $P_{\rm kp}$ , которая фигурировала в пяти докладах (Дубовика; Тесёлкина; Новикова с Пятаковым; Корсунского с Денисаевым и Пепекиным, а также в моем). Ни в одном из них не обсуждался смысл приводимых величин, и мне не хватило времени. А смысл критического давления обсужден в литературе только для индивидуальных твердых ВВ и заключается в необходимости высокого давления для облегчения воспламеняемости и для повышения точки плавления или продления «жизни» твердой фазы. Для смесей смыс<br/>л $P_{\rm kp}$ не ясен, а для смесей с химически сильно взаимодействующими компонентами вообще пропадает. Да и для твердых индивидуальных ВВ важен метод измерения или, точнее, правильность использования метода. Например, в простейших условиях деформации — в приборе №2 — работают два механизма возбуждения взрыва. Из них для оценки чувствительности имеет значение только один. А на копре Боудена-Козлова, на котором Долгов определял для Пятакова критические напряжения, могут работать 4 разных механизма. Отсюда следует необходимость доказательства адекватности условий измерения поставленной задаче. Во всех же 5 докладах использовались разные методы без приведения обоснования.

К этой же теме относится вопрос точности измерений. Он тесно смыкается с вероятностным характером испытаний — частостью взрывов, неизбежной для тонких слоев. Требуется доказывать, когда нужно использовать верхний предел, когда нижний и когда возможно усреднение. И только в последнем случае можно задаваться каким-либо распределением, доказав пригодность именно такого распределения, в том числе нормального.

И, наконец, критическое напряжение — это только один из трех сомножителей, входящих в оценку механической чувствительности, и нельзя вводить в название работы термин «чувствительность», говоря лишь об одном сомножителе.

### В.А. Тесёлкин

К сожалению, в сообщении Г. Т. Афанасьева не прозвучало ничего нового в методическом аспекте по сравнению с рассуждениями более чем тридцатилетней давности. Вопросы применения методов, точности определения критических параметров инициирования и другие уже неоднократно обсуждались в совместных дискуссиях, поэтому нет необходимости возвращаться к этой теме сейчас. Отмечу лишь некоторые моменты использования параметра  $P_{\rm kp}$  при исследовании условий возбуждения взрыва ВМ.

Величина  $P_{\rm kp}$ , определяемая при ударном нагружении тонких слоев как некоторое предельное давление перехода от разрушения зарядов без взрыва к разрушению с взрывом, характеризует чувствительность ВМ с точки зрения возбуждения взрыва. Именно этот аспект чувствительности рассматривался в докладах Корсунского, Новикова и моем. Кстати, в своем докладе я специально подчеркнул это обстоятельство. Безусловно, смысл критического давления для твердых ВВ и композиций типа окислитель-горючее различен, о чем неоднократно указывалось в наших (совместно с Карпухиным и Боболевым) научных публикациях в 70-х гг. прошлого века, в которых была дана и трактовка параметру P<sub>кD</sub> для химически взаимодействующих смесей. Результаты наших исследований, полученные методом критических напряжений, были подтверждены (с привлечением разнообразных методов изучения чувствительности — установка К-15-3, прибор длительного трения НИИПМ и др.) и использованы в научно-исследовательских работах по созданию изделий новой техники на многих предприятиях отрасли, учебных заведениях Минвуза и др. Это обстоятельство нельзя не учитывать, рассуждая о методах оценки механической чувствительности ЭКС.

#### А.В. Дубовик

Относительно рассуждений Г. Т. Афанасьева о параметре  $P_{\rm кp}$  хотелось бы отметить следующее. В них много формализма и утративших универсальную силу представлений о ведущей роли теплового разупрочнения в инициировании взрыва (в общем-то справедливых только для индивидуальных BB). Мы уже давно при-

Дискуссия по проблеме оценки чувствительности взрывчатых веществ

держиваемся представлений о деформационном разупрочнении зарядов BB с произвольной реологией, которые одинаково хорошо объясняют происхождение взрывов при ударе по твердым индивидуальным, смесевым или пластичным веществам. Заметим, что наши расчеты показателей чувствительности индивидуальных BB одинаково хорошо согласуются с представлениями о тепловом и деформационном разупрочнении зарядов BB при ударе. В рамках деформационного механизма разрушения также хорошо объясняется происхождение кривых частостей взрывов, о котором мы докладывали на прошлой конференции отдела.

Согласен с Афанасьевым относительно сомнительности употребления термина «чувствительность» ко всей проблеме взрывобезопасности ВВ. Этот терминологический вопрос требует согласования.

### В.И. Пепекин

Чувствительностью в Отделе горения и взрыва ИХФ занимаются десятки лет. Разработаны и созданы оригинальные методы оценки возбуждения и развития детонации различных ВВ: твердых, жидких, смесевых, пастообразных. Эти практически важные работы позволили разработать ряд ГОСТов на характеристику ВВ по чувствительности. Однако до сих пор не предложен какой-либо количественный критерий, исходя из физико-химических свойств молекул, свидетельствующий об опасности обращения с ВВ. В отделе разрабатывается энергетический подход к оценке параметров чувствительности. В качестве опорной величины принята энергетическая константа BB — максимальная теплота взрыва  $Q_{\text{max}}$ : это именно та энергия, которая выделяется в зоне химических реакций, что согласуется с термодинамическим расчетом.  $Q_{\max}$  экспериментально неизмерима ввиду кратковременности процесса и экстремальных условий при детонации, но она вычисляется по закону Гесса, исходя только из энтальпии образования и химического состава BB. Этот подход позволил установить прямую пропорциональность между чувствительностью жидких ВВ (оцененной по методу дробного удара) и величиной  $\rho Q_{\max};$ аналогичная зависимость наблюдается между  $\rho Q_{\rm max}$  и критическим давлением  $P_{\rm kp}$  возбуждеГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ

ния взрыва в твердых ВВ ( $P_{\rm kp}$  определялась тензометрически при копровых испытаниях). Критический диаметр детонации имеет экспоненциальную зависимость от величины  $\rho Q_{\rm max}^{0.5}$ . Эти зависимости имеют физический смысл, предсказательную силу, что актуально в отсутствие теории чувствительности и неопределенности понятия чувствительности.
## Авторский указатель

Ассовский И.Г., 29, 64 Афанасьев Г.Т., 75, 97

Басевич В. Я., 6, 40 Беляев А. А., 21 Борисов А. А., 6 Борунова А. Б., 10

Власов П. А., 40 Воробьёва В. П., 33 Воскобойников И. М., 80

Гостинцев Ю. А., 72 Григорьев Ю. В., 10

Денисаев А. А., 48 Долгобородов А. Ю., 52 Дубовик А. В., 88, 98

Ермолаев Б.С., 14, 21

Ибрагимов Р.Х., 36 Иванов Д.А., 56 Иноземцев Я.О., 33 Истратов А.Г., 44, 64

Колбанёв И. В., 52 Колесников-Свинарёв В. И., 29, 44 Комиссаров П. В., 36 Конькова Т. С., 33 Корсунский Б. Л., 48 Кузнецов Г. П., 29

Маршаков В. Н., 44 Матюшин Ю. Н., 33 Махов М. Н., 52, 93 Мееров Д.Б., 56 Мелик-Гайказов Г.В., 85 Мирошниченко Е.А., 33 Моногаров К.А., 56 Муравьёв Н.В., 56 Николаев В.М., 60 Пепекин В.И., 48, 99 Пивкина А. Н., 17, 56 Посвянский В.С., 1 Скрипник А.А., 40 Скрылёва Е.А., 17 Сметанюк В.А., 6 Соколов Г. Н., 36 Стрелецкий А. Н., 29, 52 Сулимов А.А., 14, 21 Тесёлкин В.А., 24, 98 Трошин К.Я., 10 Финяков С.В., 44 Фролов С. М., ііі, 1, 6, 40 Фролов Ф.С., 6, 68 Фролов Ю.В., 17, 56

Храповский В. Е., 14, 21

Шацких Ю.В., 72 Шмелёв В.М., 60

Научное издание

## **Горение и взрыв** Выпуск 1

Под общей ред. С.М. Фролова

Титульный редактор: Л. Кокушкина Технический редактор: Т. Торжкова Художественный редактор: М. Седакова Дизайн обложки: П. Седаков

Сдано в набор 01.03.08. Подписано в печать 17.04.08. Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл.-печ. л. 7,0. Уч.-изд. л. 5,5. Тираж 120 экз.

Заказ № 335.

Издательство «ТОРУС ПРЕСС» 115201, г. Москва-201, а/я 3 torus@torus-press.ru http://www.torus-press.ru

Отпечатано в ООО Агентство «ФОМА» с готовых файлов 111024, г. Москва, ул. 2-я Кабельная, д. 10, стр. 2