# ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ

Выпуск 2

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

> ТОРУСОПРЕСС МОСКВА 2009

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.** Выпуск 2 / Под общей ред. д.ф.-м.н. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2009. — 192 с.: ил.

ISBN 978-5-94588-062-7

В сборнике опубликованы 40 сообщений о научных работах, выполненных в 2008 г. в Отделе горения и взрыва Учреждения Российской академии наук Института химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН и представленных на научной конференции отдела 12–13 февраля 2009 г. Представленные научные работы связаны с такими направлениями фундаментальных исследований, как физика горения и взрыва, прикладная математики и газовая динамика, термодинамика, термохимия, плазмохимия, нанотехнология, химическая технология, водородная энергетика и др.

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

ББК 24.54

ISBN 978-5-94588-062-7

© TOPYC IIPECC, 2009

# Предисловие

В 2008 г. Отдел горения и взрыва Учреждения Российской академии наук Института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН (ИХФ РАН) начал выпуск ежегодного сборника «Горение и взрыв» [1]. Тогда приняли решение, что на первых порах в сборнике будут публиковаться, главным образом, материалы ежегодной научной конференции отдела с тем, чтобы в последующие годы содержание сборника можно было расширять, включая дополнительные материалы.

Следуя указанному решению, во втором выпуске сборника «Горение и взрыв» публикуются материалы ежегодной научной конференции Отдела горения и взрыва ИХФ РАН, прошедшей 12–13 февраля 2009 г. Все материалы, публикуемые в сборнике, прошли через процедуру научного рецензирования и тщательно отредактированы. Даже при беглом взгляде на содержание второго выпуска можно отметить, что круг научных интересов в Отделе горения и взрыва ИХФ РАН весьма широк и традиционно охватывает не только проблемы физики горения и взрыва, но и проблемы многих смежных научных и технических дисциплин — прикладной математики и газовой динамики, термодинамики, термохимии, плазмохимии, нанотехнологии, химической технологии, водородной энергетики и др. Материалы конференции сгруппированы в сборнике в виде четырех частей:

Часть 1 посвящена вопросам горения и детонации газов. В работе Борисова А. А. и dp. экспериментально-расчетными методами показана возможность некаталитического парциального окисления биогаза — смеси метана и диоксида углерода — при горении и самовоспламенении очень богатых кислородных смесей в статическом реакторе постоянного объема. Гусев П. А. и dp. для расширения бедного концентрационного предела горения метана в пористой матрице предлагают использовать дополнительное (внешнее) тепловое воздействие на пористый каркас в зоне прогрева стационарного пламени и обсуждают результаты предварительных опытов. Шмелёв В. М. и dp. представили результаты экспериментальных исследований некаталитической конверсии богатых воздушных смесей пропана на установке импульсного сжатия со свободно летящим поршнем и сравнили их с кинетическими расчетами. Гостин*цев Ю.А. и др.* провели численное моделирование самовоспламенения сферического объема горючего в бесконечной окислительной среде и проследили как в такой системе формируется фронт горения. Иванов В. С. и др. разработали быстрый алгоритм многомерного численного моделирования начальной стадии перехода горения в детонацию (ПГД), позволяющий одновременное рассмотрение фронтальных и объемных реакций в сжимаемом турбулентном газовом потоке. Басевич В. Я. и др. предложили теоретическое объяснение эффекту Щёлкина-Соколика, согласно которому длина ПГД зависит от продолжительности тепловой обработки газовой взрывчатой смеси до ее зажигания внешним источником. Фролов С. М. и Аксёнов В. С. экспериментально показали, что детонацию в стехиометрической пропано-воздушной смеси можно инициировать слабой ударной волной с числом Маха 2 в трубе с препятствием специальной формы. Лидский Б.В. и др. предложили обобщенные неотражающие граничные условия для трехмерных несжимаемых и сжимаемых течений и на примере показали, что их применение на открытых границах расчетной области приводит к подавлению паразитных отражений волн давления и к сокращению вычислительных затрат. Кузнецов Н. М. и Фролов С. М. предложили простое уравнение состояния газофазных н-алканов в виде вириального ряда с ограниченным числом слагаемых и малым количеством параметров, которое удобно для газодинамических приложений. Шмелёв В. М. и др. приводят результаты экспериментальных исследований воздействия поверхностного разряда на воду, воздух, двуокись углерода и сероводород в модельном плазмохимическом реакторе. В работе Борисова А.А. и Трошина К.Я. приведены результаты измерений задержек самовоспламенения стехиометрических воздушных смесей паров авиационного керосина, а также паров керосина с добавками изо-пропилнитрата на статической установке перепускного типа.

**Часть 2** посвящена вопросам горения и детонации гетерогенных систем. Зенин А. А. и др. представили результаты экспериментальных исследований горения одиночных частиц сплавов алюминия с магнием в двуокиси углерода и в смеси кислорода с азотом ПРЕДИСЛОВИЕ

в условиях невесомости. Колесников-Свинарёв В.И. и др. представили результаты экспериментальных исследований механизма образования конденсированной фазы (к-фазы) при горении частиц алюминия в двуокиси углерода, а также влияния давления среды и начального размера частиц алюминия на морфологию и стабильность частиц к-фазы. Кузнецов Г. П. и др. привели результаты экспериментального изучения влияния давления азота на морфологию к-фазы продуктов горения свободных одиночных частиц алюминия. Посвянский В. С. и др. разработали физико-математическую модель воспламенения и горения сферической частицы твердого унитарного топлива с учетом реакций в газовой и конденсированной фазах и опробовали ее на упрощенном демонстрационном примере. Халтуринский Н.А. и др. рассмотрели влияние антипиренов на горючесть и физико-механические свойства ПВХ пластикатов и показали, что добавки антипирена позволяют регулировать их горючесть, сохраняя основные эксплуатационные характеристики. Крупкин В. Г. представил результаты исследований условий гашения диффузионного пламени полимеров при воздействии на них огнетушащего порошка, образующегося при сгорании аэрозольгенерирующего состава. Комиссаров П. В. и др. опытным путем доказали возможность получения водорода при сжигании промышленного чешуйчатого алюминия в воде при давлениях несколько сотен атмосфер. Сулимов А.А. и др. привели результаты экспериментальных исследований неидеальной детонации высокоплотных высокоэнергетических составов на основе алюминия, ПХА, органического горючего и ВВ, а также воздушных ударных волн, возбуждаемых в цилиндрическом канале. Результаты экспериментов при наземном взрыве подобных составов приведены в работе Бориcosa A. A. u dp., где показано, что получаемые при наземном взрыве воздушные ударные волны могут обладать существенно большей разрушительной силой, чем при нормальной детонации традиционных ВВ. Комиссаров П.В. и др. обсуждают результаты экспериментальных исследований взрывов расслоенных смесевых зарядов твердого окислителя и алюминия в прочной оболочке и измерений параметров получаемых воздушных ударных волн. Ибрагимов Р.Х. и др. представили результаты экспериментальных исследований характеристик подводного взрыва, возникающего при быстром введении горячих частиц алюминия в воду.

Часть 3 посвящена вопросам горения и детонации конденсированных систем. В работе Маршакова В. Н. и Пучкова В. М. предпринята попытка объяснить причину значительного отличия масштабов поверхностных неоднородностей при горении нитроглицериновых порохов Н и НБ. Ермолаев Б. С. и др. провели численное моделирование и теоретический анализ режимов быстрого конвективного горения и неидеальной детонации дымного пороха и сравнили полученные результаты с экспериментальными наблюдениями. Новиков С. С. и др. обсуждают результаты экспериментальных исследований влияния структуры молекул циклических полинитраминов и их эфиров на характеристики горения. Чуйко С.В. и др. предложили теоретическую модель к-фазного гетерогенного катализа (ГК) горения твердых ракетных топлив, основанную на учете локального характера воздействия ГК на горение, и показали, что модель правильно отражает основные наблюдаемые в опыте закономерности. Моногаров К.А. и др. представили результаты экспериментальных исследований структуры поверхности и параметров горения монотоплив и алюминийсодержащих составов на основе октогена при разной дисперсности компонентов. Мееров Д.Б. и др. представили результаты экспериментальных исследований влияния наноразмерных и механоактивированных металлсодержащих компонентов на параметры горения энергоемких конденсированных систем. Пивкина А. Н. и др. обсуждают результаты сравнительных экспериментальных исследований структуры, термического поведения и процесса агломерации металлического горючего при горении двух энергоемких конденсированных систем, содержащих одинаковое количество алюминия, но различающихся видом связующего и соотношением ПХА и октогена в смеси. Афанасьев  $\Gamma$ . T. и  $\partial p$ . обсуждают методические особенности и причины разброса результатов измерений механической чувствительности ВВ по схемам Холево и Боудена-Козлова. Дибовик А.В. представил результаты численного моделирования развития взрыва из очага реакции в неограниченном объеме и в тонком слое жидкого ВВ. Пепекин В. И. приводит доводы «за» и «против» применения алюминия для улучшения характеристик ВВ. Гогуля М. Ф. и Бражников М.А. представили критический анализ влияния размеров частиц добавок, включая наноразмерные порошки, на различные характеристики ВВ с целью выяснить, насколько экспериментальные

ПРЕДИСЛОВИЕ

результаты согласуются с ожиданиями. Тесёлкин В.А. и др. провели экспериментальное исследование чувствительности к удару и трению механоактивированных энергетических композитов типа Al/MoO<sub>3</sub> и показали, что такие композиты нечувствительны к ударным нагрузкам. Махов М. Н. и Гогуля М. Ф. изучили влияние старения на теплоту взрыва и метательную способность ВВ на основе октогена и алюминия (наноразмерного и мелкодисперсного) и показали, что ВВ с наноразмерным алюминием не превосходят по этим характеристикам ВВ с частицами алюминия микронных размеров. Мирошниченко Е.А. и Конькова Т.С. представили результаты измерений энтальпий сгорания и парообразования нитропроизводных бутана. Мирошниченко Е.А. и др. представили результаты расчетов и измерений энтальпии образования 2- и 5-метилазид-N-нитрооксазолидина. Иноземцев Я. О. и др. привели описание новой разработки — калориметра сгорания с нерегулируемой температурой оболочки, не имеющего мировых аналогов. Калориметр сертифицирован в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии и защищен патентом Российской Федерации; организовано его серийное производство. Новым прибором оснащены 17 ТЭЦ Москвы и ТЭЦ других регионов России. Воскобойников И.М. провел анализ ударной адиабаты мочевины и пришел к выводу, что существует диапазон интенсивностей ударных волн, при которых за фронтом волны может происходить полимеризация мочевины, но еще нет ее деструкции. В другом сообщении Воскобойников И. М. представил результаты расчетов метательной способности смесей ВВ (октоген и др.) с технологическими добавками, заполняющими поры (полиэтилен и др.), и показал, что оптимальное содержание связки в заряде определяется технологией его снаряжения и дисперсностью частиц ВВ.

Часть 4 посвящена пленарной дискуссии на тему «Наноразмерные компоненты в энергоемких материалах: плюсы и минусы». В дискуссии приняли участие ведущие специалисты ИХФ РАН по этой проблеме: д.ф.-м.н. Фролов Ю.В., к.ф.-м.н. Гогуля М.Ф., д.ф.-м.н. Чуйко С.В., к.ф.-м.н. Тесёлкин В.А. и д.ф.-м.н. Борисов А. А. Материалы дискуссии свидетельствуют о существовании противоречий и заблуждений в этой интересной и актуальной области науки и технологий. Хочется надеяться, что публичный обмен мнениями и научная полемика будут способствовать решению многочисленных проблем, связанных с применением наноразмерных компонентов в энергоемких материалах.

Хочу выразить глубокую признательность всем сотрудникам Отдела горения и взрыва ИХФ РАН за активное участие в научной конференции отдела и ответственное отношение к подготовке материалов, публикуемых в сборнике. Неоценимое значение для качества сборника имели отзывы рецензентов, которые дали множество полезных замечаний и предложений. С особой благодарностью отмечаю всемерную поддержку нашим начинаниям со стороны директора ИХФ РАН академика А. А. Берлина. Наконец, следует отметить важную роль замечательного коллектива издательства ТОРУС ПРЕСС, который выполнил все работы по подготовке и изданию сборника в срок и с высоким качеством.

#### Литература

1. Горение и взрыв / Под общей ред. С.М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2008.

Москва

С.М. Фролов

# Содержание

| Часть 1 Горение и детонация газов                          | 1  |
|--|----|
| Парциальное окисление биогаза в некаталитических режимах   |    |
| горения  |    |
| А.А. Борисов, Г.Г. Политенкова, К.Я. Трошин,               |    |
| И.О. Шамшин  | 3  |
| Экспериментальное исследование расширения бедного предела  |    |
| горения метана с помощью внешних воздействий               |    |
| на физико-химические процессы в зоне прогрева пламени      |    |
| П.А. Гусев, С.М. Фролов, О.Г. Скрипник,                    |    |
| А.С. Штейнберг, А.А. Берлин                                | 7  |
| Конверсия пропана при импульсном сжатии                    |    |
| пропано-воздушной смеси                                    |    |
| В. М. Шмелёв, В. М. Николаев, В. С. Илюхин                 | 12 |
| Газофазное самовоспламенение сферического очага горючего   |    |
| в окислительной среде                                      |    |
| Ю.А. Гостинцев, Н.И. Перегудов, Л.В. Кустова,              |    |
| Н.Г. Самойленко, Б.Л. Корсунский                           | 15 |
| Математическое моделирование начальной стадии перехода     |    |
| горения в детонацию в трубе с гомогенной газовой смесью    |    |
| В. С. Иванов, В. А. Сметанюк, С. М. Фролов                 | 18 |
| Сокращение длины предетонационного участка в химически     |    |
| подготовленной газовой смеси: эффект Щёлкина–Соколика      |    |
| В. Я. Басевич, Б. В. Лидский, С. М. Фролов                 | 22 |
| Инициирование газовой детонации в трубе                    |    |
| с профилированным пересжатием сечения                      |    |
| С. М. Фролов, В. С. Аксёнов                                | 26 |
| Неотражающие граничные условия на открытых границах        |    |
| для сжимаемых и несжимаемых многомерных течений            |    |
| Б.В. Лидский, В.С. Посвянский, С.М. Фролов,                |    |
| А.А. Скрипник, Б. Басара                                   | 31 |
| Уравнения состояния газофазных н-алканов                   |    |
| для моделирования рабочего процесса в поршневых двигателях |    |
| Н.М. Кузнецов, С.М. Фролов                                 | 35 |
| Плазмохимический реактор со взрывающейся водяной струйкой  |    |
| В. М. Шмелёв, А. В. Савельев, Л. Кеннеди                   | 39 |
| Самовоспламенение авиационного керосина ТС-1               |    |
| А.А. Борисов, К.Я. Трошин                                  | 43 |

# Часть 2 Горение и детонация гетерогенных систем 47

| Горение в невесомости частиц сплавов алюминий-магний<br>А. А. Зенин, Г. П. Кузнецов, В. И. Колесников-Свинарёв | 49         |
|--|------------|
| Горение алюминия в двускиси углерода. Влияние давления   |            |
| и размера частиц на продукты горения   |            |
| В. И. Колесников-Свинарёв, И. Г. Ассовский,  |            |
| Г. П. Кузнецов   | 52         |
| Горение алюминия в азоте. Влияние давления на морфологию   |            |
| продуктов  |            |
| Г. П. Кузнецов, И. Г. Ассовскии,<br>Р. И. Колоричнов, Социатёв   | 55         |
| <i>Б. И. Колесников-Свинирев</i>   | 55         |
| Сопряженная модель воспламенения и горения частицы   |            |
| энергетического материала с учетом реакций в газовой   |            |
| и конденсированной фазах   |            |
| В. С. Посвянскии, С. М. Фролов, Б. С. Ермолаев,  | <b>F</b> 0 |
| А. А. Беляев   | 98         |
| Промотирование коксообразования при горении  |            |
| ПВХ пластикатов  |            |
| Н. А. Халтуринский, Д. Д. Новиков, Л. А. Жорина,   | 00         |
| Л.В. Компаниец, Т.А. Рудакова  | 62         |
| Метод оценки пожаротушащей эффективности   |            |
| аэрозольгенерирующих составов  |            |
| В. Г. Крупкин  | 66         |
| Генерирование взрывных волн в цилиндрическом канале  |            |
| неидеальной детонацией высокоплотных смесевых составов,  |            |
| обогащенных алюминием  |            |
| А. А. Сулимов, А. А. Борисов, Б. С. Ермолаев,  |            |
| М.К. Сукоян, В.Е. Храповский, П.В. Комиссаров  | 70         |
| Пиротехнический источник водорода на основе горения смесей   |            |
| алюминия с водой   |            |
| П.В. Комиссаров, Р.Х. Ибрагимов, Г.Н. Соколов,   |            |
| А.А.Борисов  | 73         |
| Взрывные волны в открытом пространстве, рожденные  |            |
| неидеально детонирующими и обогащенными алюминием  |            |
| зарядами   |            |
| А.А. Борисов, А.А. Сулимов, Б.С. Ермолаев,   |            |
| М.К. Сукоян, П.В. Комиссаров, И.О. Шамшин,   |            |
| С. И. Сумской, Р. Х. Ибрагимов   | 78         |

| Взрывы богатых смесей металл-твердый окислитель,          |    |
|---|----|
| впрыскиваемых в воздух перегретым керосиновым паром       |    |
| П.В. Комиссаров, А.А. Борисов, Г.Н. Соколов,              |    |
| Р.Х. Ибрагимов  | 83 |
| Эффективность подводного взрыва, возникающего             |    |
| при быстром инжектировании горячих частиц алюминия в воду |    |
| Р.Х. Ибрагимов, П.В. Комиссаров, А.А. Борисов,            |    |
| Г. Н. Соколов   | 87 |
|   |    |

# Часть 3 Горение и детонация конденсированных систем

| О размерах очагов горения нитроглицериновых порохов<br>В. Н. Маршаков, В. М. Пучков | 93  |
|---|-----|
| О режимах быстрого горения и неидеальной детонации                                  |     |
| дымного пороха  |     |
| Б.С. Ермолаев, А.А. Беляев, К.А. Слепцов,   |     |
| С. Ю. Жарикова  | 98  |
| Влияние структуры молекул циклических полинитраминов                                |     |
| и их эфиров на характеристики горения   |     |
| С.С. Новиков, Е.К. Новикова, Н.Ф. Пятаков   | 102 |
| Модель к-фазного гетерогенного катализа горения                                     |     |
| конденсированных систем   |     |
| С.В. Чуйко, Г.В. Нечай, Ф.С. Соколовский  | 106 |
| Влияние дисперсности компонентов на горение энергетических                          |     |
| конденсированных систем на основе октогена и алюминия                               |     |
| К.А. Моногаров, А.Н. Пивкина, Д.А. Иванов,  |     |
| Д.Б. Мееров, Н.В. Муравьёв  | 110 |
| Повышение эффективности энергоемких конденсированных                                |     |
| систем за счет использования наноразмерных  |     |
| и механоактивированных компонентов  |     |
| Д.Б. Мееров, Д.А. Иванов, К.А. Моногаров,   |     |
| Н.В. Муравьёв, А.Н. Пивкина   | 114 |
| Исследование структуры и термического поведения                                     |     |
| современных энергетических конденсированных систем                                  |     |
| А.Н. Пивкина, Ю.В. Фролов, О.С. Орджоникидзе  | 117 |
| Инициирование твердых взрывчатых веществ по схемам                                  |     |
| Холево и Боудена–Козлова  |     |
| Г. Т. Афанасьев, В. И. Бедов, Ю. Н. Ведерников,                                     |     |
| В.И. Долгов   | 121 |
|   |     |

91

| Развитие взрывных процессов в жидких взрывчатых веществах                    |      |
|--|------|
| А.В. Дубовик   | 128  |
| О поведении алюминия в детонационных процессах                               | 10.4 |
| В. И. Пепекин  | 134  |
| Взрывчатые и детонационные своиства смесевых взрывчатых                      |      |
| веществ в зависимости от размеров частиц дооавки                             | 197  |
| М. Ф. Гогуля, М. А. Бражников  | 137  |
| Осооенности механического инициирования                                      |      |
| Hahokomiosutos AI-mo $O_3$   |      |
| D. A. Tecentum, A. II. Compensatival, N. A. Ronounes, $A$ $O$ $Tecentum dec$ | 141  |
|  | 141  |
| рарывнатых композитов  |      |
| $M H Maros M \Phi \Gammaorus q$  | 145  |
| Энтальнии образования раликанов нитропроизволных бутана                      | 110  |
| E А Мирошниченко $T$ С Конькова  | 149  |
| Энтальпии образования радикалов  | 1 10 |
| метилазило-N-нитрооксазолилинов  |      |
| Е.А. Мирошниченко, Т.С. Конькова, Я.О. Иноземиев,                            |      |
| А.Б. Воробьёв, Ю.Н. Матюшин  | 152  |
| Калориметр для контроля эффективности энергоемких систем                     |      |
| и калорийности энергоресурсов  |      |
| Я. О. Иноземцев, А.Б. Воробьёв, Ю.Н. Матюшин                                 | 156  |
| К виду адиабаты Гюгонио мочевины   |      |
| И. М. Воскобойников  | 161  |
| Метательная способность смесей взрывчатых веществ                            |      |
| с технологической добавкой   |      |
| И. М. Воскобойников  | 165  |
|  |      |
|  | 160  |
| часть 4 пленарная дискуссия  | 109  |

| Наноразмерные компоненты в энергоемких материалах: | 171 |
|--|-----|
|  | 111 |
| Авторский указатель                                | 177 |

ЧАСТЬ 1

# ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ ГАЗОВ

## ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БИОГАЗА В НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ ГОРЕНИЯ

#### А. А. Борисов, Г. Г. Политенкова, К. Я. Трошин, И. О. Шамшин

## ИХФ РАН

г. Москва, Россия

Одна из проблем современной энергетики — истощение ископаемых энергоресурсов и вынужденный частичный перевод ее на возобновляемые энергоресурсы. В качестве возобновляемого сырья для получения синтез-газа, необходимого для синтеза жидких моторных топлив, рассматривают биогаз, состоящий примерно из 60% метана и 40% диоксида углерода и других газов [1–3].

В данной работе экспериментально-расчетными методами исследована возможность некаталитического парциального окисления биогаза в различных режимах горения кислородных смесей.

Используя детальный кинетический механизм, провели моделирование парциального окисления био-топлива, состоящего из 60%  $CH_4$  и 40%  $CO_2$ , в атмосфере кислорода при начальном давлении  $P_0 = 15$  ата и температурах от 700 до 900 К. Кинетические расчеты показали, что начальная температура является существенным фактором, оказывающим влияние на время выхода продуктов сгорания на равновесный состав. Показано, что убыль начального диоксида углерода контролируется обратимой реакцией

$$CO_2 + H \Leftrightarrow CO + OH$$
.

Моделирование, проведенное по детальному механизму, способному описывать сажеобразование, показало, что выход сажи при самовоспламенении био-топлива указанного состава в условиях постоянного объема при давлении  $P_0 = 15$  атм и  $T_0 = 900$  K составляет 5% (вес.) от начального содержания метана в исходной смеси.

В статических реакторах в условиях постоянного объема при давлении 15 атм и температуре 573 К исследовано влияние диоксида

А.А. Борисов и др.



**Рис.** 1 Зависимость выхода основных продуктов сгорания от содержания диоксида углерода в топливе при горении в режиме пламени. Окислитель — кислород,  $\alpha = 0.35$ ,  $P_0 = 15$  атм,  $T_0 = 573$  К. Воспламенение с помощью электрического пережигания проволочки

углерода на распространение пламени в кислородных смесях метана с коэффициентом избытка окислителя  $\alpha = 0.35$ .

В ходе экспериментов определены составы газофазных продуктов сгорания, а также выход сажи. На рис. 1 показана экспериментальная зависимость выхода основных продуктов сгорания при сжигании модельного топлива, состоящего из метана и диоксида углерода, в зависимости от содержания в нем диоксида углерода.

Эксперименты показали, что распространение пламени в кислородных смесях топлива, содержащих 40% диоксида углерода, в указанных условиях невозможно, а кислородные смеси, богатые модельным биогазом с меньшим содержанием CO<sub>2</sub>, горят со скоростями не выше 20 см/с.

Экспериментально доказано, что возможна реализация некаталитического парциального окисления топлива, содержащего 40% диоксида углерода, при температурах более 800 К в режиме самовоспламенения с характерными временами реакции порядка 0,2 с и менее.

На рис. 2 точками представлены результаты хроматографического анализа продуктов сгорания, полученных в условиях самовоспламенения при температуре 900 К и  $\alpha = 0.35$ , а кривые соответствуют термодинамическим расчетам для разных  $\alpha$ . Выход сажи

А.А. Борисов и др.



Рис. 2 Зависимость выхода основных продуктов сгорания от коэффициента избытка окислителя  $\alpha$ . Кривые — термодинамический расчет. Точки — эксперимент в условиях самовоспламенения: квадрат — водород, треугольник — СО, кружок — СО<sub>2</sub>, ромб — сажа. Штриховая линия — уровень выхода сажи при конечной температуре охлаждения 900 К

составил 9,5 % (вес.) от начального содержания метана в исходной смеси. Результаты экспериментов показали, что диоксид углерода принимает участие в химической реакции с образованием СО.

Термодинамический расчет равновесного состава продуктов горения кислородных смесей для горения в режиме пламени и самовоспламенения проведен при  $P_0 = 15$  атм и  $T_0 = 900$  К для условий постоянного объема и постоянного давления. Получена зависимость выхода основных продуктов сгорания от коэффициента избытка окислителя  $\alpha$ . Обращает на себя внимание тот факт, что термодинамические расчеты предсказывают образование сажи в продуктах сгорания при значениях коэффициента избытка окислителя  $\alpha < 0.25$ , в то время как эксперименты показывают, что при указанных начальных условиях выход сажи наблюдается при  $\alpha = 0.35$ . Для объяснения наблюдаемого расхождения проведен расчет равновесных составов продуктов реакции в условиях снижающейся температуры. Считали, что начальная смесь имеет состав и температуру, соответствующие их величинам после окончания процесса горения. Отметим, что в реальных условиях после очень быстрой стадии сгорания исходной смеси биогаз-кислород всегда происходит медленное охлаждение продуктов, например до температуры стенок реактора в случае горения при постоянном объеме.

А.А. Борисов и др.

Проведенные расчеты показали, что первоначальный равновесный состав продуктов сгорания, соответствующий температуре пламени в смесях с коэффициентом избытка окислителя  $\alpha = 0.35$ , изменяется по мере понижения температуры продуктов сгорания. При температурах ниже 1200 К расчет действительно предсказывает появление конденсированной углеродной фазы в продуктах сгорания. Расчетная концентрация конденсированной фазы при температуре стенок реактора достигает величины того же порядка, что и в эксперименте.

#### Литература

- 1. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Пер. с англ. М.: Химия, 1987.
- Ericsson, K., and L. J. Nilsson. 2006. Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach. *Biomass Bioenergy* 30:1–15.
- 3. Alvarez, R., and S. Villca. 2006. Biogas production from llama and cow manure at high altitude. *Biomass Bioenergy* 30:66–75.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСШИРЕНИЯ БЕДНОГО ПРЕДЕЛА ГОРЕНИЯ МЕТАНА С ПОМОЩЬЮ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЗОНЕ ПРОГРЕВА ПЛАМЕНИ

П. А. Гусев, С. М. Фролов, О. Г. Скрипник, А. С. Штейнберг, А. А. Берлин

> ИХФ РАН г. Москва, Россия

Принцип сжигания топлива в условиях «избыточной энтальпии», а также некоторые конструкции практических горелок с внешними теплообменниками были впервые предложены еще в начале 1970-х гг. Сжигание реакционноспособной газовой смеси в твердом пористом каркасе (матрице) — один из ярких примеров возможности управления горением с помощью «внутреннего» теплообменника. Вследствие высокой теплопроводности каркаса зона прогрева газового пламени формируется под воздействием дополнительного подвода тепла по этому каркасу. Такое тепловое воздействие на зону прогрева газового пламени приводит к увеличению скорости горения и расширению концентрационных пределов горения. Как следствие, применение пористой матрицы позволяет сжигать многие практически интересные смеси, которые в обычных условиях не горят, в частности смеси, сильно обедненные горючим. Кроме теплового воздействия на предпламенную зону предлагают использовать и химическое воздействие путем нанесения каталитического слоя на внутреннюю поверхность пор.

В [1–3] для существенного расширения бедного концентрационного предела горения по сравнению с указанными известными методами предложено использовать дополнительное (внешнее) тепловое воздействие на газ и пористый каркас в зоне прогрева стационарного пламени. Подчеркнем, что дополнительное тепловое воздей-

ствие предлагается осуществлять именно в зоне прогрева пламени, чтобы максимально использовать тепло, поступающее по каркасу из продуктов горения. В этом случае для небольшого локального повышения температуры до уровня, при котором начинаются активные предпламенные реакции, потребуется минимальная мощность внешнего теплового источника. Цели данной работы — экспериментальная проверка идеи [3] и исследование особенностей горения с дополнительным теплоподводом в предпламенной зоне.

Экспериментальные исследования проводили на измерительном стенде с вертикальным проточным реактором поперечного сечения  $50 \times 50$  мм (рис. 1). Три боковые стенки реактора выполнены из огнеупорного кирпича 1, а четвертая — из огнеупорного стекла 2 для визуального наблюдения за процессом горения. Горючий газ 3 (метан) и воздух 4 подавались в реактор раздельно и, пройдя через смеситель 5, поступали в камеру сгорания. Чтобы стабилизировать пламя в камере сгорания, на высоте 75 мм от выходного сечения смесителя размещали пористую керамическую пластину 6 толщиной 12 мм с регулярными прямыми трубчатыми каналами диаметром 1 мм. Зажигающее устройство (высоковольтный искровой разрядник 7) помещали непосредственно над керамической пластиной в центре сечения реактора. Свободное пространство камеры сгорания заполняли гранулированным диэлектрическим огнеупорным материалом насыпной плотности, причем размер гранул в пространстве между смесителем и керамической пластиной составил 10–25 мм (8), а над керамической пластиной — 5–8 мм (9). Для дополнительного теплового воздействия на процесс горения в пространстве между смесителем и керамической пластиной размещали миниатюрные электронагреватели H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>3</sub>, выполненные в виде плоской сетки из нихромовой проволоки, перекрывающей все сечение реактора. Электронагреватель H<sub>1</sub> размещался непосредственно под керамической пластиной, а электронагреватели H<sub>2</sub> и H<sub>3</sub> — на 21 и 42 мм ниже керамической пластины соответственно. Для диагностики процесса горения вдоль реактора устанавливали термопары Т<sub>1</sub>, Т<sub>2</sub>, Т<sub>3</sub> и Т<sub>4</sub>, причем термопара Т<sub>1</sub> находилась на 17 мм выше керамической пластины, а термопара T<sub>2</sub> — на 5 мм ниже пластины. Кроме того, реактор оборудован газоотборными трубками 10 для хроматографического анализа состава газовой смеси, включая окислы азота.



Рис. 1 Схема (a) и фотография (б) реактора: 1 — огнеупорный кирпич, 2 — огнеупорное стекло, 3 — горючий газ (метан), 4 — воздух, 5 — смеситель, 6 — пористая керамическая пластина, 7 — искровой разрядник, 8 — гранулированный наполнитель (фракции 10–25 мм), 9 — гранулированный наполнитель (фракции 5–8 мм), 10 — газоотборные трубки, 11 — металлическая сетка, 12 — полость

Исследовали стационарное горение бедных метано-воздушных смесей при нормальном атмосферном давлении. Провели три серии опытов: (1) при выключенных электронагревателях; (2) при включенном электронагревателе  $H_1$  и (3) при включенных электронагревателях  $H_2$  и  $H_3$ . В опытах серии (1) выяснилось, что при содержании метана менее  $5,4 \pm 0,1\%$  (об.) стационарное горение в реакторе невозможно. Включение электронагревателей приводило к расширению бедного предела, хотя горение было не очень устойчивым: оно сопровождалось хаотическими колебаниями фронта пламени. В опытах серий (2) и (3) выяснилось, что включение электронагревателя  $H_1$  способствовало большему расширению бедного предела, чем включение электронагревателей  $H_2$  и  $H_3$  при той же

суммарной мощности. Этот вывод косвенно следовал из анализа показаний термопар, так как в серии опытов (2) температура, регистрируемая термопарой  $T_1$ , была всегда выше, чем в серии опытов (3). Подчеркнем, что в предварительных опытах серий (2) и (3) с продувкой реактора воздухом показания термопары  $T_1$  практически не зависели от положения электронагревателей и определялись расходом воздуха и мощностью теплоподвода.

Чтобы повысить устойчивость горения, над керамической пластиной с помощью металлической сетки 11 сделали полость 12 высотой 15 мм (см. рис. 1). Такая полость оказала значительное стабилизирующее влияние на горение бедных метано-воздушных смесей. В реакторе с полостью повторили те же три серии опытов, что и в реакторе без полости. В проведенных опытах прямо доказано, что включение электронагревателя H<sub>1</sub> приводит к большему расширению бедного предела, чем включение электронагревателей H<sub>2</sub> и H<sub>3</sub> при одинаковой суммарной мощности. Например, при мощности электронагревателя  $H_1$ , равной  $20 \pm 1$  Вт, в реакторе достигнуто устойчивое горение смеси с содержанием метана  $4.3 \pm 0.1\%$  (об.). Такой дополнительный теплоподвод соответствовал приблизительно 16% мощности реактора. При той же суммарной мощности электронагревателей H<sub>2</sub> и H<sub>3</sub> стационарного горения указанной смеси не наблюдали. На рис. 2 показано сравнение результатов измерений температур термопарами  $T_1$  и  $T_2$  в двух опытах серий (2) и (3) для смеси с содержанием метана  $5.4 \pm 0.1\%$  (об.). Видно, что в первом случае (рис. 2, a) перепад температур на термопарах  $T_1$ и  $T_2$  больше, чем во втором (рис. 2,  $\delta$ ). При этом температура, измеренная термопарой Т<sub>2</sub>, в первом случае ниже, чем во втором, а температура, измеренная термопарой T<sub>1</sub>, — выше. Относительно низкие температуры продуктов горения связаны, по-видимому, с неполным сгоранием смеси: в продуктах горения при хроматографическом анализе обнаруживали метан.

Таким образом, в работе экспериментально доказано, что дополнительное (внешнее) тепловое воздействие на газ и пористый каркас в зоне прогрева стационарного пламени приводит к расширению бедного предела горения метана даже при относительно малой мощности теплоподвода. Расположение внешнего теплового источника в зоне прогрева пламени более эффективно, чем вверх по потоку за пределами зоны прогрева. Этот эффект связан, по-видимому, с



Рис. 2 Сравнение результатов измерений температур термопарами  $T_1$  и  $T_2$  в двух опытах с включенными электронагревателем  $H_1$  (*a*) и электронагревателями  $H_2$  и  $H_3$  (*б*) для смеси с содержанием метана 5,4± ±0,1% (об.) при мощности внешнего энергоподвода 20 Вт

активным протеканием предпламенных реакций в окрестности горячей поверхности нагревателя, помещенного в зону прогрева. Для понимания фундаментальных особенностей горения с дополнительным теплоподводом в предпламенной зоне необходимы дальнейшие исследования. Успех на этом пути позволит создать принципиально новые конструкции горелок с ультранизким выходом окислов азота для многочисленных практических приложений.

Авторы признательны В.Я. Басевичу за ценное обсуждение работы.

### Литература

- Ушаковский О.В., Штейнберг А.С., Худяев С.И. // Химическая физика, 1988. Т. 7. № 10. С. 1400–1410.
- Shteinberg, A. S., and V. A. Knyazik. 1995. Electrocombustion. In: Combustion, detonation, shock waves. Eds. A. G. Merzhanov, and S. M. Frolov. 1:358–72.
- Берлин А. А., Штейнберг А. С., Фролов С. М., Беляев А. А., Посвянский В. С., Басевич В. Я. Расширение пределов горения в пористой горелке с помощью внешнего подогрева // Доклады академии наук, 2006. Т. 406. № 6. С. 770–775.

# КОНВЕРСИЯ ПРОПАНА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ СЖАТИИ ПРОПАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

#### В. М. Шмелёв, В. М. Николаев, В. С. Илюхин

ИХФ РАН

г. Москва, Россия

Методом численного моделирования и экспериментально рассмотрена некаталитическая конверсия пропана в смеси с воздухом при импульсном сжатии свободным поршнем в модельной установке — химическом реакторе «сверхадиабатического» сжатия. Сверхадиабатическое сжатие [1, 2] осуществлялось в разделенном на две камеры объеме установки при одновременном перетекании газа из одной камеры в другую с возрастанием энтропии. Такое сжатие позволяло нагреть газ до более высокой «сверхадиабатической» температуры по сравнению с обычным адиабатическим сжатием до того же конечного давления или степени сжатия. Рассмотрено воспламенение смесей в условиях однородного и разделенного зарядов.

Установка состояла из цилиндрической основной камеры, в которой двигался свободный поршень, и дополнительной камеры, отделенной разрывной алюминиевой диафрагмой от основной камеры. Параметры установки: объем основной камеры — 3,2 л, дополнительной — 0,11 л. Диаметр перепускного отверстия между камерами D = 5-15 мм. На торце алюминиевого поршня (длиной 150 мм и массой 1100 г) устанавливался рассекатель диафрагмы определенной длины (L = 15-60 мм), который открывал диафрагму при выбранной степени сжатия газа в основной камере. Объем резервуара с толкающим газом составлял 5 л, а давление сжатого воздуха в нем  $P_r = 5-11$  атм. Конечная степень сжатия при вытесснении всей газовой смеси в дополнительную камеру равнялась  $\lambda = 22$ . Начальная температура газа и стенок камер равнялась комнатной.

Проводилось численное моделирование процесса. Конструкция установки и методика расчета применительно к метану подробно описаны в [1].

В. М. Шмелёв и др.

Процесс сверхадиабатического сжатия происходил следующим образом. Под действием толкающего газа резервуара поршень сжимал рабочий газ в основной камере перед диафрагмой. При достижении в основной камере необходимой степени сжатии происходило раскрытие диафрагмы с помощью рассекателя, и предварительно нагретый газ перетекал в дополнительный объем. Поршень продолжал сжимать газ уже в объединенном объеме до конечных параметров, после чего останавливался и отбрасывался сжатым рабочим газом в исходное положение. Рассматривались процессы, происходящие в первом такте сжатия–расширения.

В процессе сжатия с помощью датчиков измерялось давление в основной и дополнительной камерах, а с помощью фотодиода регистрировалось свечение газа в конце основной камеры перед диафрагмой, что позволяло судить о протекании химической реакции. В качестве рабочего газа использовали смесь пропана с воздухом в следующих вариантах:

- (1) однородный заряд основная и дополнительная камера заполнялись однородной смесью до давления  $P_{01} = P_{02} = 0,2$  атм. В ряде опытов дополнительная камера вакуумировалась;
- (2) разделенный заряд основная камера заполнялась воздухом до  $P_{01} = 0.2$  атм, а дополнительная пропаном до  $P_{02} = 0.1 1.0$  атм.

Эксперименты показали, что в однородной смеси происходила взрывная конверсия пропана при его объемной доле в смеси вплоть до  $\xi_0 \leq 0,12$  (т. е. до 12%), что хорошо согласуется с результатами расчетов (рис. 1, *a*). На рис. 1, *а*  $P_{f2}$  — максимальное давление в дополнительной камере. В экспериментах с разделенным зарядом область конверсии пропана существенно расширилась (объемная доля пропана  $\xi_0 < 0,2$ ) (рис. 1, *б*). При объемной доле пропана  $\xi_0 > 0,12$  наблюдалось выделение сажи. Анализ показал, что происходило поджигание и сгорание всей смеси в дополнительной камере при перетекании и турбулентном перемешивании нагретого воздуха из основной камеры (число Рейнольдса  $\text{Re} > 10^6$ ). Давление, регистрируемое в дополнительной камере, увеличивалось, и фотодиод фиксировал длительное излучение от продуктов реакции.

В сравнительных опытах при одностадийном сжатии аналогичных смесей конверсии пропана не наблюдалось. Оценки концентра-

В. М. Шмелёв и др.



Рис. 1 Зависимость максимального давления в дополнительной камере от начальной концентрации пропана в однородной смеси при  $P_{01} = P_{02} = 0,2$  атм (точки — эксперимент, кривая — расчет) (*a*) и от начальной приведенной концентрации пропана в разделенном заряде при  $P_{01} = 0,2$  атм (точки — эксперимент, кривая — аппроксимация) (*b*):  $P_r = 11$  атм,  $\lambda = 22$ , L = 14 мм, D = 7,3 мм. Вертикальная штриховая линия соответствует смеси при  $\xi_0 = 0,12$ 

ции оксида углерода, выполненные с помощью газового анализатора "Gastech", показали, что результатом конверсии является синтезгаз с концентрацией СО в сухих продуктах до 10%.

Таким образом, проведенное экспериментальное и расчетное исследование показало возможность эффективной некаталитической конверсии пропана в пропано-воздушной смеси методом сверхадиабатического сжатия. Обнаружен режим конверсии пропана при сжатии однородного и разделенного заряда, в том числе в переобогащенной смеси с объемной долей пропана вплоть до 20%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-08-01161).

#### Литература

- Шмелёв В. М., Николаев В. М., Илюхин В. С. Воспламенение смесей метана с воздухом при двухстадийном сжатии // Химическая физика, 2006. Т. 25. № 7. С. 42–51.
- Шмелёв В. М., Николаев В. М., Илюхин В. С., Волов Д. Б. Исследование двухстадийного сжатия газа // Теплофизика высоких температур, 2008. Т. 46. № 1. С. 85–91.

# ГАЗОФАЗНОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ СФЕРИЧЕСКОГО ОЧАГА ГОРЮЧЕГО В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

Ю. А. Гостинцев<sup>1</sup>, Н. И. Перегудов<sup>2</sup>, Л. В. Кустова<sup>2</sup>, Н. Г. Самойленко<sup>2</sup>, Б. Л. Корсунский<sup>1,2</sup>

> <sup>1</sup>ИХФ РАН г. Москва, Россия <sup>2</sup>Институт проблем химической физики Российская академия наук г. Черноголовка, Россия

Сформулирована математическая модель воспламенения предварительно не перемешанных газов, в которой рассматривалась сферическая область горючего (компонент  $A_1$ ) в бесконечной области окислителя (компонент  $A_2$ ) в условиях протекания необратимой, одностадийной, экзотермической, бимолекулярной химической реакции

$$A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 \, .$$

В безразмерных переменных модель имеет вид:

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial\xi} \left(\xi^2 \frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right) + \delta a_1 a_2 \exp\left[\frac{\beta(\theta-1)}{\theta}\right];$$

$$\frac{\partial a_1}{\partial\tau} = \frac{\mathrm{Le}_1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial\xi} \left(\xi^2 \frac{\partial a_1}{\partial\xi}\right) - \frac{\delta}{\alpha} a_1 a_2 \exp\left[\frac{\beta(\theta-1)}{\theta}\right];$$

$$\frac{\partial a_2}{\partial\tau} = \frac{\mathrm{Le}_2}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial\xi} \left(\xi^2 \frac{\partial a_2}{\partial\xi}\right) - \nu_2 \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{\delta}{\alpha} a_1 a_2 \exp\left[\frac{\beta(\theta-1)}{\theta}\right];$$

$$\frac{\partial a_3}{\partial\tau} = \frac{\mathrm{Le}_3}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial\xi} \left(\xi^2 \frac{\partial a_3}{\partial\xi}\right) + \nu^3 \frac{\mu_3}{\mu_1} \frac{\delta}{\alpha} a_1 a_2 \exp\left[\frac{\beta(\theta-1)}{\theta}\right],$$

где

Ю.А. Гостинцев и др.

$$\begin{split} \tau &= t \frac{\chi}{r_0^2} \,; \quad \xi = \frac{r}{r_0} \,; \quad \theta = \frac{T}{T_0} \,; \quad \delta = \frac{Q k_0 \rho^2 r_0^2}{\mu_1 \lambda T_0} \exp\left(-\frac{E}{R T_0}\right) \,; \\ \alpha &= \frac{\chi Q \rho}{\mu_1 \lambda T_0} \,; \quad \beta = \frac{E}{R T_0} \,; \quad \mathrm{Le}_i = \frac{D_i}{\chi} \,; \quad \chi = \frac{\lambda}{C_p \rho} \,. \end{split}$$

Начальные условия:

для  $0 \le \xi \le 1$   $a_1(\xi, 0) = 1$ ,  $a_2(\xi, 0) = a_3(\xi, 0) = 0$ ,  $\theta_0 = 1$ ; для  $1 \le \xi \le \infty$   $a_1(\xi, 0) = a_3(\xi, 0) = 0$ ,  $a_2 = 1$ ,  $\theta_0 = 1$ .

Граничные условия:

при 
$$\xi = 0$$
  $\frac{\partial a_i}{\partial \xi} = \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0;$   
при  $\xi \to \infty$   $a_1 \to 0, a_3 \to 0, a_2 \to 1, \theta \to 1.$ 

Здесь  $\chi$  — коэффициент температуропроводности;  $\rho$ ,  $C_p$  и  $\lambda$  — плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности смеси соответственно;  $\nu_2$  и  $\nu_3$  — мольные стехиометрические коэффициенты;  $a_1, a_2, a_3$  — относительные концентрации компонентов и продукта;  $k_0$  и E — предэкспоненциальный множитель и энергия активации химической реакции; Q — теплота реакции на один моль вещества  $A_1$ ;  $D_i$  — коэффициенты диффузии;  $T_0$  — начальная температура; T, r и t — температура, сферическая координата и время;  $\mu_i$  — молекулярные массы реагентов (i = 1, 2, 3). Критерий Льюиса Le<sub>i</sub> везде принимался равным 1.

В ходе моделирования показано, что зародившийся на границе контакта областей максимум температуры, возрастая, перемещается к центру области с возрастающей скоростью. При этом зависимость времени достижения максимальной температуры (под пределом самовоспламенения) и периода индукции (над пределом самовоспламенения) и меет немонотонный характер. В частности, наблюдается ярко выраженный максимум указанной функции вблизи критического условия.

Скорость тепловыделения как функция радиуса сферы также проходит через максимум. По ходу процесса величина максимальной скорости тепловыделения меняется сложным образом. В начале скорость тепловыделения максимальна вблизи границы сферы. Затем максимум скорости, не сильно изменяясь, перемещается к цен-

Ю.А. Гостинцев и др.



Рис. 1 Расчетные зависимости  $\theta$  от  $\xi$  при  $\delta = 3,22 \cdot 10^8$  и  $\tau = 0,750$  (*a*) и 0,769 ( $\delta$ )

тру сферы. У самого центра максимальная скорость тепловыделения резко (более чем на три порядка) возрастает, т.е. происходит воспламенение. После этого максимум скорости начинает перемещаться в противоположном направлении, от центра сферы к периферии. В ходе такого перемещения максимальная скорость тепловыделения сначала возрастает, достигая абсолютного максимума (на расстоянии приблизительно половины радиуса сферы), а затем уменьшается и, наконец, на расстоянии около полутора радиусов от центра сферы, становится равной нулю.

Прослежена эволюция температуры и концентраций реагентов по ходу процесса. На рис. 1 показаны радиальные распределения температуры в два момента времени:  $\tau = 0.750$  (*a*) и 0.769 (*b*).

По мере протекания процесса кривая, показанная на рис. 1, a, постепенно деформируется, максимальная температура смещается от центра сферы к периферии, а сама кривая становится круче. В некоторый момент времени на определенном расстоянии от центра эта кривая становится практически вертикальной (рис. 1,  $\delta$ ).

Это означает, что в системе формируется сферическая волна горения, которая постепенно распространяется по направлению к периферии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00350).

Ю.А. Гостинцев и др.

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПЕРЕХОДА ГОРЕНИЯ В ДЕТОНАЦИЮ В ТРУБЕ С ГОМОГЕННОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСЬЮ

#### В.С. Иванов, В.А. Сметанюк, С.М. Фролов

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Детонация — самый эффективный из всех возможных способов превращения химической энергии топлива в полезную работу [1]. Именно поэтому в настоящее время активно разворачиваются научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по использованию управляемой детонации в новых системах реактивного движения [2]. Идеальную эффективность импульсных детонационных двигателей (ИДД) оценивают, исходя из предположения о мгновенном инициировании детонации в окрестности тяговой стенки. На самом деле, рабочий процесс в перспективных ИДД будет основан на быстром переходе горения в детонацию (ПГД). В этом случае показатели эффективности ИДД (удельный импульс и др.) будут отличаться от идеальных, и для расчета эффективности рабочего процесса необходимо уметь моделировать ПГД. Расчет ПГД в газовых взрывчатых смесях — сложная проблема, которая до сих пор не решена. Цель работы — создание быстрого алгоритма многомерного численного моделирования ПГД, позволяющего одновременное рассмотрение фронтальных и объемных реакций в сжимаемом турбулентном газовом потоке.

Алгоритм основан на явном выделении поверхности пламени в турбулентном потоке, а также на модели микроламинарного пламени, принципе суперпозиции Гюйгенса и методе Монте-Карло для пространственного и временного разрешения предпламенного самовоспламенения. При заданной начальной геометрической форме очага зажигания поверхность, отделяющая свежую смесь от продук-

В. С. Иванов и др.

тов горения, представляется в виде набора элементарных площадок турбулентного пламени. В турбулентном потоке каждая площадка фронта пламени движется со скоростью, равной сумме нормальной скорости горения и локальной скорости течения. Нормальная скорость горения определяется по одной из известных моделей турбулентного пламени, например по модели Щёлкина, и зависит от локальной скорости ламинарного горения и локальных параметров турбулентности. Локальная скорость течения и параметры турбулентности определяются из решения системы многомерных осредненных уравнений течения методом контрольных объемов с использованием специальной процедуры интерполяции. Вследствие того, что поле течения нестационарно и неоднородно, очаг зажигания деформируется. Непрерывность фронта горения обеспечивается системой эвристических правил, исключающих из рассмотрения невероятные конфигурации пламени. Алгоритм полностью исключает численную диффузию скалярных параметров через фронт пламени (рис. 1).

Мгновенное локальное состояние газа в предпламенной зоне моделируется набором взаимодействующих лагранжевых элементов («частиц») в соответствии с методом совместных функций распределения вероятностей скорости и скаляров [3]. Для каждой частицы решается система обыкновенных дифференциальных уравнений движения, энергии и химической кинетики, что позволяет идентифицировать время и место появления очагов самовоспламенения перед фронтом пламени.

Важную роль в реализации алгоритма играют электронные таблицы скорости ламинарного горения как функции температуры, давления и состава смеси, а также таблицы скоростей реакций предпламенного окисления горючего. Такие таблицы составлены на основе решения задач о структуре плоского ламинарного пламени и о самовоспламенении с использованием как детальных, так и полуэмпирических кинетических механизмов.

Новый алгоритм применили для двумерного расчета распространения пламени в трубе квадратного сечения 40 × 40 мм длиной 2,6 м от закрытого конца к открытому в стехиометрической пропано-воздушной смеси при нормальных начальных условиях (см. рис. 1) — конфигурации, использованной в экспериментах [4]. На рис. 2 приведено сравнение результатов расчетов с эксперименталь-

В. С. Иванов и др.



Рис. 1 Расчетные распределения температуры в пламени, распространяющемся в стехиометрической пропано-воздушной смеси от закрытого к открытому концу трубы в разные моменты времени после зажигания. Граничные условия: левая и верхняя границы — изотермическая стенка, нижняя граница — плоскость симметрии. Моменты времени (сверху вниз): 0 мс; 10; 20; 30; 40; 50; 60 и 70 мс. При построении полей масштаб вдоль оси Y изменен как 5:1

ными данными [4] в виде зависимостей расстояния, пройденного пламенем (рис. 1, a), и видимой скорости пламени (рис. 1,  $\delta$ ) от времени. Видно удовлетворительное качественное согласие результатов, несмотря на то, что двумерный расчет отражает не все особенности явления в канале квадратного сечения.

В настоящее время алгоритм расширяется на трехмерный случай. В нем предусматривается возможность образования и взаимодействия несвязных фронтов пламени, возникающих при очаговом самовоспламенении.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-08-00068).

В. С. Иванов и др.



**Рис.** 2 Расчетные (штриховые кривые) и измеренные [4] (сплошные кривые) зависимости расстояния, пройденного пламенем (a), и видимой скорости пламени  $(\delta)$  от времени

#### Литература

- 1. Зельдович Я.Б. К вопросу об энергетическом использовании детонационного горения // ЖТФ, 1940. Т. 10. № 17. С. 1453–1461.
- Импульсные детонационные двигатели / Под ред. С. М. Фролова. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2006.
- Pope, S. B. 1985. PDF methods in turbulent reactive flows. Prog. Energy Combust. Sci. 11:119.
- Kerampran, S., D. Desbordes, and B. Veyssiere. 2003. Influence of the pressure waves generated at the initial stage of flame propagation on the DDT process in smooth tubes. In: *Confined detonations and pulse detonation engines*. Eds. G. Roy, S. Frolov, R. Santoro, S. Tsyganov. Moscow: TORUS PRESS. 3–16.

# СОКРАЩЕНИЕ ДЛИНЫ ПРЕДЕТОНАЦИОННОГО УЧАСТКА В ХИМИЧЕСКИ ПОДГОТОВЛЕННОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ: ЭФФЕКТ ЩЁЛКИНА-СОКОЛИКА

#### В. Я. Басевич, Б. В. Лидский, С. М. Фролов

ИХФ РАН г. Москва, Россия

В настоящее время активно изучается возможность использования управляемого детонационного взрыва газовых и капельных взрывчатых смесей в силовых установках летательных аппаратов и в мощных импульсных горелочных устройствах [1]. Одна из ключевых проблем на пути практического использования детонационного взрыва — обеспечение надежного перехода горения в детонацию (ПГД) при низкой энергии зажигания смеси в относительно коротких трубах. В литературе известен ряд «физических» и «химических» способов, позволяющих в той или иной мере решить эту проблему. Цель данной работы — дать количественное теоретическое объяснение эффекту Щёлкина-Соколика [2], согласно которому длина предетонационного участка (длина ПГД) зависит от продолжительности тепловой обработки взрывчатой смеси до ее зажигания внешним источником. В [2] экспериментально показано, что предварительная тепловая подготовка пентано-кислородной смеси перед искровым зажиганием приводила к почти двукратному сокращению длины ПГД. Обнаруженный эффект резкого сокращения длины ПГД авторы [2] объяснили тем, что холодно-пламенная стадия окислительного процесса значительно изменяет реакционно-кинетические свойства смеси («химическая подготовка» [2]).

Чтобы оценить влияние химии холодно-пламенного окисления и возникающих промежуточных продуктов на длину ПГД в пентанокислородной смеси, провели серию кинетических и газодинамических расчетов. В расчетах использовали детальный кинетический механизм, предложенный в [3], а также сокращенный механизм. Де-

В. Я. Басевич и др.

тальный механизм [3] описывает газофазную кинетику окисления и горения пентана и содержит 387 обратимых элементарных реакций между 77 компонентами. Поскольку эксперименты [2] проводились при относительно низком начальном давлении в трубке небольшого диаметра, при проведении кинетических расчетов учитывали теплоотдачу в стенку и стеночные реакции гибели активных продуктов. Рассматривали лишь две эффективные (диффузионные) стеночные реакции распада алкилгидроперекиси  $C_5H_{11}O_2H$  и перекиси водорода  $H_2O_2$  с образованием стабильных продуктов.

Сначала при заданных начальных значениях температуры (600–900 К) и давления (0,42 атм), соответствующих опытам [2], с помощью кинетической программы рассчитали изменение состава и температуры смеси во времени. Это позволило получить информацию о влиянии длительности предварительной тепловой обработки (задержки зажигания  $t_i$ ) на температуру и состав смеси. Далее использовали известный факт, что для прямого инициирования детонации в стехиометрических топливно-кислородных смесях необходимы ударные волны, обеспечивающие температуру ударно сжатой смеси на уровне 1100–1200 К. Для определенности рассматривали ударную волну (УВ) с числом Маха  $M \approx 2.3$ . Используя кинетическую программу, рассчитали задержки самовоспламенения смеси  $\tau_{ign}$  за такой УВ и построили зависимость  $\tau_{ign}$  от длительности предварительной тепловой обработки смеси:  $\tau_{ign}(t_i)$ . В соответствии с определением длины ПГД S, использованным в [2], место возникновения детонации соответствует месту самовоспламенения смеси за УВ. Для получения зависимости  $S(t_i)$  по зависимости  $au_{ign}(t_i)$  использовали формулу

$$S = \frac{D_{\rm SW} \rho_0 \tau_{\rm ign}}{\rho_{\rm SW}}$$

где  $D_{\rm SW}$  — скорость УВ, а  $\rho_0$  и  $\rho_{\rm SW}$  — плотность смеси перед и за фронтом УВ.

На рис. 1 приведено сравнение расчетной (кривая) и измеренной (точки [2]) зависимостей  $S(t_i)$ . Видно, что результаты расчета качественно хорошо согласуются с опытными данными [2] несмотря на то, что расчетная зависимость  $S(t_i)$  не учитывает расстояние, на котором УВ формируется и достигает скорости  $D_{SW}$ . Напомним, что в экспериментах [2] детонацию инициировали не ударной

В. Я. Басевич и др.



Рис. 1 Сравнение расчетной (кривая) и измеренной (точки [2]) зависимостей длины ПГД от времени предварительной тепловой обработки пентано-кислородной смеси

Рис. 2 Профили температуры за бегущей УВ в разные моменты времени 1–10, рассчитанные по одномерной газодинамической программе. Детонация возникает в момент времени 5

волной, а получали в результате ПГД. Особенно важно, что минимальное значение S и в расчетах, и в опытах [2] достигается при близких значениях  $t_i$ : в обоих случаях это значение соответствует возникновению холодного пламени.

На рис. 2 показаны профили температуры за бегущей УВ в разные моменты времени 1-10, рассчитанные по одномерной газодинамической программе для случая, когда длина ПГД S близка к минимальной. За время t<sub>i</sub> смесь разогревается холодным пламенем от 608 до ~ 900 К. Через относительно короткий промежуток времени  $\Delta t \approx 120$  мкс после начала распространения УВ (кривая 5 на рис. 2), за фронтом УВ происходит самовоспламенение. В результате самовоспламенения в ударно сжатом газе быстро формируются две взрывных волны: волна пересжатой детонации, догоняющая первичную УВ, и волна ретонации, распространяющаяся в обратном направлении. При  $\Delta t > 130$  мкс по трубке по направлению к правому концу распространяется самоподдерживающаяся детонационная волна, причем расчетная средняя скорость детонации  $(\approx 1990 \text{ м/c})$  очень близка к измеренному значению 1970 м/с [2]. Все особенности зарождения детонации в проведенных расчетах согласуются с наблюдениями [2].

В. Я. Басевич и др.
Таким образом, в работе дано теоретическое объяснение эффекту Щёлкина-Соколика, согласно которому длина ПГД зависит от продолжительности тепловой обработки взрывчатой смеси до ее зажигания внешним источником. Проведены газодинамические и кинетические расчеты прямого инициирования детонации в пентано-кислородной смеси с использованием детального и сокращенного кинетических механизмов окисления пентана. Показано, что тепловая обработка смеси приводит к сокращению длины ПГД, причем минимальная длина предетонационного участка достигается, когда в момент прихода УВ в смеси возникает холодное пламя. Проведено сравнение расчетной и измеренной зависимостей длины ПГД от времени предварительной тепловой обработки смеси и получено хорошее качественное согласие результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-08-00068).

### Литература

- Импульсные детонационные двигатели / Под ред. С. М. Фролова. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2006.
- Щёлкин К.И., Соколик А.С. Детонация в газовых смесях. IV. Влияние «химической подготовки» на возникновение детонации в газовых смесях // Ж. физической химии, 1937. Т. 10. С. 484.
- Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от C<sub>1</sub>−C<sub>4</sub> к C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> // Химическая физика, 2009. Т. 28. № 6.

# ИНИЦИИРОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ В ТРУБЕ С ПРОФИЛИРОВАННЫМ ПЕРЕСЖАТИЕМ СЕЧЕНИЯ

### С.М. Фролов, В.С. Аксёнов

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Экспериментально показано, что установка в трубе осесимметричного препятствия специальной формы (сопла) позволяет обеспечить переход ударной волны (УВ) в детонацию в стехиометрической пропано-воздушной смеси при нормальных условиях при скорости УВ на входе в сопло выше  $680\pm20$  м/с, что приблизительно соответствует числу Маха 2. Полученный результат важен для новых систем реактивного движения с детонационным сжиганием топлива.

Обеспечение быстрого перехода горения в детонацию (ПГД) в углеводородо-воздушных смесях при минимальной энергии зажигания — важнейшая фундаментальная проблема, решение которой открывает пути практического использования детонационного взрыва в перспективных силовых установках летательных аппаратов импульсных детонационных двигателях (ИДД) [1]. В 2003–2008 гг. в ИХФ РАН выполнен цикл экспериментальных и теоретических исследований по сокращению длины и времени ПГД в трубах для смесей газообразных и жидких углеводородных горючих с воздухом [2]. Одно из наиболее простых и многообещающих решений — использование набора регулярных препятствий специальной формы, установленных внутри детонационной трубы [3]. Цель данной работы экспериментальное исследование быстрого перехода слабой УВ в детонацию при дифракции на одном препятствии специальной формы — суживающе-расширяющемся сопле.

Эксперименты проводились в прямой круглой трубе длиной 4500 мм диаметром 52 мм (рис. 1, *a*) со стехиометрической пропановоздушной смесью. Перед каждым опытом трубу вакуумировали, а

затем заполняли смесью до нормальных начальных условий (температура 293±2 K, давление 1 атм). В качестве генератора УВ (ГУВ) использовали пороховой газогенератор, который представлял собой цилиндрическую камеру сгорания объемом 22 см<sup>3</sup>, оборудованную мембранным узлом с диаметром выходного отверстия 6 мм и пьезоэлектрическим датчиком давления Т6000 (датчик ДД1 на рис. 1, а). На расстоянии 2100 мм от среза выходного отверстия ГУВ устанавливали профилированное препятствие — сопло, состоящее из суживающейся конической секции длиной 17 мм и расширяющейся конической секции длиной 450 мм. Диаметр минимального сечения сопла — 27 мм. Профиль суживающейся конической секции соответствовал расчетному параболическому профилю №5 в [4]. Расширяющаяся коническая секция представляла собой прямой конус и была значительно длиннее, чем в расчетах [4], для предотвращения быстрого затухания вторичных взрывных волн, возникающих в окрестности минимального сечения сопла. Для регистрации профилей давления и скорости УВ в трубе размешали пьезоэлектрические датчики давления ДД2-ДД9 типа ЛХ600. Сигналы всех датчиков регистрировались персональным компьютером с помощью повторителей и аналогового-цифрового преобразователя L-Card L-783. Система регистрации во всех опытах запускалась по достижении некоторого заданного напряжения на датчике ДД1.

Методика опытов заключалась в следующем. В газогенераторе размещали заряд пироксилинового пороха 12/7 СА массой от 2 до 3 г. Для зажигания заряда использовали навеску пористого пироксилинового пороха 0,3 г. Время горения пороха составляло около 10 мс, а максимальное давление в камере ГУВ изменялось в диапазоне от 500 до 1500 атм. Применение порохового газогенератора позволяло получать УВ с продолжительной фазой сжатия: время истечения пороховых газов превышало 1 мс. Использование мембран разной толщины из разного материала позволяло изменять максимальное давление в газогенераторе и, следовательно, начальную скорость первичной УВ.

На рис. 1, б приведены результаты 10 представительных опытов в виде значений средней скорости лидирующего фронта УВ на восьми измерительных базах 0–ДД2, ДД2–ДД3, ДД3–ДД4, ДД4– ДД5, ДД5–ДД6, ДД6–ДД7, ДД7–ДД8 и ДД8–ДД9. Измерительная база 0–ДД2 соответствовала расстоянию от среза отверстия



**Рис.** 1 Схема экспериментальной установки (*a*) и зависимость средней скорости лидирующего ударного фронта от пройденного расстояния на разных измерительных базах в 10 представительных опытах

мембранного узла ГУВ до датчика ДД2 (877 мм). Момент разрыва мембраны определяли по записи датчика ДД1. Вертикальной штриховой линией (отметка 2130 мм) показано расположение минимального сечения сопла. Штриховая горизонтальная линия соответствует скорости детонации Чепмена–Жуге (ЧЖ),  $\approx 1804$  м/с. Среднюю скорость УВ на каждой измерительной базе определяли по расстоянию между датчиками давления и интервалу времени между приходом фронта УВ на соответствующий датчик давления по осциллограмме. Погрешность определения средней скорости УВ не превышала 3%. Из рис. 1, б видно, что существует некоторое минимальное (критическое) значение средней скорости первичной УВ на входе в сопло, при котором в трубе происходит инициирование детонации, т. е. явление перехода УВ в детонацию носит пороговый характер. Полученное значение критической скорости для трубы длиной 4500 мм и диаметром 52 мм равно  $680 \pm 20$  м/с. Для стехиометрической пропано-воздушной смеси при нормальных условиях эта скорость соответствует числу Маха УВ  $M \approx 2$ .

При средней скорости УВ на входе в сопло ниже указанного критического значения детонация не возникала (опыт № 1 на рис. 1,  $\delta$ ). При средней скорости УВ на входе в сопло выше указанного критического значения происходил переход УВ в детонацию (опыты №№ 2–10 на рис. 1,  $\delta$ ).

На рис. 2 показана зависимость предетонационного расстояния от средней скорости первичной УВ на входе в сопло. При построении рис. 2 условно считали, что предетонационное расстояние это расстояние до точки, где скорость лидирующего фронта УВ достигает, по крайней мере, значения  $1500 \pm 45$  м/с. Видно, что с увеличением скорости первичной УВ предетонационное расстояние уменьшается. При скорости УВ выше 950-1000 м/с детонация возникает внутри сопла. Последнее представляется важным для организации рабочего процесса в ИДД. В отличие от традиционных представлений о том, что сопло предназначено для управления истечением продуктов детонации и, следовательно, удельным импульсом реактивной тяги ИДД, в данном случае сопло предназначено и для инициирования детонации, и для управления процессом истечения продуктов взрыва.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что для инициирования детонации ударной волной в стехиометрической



**Рис. 2** Зависимость предетонационного расстояния от средней скорости первичной УВ на входе в сопло

пропано-воздушной смеси в 52-миллиметровой трубе с препятствием специальной формы скорость УВ должна превышать 680±20 м/с.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-08-00068) и Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований № 11).

### Литература

- Импульсные детонационные двигатели // Под ред. С. М. Фролова. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2006.
- Фролов С. М. Быстрый переход горения в детонацию // Химическая физика, 2008. Т. 27. № 6. С. 31–44.
- Фролов С. М., Семенов И. В., Комиссаров П. В., Уткин П. С., Марков В. В. Сокращение длины и времени перехода горения в детонацию в трубе с профилированными регулярными препятствиями // Доклады Академии наук, 2007. Т. 415. № 4. С. 509–513.
- Semenov, I. V, P. S. Utkin, and V. V. Markov. 2008. Numerical study of the influence of tube wall profile on shock-to-detonation transition. 7th ISHPMIE Proceedings. 2:16–24.

# НЕОТРАЖАЮЩИЕ ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ НА ОТКРЫТЫХ ГРАНИЦАХ ДЛЯ СЖИМАЕМЫХ И НЕСЖИМАЕМЫХ МНОГОМЕРНЫХ ТЕЧЕНИЙ

Б.В. Лидский<sup>1</sup>, В.С. Посвянский<sup>1</sup>, С.М. Фролов<sup>1</sup>, А.А. Скрипник<sup>1</sup>, Б. Басара<sup>2</sup>

> <sup>1</sup>ИХФ РАН г. Москва, Россия <sup>2</sup>AVL List г. Грац, Австрия

Проблема неотражающих граничных условий (НГУ) на открытых границах расчетной области — предмет многолетнего интереса в разных областях науки. В вычислительной газодинамике горения постановка НГУ во входных и выходных сечениях камеры сгорания с дозвуковым потоком является необходимым условием адекватности моделирования самого процесса горения. Это связано с тем, что волны давления, генерируемые пламенем, при отражении от искусственных открытых границ могут оказать существенное влияние на форму пламени и на локальную скорость энерговыделения [1]. При использовании НГУ волны давления покидают расчетную область без отражений, и паразитное влияние открытых границ на процесс горения исключается.

Наиболее часто используемые граничные условия на открытых границах — локальные условия постоянного давления (условия Дирихле) и нулевого градиента давления (условия Неймана). Известно, что эти условия отражающие, т.е. их применение может приводить к неправильным результатам, особенно при численном исследовании переходных газодинамических процессов. На практике, чтобы обеспечить НГУ на открытых границах, пользуются разными приемами: присоединяют буферные объемы с крупными расчетными ячейками, применяют эвристические зависимости давления от времени релаксационного типа или используют одномер-

ное характеристическое НГУ. Несмотря на то, что такие приемы часто оказываются достаточно эффективными, они ориентированы на решение конкретной задачи. Общего подхода к постановке НГУ на открытых границах расчетной области с дозвуковым течением в настоящее время нет. Цель данной работы — вывести обобщенные НГУ для трехмерных сжимаемых и несжимаемых невязких течений и разработать алгоритм их численной реализации в газодинамической программе, использующей неструктурированные расчетные сетки произвольной геометрии.

В работе построены обобщенные НГУ для трехмерных течений, мало отличающихся от некоторого стационарного течения. Полученные условия представляют собой интегродифференциальные



**Рис.** 1 Сравнение расчетных полей длины вектора скорости при отрывном обтекании тела квадратного сечения  $1 \times 1$  м, полученных на сетках протяженностью *L*, *L*/2 и *L*/4 (сверху вниз)



**Рис.** 2 Сравнение расчетных зависимостей коэффициента сопротивления цилиндрического тела квадратного сечения от времени при использовании сеток протяженностью L/4 (1), L/2 (2) и L (3)

уравнения и носят нелокальный характер как по времени, так и по пространству: в них входят интегралы по времени и пространству. Для численной реализации выведены приближенные НГУ. С использованием приближенных НГУ нами проведены двумерные расчеты обтекания цилиндрического тела квадратного сечения несжимаемой жидкостью на регулярных сетках разной протяженности в условиях отрывного течения (число Рейнольдса Re = 390 000). На рис. 1 показано сравнение расчетных полей длины вектора скорости, полученных на сетках протяженностью L, L/2 и L/4 (сверху вниз), а на рис. 2 — сравнение расчетных зависимостей коэффициента сопротивления тела от времени, полученных на тех же сетках. Во всех случаях НГУ ставились только на правой границе расчетной области, а на левой границе ставились условия постоянного расхода газа. Из рис. 1 видно, что расчетное поле течения на всех сетках практически одинаково, несмотря на то, что протяженность расчетной области в кормовой части тела отличается в несколько раз. Такой же вывод следует из рис. 2: расчетный коэффициент сопротивления тела при использовании сеток протяженностью L и L/2 практически одинаков, а средний коэффициент сопротивления на сетке L/4 всего на десятые доли процента меньше. Следовательно, применение новых НГУ позволяет значительно приблизить

выходное сечение канала к обтекаемому телу без существенного искажения поля течения в аэродинамическом следе.

В дальнейшем новые НГУ планируется применить к расчету перехода горения в детонацию в трубе, заполненной газовой взрывчатой смесью, при зажигании смеси у закрытого конца трубы и ускоренном распространении пламени по направлению к открытому концу трубы. В этом случае НГУ будут применяться на границах буферного объема, прилегающего к открытому концу трубы, чтобы моделировать выход волн давления в окружающее пространство без паразитных отражений.

Таким образом, в работе построены обобщенные НГУ для трехмерных несжимаемых и сжимаемых течений. Применение обобщенных НГУ на открытых границах расчетной области приводит к подавлению паразитных отражений волн давления и к сокращению вычислительных затрат.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-08-00068).

### Литература

 Фролов С. М., Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Радвогин Ю. Б. Моделирование стабилизации пламени в турбулентном потоке // Химическая физика, 1999. Т. 18. № 3. С. 86–99.

# УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗОФАЗНЫХ Н-АЛКАНОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА В ПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

### Н.М. Кузнецов, С.М. Фролов

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Высокие давления (~ 10 МПа), достигаемые в камерах сгорания поршневых двигателей, обусловлены одновременным действием сжатия и нагрева. При этом газ, находящийся перед сжатием в нормальных условиях (плотность ~ 1 кг/м<sup>3</sup>), может сжиматься до 100 раз. Другими словами, плотность газа при таком сжатии может достигать 10% от плотности жидкости и 30% от критической плотности. В этих условиях могут проявляться реальные свойства газа, и этот факт следует учитывать при моделировании рабочего процесса двигателей. Цель данной работы — построение уравнений состояния газофазных н-алканов для использования в многомерных газодинамических расчетах рабочего процесса поршневых двигателей.

В зависимости от требуемой точности вычисления термического (p-v-T) уравнения состояния реальных газов, в том числе и газообразных н-алканов, используются различные модельные уравнения. В тех случаях, когда при заданных значениях молярного объема v и температуры T достаточно определить давление p с точностью порядка 10% или когда примерно такая же точность достаточна для вычисления v при заданных значениях p и T, широко применяются так называемые коволюмные уравнения, содержащие два-три параметра: уравнения Ван-дер-Ваальса, Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона и др. Для теоретического описания экспериментальных p-v-T данных с точностью порядка 1% используются многопараметрические уравнения состояния. В имеющихся справочни-

Н. М. Кузнецов, С. М. Фролов

ках и монографиях, посвященных первым членам гомологического ряда н-алканов (от метана до н-гексана), приведены уравнения состояния p-v-T, содержащие многие десятки (~ 40–50) параметров и представляющие, по существу, сложные формальные математические интерполяции данных. Для многомерных газодинамических расчетов, в которых происходит обращение к уравнению состояния в каждой ячейке вычислительной сетки на каждом временном шаге, такие уравнения состояния непригодны. Кроме того, они получены только для первых членов гомологического ряда н-алканов.

Если не претендовать на хорошее воспроизведение экспериментальных данных в малой окрестности критической точки (по температуре эта окрестность составляет ±2–3 K), то указанное выше большое количество подгоночных параметров не является необходимым для описания экспериментальных данных в пределах их точности. Для этой цели предложены уравнения состояния, содержащие около 10 параметров. Наиболее удачным в применении к углеводородам от метана до н-октана и к ряду других реальных газов является уравнение Бенедикта–Вебба–Рубина, модифицированного Старлингом и Ханом, которое содержит 11 параметров. Такое уравнение можно использовать в газодинамических расчетах, однако применительно к сравнительно малым плотностям газов в поршневых двигателях оно представляется неоправданно сложным. Кроме того, для тяжелых н-алканов параметры такого уравнения состояния не известны.

Имея в виду приложения к поршневым двигателям и возможность представления уравнения состояния в виде, удобном для многомерных газодинамических расчетов, поставленную задачу решали, исходя из следующего требования к точности уравнения состояния: относительная погрешность расчета давления  $\Delta p/p$  при заданных значениях температуры и молярной плотности  $\rho = 1/v$  не должна превышать 1% при плотностях  $\rho \leq \rho_c$ , где  $\rho_c$  — критическая плотность. Отметим, что многократно проверенные и уточненные экспериментальные p-v-T данные при температурах до 1000–1500 К (для веществ, термически стабильных при таких температурах) и при давлениях до нескольких сотен мегапаскалей обычно имеют такую же точность (~ 1%).

При низких плотностях уравнение состояния типа Ван-дер-Ваальса можно значительно уточнить путем замены второго вириального коэффициента на более точный коэффициент B, полученный для н-алканов Рожичкой и Майером [1]:

$$\begin{split} B &= \frac{RT_c}{p_c[f_0 + \omega f_1]}\,;\\ f_0 &= 0.14445 - \frac{0.33}{\tau} - \frac{0.1385}{\tau^2} - \frac{0.0121}{\tau^3} - \frac{0.000607}{\tau^8}\,;\\ f_1 &= 0.0637 + \frac{0.331}{\tau^2} - \frac{0.423}{\tau^3} - \frac{0.008}{\tau^8}\,, \end{split}$$

где  $T_c$  — критическая температура,  $p_c$  — критическое давление,  $\tau \equiv T/T_c$  — приведенная температура,  $\omega$  — фактор ацентричности. При этом вириальное уравнение состояния, ограниченное четырьмя вириальными коэффициентами, представляется в виде

$$p = \rho RT \left[ 1 + B(T)\rho + b^2 \rho^2 + b^3 \rho^3 \right] , \qquad (1)$$

где b — коволюм, входящий в слагаемое RT/(v-b) уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Коволюм обычно выражают через комбинацию критических параметров, имеющую размерность молярного объема:

$$b = \frac{\lambda R T_c}{p_c},\tag{2}$$

где  $\lambda$  — числовой коэффициент.

Дальнейшего повышения точности уравнения состояния (1) можно добиться введением для каждого н-алкана зависимости коэффициента  $\lambda$  от температуры и плотности. Сделав такое уточнение для одного из н-алканов (назовем его условно «эталонным»), можно предположить, что в приведенных переменных  $\tau \equiv T/T_c$ ,  $r \equiv v_c/v$ оно будет применимо и к другим н-алканам. Конкретная процедура аппроксимации коэффициента  $\lambda$  заключалась в следующем. В качестве «эталонного» алкана выбрали н-бутан. Для него определили зависимость коэффициента  $\lambda$  от плотности на двух изотермах: T = 450 и 550 K путем решения системы уравнений (1) и (2) в ряде точек по плотности, взятых из табличных  $p-\rho-T$  данных для н-бутана. В каждой точке находили такое значение  $\lambda$ , при котором получалось табличное значение p. Оказалось, что изотермические зависимости  $\lambda(\rho)$  близки к линейным. Аппроксимируя их прямыми линиями вида  $\lambda = c(T) + d(T)\rho$  на двух изотермах T = 450 и 550 K, а

Н. М. Кузнецов, С. М. Фролов

затем аппроксимируя коэффициенты c(T) и d(T) степенными функциями температуры, получили следующую формулу:

$$\lambda = 0.19381\tau^{-0.587} - 0.03734\tau^{-0.1753}r.$$
(3)

Подчеркнем, что два коэффициента и два показателя степени в (3) определены подгонкой.

Уточненное уравнение состояния, учитывающее зависимость  $\lambda$  от плотности, легко привести к вириальной форме. Критерием точности полученного уравнения состояния служило сравнение расчета давления с имеющимися данными из области плотностей  $\rho/\rho_c \leq 1$  и температур  $T \geq 273$  К там и для тех н-алканов, где такие данные имеются. Сравнение p-v-T-уравнений (1)–(3) с имеющимися справочными табличными данными для низших н-алканов от метана до н-гексана показало, что при плотностях  $\rho < \rho_c$  его точность почти всюду составляет десятые или сотые доли процента. Максимальное расхождение с экспериментальными данными составило около 1% при давлениях до 10 МПа и около 1,5%–2% при давлениях от 10 до 20 МПа.

Таким образом, в работе предложено простое уравнение состояния в виде вириального ряда с ограниченным числом слагаемых и малым количеством параметров (четыре), которое применимо для н-алканов от метана до н-гексана и, по-видимому, для более высоких н-алканов и удобно для газодинамических приложений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-00-00068).

### Литература

 Younglove, B. A., and J. F. Ely. 1987. Thermophysical properties of fluids. II. Methane, ethane, propane, isobutane and normal butane. J. Phys. Chem. Ref. Data 16(4):577–798.

# ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР СО ВЗРЫВАЮЩЕЙСЯ ВОДЯНОЙ СТРУЙКОЙ

В. М. Шмелёв<sup>1</sup>, А. В. Савельев<sup>2</sup>, Л. Кеннеди<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИХФ РАН г. Москва, Россия <sup>2</sup>Университет Иллинойса США

Импульсные разряды в воде и вдоль ее поверхности привлекают внимание исследователей вследствие перспективности их применения для химической и биологической очистки воды и воздуха. Импульсный разряд, скользящий по поверхности воды, является источником мощного ультрафиолетового (УФ) излучения и активных частиц, поэтому его основное воздействие на органические и биологические загрязнители в воде проявляется через химические и фотохимические реакции, а также при прямом воздействии УФ излучения на микроорганизмы и органические молекулы.

В данной работе приведены результаты исследования воздействия поверхностного разряда на воду и газовые среды, такие как воздух, двуокись углерода и сероводород, с использованием сконструированного модельного плазмохимического реактора с взрывающейся водяной струйкой.

Реактор представлял собой цилиндрическую стеклянную колбу диаметром 50 мм, в которую через верхнюю крышку введены два электрода. Верхний электрод был выполнен в виде металлического капилляра с диаметром канала 0,4–0,5 мм, а нижний сделан из металлической проволоки диаметром 1 мм в виде прямого стержня или петли диаметром 4 мм. Вода из пластикового сосуда непрерывно поступала в капиллярный электрод и истекала из выходного отверстия капилляра в виде тонкой струйки. Расстояние между верхним и нижним электродами регулировалось путем их перемецения. Воздушный промежуток между водяной струйкой и нижним

электродом выбирался равным 2 мм. Скорость истечения струйки из капилляра оценивалась по измерению расхода жидкости. Реактор имел кварцевое окно для фотографирования процесса.

Напряжение на электродах формировалось электрической схемой, которая включала в себя высоковольтный блок питания с выходным напряжением до 30 кВ, балластного сопротивление R == 840 кОм и конденсатора C = 470 - 4700 пФ, подключенного к электродам. Энергию разряда в импульсе изменяли от  $10^{-2}$  до 1 Дж. В опытах измеряли напряжение на электродах и интенсивность излучения разряда в широком диапазоне спектра. Измеряемые параметры записывались на высокочастотный цифровой осциллограф «Бордо». Для оценки излучательных свойств разряда регистрировали интенсивность излучения в области спектра 200-700 мкм с применением узкополосных интерферометрических фильтров. Кроме того, с использованием оптической системы монохроматора УМ-1 проводили цифровое фотографирование полного спектра излучения разряда в видимой области. Компьютерная обработка фотографий спектра позволила определить распределение спектральной яркости излучения разряда. Эксперименты по исследованию воздействия поверхностного разряда на газовые среды проводились в режиме непрерывной прокачки газа через реактор. Для определения различных составляющих в исходной и обработанной газовой среде применяли газовые анализаторы "Gastech", «Аскон-2» и "Testo 350M".

Результаты измерений методом сравнения спектральной интенсивности излучения на длинах волн 313 и 660 нм показали, что равновесную поступательную температуру плазмы разряда можно оценить как ~ 5500 К. На фоне равновесного распределения регистрируется сильное неравновесное излучение разряда в полосах пропускания интерференционных светофильтров в области 255, 299 и 410–420 нм. Это излучение, возникающее в начальной неравновесной фазе разряда, определяется возбужденными атомами железа, присутствующими в разрядной плазме вследствие эрозии электродов, а также связано с образованием в возбужденном состоянии радикала ОН и атома кислорода.

В воде обнаружено появление перекиси водорода, которая образуется при реакции фотолиза. Концентрация  $H_2O_2$  была оценена по стандартной методике, исходя из результатов измерения во-

Таблица 1 Измеренные концентрации перекиси водорода *n* в зависимости от удельного энерговклада *E*<sub>w</sub>

| $E_w,  \mathrm{Дж/cm}^3$ | pН       | n, мг/л  |
|--------------------------|----------|----------|
| 0                        | 7        | 0        |
| 7                        | $^{5,7}$ | 1,8      |
| 11,2                     | $^{5,5}$ | $^{3,7}$ |
| 14                       | $^{5,2}$ | $^{4,5}$ |
| 27,2                     | $^{4,5}$ | $^{6,4}$ |

дородного показателя pH. В табл. 1 приведены концентрации образовавшейся перекиси водорода n в зависимости от удельного энерговклада  $E_w$ . Получена монотонно возрастающая зависимость  $n(E_w)$ .

Исследовано воздействие поверхностного разряда на двуокись углерода. Показано, что углекислый газ эффективно разлагается на окись углерода и кислород с энергетическими затратами от 3 до 30 эВ на одну молекулу в диапазоне удельных энергий разряда 0,3–10 Дж/см<sup>3</sup>. Достигнуто разложение до 9% углекислого газа в проточном режиме за 1 мин при удельном энерговкладе 10 Дж/см<sup>3</sup>.

Диссоциация молекулы  $CO_2$  может проходить непосредственно в разряде электронным ударом или при поглощении кванта УФ излучения по механизмам:

$$CO_2 + e \rightarrow CO + O + e; \quad CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O,$$

причем затрачиваемая энергия составляет 5,5 эВ. Полученные в эксперименте минимальные энергозатраты на диссоциацию молекулы  $CO_2$  близки к этой величине и даже меньше нее. Возможно, при энерговкладе, близком к минимальному, реакция диссоциации частично протекает в плазме разряда в результате столкновения с электроном в соответствии с механизмом

$$\mathrm{CO}_2 + e \to \mathrm{CO} + \mathrm{O}^-$$
,

где требуемая энергия составляет 3,5 эВ. Отметим, что в отличие от многоискрового «сухого» разряда скорость образования СО в условиях поверхностного разряда на порядок выше.

Проведены эксперименты по воздействию исследуемого разряда на примесь сероводорода в воздухе. Начальную концентрацию примеси изменяли от 300 до 1500 частей на миллион (ppm). Сероводород имеет две выраженные полосы поглощения в интервале длин волн 170 <  $\lambda$  < 250 нм и в области  $\lambda$  < 160 нм, где сечение поглощения УФ квантов достигает большой величины  $10^{-18}$ – $10^{-17}$  см<sup>2</sup>. Первичным процессом при поглощении молекулами сероводорода фотонов УФ излучения является реакция

$$H_2S + h\nu \rightarrow H + HS$$
.

Энергия разрыва связи составляет e = 3,9 эВ. В условиях кислородсодержащей атмосферы происходит фотоокисление сероводорода по цепному механизму с увеличением фотохимического выхода, который достигает значения 2 молекулы/квант.

Показано, что приведенная энергетическая эффективность процесса разложения сероводорода  $\gamma \approx e/\eta_1$  ( $\eta_1$  —доля «эффективного» УФ излучения в спектре излучения разряда, приводящего к фотодиссоциации молекул сероводорода) является линейной функцией удельной энергии разряда  $E_{dc}$  (полной энергии, отнесенной к массе содержащейся в обработанном воздухе примеси). Оказалось, что при малых энергиях  $E_{\rm dc}$  величина  $\gamma$  очень мала: ~ 5 эВ. Это означает, что в условиях кислородсодержащей атмосферы в предположении e = 2 эВ на диссоциацию одной молекулы с учетом поправки на растворение H<sub>2</sub>S в каплях воды доля эффективного УФ излучения с длиной волны  $\lambda$ , меньшей граничной  $\lambda_* = 250$  нм, составляет  $\eta_1 = e/\gamma \sim 0.3$ . Это соответствует эквивалентной температуре неравновесной излучающей плазмы ~ 15000 К. Таким образом, высокую энергетическую эффективность процесса разложения сероводорода можно объяснить существованием жесткого УФ излучения высокой интенсивности.

# САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ АВИАЦИОННОГО КЕРОСИНА ТС-1

#### А.А. Борисов, К.Я. Трошин

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Исследование закономерностей самовоспламенения, измерения задержек самовоспламенения, а также кинетическое моделирование традиционных углеводородных топлив в широком диапазоне температур и давлений получило новое практическое значение в связи с проблемой разработки импульсных детонационных двигателей. При этом вопросы, связанные с оценкой степени риска промышленных предприятий и определением минимальной энергии прямого инициирования детонации в топливно-воздушных смесях в свободном объеме, до сих пор не теряют своей актуальности.

В настоящей работе на статической установке перепускного типа измерены задержки самовоспламенения стехиометрических воздушных смесей паров авиационного керосина TC-1, а также паров смесей 95% керосина + 5% изо-пропилнитрата (ИПН) при давлениях 1 и 2 атм и температурах от 530 до 1020 К. Методика измерения задержек воспламенения жидких углеводородных топлив подробно описана в работе [1]. Проведено сравнение результатов эксперимента с данными других авторов. Такое сравнение позволяет получить общее представление о закономерностях самовоспламенения исследуемого топлива. Результаты измерения в сравнении с литературными данными представлены на рис. 1 и 2.

Во всех исследованных горючих системах обращает на себя внимание наличие трех областей воспламенения: низкотемпературной, среднетемпературной и высокотемпературной. Низкотемпературная область расположена в диапазоне температур 530 < T < 624 К. Для этой области характерно сокращение задержки воспламенения с ростом температуры. В этой области наблюдается стадийное воспламенение, предшествующее возникновению отрицательного тем-



**Рис.** 1 Задержки воспламенения стехиометрических смесей керосина в воздухе: 1 - 1 атм, результаты данной работы; 2 - 2 атм, результаты данной работы; 3 - 1 атм, данные [2]; 4 - 1 атм [3]; 5 - 1 атм [4]; 6 - 20 атм, ударная труба [5]

пературного коэффициента (ОТК). Среднетемпературная область (625 < T < 720 К) — область ОТК. На протяжении всей зоны величина задержки воспламенения изменяется в узком временном диапазоне. В высокотемпературной области (T > 830 К) наблюдается восстановление положительного температурного коэффициента.

В указанных температурных областях повышение начального давления оказывает разное влияние на задержку воспламенения. В низкотемпературной области начальное давление оказывает несущественное влияние на величину задержки воспламенения. В области ОТК повышение начального давления в значительной степени снижает величину задержки воспламенения. Воспламенение смесей керосина с воздухом при давлении 1 атм в диапазоне температур от 720 до 820 К не зафиксировано (см. рис. 1). Возможно, в этой температурной области задержка воспламенения превышает 20 с, т.е. больше времени оцифровки сигнала датчика давления в используемом аналого-цифровом преобразователе. Однако представляется наиболее вероятным, что здесь окисление топлива протекает настолько медленно, что теплоотвод в стенки реактора компенсирует выделение тепла и подавляет возможность взрыва.



Рис. 2 Сравнение задержек воспламенения смесей керосина и суррогатного топлива (9,1% *n*-гексан + 18,2% бензол + 72,7% *n*-декан) с воздухом: 1 - 1 атм, керосин, результаты данной работы; 2 - 1 атм, суррогат, данные [1]; 3 - 9 атм, суррогат [6], ударная труба; 4 - 1 атм [2], керосин; 5 - 1 атм [3], керосин; заштрихованная область — 1 атм [4], керосин; ромбы — 20 атм, ударная труба [5], керосин

Увеличение давления до 2 атм приводит к тому, что в этом диапазоне температур задержки воспламенения поддаются измерению по используемой методике (см. рис. 1). Результаты экспериментов, выполненные в работе [5] на ударной трубе, показывают, что повышение начального давления до 20 атм снижает задержку воспламенения практически на два порядка. Повышение начального давления несколько сдвигает возникновение ОТК в область более высоких температур. В высокотемпературной области влияние начального давления не столь существенно.

В низко- и высокотемпературной областях введение добавки 5% ИПН к топливу незначительно сказывается на величине задержки воспламенения. В области ОТК введение промотора в количественном отношении оказывает на задержку воспламенения практически такое же влияние, как увеличение давления до 2 атм.

На рис. 2 показано сравнение результатов измерения задержек воспламенения стехиометрических смесей керосина с воздухом и суррогатного топлива 9,1% *n*-гексана + 18,2% бензола + 72,7% *n*декана с воздухом. Сравнение показывает, что в области темпера-

тур от 530 до 624 К задержки воспламенения керосина несколько выше, чем суррогатного топлива. При температурах выше 624 К задержки воспламенения обеих смесей практически совпадают.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (проект 2740 совместно с ЦИАМ).

### Литература

- Трошин К. Я. Экспериментальное исследование воспламенения суррогатных топлив на основе *n*-гексана и *n*-декана // Химическая физика, 2008. Т. 27. № 6. С. 6–13.
- 2. Mullins, B. P. 1953. Studies on the spontaneous ignition of fuels injected into a hot air stream. III. Effect of chemical factors upon the ignition delay of kerosene-air mixtures. *Fuel* 32:327–42.
- Freeman G., and A. H. Lefebvre. 1984. Spontaneous ignition characteristics of gaseous hydrocarbon-air mixtures. *Combust. Flame* 58:153–62.
- Трушин Ю. М. Исследование горения в потоке при высоких температурах // III Всесоюзная конференция по теории горения. Москва, 1960. Т. 1. С. 79–85.
- Vasu, S.S., D.F. Davidson, and R.K. Hansson. 2008. Jet fuel ignition delay times: Shock tube experiments over wide conditions and surrogate model predictions. *Combust. Flame* 152:125–43.
- Пенязьков О. Г. Инициирование, пределы, структура и механизм распространения волн взрывного горения в газах. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Минск: Институт тепло-массообмена им. А. В. Лыкова НАН Белоруссии, 2004.
- Miller, R. M. 1958. Some factors governing the ignition delay of the gaseous fuel. 7th Symposium (International) on Combustion. 417–24.

ЧАСТЬ 2

# ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

### ГОРЕНИЕ В НЕВЕСОМОСТИ ЧАСТИЦ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЙ–МАГНИЙ

### А.А. Зенин, Г.П. Кузнецов, В.И. Колесников-Свинарёв

ИХФ РАН

г. Москва, Россия

Экспериментально исследовано горение в невесомости одиночных частиц сплавов алюминия с магнием (85% Al/15% Mg и 15% Al/85% Mg), размерами d от 200 до 600 мкм при давлениях от 0,1 до 4,0 MПа, в средах CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (20/80). Горение частиц исследовалось в свободно падающей камере сгорания. Частицы зажигались коротким импульсом рубинового лазера. В опытах определялись время сгорания t, характер горения (пульсации свечения, дробление и др.), а также собирались и анализировались твердые продукты сгорания. Методика исследований и обзор литературы приведены в работе [1].

При давлении 0,1 МПа частицы сплавов зажечь не удается. В момент поджигания частица вскипает (взрывается) и фрагментируется. При повышении давления частицы сплавов воспламеняются и сгорают часто как целое, лишь часть частиц при горении может распадаться (взрываться). Время горения капель сплава 85% Al / 15% Mg с исходным размером d = 200 мкм в среде  $O_2 + N_2$ не зависит от давления и составляет t = 150 мс, а в среде CO<sub>2</sub> величина t уменьшается от 190 до 150 мс при росте давления от 0,5 до 4 МПа. Аналогичный результат получается и для капель d =350 мкм этого сплава в среде  $O_2 + N_2$ : при всех давлениях t = 440 мс. Однако в среде  $\mathrm{CO}_2$  для капель d = 400 мкм того же сплава получается обратная закономерность — t увеличивается от 540 до 600 мс при росте давления от 0,5 до 4 МПа. Время горения капель сплава 15% Al / 85% Mg размером d = 200 мкм в среде  $O_2 + N_2$  увеличивается с ростом давления от 50 до 80 мс, а размером 400 мкм — постоянно при 0,5 и 2 МПа (150 мс) и несколько увеличивается при 4 МПа (до 180 мс). В среде СО<sub>2</sub> время сгорания,

А.А. Зенин и др.

как правило, уменьшается с ростом давления: для капель 400 мкм со 140 до 120 мс, а для капель 600 мкм — с 250 до 210 мс.

Таким образом, независимость времени сгорания от давления для взятого диапазона размеров частиц сплавов и газовых сред является скорее исключением, чем правилом.

В твердых остатках продуктов сгорания образуется три фракции: крупная частица окиси  $d_{\rm ox}$ , как правило, остающаяся от исходной частицы, промежуточная фракция с размерами в десятки микрон и фракция мелкодисперсных субмикронных оксидов магния и алюминия. Размер  $d_{\rm ox}$  может быть как больше, так и меньше исходного размера d, причем крупные частицы могут быть пористыми, полыми и содержать недогоревший металл. Обсуждаются физические причины образования промежуточной фракции.

Мелкодисперсный оксид состоит из частиц  ${\rm MgO}_{\rm s}$  с размерами 0,1–0,01 мкм и  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$  с размерами от 0,1 до 0,4–0,8 мкм. Найден-

|  | d, мкм |     |     |     |     |      |      |  |  |
|--|--------|-----|-----|-----|-----|------|------|--|--|
| p, MIIa  | 100    | 200 | 300 | 400 | 500 | 600  | 700  |  |  |
| 85% Al/15% Mg, N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (80/20)             |        |     |     |     |     |      |      |  |  |
| 0,5  | 40     | 150 | 327 | 569 | 874 | 1241 | 1669 |  |  |
| $^{2,0}$   | 40     | 150 | 327 | 569 | 874 | 1241 | 1669 |  |  |
| 4,0  | 40     | 150 | 327 | 569 | 874 | 1241 | 1669 |  |  |
| 85% Al/ $15%$ Mg, CO <sub>2</sub>                                  |        |     |     |     |     |      |      |  |  |
| 0,5  | 67     | 189 | 348 | 537 | 751 | 988  | 1247 |  |  |
| $^{2,0}$   | 52     | 170 | 341 | 560 | 822 | 1124 | 1466 |  |  |
| 4,0  | 38     | 150 | 338 | 600 | 938 | 1350 | 1838 |  |  |
| $15\% \text{ Al}/85\% \text{ Mg}, \text{N}_2 + \text{O}_2 (80/20)$ |        |     |     |     |     |      |      |  |  |
| $_{0,5}$   | 17     | 50  | 95  | 150 | 214 | 286  | 365  |  |  |
| $^{2,0}$   | 24     | 60  | 103 | 150 | 202 | 257  | 315  |  |  |
| $^{4,0}$   | 27     | 70  | 122 | 180 | 244 | 313  | 387  |  |  |
| 15% Al/85% Mg, CO <sub>2</sub>                                     |        |     |     |     |     |      |      |  |  |
| $_{0,5}$   | 19     | 52  | 93  | 140 | 193 | 250  | 312  |  |  |
| $^{2,0}$   | 11     | 37  | 73  | 120 | 176 | 240  | 312  |  |  |
| $^{4,0}$   | 18     | 46  | 81  | 120 | 163 | 210  | 260  |  |  |

**Таблица 1** Стандартные времена сгорания t (мс) частиц сплавов Al/Mg в невесомости как функции диаметра d, давления p и газовой среды

А.А. Зенин и др.

ные при 0,5, 2,0 и 4,0 МПа законы горения сплавов представлены в форме  $t = kd^n$ . Полученные в экспериментах времена сгорания tпозволяют экстраполировать зависимости t(d) при каждом давлении р, составе исходных частиц и газовой среды на больший интервал размеров d. Полученные таким способом значения t имеет смысл назвать «стандартными», поскольку для дальнейших исследований удобно иметь опорные значения времен сгорания, измеренные в сравнительно «чистых» условиях (отсутствие обдува, мгновенное зажигание, учет послесвечения оксида). Стандартные зависимости t = t(d, p) для взятых сред в диапазонах d от 100 до 700 мкм приведены в табл. 1. Полученные данные демонстрируют монотонное уменьшение (за редким исключением) времени сгорания при увеличении доли магния в сплаве и показывают, как происходит увеличение времени сгорания при увеличении размера частиц. В работе обсуждаются зависимости показателя *n* в законе  $t = kd^m$  от давления, среды и состава сплава, а также причины пульсирующего характера горения, и дробления горящих частиц.

### Литература

 Зенин А. А., Кузнецов Г. П., Колесников В. И. Горение частиц магния в невесомости и при конвекции // Химическая физика, 2008. Т. 27. № 8. С. 13–22.

# ГОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ

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

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

Двуокись углерода — важная составляющая окисляющей среды при горении частиц алюминия в составах современных энергоемких материалов, поэтому знание закономерностей горения алюминия в среде оксидов углерода необходимо для решения задач, связанных с применением и утилизацией металлизированных энергоемких веществ. В последние годы большой интерес вызывает применение этого процесса в качестве технологического горения для получения перспективных керамических материалов, в том числе сложных нанокерамик [1]. Направленный газофазный синтез таких материалов обусловливает потребность в детальном изучении механизма образования конденсированной фазы (к-фазы) в продуктах горения Al в среде оксидов углерода.

В данной работе обсуждаются результаты экспериментального исследования механизма образования к-фазы в системе Al + CO<sub>2</sub>, а также влияния давления среды и начального размера частиц Al на морфологию и стабильность частиц к-фазы. Эксперименты проведены с помощью оригинальной установки и методики [1], позволяющей изучать горение коллективов частиц с различным распределением по размерам в интервале давлений от 0,01 до 6,0 МПа. Морфологию к-фазы определяли с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгенофазного анализа.

В. И. Колесников-Свинарёв и др.

Общей чертой существующего в литературе многообразия представлений о механизме горения алюминия в двуокиси углерода является определяющая роль реакции [2]:

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

Такой механизм горения указывает на отсутствие принципиального отличия к-фазы продуктов горения в  $CO_2$  от горения в кислороде или парах воды. Вместе с тем результаты термодинамических расчетов показывают возможность присутствия в к-фазе продуктов углеродсодержащих соединений алюминия, причем их содержание существенно зависит от дисперсности и кристаллической структуры образующихся частиц углерода. Известно также, что взаимодействие  $Al_2O_3$  и С приводит к образованию тетраоксикарбида алюминия  $Al_4O_4C$  и карбида алюминия  $Al_4C_3$ , которые могут взаимодействовать друг с другом с образованием монооксикарбида алюминия  $Al_2OC$ .

Электронная микроскопия продуктов горения одиночных частиц и коллектива частиц алюминия показывает, что распределение частиц к-фазы по размерам имеет две характерные моды, подобно горению алюминия в смесях кислорода. Размеры частиц первой моды (крупная фракция) сравнимы с начальными размерами алюминиевых частиц. Этот факт 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>. Вторая мода (ультрадисперсная) состоит из агрегатов сферических кластеров размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Эти нано- и микрочастицы формируют цепи длиной до 10 мкм, которые при относительно малом увеличении выглядят как тонкие волокна.

В отличие от мелкодисперсной фракции крупные частицы продуктов могут разрушаться при воздействии луча электронного микроскопа или саморазрушаться с течением времени. Детальное исследование этого явления показало его существенную зависимость от давления CO<sub>2</sub> в камере сгорания и начального диаметра капли алюминия (времени горения). В обычных условиях хранения (воздушная среда, комнатная температура) саморазрушение крупных частиц продуктов горения происходит в том случае, если горение

В. И. Колесников-Свинарёв и др.

происходило в определенном интервале давлений CO<sub>2</sub> (0,5 <  $P < < 5,0~{\rm MIIa}).$ 

Неожиданным результатом оказалось отсутствие фазы карбида алюминия  $Al_4C_3$ , а также каких-либо фаз углерода, наличие которых предсказывает термодинамический расчет. Не обнаружена также и фаза тетраоксикарбида алюминия  $Al_4O_4C$ .

Таким образом, результаты рентгенофазного анализа крупной фракции продуктов горения частиц алюминия в двуокиси углерода однозначно указывают на присутствие углерода лишь в виде монооксикарбида алюминия.

### Литература

- Ассовский И. Г., Колесников-Свинарёв В.И., Кузнецов Г. П. Образование нанокомпозитов при горении алюминия и двуокиси углерода // Нанокомпозиты: исследования, производство и применение / Под ред. А. А. Берлина, И. Г. Ассовского. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2004. С. 113– 116.
- Melcher, J. C., R. L. Burton, and H. Krier. 2000. Combustion of aluminum particles in solid rocket motor flows. In: *Solid proppelant chemistry, combustion, and motor interior ballistics*. Eds. V. Yang, T. B. Brill, and W.-Zh. Ren. Progress in astronautics and aeronautics ser. Reston, VA: AIAA Inc. 185:723–47.

В. И. Колесников-Свинарёв и др.

### ГОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В АЗОТЕ. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПРОДУКТОВ

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

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Азот — типичный компонент газофазной среды, в которой происходит горение частиц алюминия, содержащихся в современных энергоемких материалах (ракетных топливах, пиротехнических составах, артиллерийских зарядах и др.) [1]. Применение технологического горения для получения нитрида алюминия имеет известные преимущества по сравнению с другими технологиями [2]. Проектирование указанных установок и технологий требует знания закономерностей образования продуктов горения алюминия в азоте.

В данной работе обсуждаются результаты экспериментального изучения влияния давления азота в интервале от 0,1 до 6,0 МПа на морфологию к-фазы продуктов горения свободных одиночных частиц алюминия (чистота 99,99%) диаметром 200 мкм. Размер камеры сгорания позволял исследовать горение в течение промежутка времени не менее 125–130 мс (расстояние от начального положения частицы до дна отборной чашки ~ 80 мм). В экспериментах с горяцими частицами установлено, что время падения горящей частицы существенно больше, чем холодной. Перед опытом камеру вакуумировали, а затем наполняли азотом до необходимого давления.

Частицу воспламеняли с помощью нагрева импульсом рубинового лазера. В специальных опытах в воздушной среде и в смеси  $0,2O_2 + 0,8$ Ar при давлении 0,1 МПа была определена температура воспламенения частиц  $T_{\rm B} = 2100 \pm 50$  °C, которая соответствует температуре плавления окисной пленки. Во всех экспериментах частицы нагревались до этой температуры. Попавшие в отборную чашку продукты горения исходной частицы Al анализировались на дисперсность, морфологические особенности, наличие несгоревшего

Г. П. Кузнецов и др.

алюминия и механические свойства. Описание экспериментальной установки и методики исследования приведено в [3]. В результате опытов получены следующие качественные результаты по влиянию давления азота P:

- 1. P = 0,1 МПа. В остатке сферическая частица размером 200  $\pm 10$  мкм, сероватого цвета, бурно реагирующая со щелочью. Такая же частица получается при лазерном воздействии в атмосфере аргона.
- 2. P = 1,0 МПа. Продукт частица серого цвета, имеющая почти правильную сферическую форму, размером 300 мкм, с негладкой поверхностью, пластичная; при раздавливании бурно реагирует со щелочью, аналогично исходному алюминию. При падении после облучения наблюдается слабое свечение.
- 3. P = 2,0 МПа. Продукт частица серого цвета, имеющая почти правильную сферическую форму, размером 300–310 мкм; при раздавливании сохраняется пластичность, но появляется характерный треск, напоминающий треск стекла; при этом довольно бурно реагирует со щелочью. При падении после облучения наблюдается заметное свечение.
- 4. Р ≥ 4,0 МПа. Горение сопровождается ярким свечением. Продукт — частица серого цвета, размером 300–320 мкм, почти сферическая, имеющая характерное отверстие-воронку; раздавливание сопровождается характерным треском стекла, при этом реагирование с NaOH сопровождается сильным газовыделением. В специальных экспериментах образовавшуюся частицу сжигали в атмосфере воздуха. Получалась частица светлого цвета (не белая), имеющая правильную сферическую форму размером 320 мкм с гладкой поверхностью. Раздавливание сопровождается треском стекла; с NaOH не реагирует. Следует отметить, что при сжигании исходной частицы алюминия размером 200 мкм в воздушной среде при давлении 0,1 МПа образуется сферическая частица окиси Al размером 120–140 мкм.

Таким образом, экспериментально установлено (на примере частиц алюминия диаметром 200 мкм), что для зажигания и последующего горения алюминия в азоте необходимо разогреть частицу до температуры плавления оксидной пленки (2100  $\pm$  50 °C) и обеспечить давление азота выше 1,0 МПа. При давлении азота до 2,0 МПа частицы продукта имеют форму, близкую к сферической, а при давлении выше 4,0 МПа форма частиц продукта близка к тороидальной.

Впервые показано, что частица алюминия, сгоревшая в азоте при давлении выше 4,0 МПа, может затем гореть в атмосфере воздуха. При этом образование к-фазы происходит преимущественно на поверхности горящей частицы.

### Литература

- 1. Ассовский И.Г. Физика горения и внутренняя баллистика. М.: Наука, 2005. Гл. 11. С. 259–270.
- 2. Лорян В.Э., Боровинская И.П. О горении алюминия в азоте // Физика горения и взрыва, 2003. № 5. С. 45–54.
- Ассовский И.Г., Кузнецов Г.П., Колесников-Свинарёв В.И. и др. О влиянии гравитации на горение капли алюминия // ДАН, сер. Физика, 1999. Т. 367. № 2. С. 175–178.

# СОПРЯЖЕННАЯ МОДЕЛЬ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С УЧЕТОМ РЕАКЦИЙ В ГАЗОВОЙ И КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗАХ

# В. С. Посвянский, С. М. Фролов, Б. С. Ермолаев, А. А. Беляев

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Горение пороха — сложный физико-химический процесс. Для априорного расчета скорости горения даже в простейших стационарных условиях требуется обширная информация по механизмам и кинетике химических реакций в газовой и конденсированной фазах и физическим процессам вблизи и на границе раздела фаз. Поскольку такая информация, как правило, отсутствует, в настоящее время специалисты, занятые исследованиями в области внутренней баллистики и разработкой разнообразных пороховых устройств, используют феноменологические модели горения. Однако имеются задачи, где феноменологического подхода недостаточно. Например, к таким задачам относится начальная фаза выстрела, включающая воспламенение и начало горения пороха: экспериментальные задержки зажигания порохового заряда вдвое превышают расчетные значения.

Цель проекта, в рамках которого выполняется данная работа, создать адекватную теоретическую и компьютерную модель, которая включала бы все необходимые элементы процесса воспламенения и горения пороха.

На первом этапе исследований планировалось разработать физико-математическую модель и опробовать ее на упрощенном демонстрационном примере. Рассматривали сферическую частицу модельного твердого энергетического материала, которая в начальный момент времени помещена в неподвижный, нагретый до высокой температуры инертный газ. В модели учитывали многокомпонент-

В. С. Посвянский и др.

ную диффузию, теплопроводность, химические реакции и фазовые переходы в рамках общего подхода, изложенного в книге [1].

Энергетический материал — гомогенная смесь N<sub>L</sub> компонентов. Считали, что свойства материала в каждой точке по радиальной координате определяются температурой T<sub>l</sub> и массовыми концентрациями компонентов Y<sub>l.i</sub>. В приповерхностном слое частицы по мере нагрева начинаются химические реакции. Продукты этих реакций включены в число  $N_L$  компонентов (в начальном состоянии их концентрации, как правило, равны нулю). Если продукт реакции газ, то предполагается, что он удерживается материалом до подхода поверхности частицы. Поверхность частицы рассматривается как подвижная граница раздела фаз, на которой все N<sub>L</sub> компонентов пороха могут переходить в газовую фазу (если будет достигнута соответствующая температура) благодаря сублимации (испарению) конденсированных компонентов. Одновременно вместе с ними твердую фазу покидают газообразные продукты, удерживаемые материалом. На границе раздела фаз потоки тепла и массы компонентов, а также температура сохраняются непрерывными.

В химических реакциях, проходящих в газовой фазе, участвуют  $N_g$  газообразных компонентов. Считали, что свойства газовой смеси в каждой точке по радиальной координате определяются температурой  $T_g$  и массовыми концентрациями компонентов  $Y_{g,i}$ . Давление распределено однородно по расчетной области и задается как функция времени. Оно связано с остальными характеристиками газовой фазы уравнением состояния.

Уравнения модели представлены в виде системы нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных. Для решения задачи использовали неявную разностную схему с матричной прогонкой и подвижной адаптивной расчетной сеткой. В качестве демонстрационного примера рассмотрели задачу о зажигании и горении частицы модельного топлива радиусом 1 мм в атмосфере азота с температурой 1500 К при давлении 1 атм. В качестве модельного топлива взяли этилацетат C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Предположили, что это вещество может разлагаться и в газовой и в конденсированной фазах в ходе необратимой одноступенчатой экзотермической реакции с образованием двух продуктов:

$$C_4H_8O_2 = C_4H_4 + 2H_2O$$
.

В. С. Посвянский и др.



**Рис.** 1 Расчетные зависимости скорости горения сферической частицы модельного топлива от времени без учета реакции разложения в конденсированной фазе (1) и с ее учетом:  $2 - E_{\kappa} = 20$  ккал/моль, 3 - 19,  $4 - E_{\kappa} = 18$  ккал/моль Давление азота p = 1 атм

Выбор этого вещества был связан лишь с тем, что для него и его продуктов в литературе имелись все необходимые теплофизические и термохимические данные. Для конденсированной и газовой фаз значения энергии активации этой реакции были выбраны разными ( $E_{\rm k} = 20$  ккал/моль и  $E_g = 40$  ккал/моль соответственно). Согласно оценке, проведенной по формуле Зельдовича–Беляева, в отсутствие химического превращения в конденсированной фазе скорость горения при давлении 1 атм равна 1,08 мм/с.

Результаты расчетов при давлении азота p = 1 атм для двух вариантов (с учетом и без учета реакции в конденсированной фазе) приведены на рис. 1. Видно, что при  $E_{\kappa} = 20$  ккал/моль реакция в конденсированной фазе оказывает слабое влияние на скорость горения (кривые 1 и 2). После зажигания частица топлива горит с медленно возрастающей скоростью  $u_0$ , которая близка к расчетной величине. Однако в конце горения скорость резко возрастает, демонстрируя известный эффект, когда размер частицы становится сравнимым с толщиной прогретого слоя. При уменьшении  $E_{\kappa}$  от 20 до 19 ккал/моль в расчете наблюдали ярко выраженную вспышку реакции в конденсированной фазе (пик на кривой 3 в момент времени 0,19 с) с последующим выходом на режим горения частицы с новым уровнем скорости. При уменьшении  $E_{\kappa}$  до 18 ккал/моль (кривая 4) вспышка реакции в конденсированной фазе происходила

В. С. Посвянский и др.


**Рис.** 2 Расчетные зависимости скорости горения сферической частицы модельного топлива ( $E_{\kappa} = 20$  ккал/моль) от времени при разных давлениях азота: 1 - p = 1 атм; 2 - 2; 3 - p = 3 атм

практически сразу за вспышкой реакции в газовой фазе, и частица сгорала пости в 7 раз быстрее, чем в случае, соответствующем кривой 1.

На рис. 2 показано влияние начального давления на скорость горения частицы u при  $E_{\kappa} = 20$  ккал/моль. Применение закона скорости горения  $u = u_0 p^{\nu}$  к данным рис. 2 дает значение показателя степени при давлении  $\nu \approx 0.45$ .

Таким образом, разработана физико-математическая модель воспламенения и горения сферической частицы пороха. Модель опробована на упрощенном демонстрационном примере. Получены физически ясные результаты. На следующем этапе исследований планируется применить эту модель к твердому топливу, приближающемуся по своему составу к двухосновному пороху.

Работа выполнена в рамках Программы РАН «Разработка пакета прикладных программ проектного предсказательного моделирования рабочих процессов в импульсных тепловых машинах и устройствах».

#### Литература

1. Вильямс Ф. А. Теория горения. — М.: Наука, 1971.

В. С. Посвянский и др.

### ПРОМОТИРОВАНИЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ПВХ ПЛАСТИКАТОВ

# Н. А. Халтуринский, Д. Д. Новиков, Л. А. Жорина, Л. В. Компаниец, Т. А. Рудакова

ИХФ РАН г. Москва, Россия

В работе рассмотрено влияние антипиренов на горючесть и физико-механические свойства поливинилхлоридных (ПВХ) кабельных пластикатов. Изучено дымообразование исследуемых образцов в режиме пиролиза и горения. Показано, что при введении антипирена в ПВХ пластикат можно имзменять его горючесть, сохраняя при этом основные эксплуатационные характеристики. Важно отметить, что рассмотренный способ модификации пластиката позволяет сформировать на поверхности полимерной композиции прочный коксовый каркас и ликвидировать стекание горящего расплава при воздействии на него пламени и, как следствие, предотвратить распространение горения.

Практически все материалы и изделия на основе ПВХ содержат пластификаторы, которые повышают эластичность и снижают температуру переработки. Их введение в композиции способствует увеличению пожарной опасности материала. Так, при содержании в композиции ПВХ более 38% диоктилфталата (ДОФ) кислородный индекс (КИ) материала соответствует КИ ДОФ [1]. По этой причине для снижения горючести ПВХ пластикатов необходимо введение антипиренов.

До настоящего времени исследованы многочисленные комбинации антипиренов, дымоподавителей, акцепторов хлористого водорода различной природы [2–7]. Наряду с трехокисью сурьмы использовали тригидрат оксида алюминия, окись олова, станнаты цинка, гидроксистаннаты цинка и др. Кислородные индексы пластикатов изменялись от 25,6% до 34,2% [8, 9]. В большинстве работ по снижению горючести полимеров, в том числе ПВХ пластикатов, используют соединения, разлагающиеся при температурах

Н.А. Халтуринский и др.

| Материал  | $E_{\text{H}},$ МПа | $\sigma_p,$<br>Мпа | $arepsilon_p, \ \%$ | $\sigma_{100},$<br>M $\Pi$ a | ПТР,<br>г/10 мин,<br>190 °С,<br>2,16 кг | КИ   |
|---|---------------------|--------------------|---------------------|------------------------------|---|------|
| ПВХ <sub>ОМ-40</sub>                                  | 16,8                | 14,2               | 248                 | $7,\!9$                      | 7,0                                     | 30,8 |
| ПВХ <sub>НГП 30-32</sub>                              | 50,1                | 16,4               | 162                 | 12,9                         | 1,2                                     | 37,1 |
| $\Pi BX_{OM-40} + 31\% A\Pi$                          | 24,4                | $^{9,4}$           | 195                 | $^{6,4}$                     | $^{3,4}$                                | 39,9 |
| $\Pi BX_{OM-40} + 15,5\% A\Pi$                        | 20,5                | 10,5               | 179                 | $^{7,4}$                     | $^{6,0}$                                | 35,7 |
| $\Pi \mathrm{BX}_\mathrm{OM\text{-}40} + 7{,}7\%$ AII | 18,0                | $11,\!6$           | 228                 | $^{7,2}$                     | 7,8                                     | 33,2 |

Таблица 1 Результаты испытаний по влиянию антипиренов FR 205 на горючесть и физико-механические свойства ПВХ пластикатов

ниже 400–500 °C с поглощением тепла и обычно с выделением углекислого газа и/или паров воды и аммиака — гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты металлов, фосфаты и т. д. [11].

В данной работе было исследовано влияние коксообразующих антипиренов FR 205 (АП), описанных в [12], на горючесть и физикомеханические свойства ПВХ пластикатов. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

На рис. 1 представлены фотографии структуры образцов после горения на верхнем пределе КИ. Видно, что при горении  $\Pi BX_{OM-40}$  расплав из-под пламени стекает по поверхности (рис. 1, *a*). При горении в реальных условиях этот горящий расплав будет поджигать другие горючие материалы находящиеся в контакте. При горении образцов  $\Pi BX_{H\Gamma\Pi \ 30-32}$  такого стекания не происходит (рис. 1, *б*): образуется непрочный (несвязанный) остаток минерального наполнителя, который рассыпается и улетает из зоны пламени под действием конвективных потоков.

При горении ПВХ пластикатов с интумесцентным антипиреном (FR 205) на поверхности образца образуется прочная коксовая «шапка», которая, с одной стороны, уменьшает количество летучих горючих продуктов пиролиза пластиката, поступающих в зону пламени, а с другой стороны, изменяет условия теплообмена пламени с поверхностью горящего материала (рис. 1, *в*).

Оба эффекта приводят к неустойчивому горению и срыву пламени [10].

Н. А. Халтуринский и др.



Рис. 1 Структуры образцов после горения: (*a*) исходный ПВХ<sub>ОМ-40</sub>, (*б*) негорючий ПВХ<sub>НГП 30-32</sub>, (*в*) композиция на основе ПВХ<sub>ОМ-40</sub> и АП

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение в ПВХ композиции антипиренов, катализирующих конденсацию, сшивку и образование на горящей поверхности вспучивающегося коксового слоя с малой теплопроводностью эффективно снижают их горючесть.

#### Литература

- 1. Шеков А.А, Анненков В.В. Новый наполнитель для снижения горючести поливинилхлоридных материалов // Пластические массы, 2007. № 9. С. 42.
- Николаев В. Г, Китайгора Е. А., Головенко Н. И, Каменский М. К, Тараскина Т. Г. К вопросу создания ПВХ пластикатов с пониженной пожарной опасностью и кабелей на их основе // Первая Международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. 1990. Т. 2. С. 135.
- Chaplin, D. Flame retardant polymer formulation. U.S. Patent No. 5342874, 08.30.1994.
- 4. Processable non-burning ABS-PVC blends. U.S. Patent No. 3928502 08.30.1994.
- Tian, Ch., H. Wang, X. Liu, Zh. Ma, and H. Guo. 2003. Flame retardant flexible poly(vinylchloride) compound for cable application. J. Applied Polymer Science 89(11):3137–42.

Н.А. Халтуринский и др.

- Wang, H., Zh. Guo, and Sh. Qi. 2006. Flame ratardant property of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO and their synergism in flexible PVC. J. Fire Sciences 24(3):195–201.
- Markezich, R. L. Flame rebardant composition. U.S. Patent No. 6448310, 09.10.2002.
- Khalturinskij, N.A., and A.A. Berlin. 1989. Polymer combustion. In: Degradation and stabilization of polymers. N.-Y.: Elsevier. 145–294.
- 9. Асеева Р., Заиков Г. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1980.
- Халтуринский Н. А. Рудакова Т. А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов // Химическая физика, 2008. Т. 27. № 6. С. 71–82.
- 11. Халтуринский Н. А., Лалаян В. М., Берлин А. А. Особенности горения полимерных композиционных материалов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1989. Т. 34. № 5. С. 560–566.
- Zaikov, G. E. 2005. Low flammability polymeric materials. *Polymer News* 30(7. Plinbu):216.

### МЕТОД ОЦЕНКИ ПОЖАРОТУШАЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЭРОЗОЛЬГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ

#### В.Г. Крупкин

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Использование аэрозольгенерирующих составов для тушения пожаров считают одним из наиболее перспективных направлений в развитии средств пожаротушения. К достоинствам аэрозольных огнетушащих составов относят их универсальность (пригодность для тушения различных материалов), высокую огнетушащую способность, автономность, минимальные габаритные размеры, высокую дисперсность образующихся аэрозолей (на порядок бо́льшую, чем при традиционном способе распыления порошка) и автоматическое решение проблемы слёживаемости порошков при их хранении. Актуальной проблемой остается разработка инженерного метода оценки пожаротушащей эффективности аэрозольгенерирующих составов.

В данной работе исследуются условия гашения диффузионного пламени полимеров (в частности, полиметилметакрилата (ПММА)) при воздействии на него огнетушащего порошка, образующегося при сгорании аэрозольгенерирующего состава. С этой целью проводится расчет так называемого кислородного индекса (КИ) полимеров в атмосфере, содержащей заданное количество аэрозоля определенного состава. Кислоролный индекс  $Y^*$  представляет собой концентрационный предел горения полимеров по кислороду, т.е. минимальную относительную объемную концентрацию кислорода в составе окислительной атмосферы, при которой данный полимер еще способен гореть. Кислородный индекс  $Y^*$  является наиболее часто употребляемым критерием оценки горючести полимерных материалов. Он зависит от состава полимера и от условий, в которых происходит горение. Для расчета гасящей концентрации

В. Г. Крупкин

огнетушащего порошка необходимо найти зависимость КИ данного горючего материала от концентрации порошка. Когда КИ станет больше текущей концентрации кислорода в атмосфере (21%), данный материал не сможет гореть.

Как известно, введение аэрозоля в зону горения приводит к падению температуры горения и воздействию на химический состав и скорость химических реакций, в частности, благодаря взаимодействию с активными частицами и радикалами, образующимися в зоне химических реакций. В данной работе рассматривается только тепловой механизм влияния аэрозоля. Это оправдано следующими соображениями. Во-первых, полезно знать по отдельности вклад теплового и химического механизмов гашения. Во-вторых, тепловой механизм является довольно мощным, так как скорость химического превращения экспоненциально зависит от температуры. В-третьих, здесь исследуется не низкотемпературное воспламенение, чувствительное к химическим факторам, а воздействие аэрозолей на гашение, которое происходит при относительно высокой температуре (1500–2000 K), когда в зоне горения образуется много активных частиц.

Известно, что основным гасящим агентом калийсодержащих аэрозольгенериующих составов являются соединения калия ( $K_2CO_3$ ,  $K_2O$ , KOH, KCl). В конечном счете, методика оценки пожаротушащей эффективности таких составов должна учитывать влияние всего комплекса соединений, образующих аэрозоль.

На первом этапе работы представлялось полезным попытаться решить более простую задачу — рассчитать пожаротушащую эффективность отдельных компонентов, входящих в состав аэрозоля.

Прежде всего, рассчитывали влияние концентрации субмелкодисперсного аэрозоля в составе окислительной атмосферы на КИ полимеров в предположении, что этот аэрозоль состоит исключительно из одного тушащего агента — углекислого калия. Эффективность огнетушащих порошков связана с тем, что в пламени часть агента плавится и испаряется, что сопровождается относительно большими затратами тепла. Эти теплопотери приводят к охлаждению диффузионного пламени, причем в тем большей мере, чем больше концентрация агента, и, в конечном счете, тушат пламя.

Считали, что  $K_2CO_3$  равномерно распределен в окислительной атмосфере в виде субмелкодисперсного аэрозоля (экспериментально

В. Г. Крупкин

измеренный размер основной массы частиц, образующихся в результате сгорания типичного аэрозольгегерирующего состава, оказался порядка 0,3 мкм).

Расчет зависимости адиабатической температуры горения перемешанной стехиометрической смеси продуктов разложения ПММА с воздухом в зависимости от концентрации аэрозоля (а именно эта температура самым существенным образом влияет на критические условия диффузионного горения) показывает наличие двух характерных режимов: в первом режиме при малых концентрациях аэрозоля температура горения практически линейно уменьшается при возрастании концентрации аэрозоля, а во втором — адиабатическая температура практически не зависит от концентрации K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Такая зависимость объясняется тем, что, начиная с некоторой концентрации аэрозоля, достигается насыщение атмосферы парами углекислого калия при заданной температуре и дальнейшее увеличение концентрации аэрозоля практически не приводит к его испарению в зоне пламени.

В данной работе были рассчитаны гасящие весовые концентрации субмикронных частиц соединений калия. Согласно расчету, для ПММА на воздухе гасящая весовая концентрация аэрозоля углекислого калия оказалась равной примерно 2,5%, гидроокиси калия — 4%, окиси калия — 6%, тогда как соответствующие концентрации для воды составляли 8%, а для углекислого газа или азота — 20%. Таким образом, аэрозоль является значительно более эффективным тушащим агентом, чем вода и инертные газы.

При увеличении примерно до 10% концентрации аэрозоля углекислого калия КИ возрастает практически линейно до  $Y^* = 0.4$ , однако дальнейшее увеличение концентрации аэрозоля  $K_2CO_3$  становится неэффективным, так как при этих температурах достигается насыщение атмосферы парами  $K_2CO_3$ . За счет того, что температура кипения КОН выше, чем у  $K_2CO_3$ , аналогичный перегиб кривой для КОН наблюдается при более высоких концентрациях аэрозоля, и поэтому кривые пересекаются. Следовательно, в обогащенной кислородом атмосфере эффективнее применять аэрозоль КОН.

Аналогичные результаты получены для случая гашения легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) типа бензина. В расчетах

В. Г. Крупкин

принимали, что теплота сгорания бензина  $\Delta H = 11\,000$  ккал/кг, а стандартный КИ  $Y^* = 0,134$ . В атмосфере воздуха для бензина гасящая концентрация субмелкодисперсного аэрозоля K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> оказалась равной 5%, гидроокиси калия — 7%, тогда как для воды она составила 17%, а для азота или углекислого газа — порядка 40%.

Таким образом, в данной работе проведен расчет гасящих концентраций калийсодержащих субмелкодисперсных аэрозолей (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, KOH) по отношению к горению полимеров (на примере ПММА) и ЛВЖ (бензин). Гасящая концентрация калийсодержащих аэрозолей в атмосфере воздуха близка к измеренной (50 г/м<sup>3</sup>). Расчет проводили в предположении, что аэрозоль воздействует на химические реакции горения только посредством понижения температуры горения. Гасящая концентрация K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> оказалась в несколько раз меньше гасящей весовой концентрации паров воды или инертного газа — CO<sub>2</sub> и азота.

## ГЕНЕРИРОВАНИЕ ВЗРЫВНЫХ ВОЛН В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ КАНАЛЕ НЕИДЕАЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИЕЙ ВЫСОКОПЛОТНЫХ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ, ОБОГАЩЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ

#### А. А. Сулимов, А. А. Борисов, Б. С. Ермолаев, М. К. Сукоян, В. Е. Храповский, П. В. Комиссаров

ИХФ РАН г. Москва, Россия

В работе представлены результаты экспериментальных исследований неидеальной детонации высокоплотных высокоэнергетических составов и возникающих воздушных взрывных волн в цилиндрическом канале. Применялись составы алюминий – перхлорат аммония (ПХА) – органическое горючее – взрывчатое вещество (ВВ) (в качестве сенсибилизатора). Такие составы, обогащенные алюминием, обладают высокими плотностями (до 2 г/см<sup>3</sup>) и расчетной теплотой взрыва, почти вдвое превышающей соответствующее значение для тротила. Исследования проводились с целью разработки научных основ управления неидеальной детонацией и изучения возможности создания новых высокоэнергетических высокоплотных смесевых составов для повышения фугасного действия взрыва. Распределение энергии при детонации зарядов обычных конденсированных ВВ в воздухе нельзя назвать оптимальным с точки зрения достижения высокой эффективности фугасного действия.

Определены факторы, позволяющие управлять неидеальной детонацией смесевых высокоплотных зарядов на основе ПХА. Показано, что, по аналогии с мощными бризантными ВВ, при содержании штатного гексогена выше 15% скорость детонации линейно возрастает с ростом плотности, а критический диаметр детонации уменьшается. Путем изменения плотности, содержания ВВ и соотношения компонентов смеси удается регулировать скорость детонации высокоплотных зарядов в широком интервале от 4 до 7 км/с.

А.А. Сулимов и др.

Результаты измерений сопоставлены с термодинамическими расчетами скорости идеальной детонации. Сравнение показывает, что при детонации исследованных составов до поверхности Чепмена– Жуге выделяется только часть энергии, которая приблизительно соответствует разложению гексогена. Теоретически при эффективном использовании остальной части энергии, выделяющейся в волне разрежения открывается возможность существенно повысить параметры взрывной волны за счет догорания продуктов взрыва, по крайней мере, в средней зоне взрыва, т. е. при амплитуде взрывной волны на уровне нескольких десятков атмосфер.

Для исследуемых композиций с помощью 5 пьезокварцевых датчиков давления типа "Kistler", расположенных на разных расстояниях от заряда, измерены профили взрывных волн, создаваемых в цилиндрической трубе. Использовали трубу внутренним диаметром 120 мм с толщиной стенки 15 мм и длиной 400 см. Заряд располагался у закрытого торца трубы горизонтально и состоял из скрепленных между собой прессованных таблеток исследованной смеси диаметром 23 мм, весом 92 г и промежуточного детонатора — бустера. В качестве бустера использовали таблетки тротила весом 8 г. Общий вес заряда был равен 100 г и так же, как и вес бустера, оставался одинаковым во всех опытах. Заряд размещали у закрытого конца трубы в прочной зарядной камере, способной выдерживать многократные подрывы. Противоположный торец трубы был открыт.

Продукты детонации истекали из зарядной камеры в трубу. Результаты измерений со смесевыми составами сопоставили с аналогичными данными, полученными в тех же условиях при детонации заряда мелкодисперсного тротила одинаковой массы (100 г) и плотности 1,5 г/см<sup>3</sup>. В качестве характеристик эффективности взрыва использовали давление на переднем фронте волны ( $P/P_{\rm TNT}$ ) и импульс давления ( $I/I_{\rm TNT}$ ), отнесенные к соответствующим величинам для тротила при одинаковом расстоянии от заряда, а также тротиловые эквиваленты взрыва по давлению и импульсу. В качестве примера рассмотрены составы на основе ПХА с 20% гексогена, 21%–26% мелкодисперсного алюминия (ПАП-2) и 3%–6% парафина плотностью около 1,85 г/см<sup>3</sup>. Показано, что исследованные смесевые составы генерируют взрывные волны, способные сохранять амплитуду в диапазоне 30–60 атм на гораздо больших расстояниях,

А.А. Сулимов и др.

чем волны при детонации тротила. При этом относительные величины давления, импульса и тротиловые эквиваленты взрыва на разных расстояниях от заряда составили от 1,4 до 2,8 по давлению и до 2 по импульсу давления.

Тротиловые эквиваленты взрыва по давлению и импульсу изменяются с расстоянием немонотонным образом. Показано, что в канале вклад реакции избыточного горючего с воздухом при расширении продуктов детонации во взрывную волну незначителен.

На высокоплотные перхлоратные составы, обогащенные алюминием и содержащие добавки ВВ и органических горючих различной природы, получены патенты РФ на изобретения [1, 2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32097) и Программы № 5 Отделения химии и наук о материалах.

#### Литература

- 1. Сулимов А.А., Сукоян М.К., Борисов А.А. и др. Взрывчатый состав для скважин: Патент на изобретение №2190585 от 10.10.2000 РФ.
- 2. Сулимов А.А., Сукоян М.К., Борисов А.А. и др. Взрывчатый состав и заряд из него: Патент на изобретение № 2215725 от 23.05.2002 РФ.

А.А. Сулимов и др.

### ПИРОТЕХНИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ

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

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Водород — идеальное горючее практически для всех энергетических установок. Продукты его горения экологически чистые, теплотворная способность высокая, и сам он экологически безвреден. К сожалению, ряд существенных обстоятельств сдерживает развитие водородной энергетики. Во-первых, в отличие от большинства углеводородных горючих водород в очень широком диапазоне условий находится в газообразном состоянии, в результате чего возникает острая проблема его хранения и транспортировки. Во-вторых, синтез водорода энергозатратен, тогда как углеводороды в большинстве своем — природные ископаемые или могут быть синтезированы из природного сырья без значительных затрат энергии.

В связи с первым обстоятельством электролиз воды не имеет перспектив применения в производстве топлива ни для мобильных, ни для стационарных энергетических установок до тех пор, пока не будут разработаны достаточно экономичные и безопасные способы транспортировки водорода. Работы в этом направлении ведутся, в том числе разрабатываются химические методы связывания водорода (например, в так называемых «водородных губках» [1, 2]) и новые конструкции композитных баллонов сверхвысокого давления [3]. Однако все эти методы пока слишком дороги, чтобы использоваться повсеместно. Как следствие, преимуществом обладают те способы, которые позволяют синтезировать водород непосредственно на месте его применения при использовании достаточно дешевых и доступных компонентов, безопасных при транспортировке и обраще-

нии. Всем этим условиям удовлетворяет способ получения водорода, основанный на химической реакции алюминия с водой.

Известно, что реакция алюминия с водой, хотя и идет с выделением большого количества тепла, требует высокой начальной температуры и давления для инициирования. Исключением являются смеси нанопорошков алюминия с водой, способные к реакции, начиная с 60 °C [4]. Однако получение нанопорошков алюминия требует высоких энергозатрат, а цена таких порошков пока слишком высока. В обычных условиях смесь дешевого относительно крупноразмерного коммерческого порошка алюминия (например, ПАП-2) с водой очень трудно поджечь, а возникшее горение легко прекращается. Если бы удалось организовать такой самоподдерживающийся режим горения, то водород можно было бы синтезировать непосредственно рядом с местом потребления, используя (и перевозя) сравнительно безопасный алюминиевый порошок и воду. При этом большое количество тепла, выделяющегося в реакции, можно было бы использовать и для генерации пара, направляемого, например, в турбину, и для облегчения инициирования горения смеси (предварительного разогрева) и проведения реакции синтеза водорода. Конденсированный продукт реакции, окись алюминия, может быть возвращен на восстановление до алюминия. При этом снимается необходимость перевозки и хранения, а также сжатия водорода компрессорами до высокого давления, поскольку он может вырабатываться в сменных пиротехнических кассетах. Также облегчается проблема очищения водорода от паров масла (которые присутствуют в водороде, сжатом компрессорами, и которые выводят из строя протоннообменные мембраны топливных ячеек). Достоинства описанного подхода отчетливо видны из рассмотрения табл. 1.

Для ответа на вопрос о возможности получения водорода в результате сжигания алюминия в воде, были проведены эксперименты, в которых, в отличие от имеющихся в литературе сведений о горении дорогих наноалюминиевых порошков в воде [4, 5], предприняли попытку организовать горение промышленного чешуйчатого алюминия в воде. Чтобы избежать использования гелеобразующих добавок и увеличить пористость смесевого состава (это требуется для увеличения скорости горения), для опытов приготавливали водно-алюминиевые гранулы стехиометрического состава диаметром 300–800 мкм. Уплотняя гранулы, загруженные в цилиндрический

Таблица 1 Сравнение объемных характеристик существующих автомобилей, работающих на водороде, с ожидаемыми характеристиками автомобилей, в которых водород генерируется в предлагаемых устройствах в одинаковых количествах

| Модель<br>автомобиля                    | Давле-<br>ние Н <sub>2</sub><br>в бал-<br>лонах,<br>бар | Объем<br>балло-<br>нов,<br>л | <i>V</i> <sub>H2</sub><br>при нор-<br>мальных<br>условиях,<br>м <sup>3</sup> | Вес смеси<br>Al + H <sub>2</sub> O<br>в генераторе,<br>производя-<br>щем то же<br>количество<br>водорода,<br>кг | Объем смеси<br>Al + H <sub>2</sub> O<br>в генераторе,<br>производя-<br>щем то же<br>количество<br>водорода,<br>л |
|---|---|------------------------------|--|---|--|
| Ford Model U<br>GM Hy-Wire<br>DC Citaro | 600<br>350<br>350                                       | $261 \\ 163 \\ 1850$         | $157 \\ 57 \\ 647$   | $275 \\ 100 \\ 1136$  | $171 \\ 62,5 \\ 710$   |

стакан, можно было изменять пористость смеси в широких пределах, обеспечивая условия, при которых смесь сгорала в конвективном режиме с разными скоростями. Стакан со смесью помещали в бомбу постоянного объема внутренним диаметром 12 мм. Для повышения начального давления в бомбе и зажигания приготовленной смеси сначала сжигали навеску стехиометрической смеси алюминий / перхлорат аммония, которую помещали сверху на смесевой заряд.

На рис. 1 приведены примеры записей давления в бомбе. На рис. 1 виден начальный быстрый рост давления за счет сгорания инициирующей навески и последующий медленный рост, вызванный горением водно-алюминиевых гранул. После завершения горения давление снижается вследствие охлаждения.

Помимо опытов в бомбе постоянного объема водно-алюминиевые смеси сжигали и при приблизительно постоянном давлении в реакторе с соплом. Смесь поджигали инициирующим составом, который размешали вблизи сопла. Истечение продуктов фотографировали видеокамерой. Кадры показывают, что после сгорания инициирующей навески струя истекающих продуктов горит в воздухе голубым пламенем, характерным для горения водорода. Ана-



**Рис.** 1 Давление в бомбе постоянного объема: A — только инициирующий состав, B — 2 г смеси Al + H<sub>2</sub>O, C — 6 г смеси Al + H<sub>2</sub>O

лиз конденсированных продуктов показал, что они состоят из оксида алюминия.

Таким образом, опыты доказали возможность сжигания промышленного чешуйчатого алюминия в воде при давлениях в несколько сотен атмосфер со скоростями, которые можно регулировать в широком диапазоне, изменяя пористость смеси. При этом методика приготовления смесей не требует использования гелеобразующих добавок для стабилизации суспензии. Тепло, выделяющееся при синтезе водорода, может быть использовано как для управления самим процессом горения, так и для дополнительных энергетических установок.

#### Литература

- De Jongh, P.E., R.W.P. Wagemans, T.M. Eggenhuisen, B.S. Dauvillier, P.B. Radstake, J.D. Meeldijk, J.W. Geus, and K.P. de Jong. 2006. Nanoparticles for hydrogen storage, transportation, and distribution. U.S. Patent 6589312.
- 2008. Ding, R.G., G.Q. Lu, Z.F. Yan, and M.A. Wilson. 2001. J. Nanoscience Nanotechnology 1(1):7–29.

- Чертов В. М., Глезер А. М., Татарников О. В., Сарбаев Б. С. Экономичность и безопасность в одном баллоне // Int. Sci. J. Alternative Energy Ecology (ISJAEE), 2004. Vol. 10. No. 18.
- Ivanov, V. G., M. N. Safronov, and O. V. Gavrilyuk. 2001. Macrokinetics of oxidation of ultradisperse aluminum by water in the liquid phase. *Combust. Explosion Shock Waves* 37(2):173–77.
- 5. Lee, J. J, and F. Zhang. 2005. Burning properties of aluminum in  $H_2O$  and  $CO_2$ . Defence Research and Development Canada. Suffield, AB, Canada.

## ВЗРЫВНЫЕ ВОЛНЫ В ОТКРЫТОМ ПРОСТРАНСТВЕ, РОЖДЕННЫЕ НЕИДЕАЛЬНО ДЕТОНИРУЮЩИМИ И ОБОГАЩЕННЫМИ АЛЮМИНИЕМ ЗАРЯДАМИ

А. А. Борисов, А. А. Сулимов, Б. С. Ермолаев, М. К. Сукоян, П. В. Комиссаров, И. О. Шамшин, С. И. Сумской, Р. Х. Ибрагимов

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Неидеальная детонация высокоплотных высокоэнергетических составов алюминий – перхлорат аммония – органическое горючее – взрывчатое вещество (ВВ) позволяет получать взрывные волны более разнообразных конфигураций, чем при использовании нормальной детонации традиционных ВВ, с возможностью регулирования давления и импульса взрывной волны.

Взрывные волны, генерируемые при детонации исследуемых составов в открытом воздушном пространстве, исследовали во взрывной камере объемом 250 м<sup>3</sup>. Исследовали высокоплотные (до 1,8 г/см<sup>3</sup>) прессованные заряды из высокоэнергетических смесевых составов на основе перхлората аммония и алюминия, детонирующие в неидеальных режимах, при которых до плоскости Чепмена-Жуге выделяется только относительно незначительная часть энергии, запасенной в исходном материале. Использовали мелкодисперсные порошки алюминия (Аl, 21%–26%, ПАП-2), ПХА (20 мкм) и гексогена (Г, 20%, 50–70 мкм) заводского производства [1–3]. В качестве органического инертного горючего-газпровайдера в основной серии опытов использовали парафин (П, 3%-6%). Все исследованные составы имели существенно отрицательный кислородный баланс. Применяли заряды одинакового веса, изготовляемые прессованием, в виде шашек диаметром 50 мм и высотой 70-75 мм без оболочки. Заряд инициировали бустером, состоящим из 40 г прессо-

А.А. Борисов и др.

ванного ТНТ. Суммарный вес заряда с тротиловым бустером был равен 290 г. Для регистрации давления использовали тензорезистивные помехоустойчивые датчики давления. Полученные результаты представлены в табл. 1. По данным табл. 1 можно сделать следующие выводы:

- Экспериментальные данные по избыточному давлению взрывной волны, генерируемой зарядом ТНТ, удовлетворительно согласуются с расчетами по формуле Садовского [4, 5] для наземного взрыва заряда ТНТ массой 290 г: расхождение между экспериментом и расчетом не превышает 12% (при погрешности измерения давления ±10%).
- 2. Зависимости избыточного давления и импульса взрывной волны от расстояния (опыты В2 и В3), полученные на расстояниях 248–470 см от заряда, показывают, что взрывные волны, генерируемые исследуемыми составами, имеют более высокие параметры, чем взрывные волны от ТНТ. Состав В2, содержащий по сравнению с составом В3 большее количество алюминия и парафина, обеспечивает более высокие давление и импульс. На тех же расстояниях от заряда при давлениях во фронте волны 0,3–1,1 атм относительные значения давления и импульса лежат в диапазоне 1,3–1,6, а тротиловые эквиваленты составляют 1,4–2,4.
- 3. Аналогичные данные для состава 21% Al / 56% ПХА / 3% П / 20% Г (опыт B3), содержащего меньше горючих компонентов, оказались несколько ниже, чем в опыте B2.

Сделанные выше выводы относились к высокоплотным составам с плотностью около 1,8 г/см<sup>3</sup>. При этом вес заряда не превышал 290 г. Дополнительно провели полигонный наземный взрыв заряда массой 1,42 кг с насыпной плотностью (1,0 г/см<sup>3</sup>). Состав заряда 26% Al / 52% ПХА / 12% нитрометан /  $10\% \Gamma$  отличался от изученных составов тем, что содержание гексогена было уменьшено с 20% до 10%, а парафин был заменен 12% нитрометана. Установлено, что тротиловые эквиваленты по давлению и импульсу для взрыва исследуемой смеси изменялись немонотонно с расстоянием от заряда. Среднее значение тротилового эквивалента по давлению от 20

А.А. Борисов и др.

Таблица 1 Результаты опытов

| Номер  | Состав      | Кисло-<br>родный | Плот-<br>ность,<br>г/см <sup>3</sup> | Параметры взрывной волны |          |          |               |               |               |               |
|--|-------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------|----------|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| опыта  |             | баланс           |                                      | R,                       | P,       | I,       | P             | Ι             | $F^p$         | $F^{I}$       |
|  |             | K, %,            |                                      | СМ                       | атм      | атм.мс   | $P_{\rm THT}$ | $I_{\rm THT}$ | $L_{\rm THT}$ | $L_{\rm THT}$ |
|  |             |                  |                                      | 150                      | 2,51     |          |               |               |               | _             |
|  |             |                  |                                      | 248                      | 0,72     | $0,\!39$ | _             | —             |               | —             |
| B1 THT   | -74         | 1,5              | 348                                  | 0,39                     | 0,315    |          |               |               | _             |               |
|  |             |                  |                                      | 420                      | 0,26     | $0,\!28$ |               |               |               |               |
|  |             |                  |                                      | 470                      | 0,23     | 0,265    |               |               |               | _             |
|  | 9607 A1 /   |                  |                                      | 248                      | 1,10     | 0,64     | 1,53          | $1,\!64$      | 1,38          | $2,\!17$      |
| Bo   | 26%  Al/    | 20               | 1.0                                  | 348                      | $0,\!61$ | $0,\!46$ | 1,56          | $1,\!46$      | 2,10          | $2,\!14$      |
| $32 48\% \Pi A / C^{07} \Pi A / D^{07} \Pi A$                  | -32         | 1,8              | 420                                  | $0,\!41$                 | $0,\!37$ | $1,\!58$ | 1,32          | 2,05          | $1,\!81$      |               |
|  | 6%11/20%1   |                  |                                      | 470                      | 0,36     | $0,\!35$ | $1,\!57$      | 1,32          | 2,39          | $1,\!86$      |
|  |             |                  |                                      | 100                      | $7,\!10$ | $1,\!19$ | 1,20          |               |               |               |
| 21% Al /           B3         56% ΠXA /           3% Π / 20% Γ | -2          | 1,8              | 150                                  | $3,\!54$                 | 0,96     | $1,\!42$ |               |               | 2,21          |               |
|  |             |                  | 248                                  | $1,\!05$                 | $0,\!62$ | $1,\!45$ | $1,\!59$      | $1,\!34$      | 2,03          |               |
|  |             |                  | 348                                  | $0,\!49$                 | $0,\!43$ | 1,26     | $1,\!37$      | 1,36          | $1,\!84$      |               |
|  | 5/011/20/01 | /011/20/01       |                                      | 420                      | 0,36     | $0,\!35$ | $1,\!38$      | 1,25          | $1,\!63$      | $1,\!57$      |
|  |             |                  |                                      | 470                      | $0,\!34$ | $0,\!34$ | $1,\!48$      | $1,\!28$      | $2,\!15$      | 1,75          |

ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ: ВЫПУСК 2

A. A. Bopucos u dp.

до 1 атм. Средние же значения тротилового эквивалента по импульсу составили 1,4–1,8.

Эксперимент продемонстрировал неравномерное распределение повышенных значений тротилового эквивалента в пространстве. Проведение взрывного процесса в заряде в режиме неидеальной детонации естественно приводило к резкому снижению эквивалента в области высоких амплитуд волны. Порог, с которого неидеальные режимы взрыва становятся более эффективными, чем детонационные взрывы идеальных BB, зависит от многих факторов, выяснение роли которых требует более подробных исследований.

Основные составляющие механизма процессов, контролирующих эффективность взрыва систем с распределенным в пространстве и времени тепловыделением, можно сформулировать следующим образом:

- 1. Взрывной процесс в заряде должен обеспечить высокую температуру газообразных продуктов реакции, достаточную для зажигания частиц металла и окислителя, когда они начинают расширяться при разрыве оболочки, т. е. реагирование энергетического материала в заряде должно быть достаточно глубоким.
- Ударная волна на начальной стадии также должна дополнительно нагреть частицы, чтобы поддержать быстрое разложение окислителя и зажигание металла, т.е. давление в заряде перед началом интенсивного расширения продуктов должно быть достаточно высоким.
- 3. Частицы с самого начала расширения гетерогенной смеси должны быть мелкими, т. е. близкими по размеру к начальным частицам компонентов заряда, чтобы их горение и разложение могло эффективно подпитывать ударную волну. Следовательно, физическая связь между индивидуальными частицами должна быть достаточно слабой. Желаемого сильно неоднородного потока продуктов при расширении можно добиться неоднородным распределением компонентов смеси по заряду.
- 4. Разлет гетерогенной смеси на начальной стадии должен обеспечить максимально неоднородную (максимальную по площади) поверхность контакта с воздухом, чтобы скорость окисления металла кислородом воздуха была достаточной для поддержания

А.А. Борисов и др.

взрывной волны, быстро удаляющейся от контактной поверхности. Обтекание крупных осколков гетерогенным потоком приведет не только к интенсификации смешения с воздухом, но также будет способствовать более быстрому дроблению конгломератов частиц, неизбежно возникающих в начале истечения. Неоднородное распределение быстро реагирующих компонентов в смеси будет способствовать не только лучшему дроблению конгломератов частиц, но и созданию долго живущих «горячих очагов» в расширяющихся продуктах, которые будут поддерживать реакцию в их смеси с воздухом, образующейся в ходе расширения.

Вышеуказанные составляющие процесса генерации взрывных волн указывают на то, что существенного превышения эффективности гетерогенных энергетических материалов над штатными гомогенными BB можно ожидать только в определенных диапазонах амплитуды взрывной волны.

#### Литература

- Сулимов А. А., Сукоян М. К., Борисов А. А. и др. Взрывчатый состав для скважин. Патент на изобретение № 2190585 от 10.10.2000. РФ.
- 2. Сулимов А.А., Сукоян М.К., Борисов А.А и др. Взрывчатый состав и заряд из него. Патент на изобретение № 2215725 от 23.05.2002. РФ.
- Сулимов А.А., Сукоян М.К., Борисов А.А. и др. // Материалы 3-й Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы». Черноголовка, 2006. С. 118.
- 4. Садовский М.А. Механическое действие воздушных ударных волн по данным экспериментальных исследований // В сб. «Физика взрыва». М.: Изд-во АН СССР, 1952. № 1. С. 20.
- Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П. и др. Физика взрыва. М.: Наука, 1975.

### ВЗРЫВЫ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛ–ТВЕРДЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ, ВПРЫСКИВАЕМЫХ В ВОЗДУХ ПЕРЕГРЕТЫМ КЕРОСИНОВЫМ ПАРОМ

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

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Объемно детонирующие топливно-воздушные смеси создают в окружающем воздухе ударные волны с амплитудой, не превышающей 15 атм вблизи границы облака и быстро спадающей при удалении от нее до величин в несколько атмосфер и менее атмосферы. Один из возможных путей увеличения амплитуды взрывных волн добавить в смесь окислитель и горючее в виде конденсированных компонентов с целью повысить плотность и энергосодержание облака. Наиболее перспективным представляется введение в исходный заряд комбинированной горючей добавки, например алюминия, который обеспечит высокий прирост энергии, вместе с углеводородным топливом, которое должно компенсировать убыль газовой фазы при окислении металла. Повышение энергии и плотности предполагает введение металла в концентрациях, сильно превышающих стехиометрические (как показывают предварительные опыты с малыми зарядами, наиболее эффективны смеси с составом 50%алюминий / 50% перхлорат аммония). Для того чтобы избыточный металл эффективно прореагировал с окружающим воздухом, необходимо обеспечить его эффективное перемешивание с достаточно большим объемом воздуха и зажигание. Это означает, что давление при взрыве исходного заряда должно быть таким высоким, чтобы двухфазная струя глубоко проникла в окружающие слои воздуха, а температура частиц — достаточно высокой для обеспечения их быстрого зажигания в воздухе. Однако, как показали опыты, если смесь алюминий / перхлорат аммония воспламеняется, еще находясь в оболочке, то истекающая из оболочки двухфазная горящая

струя действует как высокотемпературный факел, оттесняя контактирующие слои воздуха и препятствуя их эффективному перемешиванию с частицами металла. Для устранения этого нежелательного явления требуется подобрать такие условия истечения, чтобы частицы металла в двухфазной струе не горели, но были достаточно нагретыми, и чтобы их воспламенение обеспечивалось относительно слабым вторичным импульсом (например, ударной волной от дополнительного источника). В данной работе обсуждаются результаты соответствующих экспериментальных исследований.

В первой серии опытов заряд формировался в виде чередующихся слоев очень богатой смеси и смеси стехиометрического состава. С помощью специального инициирующего устройства стехиометрические слои зажигались последовательно один за другим. Истекающая струя вступала в химическое взаимодействие с воздухом, генерируя достаточно плавную волну сжатия с амплитудой около 2,5 атм на расстоянии 1,9 м от инжектора при максимальном давлении в инжекторе около 200 атм. Оцененный тротиловый эквивалент взрыва составил около 4.

Опыты, проведенные в аналогичной постановке с зарядом, увеличенным до 400 г (последовательное зажигание стехиометрических слоев и создание вторичной волны за счет быстрого сжигания последней порции смеси в заряде), привели к резкому снижению тротилового эквивалента взрыва. Обнаруженный эффект, по-видимому, объясняется образованием зоны горения на кромке расширяющейся струи, которая не обеспечивала поддержку быстро удаляющейся ударной волны и препятствовала эффективному смешению частиц металла с воздухом.

Вторую серию опытов проводили с целью организовать управляемое истечение нереагирующей двухфазной смеси алюминий / перхлорат аммония в воздух. Для этого вместо слоев стехиометрического состава, выталкивающих основную смесь в воздух, использовались вспомогательные заряды. Температура продуктов горения вспомогательных зарядов была ниже, что предотвращало образование горящего слоя между воздухом и истекающей струей. При соответствующем подборе конструкции заряда и выталкивающих смесь устройств (в которых наиболее эффективным охлаждающим агентом оказался керосин) были получены облака с более или менее равномерно распределенной конденсированной фазой. Инициирова-



**Рис.** 1 Пространственно-временная диаграмма взрывного эксперимента с зарядом массой 2,5 кг. Траектории фронтов: 1 — ударная волна, 2 — фронт свечения, 3 — кромка облака двухфазной смеси, 4 — момент инициирования облака. Точки 1–7 на оси времени соответствуют моментам инициирования вспомогательных зарядов

ние такого облака привело к взрыву, при котором волна свечения распространялась со скоростью около 2000 м/с.

Третью серию опытов с зарядами большой массы (около 2,5 кг) проводили на полигоне. На первой фазе формировалось нереагирующее облако смеси протяженностью около 6 м, которое инициировали с помощью дополнительного заряда стехиометрической смеси алюминий / перхлорат аммония, сгорающей в конвективном режиме. В опытах обнаружено интересное явление: фронт свечения распространялся по облаку со скоростью, превышающей 2 км/с, в то время как волна давления распространялась со скоростью около 300–400 м/с (рис. 1). Избыточное давление в волне было меньше 2 атм (рис. 2).

Видно, что, несмотря на очень низкие давления во фронте, волна имеет большую протяженность. Это свидетельствует о достаточно медленном сгорании топлива. В результате тротиловый эквивалент взрыва по давлению находился в диапазоне от 0,01 до 0,06, а по импульсу волны достигал 60.

Таким образом, можно сделать вывод, что высокая эффективность взрыва смеси твердого окислителя и алюминия, заключенной



**Рис.** 2 Профили давления на датчиках Д1–Д7, расположенных на разных расстояниях от заряда, во взрывном эксперименте с зарядом массой 2,5 кг

в прочную оболочку и сгорающей в конвективном режиме, достигается только на зарядах малой массы. Взрывы облаков двухфазных смесей, в которых окислитель и алюминий удалось предварительно смешать с воздухом и которые инициируются источником, генерирующим слабую ударную волну, характеризуются очень низкими тротиловыми эквивалентами по давлению и высокими тротиловыми эквивалентами по импульсу волны.

### ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОДВОДНОГО ВЗРЫВА, ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ БЫСТРОМ ИНЖЕКТИРОВАНИИ ГОРЯЧИХ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В ВОДУ

Р. Х. Ибрагимов, П. В. Комиссаров, А. А. Борисов, Г. Н. Соколов

> ИХФ РАН г. Москва, Россия

Ударные волны от взрыва конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) обычно обладают достаточно высокой амплитудой, но несут в себе малый импульс вследствие малой длительности положительной фазы сжатия. Следовательно, их способность производить работу разрушения существенно ограничена. Увеличение эффективности подводных взрывов связывают с использованием энергетических систем, продукты реакции которых способны реагировать с водой в процессе расширения. Работа взрыва при этом увеличивается за счет увеличения выделяемой энергии и создания двухфазной среды, которая служит долгодействующим поршнем, ускоряющим большую массу воды и многократно усиливающим волну сжатия, следующую за первичным фронтом. Аналогичный подход применим для увеличения эффективности взрывов ВВ в воздухе, однако при этом увеличивается амплитуда первичной ударной волны. В воде же, вследствие большой инерционности среды и большой скорости звука, основную работу при взрывах может производить именно вторичная волна сжатия, особенно при взаимодействии двухфазной среды с препятствиями. При этом важным фактором является то, что высокое давление реализуется на большой поверхности препятствия.

В данной работе исследовались условия, при которых взрывы смесей окислителя и алюминия, богатые металлом, приводят к интенсивной реакции несгоревшего алюминия в воде. Для этого необходимо, чтобы

Р.Х. Ибрагимов и др.

- частицы алюминия были нагреты до температуры воспламенения в водяном паре;
- (2) истекающие продукты имели запас тепла, способный испарить воду и нагреть пар до температуры воспламенения; и
- (3) продукты реакции быстро смешивались с водой и вызывали локальный подъем давления в окружающей воде.

Опыты проводились с инжекторами, в которых смеси перхлорат аммония (ПА) / алюминий / нитрометан (НМ) сжигались в режиме быстрого конвективного горения, а продукты впрыскивались в трубу, заполненную водой.

Измерения давления в воде и на торце трубы, противоположном инжектору, показали, что первичная ударная волна в воде несет в себе пренебрежимо малый импульс, тогда как сигнал от более плавной вторичной волны давления, регистрируемый торцевым датчиком, достигает 1,5 кбар в максимуме при длительности до 10 мс. Проведена видеосъемка процесса взаимодействия струи продуктов взрыва с водой в трубе. Формирование гетерогенного облака «парводород-вода» около инжектора приводит к движению воды со скоростью до 150 м/с. При этом отмечена интересная особенность: развитие реагирующего облака какое-то время происходит без движения поверхности водяного столба, т.е. реакция и рост давления как бы «заперты» в облаке, что объясняется очень низкой скоростью звука в гетерогенной среде. Измерен импульс давления, воздействующий на поршень, расположенный над поверхностью воды. По движению поршня оценена работа его перемещения (A) и мощность (W) (табл. 1).

Вследствие потерь, связанных с истечением части продуктов и трением, измеренный удельный импульс оказался в несколько раз меньше, чем оцененный по диаграммам давление-время для точки на торце трубы. Измерения выхода водорода отбором проб, хотя и показали наличие реакции алюминия с водой, дали повод предполагать, что не весь алюминий вступал в реакцию. Оценка проводилась по соотношению азота и водорода в пробах. Однако, вопервых, для сохранения целостности установки верхняя ее часть заполнялась пенополиуретаном, а водород в основном образовывался именно в верхней части и значительное его количество не попадало

Р.Х. Ибрагимов и др.

| P. X.         |   |
|---------------|---|
| Ибрагі        |   |
| 1M06          | _ |
| u             |   |
| $\partial p.$ |   |

### Таблица 1 Результаты опытов

| Амплитуда<br>сигнала<br>датчика<br>на дне,<br>бар | Амплитуда<br>сигнала<br>верхнего<br>датчика,<br>бар | Скорость<br>волны<br>давления,<br>м/с | Удельный<br>импульс,<br>с | А,<br>кДж | <i>W</i> ,<br>кВт | Состав смеси $Al/\Pi A/HM$ , $\Gamma$ | Высота<br>столба<br>воды,<br>мм | Воздушная<br>прослойка<br>над водой,<br>мм |
|---|---|---------------------------------------|---------------------------|-----------|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--|
| 50  | 1500  | 128                                   |                           |           |                   | 5,8/2,9/1,3                           | 610                             | 100  |
| 6   | 700   |                                       | 451                       | $1,\!58$  | 21,1              | 5,8/2,9/1,3                           | 610                             | 100  |
| $^{8,5}$  | 900   |                                       | 375                       | $^{2,3}$  | $13,\!4$          | 5,8/2,9/1,3                           | 610                             | 100  |
| 18  | 2070  |                                       | 321                       | $^{3,7}$  | 29,0              | 4,3/4,3/1,4                           | 610                             | 100  |
| 1600  | 800   | 117                                   | 320                       | $^{3,7}$  | $47 \ 7$          | 4,3/4,3/1,4                           | 650                             | 60   |
| 600   | 1000  | 625                                   | 215                       | 10,8      | $183,\!8$         | $4,\!3/4,\!3/1,\!4$                   | 650                             | 60   |
| 1000  | 900   |                                       | 278                       | $^{5,8}$  | $55,\!9$          | 4,3/4,3/1,4                           | 650                             | 60   |
| 1000  | 500   | 259                                   | 316                       | $^{4,0}$  | $54,\! 0$         | 4,3/4,3/1,4                           | 650                             | 60   |
| 750   | 1500  | 432                                   | 312                       | $1,\!0$   | 39,4              | 4,3/4,3/1,4                           | 742                             | 13   |
| 1000  | 1700  | 98                                    | 482                       | $^{0,6}$  | 16,3              | $4,\!3/4,\!3/1,\!4$                   | 545                             | 210  |
| 600   | 1000  | 202                                   | 437                       | $^{1,4}$  | 40,9              | 4,3/4,3/1,4                           | 650                             | 105  |
| 900   | 1100  |                                       | 333                       | $^{2,5}$  | $94,\!4$          | 4,3/4,3/1,4                           | 755                             | 0  |
| 1000  | 1400  | 292                                   | 461                       | $^{1,2}$  | $33,\!3$          | 5,7/3/1,3                             | 545                             | 210  |
| 450   | 550   | 374                                   | 437                       | $^{1,5}$  | $41,\!4$          | 5,7/3/1,3                             | 650                             | 105  |
| 800   | 550   | 446                                   | 407                       | $^{1,7}$  | $51,\!8$          | 5,7/3/1,3                             | 755                             | 0  |
| 900   | 1000  | 477                                   | 333                       | $^{2,2}$  | $^{82,0}$         | 4/4/2                                 | 755                             | 0  |

в пробу. Во-вторых, несмотря на предпринятые меры, небольшая часть газа, в основном водорода, все же вытекала из установки. Тем не менее, конденсированные продукты в трубе не содержали алюминия. Чтобы окончательно решить вопрос о полноте сгорания алюминия в воде, было проведено сравнение количества поглощенной водой энергии при взрыве исследуемого заряда с теплотой, выделяемой при взрыве заряда ТНТ равной массы. Остаточное тепло оказалось равным 24,5 ккал при расчетной величине (без учета теплопотерь) 26,6 ккал, что свидетельствует о практически полном реагировании алюминия. На основе измерений получили оценку для термического тротилового эквивалента взрыва смеси: он оказался равным 2,75.

Р.Х. Ибрагимов и др.

ЧАСТЬ 3

## ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

### О РАЗМЕРАХ ОЧАГОВ ГОРЕНИЯ НИТРОГЛИЦЕРИНОВЫХ ПОРОХОВ

#### В. Н. Маршаков, В. М. Пучков

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Исследования горения нитроглицериновых порохов показали, что очаги на поверхности горения можно рассматривать как совокупность поперечных волн. Эти волны распространяются по прогретому слою поверхности горящего образца в направлении, нормальном к направлению сгорания образца в целом. Размер же очага есть не что иное, как расстояние между двумя последовательными волнами. Размер очага в 10–15 раз больше толщины прогретого слоя, а на критическом диаметре горения помещается от двух до трех очагов максимального размера [1–4]. Показано, что для модельных порохов НБ и Н зависимости максимального размера очага от скорости горения имеют вид  $L_m = 2,6u^{-1,17}$  и  $L_m = 1,7u^{-1,15}$ ,  $[L_m] = м.$ 

Если принять, что показатели степени в законе скорости горения у порохов НБ и Н совпадают, то при любой заданной скорости горения максимальный размер очагов у пороха НБ примерно в 1,5 раза больше, чем у пороха Н. Заметим, что одинаковые скорости у порохов Н и НБ будут, когда давление при горении пороха Н будет примерно в два раза выше, чем при горении пороха НБ. Предпринята попытка определить, с какими параметрами волны горения может быть связано такое различие в размерах очагов порохов Н и НБ при одинаковых скоростях горения.

Проведен сравнительный анализ параметров зон горения порохов H и HБ (по данным [5] и собственным данным) и показано, что при одной и той же скорости горения у этих порохов

(1) равны температуры поверхности горения  $T_s$  (однозначная зависимость  $T_s(u)$ ) [6];

В. Н. Маршаков, В. М. Пучков

- (2) равны характерные толщины прогретого слоя по определению l = æ/u и экспериментально показано их равенство при  $u \le 0.3$  см/с;
- (3) близки по величине градиенты температуры у поверхности горения со стороны газовой фазы; они могут быть описаны зависимостями для пороха Н —  $\varphi_n = (13,6u+1,25) \cdot 10^4$  и для пороха НБ —  $\varphi_n = (10,1u+1,7) \cdot 10^4$ , где  $[\varphi_n] = {}^{\circ}C/cm$ , [u] = cm/c;
- (4) равны температуры первичного пламени  $T_a$  до давления 50 атм:  $T_a = 1090 + 245u, [T_a] = °C, [u] = см/с.$

Наряду с этим показано, что при одной и той же скорости расстояние от поверхности горения до первичного пламени (до  $T_a$ )  $h_a$  (ширина дымогазовой зоны) у пороха НБ в $\sim 2$ раза больше, чем у пороха Н: для пороха Н $-h_a=0,06u^{-0,736},$ тогда как для пороха НБ $-h_a=0,14u^{-0.6}.$ 

Такое различие в два раза может быть получено и с помощью оценок. Выше показано, что при одной и той же скорости горения температуры поверхности горения и температуры первичного пламени у порохов H и HБ одинаковы:  $T_{\rm sN} = T_{\rm sNB}$  и  $T_{a\rm N} = T_{a\rm NB}$ . В этом случае время реакции одних и тех же продуктов распада к-фазы в одном и том же диапазоне температур для этих порохов, можно полагать, будет одинаковым:  $t_{\rm N} = t_{\rm NB}$ . Определим время реакции как

$$t = \frac{h_a}{v},$$

гдеv — скорость горения продуктов распада к-фазы. Далее, можно записать

$$\frac{h_{a\mathrm{N}}}{v_{\mathrm{N}}} = \frac{h_{a\mathrm{NB}}}{v_{\mathrm{NB}}};$$

$$\frac{h_{a\mathrm{N}}}{h_{a\mathrm{NB}}} = \frac{v_{\mathrm{N}}}{v_{\mathrm{NB}}} = \frac{u_{\mathrm{N}}\rho_{\mathrm{N}}\rho_{g\mathrm{NB}}(p)}{u_{\mathrm{NB}}\rho_{g\mathrm{N}}\rho_{g\mathrm{N}}(p)} = \frac{\rho_{g\mathrm{NB}}(p)}{\rho_{g\mathrm{N}}(p)},$$

так как  $u\rho = v\rho_g(p)$  и  $u_N = u_{NB}$ , а  $\rho_N = \rho_{NB}$ . Поскольку  $\rho_g = p(RT_a/\mu)$  и  $\mu_N = \mu_{NB}$ , то  $h_{aN}/h_{aNB} = p_{NB}/p_N$ . Взяв  $u_N = 0.56p_N^{0.64}$  и  $u_{NB} = 0.9p_{NB}^{0.65}$ , при  $u_N = u_{NB}$  получим:  $p_{NB}/p_N = (0.56/0.9)^{1/0.65} = 0.48$ , а  $h_{aNB}/h_{aN} = p_N/p_{NB} = 2.08$ . Таким образом, как и в эксперименте, ширина дымогазовой зоны у пороха НБ примерно в 2 раза больше, чем у пороха Н.

В. Н. Маршаков, В. М. Пучков

Вместе с тем, обнаружено, что зависимость отношения максимального размера очага  $L_m$  к ширине дымогазовой зоны  $h_a$   $(L_m/h_a)$  от скорости горения для порохов Н и НБ описывается одинаковой формулой:  $L_m/h_a = 5.2u^{-0.54}$ , [u] = мм/c, что, по мнению авторов, указывает на определяющую роль структуры газовой фазы (пламени) на размеры очагов горения.

Сделаем оценки соотношения размеров очагов в порохах H и HБ при одинаковой скорости горения. Будем считать, что протяженность очага — это расстояние от фронта одной поперечной волны до фронта следующей волны, возникающей на «подошве» первой. Тогда размер очага определяется временем зажигания (воспламенения) «подошвы» первой волны. Воспользуемся результатами работ [7, 8].

В цитируемых работах для воспламенения пороха приняты следующие условия: величина производной температуры в конденсированной фазе должна быть меньше критической, а температура поверхности в момент зажигания должна достигнуть величины температуры поверхности  $T_s$  в стационарном режиме горения. Если тепловой поток меньше критической величины, воспламенение произойдет, когда температура достигнет значения  $T_s$ . Случай сильного теплоподвода из газовой фазы не рассматривается. В этом случае время воспламенения определяется временем, необходимым для прогрева к-фазы. Время воспламенения может быть найдено из решения нестационарного уравнения теплопроводности в порохе, на поверхности которого задан тепловой поток  $j_s = \alpha(T_a - T_0)$ , где  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи от газа к пороху, а  $T_a$  — температура горячих газов. Решение уравнения имеет вид

$$\theta = (\theta_g - 1) \left[ \operatorname{erfc} \left( -\frac{\xi}{2\tau^{0,5}} \right) - \exp\left(\tau - \xi\right) \operatorname{erfc} \left( \frac{\xi}{2\tau^{0,5}} \right) + \tau^{0,5} \right] \,,$$

где

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_s^0 - T_0}; \quad \theta_g = \frac{T_a - T_0}{T_s^0 - T_0}; \quad \xi = \frac{\alpha x}{\lambda_1},; \quad \tau = \frac{\alpha^2 t}{\rho_1 c_1 \lambda_1}.$$

Время воспламенения  $\tau$  вычисляется как время достижения на поверхности пороха ( $\xi = 0$ ) температуры  $\theta = 1$ :

$$1 = (\theta_g - 1) \left[ 1 - \exp(\tau) \operatorname{erfc} \left( \tau^{0,5} \right) \right] \,.$$

В. Н. Маршаков, В. М. Пучков

95

Поскольку при одной и той же скорости горения порохов H (индекс N) и HБ (индекс NB)  $\theta_{qN} = \theta_{qNB}$ , получаем соотношение:

$$\exp\left(\tau_{\rm N}\right) {\rm erfc}\left(\tau_{\rm N}^{0,5}\right) = \exp\left(\tau_{\rm NB}\right) {\rm erfc}\left(\tau_{\rm NB}^{0,5}\right)\,,$$

откуда из-за однозначности функций следует

$$\frac{\alpha_{\rm N}^2 t_{\rm N}}{\rho_{\rm 1N} c_{\rm 1N} \lambda_{\rm 1N}} = \frac{\alpha_{\rm NB}^2 t_{\rm NB}}{\rho_{\rm 1NB} c_{\rm 1NB} \lambda_{\rm 1NB}}$$

и, поскольку  $\rho_{1N}c_{1N}\lambda_{1N} = \rho_{1NB}c_{1NB}\lambda_{1NB}$ , то

$$\frac{t_{\rm N}}{t_{\rm NB}} = \left(\frac{\alpha_{\rm NB}}{\alpha_{\rm N}}\right)^2 = \left(\frac{j_{s\rm NB}}{j_{s\rm N}}\right)^2$$

Если допустить, что тепловой поток можно определить как  $j_s = \lambda \varphi_n$  (как в волне горения), и считать, что  $\lambda_{gN} = \lambda_{gNB}$  (идеальный газ, диапазон давлений 0,1–10 МПа [9]), то

$$\left(\frac{j_{s\rm NB}}{j_{s\rm N}}\right)^2 = \left(\frac{\varphi_{n\rm NB}}{\varphi_{n\rm N}}\right)^2$$

Соотношение градиентов можно оценить двумя способами.

I. Если определить градиент температуры как  $\varphi_n = (T_a - T_s)/h_a$ , где  $h_a$  — ширина дымогазовой зоны, то, как показано выше, при одной и той же скорости горения порохов Н и НБ градиенты соотносятся как  $h_{a\rm NB}/h_{a\rm N} = p_{\rm N}/p_{\rm NB} = 2,08$ . Кроме того,  $(T_{a\rm N} - T_{s\rm N}) = (T_{a\rm NB} - T_{s\rm NB})$ . Отсюда следует

$$\left(\frac{\varphi_{n\rm NB}}{\varphi_{n\rm N}}\right)^2 = \left(\frac{h_{a\rm NB}}{h_{a\rm N}}\right)^2 = \left(\frac{1}{2,08}\right)^2 = 0.23;$$

$$\frac{t_{\rm N}}{t_{\rm NB}} = \left(\frac{\alpha_{\rm NB}}{\alpha_{\rm N}}\right)^2 = \left(\frac{j_{s\rm NB}}{j_{s\rm N}}\right)^2 = \left(\frac{\varphi_{n\rm NB}}{\varphi_{n\rm N}}\right)^2 = 0.23;$$

$$t_{\rm N} = 0.23t_{\rm NB},$$

т.е. время зажигания пороха НБ примерно в 4 раза больше времени зажигания пороха Н.

II. Градиент температуры, полученный экспериментально (см. выше), зависит от скорости горения, и в диапазоне  $0.1 \le u \le 1 \text{ см/c}$ , в среднем  $\varphi_{n\text{NB}}/\varphi_{n\text{N}} \approx 0.83$  и  $t_{\text{N}}/t_{\text{NB}} = (0.83)^2 = 0.68$ ,

В. Н. Маршаков, В. М. Пучков
т.е. время зажигания второй поперечной волны у пороха HБ примерно в 1,5 раза больше, чем у пороха H.

Хотя оба варианта оценок и способы определения градиента температуры при зажигании весьма приближенные, тем не менее, они дают результат, согласующийся с экспериментом: если считать, что скорости распространения поперечных волн у порохов Н и НБ близки, то размер очагов пороха НБ будет больше очагов пороха Н в 1,5–4 раза.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 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.
- Маршаков В. Н., Истратов А. Г., Пучков В. М. Неодномерный фронт горения составов на основе нитроклетчатки и нитроглицерина // Физика горения и взрыва, 2003. Т. 39. № 4. С. 100–106.
- Истратов А. Г., Маршаков В. Н. Структура поперечной волны при горении нитроглицеринового пороха // Химическая физика. 2006. Т. 25. № 5. С. 37–42.
- Маршаков В. Н., Истратов А. Г. Критический диаметр и поперечные волны при горении порохов // Физика горения и взрыва, 2007. Т. 43. № 2. С. 72–78.
- Зенин А. А. Процессы в зонах горения баллиститных порохов // Физические процессы при горении и взрыве. — М.: Атомиздат, 1980. С. 68.
- Зенин А. А., Новожилов Б. В. Однозначная зависимость температуры поверхности баллистного пороха от скорости горения // Физика горения и взрыва, 1973. Т. 9. № 2. С. 246–249.
- Либрович В.Б. О воспламенении порохов и взрывчатых веществ // ПМТФ, 1963. Т. 6. С. 74–79.
- Зельдович Я.Б., Лейпунский О.И., Либрович В.Б. Теория нестационарного горения пороха. — М.: Наука, 1975.
- Полежаев Ю. В. Теплопроводность // Физический энциклопедический словарь. — М.: Сов. Энциклопедия, 1966. Т. 5. С. 150–153.

В. Н. Маршаков, В. М. Пучков

# О РЕЖИМАХ БЫСТРОГО ГОРЕНИЯ И НЕИДЕАЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИИ ДЫМНОГО ПОРОХА

# Б. С. Ермолаев<sup>1</sup>, А. А. Беляев<sup>1</sup>, К. А. Слепцов<sup>2</sup>, С. Ю. Жарикова<sup>2</sup>

 $^{1}$ ИХФ РАН

г. Москва, Россия <sup>2</sup>Московский инженерно-физический институт г. Москва, Россия

Дымный порох — энергетический материал, получаемый механическим смешением нитрата калия, серы и древесного угля в пропорции 75/10/15 или близкой к ней. Для современной науки о горении и взрыве дымный порох интересен не столько как исторический объект, а, прежде всего, как вещество, обладающее рядом уникальных свойств, многие из которых до сих пор не имеют ясной интерпретации.

В данной работе изложены результаты численного моделирования режимов быстрого конвективного горения и неидеальной детонации дымного пороха. Для анализа выбраны четыре характерных эксперимента, которые проводились с зарядами дымного пороха, заключенными в цилиндрические оболочки [1–3]. Расчеты проводились с помощью компьютерных программ, разработанных ранее в квазиодномерном приближении применительно к переходу горения в детонацию и конвективному горению унитарных зерненных порохов [4]. В программах используется квазиодномерное приближение процесса. Для определения входных параметров модели, ответственных за характеристики и уравнение состояния продуктов горения дымного пороха, были проведены термодинамические расчеты по программе TDS [5]. Ниже приведено краткое описание опытов и результаты численного моделирования.

1. Если заряд дымного пороха, заполняющий канал замкнутой

Б. С. Ермолаев и др.

прочной оболочки длиной 200 мм, поджечь у закрытого торца спиралью накаливания, то возникает конвективное горение, которое после сравнительно короткого участка ускорения достигает скорости около 270 м/с. Давление в волне повышается линейно с темпом нарастания около 200 МПа/мс. При подходе волны давления к закрытому торцу заряда возникает отраженная волна, которая бежит по горящему пороху со скоростью около 900 м/с с максимальным давлением около 500 МПа.

Численное моделирование полностью воспроизводит картину процесса, наблюдаемую в этом эксперименте, а расчетные и измеренные характеристики волны конвективного горения и отраженной волны сжатия находятся в количественном согласии.

 Если сохранить те же условия опыта, но увеличить длину заряда, например, до 240 мм, то скорость волны на конечном отрезке заряда возрастает до 400 м/с. Однако при дальнейшем увеличении длины заряда (опыты проводились с зарядами длиной до 1,5 м) скорость волны не изменяется.

Численное моделирование воспроизводит рост скорости волны горения до 400 м/с и сохранение этой скорости на большей части 1,2-метровой длины заряда. Волна распространяется в режиме конвективного горения. Скорость волны контролируется «проб-кой», представляющей собой слой сильно уплотненного дымного пороха, практически лишенного газопроницаемости, который образуется перед фронтом пламени.

3. При взрывном инициировании в заряде дымного пороха устанавливается процесс, который, чаще всего, имеет скорость, близкую к 400 м/с. Однако, если подобрать условия опыта (промежуточный детонатор с подходящими свойствами, прочная оболочка, измельчение дымного пороха), то можно получить волну, скорость которой после переходного участка устанавливается на уровне 1100–1300 м/с. О природе режимов горения со скоростью 400 и 1100–1300 м/с высказывались различные предположения [1–3].

При численных расчетах взрывное инициирование моделировали, задавая импульсный вдув продуктов горения через торец заряда. Интенсивность вдува подбирали таким образом, чтобы

Б. С. Ермолаев и др.

инициирующая волна имела амплитуду выше 1 ГПа. Результаты расчетов качественно воспроизводят эксперимент. Если длительность вдува недостаточна, то после инициирования давление падает и формируется волна конвективного горения с «пробкой», аналогичная той, что рассмотрена выше. При большей длительности вдува возникает неидеальная детонационная волна, скорость которой после переходного участка может выйти на постоянный уровень. Взрывное горение дымного пороха во фронте волны возбуждается в результате вязко-пластического разогрева поверхности частиц при схлопывании пор. При уменьшении размера частиц дымного пороха (от номинального значения 0,4 до 0,05 мм) устойчивость волны повышается, а скорость возрастает от 900 до 2100 м/с, оставаясь существенно ниже расчетной идеальной скорости детонации дымного пороха (2500 м/с при плотности 1 г/см<sup>3</sup>). Зона реакции, даже в случае 50-микронных частиц, имеет протяженность более 300 мм, а профиль давления имеет максимум за передним фронтом волны.

4. Если оболочка имеет низкую прочность (тонкостенные трубки из пластика или меди), то при поджигании спиралью накаливания в дымном порохе возникает характерный процесс горения, который сопровождается звуковым эффектом, отдаленно напоминающим стрельбу из автомата. На трубке, оставшейся после опыта, можно видеть ряд небольших одинаковых отверстий, отстоящих одно от другого на равном расстоянии, которое составляет для разных трубок 100–200 мм. Отверстия имеют непосредственное отношение к механизму процесса, не позволяя давлению в волне горения быть выше некоторого предела. Скорость волны в среднем поддерживается постоянной, что проверялось на зарядах длиной до 2 м. В зависимости от свойств оболочки и диаметра заряда величина средней скорости изменяется от нескольких метров в секунду для пластиковых трубок до ~ 100 м/с для трубок из меди.

Для проведения расчетов модель конвективного горения была модифицирована с тем, чтобы учесть механизм локального разрыва оболочки с образованием отверстия. Расчеты качественно воспроизводят «пульсирующую» картину конвективного горения, однако расстояние между соседними разрывами оболочки оказа-

Б.С. Ермолаев и др.

лось значительно меньше, чем в эксперименте. По результатам расчетов предложен механизм возникновения пульсаций.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-03-32097 и № 06-03-22002 НЦНИ).

### Литература

- 1. Беляев А.Ф., Курбангалина Р.Х. Осуществление режима детонации дымного пороха // ЖФХ, 1964. Т. 38. № 3. С. 579–583.
- Ермолаев Б. С., Сулимов А. А., Фотеенков В. А. и др. Природа и закономерности квазистанционного пульсирующего конвективного горения // Физика горения и взрыва, 1980. Т. 16. № 3. С. 24–34.
- Foteenkov V.A., Sulimov A.A., Korotkov A.I. 1991. Explosion development in charges of black powder. 16th Pyro. Seminar (International). Jonkoping, Shweden. 121–130.
- 4. Ермолаев Б. С., Беляев А. А., Сулимов А. А. Численное моделирование перехода горения в детонацию в пироксилиновых порохах // Химическая физика, 2004. Т. 23. № 1. С. 62–72.
- Victorov S. B. 2002. The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transitions on detonation properties of aluminized explosives. 12th Detonation Symposium (International). San Diego, CA. 369–96.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИНИТРАМИНОВ И ИХ ЭФИРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ

#### С.С. Новиков, Е.К. Новикова, Н.Ф. Пятаков

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Уровень скорости горения циклических полинитраминов и их эфиров при заданном давлении газа, а также зависимость скорости горения от давления — базовые характеристики стационарного режима горения наряду с пределами горения, факторами устойчивости горения по отношению к внешним воздействиям и условиям перехода горения в детонацию [1]. Состав ( $C_aH_bO_cN_d$ ), строение молекул, энергия связи, энтальпия образования и теплота сгорания — таковы лишь некоторые важнейшие характеристики энергетических конденсированных систем (ЭКС). Термическое разложение ЭКС в конденсированной фазе (с экзотермическим эффектом) существенно влияет на фундаментальные закономерности стационарного горения, его устойчивость, а также пределы стационарного горения по давлению и начальной температуре.

В данной работе проведены исследования закономерностей горения и, в частности, зависимости скорости горения от давления для восьми индивидуальных взрывчатых веществ (BB) — циклических полинитраминов и их эфиров. Для сравнения в число исследованных веществ включены штатные BB: гексоген (RDX) и октоген (HMX) [2, 3]. Эксперименты проводились в «бомбе постоянного давления», заполненной газообразным азотом. Установлено, что при давлении азота от 1 до 150 атм все исследованные вещества горят стационарно. Полученные зависимости скорости горения от давления азота представлены в виде закона скорости горения  $U_m(P) = U_0 P^{\nu}$  с соответствующим каждому веществу значением показателя  $\nu$ .

Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 1.

С. С. Новиков и др.

 $Q_p$ , Формула,  $T_{\pi\pi},$  $\Delta H_f^0$ Рмин N⁰ KБ, ккал/кг кк,  $\rho_{\rm npec}$ Шифр  $M_{\scriptscriptstyle \rm B}$  $\nu$ химическое п/п %  $^{\circ}\mathrm{C}$ % ккал/моль г/см<sup>3</sup> (при атм название  $\rho = 1.6 \ r/cm^3$  $(CH_2NNO_2)_4C_4H_8O_8N_8$ 13561 HMX 29628021,6670,8517,921,7251 октоген [4]O(CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> -48,12 ДОК 16826450 $1,\!48$  $^{1,4}$ 46501160 (-2,1)1,4-диоксиоктоген  $(CH_2NNO_2)_3C_3H_6O_6N_6$  $21,\!6$ 670,793 RDX 22220514,1 $1,\!69$ 51350гексоген [4]CH<sub>2</sub>(NNO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> -22,411230  $O\Gamma$ 17856 0,84  $1,\!6$ 98584 21(-21,5)оксигексоген (1170)(CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> 5ΓΠΓ 40,68 50 0,49 2362361,66 20гептоген (CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> 32,56 ОГП 1925842 0,83 155 $1,\!59$ 651110 оксигептоген -27,2)(CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>  $\overline{7}$ 176214 72,8 ДНП 330,75-2,31,540 1170N, N'-динитропиперазин (CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> 8  $\Pi H\Gamma$ 1621355044 0,43  $^{5,5}$  $1,\!63$ 1 1260пентоген

Таблица 1 Характеристики горения циклических нитраминов и их простых эфиров

103



Рис. 1 Измеренные зависимости массовой скорости горения  $U_m$  от давления  $P_{\text{атм}}$ : 1 — октоген (HMX), 2 — 1,4-диоксиоктоген (ДОК), 3 — гексоген (RDX), 4 — оксигексоген (ОГ), 5 — гептоген (ГПГ), 6 — окси-гептоген (ОГП), 7 — N,N'-динитропиперазин, 8 — пентоген (ПНГ)

Получены достоверные количественные данные, показывающие, что определенные изменения структуры молекул вещества, имеющих в своем составе так называемые эксплозофорные нитраминные N–NO<sub>2</sub>-группы, могут регулировать уровень скорости горения при данном давлении. Проведен детальный анализ полученных закономерностей горения полинитраминов и их эфиров. На основе проведенных исследований сформирована общирная база данных по закономерностям горения линейных и циклических полинитраминов.

Наблюдаемые уровни скоростей горения и зависимости скоростей горения от давления определяются структурой волн горения и, в частности, такими факторами, как тепловыделение в конденсированной фазе, температура горящей поверхности, диспергирование конденсированной фазы с горящей поверхности, а также ширина «темной» зоны, разделяющей горящую поверхность и зону светящегося пламени, в котором достигается максимальная температура равновесных газообразных продуктов горения (N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O,...). Состав и температура продуктов горения могут быть определены стандартными термодинамическими расчетами.

С. С. Новиков и др.

В данной работе проведен детальный анализ полученных экспериментальных результатов. Предпринята попытка установить влияние химической структуры и состава молекул циклических полинитраминов и их простых эфиров на скорость горения  $U_m(P)$ , показатель степени  $\nu$  в законе скорости горения и другие физикохимические свойства. Выражена надежда, что компьютерное моделирование [4, 5] и прогнозирование с учетом некоторых предположений о кинетике превращения этих веществ в волнах горения, позволит найти адекватное представление о связи структуры молекул ВВ с зависимостью скорости их горения от давления, а также с величиной показателя  $\nu$  и другими физико-химическими характеристиками.

### Литература

- Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / Под ред. академика Б. П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. 596 с. Нитрамины. С. 280.
- Новиков С.С., Пятаков Н.Ф., Рысакова-Ромашкан О.П., Вьюнова И.Б. О зависимости скорости горения взрывчатых веществ гетероциклических нитраминов от давления // Сб. докладов научной конференции ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, 2000. С. 67.
- Новиков С. С., Матюпин Ю. Н., Пятаков Н. Ф., Вьюнова И. Б. Полинитрамины — перспективы использования в ТРТ // Ракетные двигатели и проблемы их применения для освоения космического пространства / Под ред. И. Г. Ассовского, О. Хайдна. —М.: 2003. С. 57–58.
- 4. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир. 1990.
- 5. Зефиров Н.С. Компьютерый синтез. М.: Изд-во МГУ, Химия, 1997.

## МОДЕЛЬ К-ФАЗНОГО ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

#### С.В. Чуйко, Г.В. Нечай, Ф.С. Соколовский

ИХФ РАН

г. Москва, Россия

Представлена теоретическая модель к-фазного гетерогенного катализа (ГК) горения топлив. Наблюдения, говорящие о локальном характере действия ГК, и общность ряда макрозакономерностей влияния различных ГК, послужили основанием построить физическую по сути модель, включающую всю сложную химию процесса в ограниченное число параметров. Эффективность катализа будем оценивать величиной  $Z = U_k/U_0$ , где  $U_k$  и  $U_0$  — скорости горения топлива с добавкой ГК и без нее.

К фактам, требующим изучения, следует отнести следующие экспериментально установленные зависимости, не нашедшие объяснения в известных теориях катализа [1]:

- (a)  $Z \sim C_K^n$ , 0,04  $\leq n \leq$  0,33; наиболее вероятно n = 0,1-0,18 (при  $C_K = 1-2$  %(вес.);
- (б)  $Z\sim d_K^{-m},$  при  $d\leq 10$  мк<br/>м $m\approx 0,1;$  при  $d_K\geq 10$ мк<br/>м $m\approx 0,2\text{--}0,35;$
- (в)  $Z \sim U_0^s$ , где *s* может быть как больше, так и меньше нуля, причем второй случай представляет наибольший практический интерес, и здесь s = -(0,1-0,6);
- (г) при  $C_K = 2-20 \,\%(\text{вес.})$  зависимость  $Z(C_K)$  может иметь максимум;
- (д) при экстраполяции на Z = 1 при не слишком высоких значениях  $U_0$  и P при  $d_K \ge 1,5$  мкм кривая  $Z(C_K)$  выходит на ось  $C_K$  не при нулевом значении концентрации, а при  $C_* \sim 0.02$ –0.1% (вес.);

С.В. Чуйко и др.

(e) температурный коэффициент скорости горения катализированной системы β<sub>K</sub> меньше, чем у исходной (β<sub>0</sub>), причем β<sub>K</sub>/β<sub>0</sub> ~ 0,7–0,95, что близко к диапазону изменения скорости горения при вводе ГК.

Совпадение величин n, m и s для разных по химической природе систем и катализаторов указывает на существование некоторых общих факторов физической природы.

Опишем основную идею, лежащую в основе предлагаемой модели. Ввод добавки в топливо вызывает теплозатраты на прогрев частиц ГК, что может привести к падению скорости горения при превышении некоторой величины концентрации катализатора [2]. Прогреваясь вместе с топливом (и за счет топлива) в волне горения добавка не проявляет своих «каталитических» свойств вплоть до некоторой критической температуры Т<sub>\*</sub>. При достижении T<sub>\*</sub> включается химический механизм «катализа» горения, и некоторый прилегающий к частице катализатора слой топлива (назовем его «сферой выгорания») выгорает со скоростью  $U_* > U_0$ . Величина  $U_*$  есть скорость «проскока» фронта реагирования по «сфере выгорания». Глубина проскока равна  $d + \ell$ , где d — размер частицы катализатора, а  $\ell$  — эффективный размер слоя топлива, на который оказывает воздействие катализатор. Этот последний размер связан с размерами реакционной зоны исходного топлива, т.е.  $\ell \sim a/U_0$ , и с температурой  $T_*$ . Введем параметры задачи:  $\phi = U_0/U_*$  и  $k = \ell U_0/$ æ. Их выбор обусловлен спецификой действия катализатора в волне горения и определяющей ролью горения базового топлива [3] в процессе катализа. Скорость горения топлива вычисляется по скорости сгорания его элементарной ячейки, приходящейся на одну частицу катализатора. Размер этой ячейки Н связан с объемной концентрацией частиц C и их размером d как  $H = d(aC^{-1/3})$ , где  $a = const \sim 0.5$ –1.5. Время сгорания ячейки топлива  $\tau$  складывается из времени выгорания сферы размером  $d + \ell$  со скоростью  $U_*$ и времени сгорания остального участка топлива  $H - (d + \ell)$  со скоростью  $U_0$ :

$$\tau = \frac{d+\ell}{U_*} + \frac{H-(d+\ell)}{U_0}$$

Отсюда следует выражение для эффективности действия катализатора:

С. В. Чуйко и др. 107

$$Z = \frac{U}{U_0} = \left(1 - (1 - \phi)\left(1 + \frac{1 + k\omega}{U_0 d}\right)a^{-1}C^{1/3}\right)^{-1}.$$
 (1)

Выражение (1) позволяет определить эффективность действия катализатора в зависимости от его концентрации, размера частиц и скорости горения исходного топлива. Конкретный механизм действия катализатора входит в формулу через параметры  $\phi$  и k. Предельное значение эффективности ввода 1%(вес.) ГК при  $\phi = 0$ ,  $\ell/d = 0$  и a = const = 1, как следует из формулы (1), равно  $Z_{\text{max}} = 1,276$ , что вполне согласуется с реальными данными экспериментов.

Формула (1) справедлива при упорядоченном расположении частиц катализатора и отсутствии пересечения расчетных сфер выгорания. При высоких концентрациях необходимо учитывать наложение сфер действия катализатора. С учетом пересечения выгорающих сфер эффективность катализа такова:

$$Z_f = \left(1 - (1 - \phi) \left[1 - \left(1 - a^{-1} C^{1/3}\right)\right] \left(1 + \frac{k \omega}{U_0 d}\right)\right)^{-1}.$$
 (2)

Поглощение тепла частицами катализатора приводит к снижению скорости горения, которое может быть весьма существенным, особенно при высоких концентрациях добавки.

Проведем анализ полученных выражений. При определенных условиях для обработки данных достаточно применить формулу (1). При малых  $C \ (\leq 0,1)$  можно пренебречь теплопотерями в частицы катализатора, а если и  $kæ/(U_0d) \leq 1$ , то можно пренебречь пересечением выгорающих сфер.

Экспериментальные данные были построены в координатах  $(1 - 1/Z) = f(C^{1/3})$ . По теории эта функция линейная, а тангенс угла наклона соответствует величине  $(1 - \phi)(1 + k æ/(U_0 d))$ . Экспериментальные данные полностью согласуются с этой зависимостью.

Для сравнения модели с фактами (а)–(в) и (е) дифференцированием выражения (2) определили показатели степенных зависимостей m, n и s. При  $C_K = 0,01-0,05$ , Z = 1,2-1,6 и  $\phi = 0-0,5$  указанные показатели лежат в пределах: n = -0,1-+0,16 (при  $n \neq 0$  кривая  $Z(C_K)$  имеет максимум, что отвечает эксперименту, факт (г)); -m = 0-0,28 и -s = 0,09-0,82.

С.В. Чуйко и др.

Для смесевых твердых топлив (СТТ) типичные значения k = 0.15-0.25,  $\phi = 0.4-0.6$ , а для чистого перхлората аммония (ПХА) k = 0.35-0.43,  $\phi = 0.1-0.2$ . Используя характерные значения  $\phi$  и k, из формулы (2) получаем пределы изменения показателей n, m и s:

- (a) C = 0,01-0,05, n = 0,1-0,15 для СТТ и n = 0,6-0,8 у чистого ПХА как монотоплива;
- (б) d = 1-5 мкм, -m = 0,05-0,1 для CTT;
- (в) при  $\partial \phi / \partial U_0 = 0$ : -s = 0, 1-0, 3; при  $U_* = const$ :  $-s = 0, 2 \dots 0, 8$ .

Характер кривой  $Z(C_K)$  отвечает опыту: быстрый рост при малых  $C_K$ , насыщение и спад. Из выражения (1) очевидна возможность факта (г): конкуренция теплоотвода в ГК и ускорения горения порождает максимум на кривой  $Z(C_K)$ . Теплоотвод в частицы ГК объясняет факт (д).

Вычислено влияние ввода ГК на температурный  $\beta$  и барический  $\nu$  коэффициенты топлива: при -s = -0, 1-0, 8 должно быть  $\beta_K/\beta_0 = 0, 6-1, 1,$  что не противоречит (e).

Таким образом, все характерные показатели имеют величины, согласующиеся с опытом, а модель гетерогенного катализа, основанная на учете локального характера воздействия ГК на горение, правильно отражает основные наблюдаемые в опыте закономерности.

#### Литература

- Беляев А. Ф., Бахман Н. Н. Горение гетерогенных конденсированных систем. — М.: Наука, 1967.
- Чуйко С.В., Соколовский Ф.С., Нечай Г.В. Тепловая устойчивость горения базовой подсистемы компонентов смесевого топлива // Химическая физика, 2007. Т. 26. № 6. С. 48–57.
- Нечай Г. В., Соколовский Ф. С., Чуйко С. В. Влияние свойств базовой подсистемы компонентов на характеристики горения смесевого топлива // Химическая физика, 2006. Т. 25. № 8. С. 47–54.

# ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ НА ГОРЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКТОГЕНА И АЛЮМИНИЯ

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

### $^{1}$ ИХФ РАН

г. Москва, Россия <sup>2</sup>Московский инженерно-физический институт (Государственный университет) г. Москва, Россия

Энергетические конденсированные системы (ЭКС), содержащие октоген, представляют значительный интерес с точки зрения их использования в ракетных двигателях на твердом топливе (РДТТ). Однако из-за невозможности расширения диапазона скоростей горения таких ЭКС их применение ограничено [1]. Для управления баллистическими характеристиками октоген-содержащих ЭКС используются различные методы модификации таких составов.

В работе проведено комплексное экспериментальное исследование структуры и параметров горения монотоплива и алюминийсодержащих составов на основе октогена при изменении дисперсности компонентов. Объектами исследования являлись исходные компоненты, насыпные и прессованные составы на их основе, а также продукты сгорания, отобранные с поверхности горения методом «вращающегося барабана». В качестве исходных компонентов использованы: октоген двух видов — микродисперсный марки «Б» (МДО), ультрадисперсный (УДО) и алюминий — микронный (АСД-6) и ультрадисперсный (АLEX<sup>TM</sup>). Ультрадисперсный октоген получен методом криохимического синтеза, детали которого изложены в работе [2]. Модельные составы состояли из 75% ок-



**Рис.** 1 Изображения частиц ультрадисперсного октогена: (*a*) исходный порошок по данным СЭМ; (*б*) после обработки ультразвуком (ACM)

тогена и 25% алюминия. Всего изучено 4 состава: МДО/АСД-6, МДО/АLEX<sup>TM</sup>, УДО/АСД-6 и УДО/АLEX<sup>TM</sup>.

Морфология и размер частиц компонентов, структура поверхности составов и структура частиц продуктов сгорания (агломератов) оценивались методами атомно-силовой микроскопии (NTEGRA PRIMA BASIC, OAO «НТ-МДТ», Россия), растровой (QUANTA 3D, FEI, Нидерланды) и сканирующей (PHENOM, FEI, Нидерланды) электронной микроскопии. Содержание алюминия в продуктах сгорания оценивалось по результатам совмещенного термического анализа (STA 409PC NETZSCH, Германия). Как показали результаты микроскопии, частицы алюминия имеют сферическую форму и среднемассовый диаметр 3,3 мкм (АСД-6) и 183 нм (ALEX<sup>TM</sup>). Частицы МДО представляют собой крупнопризматические кристаллы размером 100–200 мкм, а УДО является совокупностью капиллярно-пористых тел (рис. 1, a), образованных кристаллитами растворенного октогена (рис. 1, b), слабо связанными между собой «мостиками» в зонах контакта.



**Рис.** 2 Скорости горения составов на основе октогена и алюминия при разной дисперсности компонентов и разных способах смешения: 1 — сухое смешение, 2 — ультразвуковое смешение

Методом БЭТ-анализа (FlowSorb, Micromeritics, USA) определена величина удельной поверхности как для исходных компонентов, так и для смесей на их основе. Наибольшая удельная поверхность (4,6 м<sup>2</sup>/г) наблюдается у состава УДО/ALEX<sup>TM</sup>, а наименьшая (0,5 м<sup>2</sup>/г) — у МДО/АСД-6.

Для монотоплив из МДО и УДО определены скорости горения в диапазоне давлений от 20 до 100 атм. Результаты показали, что скорости горения обоих видов октогена практически одинаковы и совпадают с литературными данными [3].

Для составов МДО/ALEX<sup>TM</sup> и УДО/ALEX<sup>TM</sup> определены скорости горения в диапазоне давлений от 20 до 100 атм. Замена штатного октогена на ультрадисперсный при давлении азота 100 атм, несмотря на увеличение пористости на 2%–3%, приводит к уменьшению скорости горения на 20%. Конденсированные продукты горения, отобранные при давлении 60 атм, представляют собой сферические частицы с размерами от 30 до 200 мкм, на поверхности которых находятся частицы оксида алюминия с размерами около 100 нм. Совмещенный термический анализ показал, что содержание активного алюминия в продуктах горения практически не зависит от дисперсности октогена и составляет 5%.

При приготовлении образцов использованы два метода смешения компонентов: «мокрое» смешение в диэтиловом эфире при по-

мощи ультразвукового гомогенизатора (SONOPULS HD 2070) и сухое смешение. Насыпные смеси и поверхность прессованных составов исследованы методами электронной и атомно-силовой микроскопии.

Для составов, приготовленных методом ультразвукового смешения, определены скорости горения при начальном давлении 60 атм. Максимальную скорость имеет состав МДО/ALEX<sup>TM</sup> при пористости 12%, а не смесь из ультрадисперсных компонентов, пористость которой составляет 16%. Подобная тенденция отмечена в [4]. Предложенная методика ультразвукового смешения компонентов позволила повысить скорость горения на 15%–20% по сравнению с методом сухого смешения (рис. 2).

#### Литература

- Коэн Н. С., Лоу Дж. А., Гроули Дж. С. Модель и химический механизм горения октогена // Аэрокосмическая техника, 1985. Т. З. № 7. С. 115– 123.
- Генералов М. Б. Криохимическая нанотехнология. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006.
- Atwood, A.I., et al. 1999. Burning rate of solid propellant ingredients. Part 1: Pressure and initial temperature effects. J. Propul. Power 15(6):740–47.
- Мазалов Ю. А., Мелешко В. Ю., Павловец Г. Я. Моделирование и основы регулирования процесса горения гетерогенных конденсированных систем. — М.: Военная академия РВСН им. Петра Великого, 2001.

# ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГОЕМКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ

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

#### <sup>1</sup>ИХФ РАН

г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский инженерно-физический институт

- (Государственный университет)
- г. Москва, Россия

В настоящее время широко исследуются составы на основе наноразмерных компонентов. Существуют различные технологии их приготовления, но общим подходом является увеличение площади контакта между компонентами твердого горючего и окислителя для достижения во фронте горения полноты гетерогенной реакции. Эффективность энергоемких конденсированных систем (ЭКС) может быть повышена за счет механоактивации исходных компонентов и за счет перехода от микронных компонентов к наноразмерным [1, 3].

Цель данной работы — оценка влияния наноразмерных и механоактивированных компонентов на параметры горения ЭКС.

Объектом исследования являются:

- 1. Стехиометрическая смесь  $Al/MoO_3$  на основе исходных и механоактивированных компонентов (рис. 1, *a*), входящая в состав более сложной ЭКС (51%MoO<sub>3</sub>/27%Al/19%KClO<sub>4</sub>/3%C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>).
- 2. Наноразмерный порошок MoO<sub>3</sub> (рис. 1, *б*), полученный на установке, основанной на методе переконденсации в потоке инертного газа [2].

Активация компонентов проведена в шаровой вибромельнице. Морфология, размер частиц и структура поверхности составов оценены по результатам лазерной дифрактометрии (Ласка, Россия),

Д.Б. Мееров и др.

#### ЧАСТЬ 3: ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ



Рис. 1 Растровая электронная микроскопия: (*a*) механоактивированная стехиометрическая смесь Al/MoO<sub>3</sub>(светлые частицы — MoO<sub>3</sub>, темные — Al марки ПАП-1); (*б*) наноразмерный MoO<sub>3</sub>

атомно-силовой микроскопии (NTEGRA PRIMA, OAO «HT-MДТ», Россия), растровой электронной микроскопии (PHENOM, FEI, Нидерланды), а также БЭТ анализа (FlowSorb, Micrometritics, USA). Совмещенный термический анализ выполнен на приборе STA NETZSCH 409 PC.

Лазерная дифрактометрия показала, что средний размер частиц исходного оксида молибдена составляет 16,5 мкм, а измельченного в мельнице — 1,5 мкм. Методом термического анализа установлено, что испарение частиц исходного MoO<sub>3</sub> начинается при температуре 795 °C, тогда как измельченного — при T = 820 °C, а нано-MoO<sub>3</sub> — при T = 745 °C. По-видимому, при измельчении MoO<sub>3</sub> происходит изменение свойств его поверхности. По результатам растровой электронной микроскопии можно заключить, что частицы синтезированного нано-MoO<sub>3</sub> имеют идеальную сферическую форму со средним диаметром ~ 100 нм. Атомно-силовая микроскопия позволила обнаружить более мелкие частицы диаметром 10–30 нм.

Использование механоактивированной смеси  $Al/MoO_3$  в ЭКС приводит к увеличению скорости горения. При начальном давлении  $P_0$  выше 10 атм скорость горения ЭКС возрастает в 2 раза

Д.Б. Мееров и др.



Рис. 2 Влияние давления на скорости горения ЭКС на основе стехиометрической смеси Al/MoO<sub>3</sub> из исходных и механоактивированных компонентов, с учетом пористости образцов: 1 -ЭКС с (MoO<sub>3</sub>/Al) активированные, пористость 12%, 2 -ЭКС с MoO<sub>3</sub> (молотый)/Al, пористость 10%, 3 -ЭКС с MoO<sub>3</sub> (исходный)/Al, пористость 9%

после замены  $Al/MoO_3$  из компонентов микронного размера на механоактивированную стехиометрическую смесь (рис. 2)

Предполагается, что использование наноразмерных компонентов может еще больше повысить скорость горения ЭКС за счет увеличения удельной поверхности, более низкой температуры испарения и повышенной реакционной способности нанопорошков.

#### Литература

- Стрелецкий А. Н., Пивкина А. Н., Колбанев И. В., Борунова А. Б., Лейпунский И. О., Пшеченков П. А., Ломаев С. Ф., Полунина И. А., Фролов Ю. В., Бутягин П. Ю. Механохимическая активация алюминия 2: размер, форма, структура частиц // Коллоидный журнал, 2004. Т. 66. № 6. С. 819–828.
- Umbrajkar, S. M., S. Seshadri, M. Schoenitz, V. Hoffmann, and E. Dreizin. 2008. Aluminum-rich Al-MoO<sub>3</sub> nanocomposite powders prepared by arrested reactive milling. J. Propul. Power 24(2):192–99.
- Мееров Д. Б., Пивкина А. Н., Иванов Д. А., Моногаров К. А., Тарасова И. П. Ультра- и наноразмерные компоненты высокоэнергетических систем: получение, структура частиц и термическое поведение // Научная сессия МИФИ-2008. Сб. научных трудов. Т. 4. С. 62.

Д.Б. Мееров и др.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

А. Н. Пивкина, Ю. В. Фролов, О. С. Орджоникидзе

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Одно из направлений совершенствования моделей горения энергетических конденсированных систем (ЭКС) — объединение моделей упаковки топлив с разработанными кинетическими механизмами. Как правило, наибольшие неопределенности связаны с процессами, протекающими в конденсированной фазе в непосредственной близости от поверхности горения [1]. Это определяет закономерный интерес к совершенствованию методов исследования, возрастающий по мере расширения приборного парка и появления новых, в том числе наноразмерных, материалов с физико-химическими свойствами, отличающимися от микроразмерных аналогов.

В настоящее время все более широко применяются ЭКС на основе октогена, перхлората аммония и «активного» связующего (например, полимера с нитроглицерином) [2]. Такие составы без алюминия по своим параметрам практически заменяют баллиститные композиции. При добавлении в них алюминия достигается более высокое значение удельного импульса и плотности [2].

Процесс горения металлизированных ЭКС включает в себя последовательность превращений исходных частиц металла в агломераты, размер которых обычно превышает исходный размер частиц. При неполном сгорании отдельных компонентов и образующихся в волне горения агломератов возрастают потери удельного импульса, оказывающие влияние на общую эффективность работы двигательных установок на базе ЭКС.

В данной работе проведено исследование структуры агломератов, а также термического поведения процесса агломерации метал-

лического горючего при горении двух ЭКС («А» и «Б»), содержащих одинаковое количество алюминия и различающихся видом связующего и соотношением ПХА/октоген.

Морфологию поверхности ЭКС исследовали методом растровой электронной микроскопии, совмещенной с энергодисперсионным анализом (QUANTA 3D, FEI, Нидерланды). Для исследования термического поведения составов, а также для анализа агломератов алюминия использовали синхронный термический анализатор STA NETZSCH 409 PC. Отбор конденсированных продуктов сгорания проводили методом «вращающегося барабана».

Проведен ЭДС-анализ поверхности образцов, на основе которого построены элементные карты алюминия, углерода, кислорода, азота, хлора, а также совмещенные карты этих элементов. Поскольку из всех компонентов состава хлор содержится только в ПХА, то карта хлора позволяет идентифицировать те места на поверхности, которые заняты частицами ПХА. Совмещение карт азота и хлора позволяет идентифицировать частицы октогена на поверхности, принимая во внимание, что содержание других азотсодержащих веществ в составе сравнительно мало́ и не локализовано. Сравнение рецептурных и экспериментально измеренных методом ЭДС-анализа значений атомарных концентраций элементов показывает, что состав образца близок к условной формуле ЭКС. Определение концентрации компонентов методом ЭДС может служить новым инструментом контроля состава и структуры топлива.

Методом совмещенного термического анализа (СТА) изучено термическое разложение октогена в конденсированной фазе при разных скоростях нагрева (1–20 град/мин). Проведено моделирование кинетики разложения октогена. Показана роль «физического автокатализа» разложения октогена расплавом, и получены кинетические параметры процесса в конденсированной фазе.

Исследовано твердофазное разложение ЭКС при изменении скорости нагрева. На основе экспериментальных данных с помощью программного обеспечения NETZSCH Thermokinetics проведена модель-независимая оценка кинетических параметров и построена кинетическая модель термического разложения: определены основные стадии процесса, порядок реакций, величины энергии активации и предэкспоненциального множителя на каждой стадии процесса (рис. 1).



**Рис.** 1 Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные при термическом анализе ЭКС «А». Значки — экспериментальные данные, полученные при разной скорости нагрева, сплошные линии — расчет по построенной кинетической модели: 1 - 10,1 °C/мин, 2 - 5,0, 3 - 1,8 °C/мин



**Рис.** 2 Зависимость содержания активного алюминия в продуктах сгорания от времени пребывания частиц в высокотемпературном газовом потоке при давлениях 30 атм (пустые значки) и 80 атм (черные значки). Кружки соответствуют ЭКС «А», квадраты — ЭКС «Б»

Методом термического анализа проведена оценка химической полноты сгорания алюминия и октогена в агломератах в зависимости от времени их пребывания в высокотемпературном газовом потоке при давлении 30–80 атм (рис. 2).

Полученные результаты планируется использовать в дальнейших исследованиях по созданию научно-обоснованных методов регулирования и оптимизации процессов образования конденсированных продуктов реакции при горении ЭКС нового поколения.

### Литература

- 1. Бекстед М.В. Современный прогресс в моделировании горения твердого топлива // Физика горения и взрыва, 2006. Т. 42. № 6. С. 4–24.
- Lengellé, G., J. Duterque, and J. F. Trubert. 2002. Combustion of solid propellants. RTO/VKI Special Course on "Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion." Rhode-Saint-Genèse, Belgium. RTO-EN-023.

### ИНИЦИИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПО СХЕМАМ ХОЛЕВО И БОУДЕНА-КОЗЛОВА

Г. Т. Афанасьев<sup>1</sup>, В. И. Бедов<sup>2</sup>, Ю. Н. Ведерников<sup>3</sup>, В. И. Долгов<sup>1</sup>

> <sup>1</sup>ИХФ РАН г. Москва, Россия
> <sup>2</sup> ФГУ 4 НИИ Минобороны России г. Юбилейный МО, Россия
> <sup>3</sup>ФГУП НПП «Краснознаменец»
> г. Санкт-Петербург, Россия

Изучение деформации тонких слоев взрывчатых веществ (ВВ) при ударе позволило свести оценку механической чувствительности к прочностной задаче с дополнительными условиями на давление всестороннего сжатия ( $P \ge P_{\rm kp}$ ) и передачу детонации ( $h \ge \Delta_{\rm HDC}$ ) [1]. Непонятой оставалась причина большого разброса измерений прочности ВВ при ударе, а вместе с ней и причина вероятностного характера копровых испытаний по известной схеме Холево (рис. 1, *a*). На рис. 1, *б* зона разброса прочности тэна ограничена сплошными тонкими линиями, т. е.  $P_{\rm np}(h/D)$  (h — толщина диска, D — его диаметр, 10 мм). Пунктирная и штриховая кривые внутри зоны разброса показывают средние значения давлений разрушения  $\langle P_{\rm np} \rangle$  и  $\langle P_{\rm взр} \rangle$  соответственно и отвечают зависимости

$$\langle P_{\rm np} 
angle = \langle \sigma_{\rm np} 
angle \left( 1 + \frac{0.19D}{h} 
ight) \,.$$

Нахождение границы разрушений с взрывом и без взрыва, или величины  $P_{\kappa p}$ , вызывало трудности: чем больше измерений, тем ниже крайние точки 2 и выше 1 на рис. 1, б. Ясность внесли испытания к трению в приборе № 3-П, где можно нагружать заряды без разрушения, как в пресс-форме, а трение задавать поворотом пуан-

сона [2]. Увеличение толщины диска сужало кривые частости и при  $h \cong R$  приводило к появлению на них скачка. Так была доказана нестатистичность процесса инициирования и для жесткопластической среды получена ширина кривой частости [2]:

$$\Delta P = P_{\rm BH} - P_{\rm HH} \cong \sigma_{\rm HP} \frac{D}{h} \,.$$

Перепад  $\Delta P$  объясняет причину непропрессовки таблеток, из-за чего площадь нагружения зарядов при ударе и диаметр  $D_{\rm эф}$  меньше номинальных ( $D_{\rm эф} \leq D_{\rm HOM}$ ). Измеряемые давления  $P_{\rm пp} \sim (D_{\rm HOM} - D_{\rm эф})^3$ , а энергия удара  $W \sim (D_{\rm HOM} - D_{\rm эф})^6$ . Это и является причиной широких кривых частости на копрах: условие  $P_{\rm Kp} \gg \sigma_{\rm пp}$ требует тонкого слоя, а тот, в свою очередь, приводит к стохастичности процесса инициирования. На этапе I (см. рис. 1,  $\delta$ ) часность усреднялась и составляла  $\approx 50\%$  [1].

Поскольку при  $D_{\mathfrak{o}\phi} = D_{\operatorname{HOM}}$  разброс  $P_{\operatorname{пр}}$  и  $P_{\operatorname{BSP}}$  ограничен сверху прочностью заряда, то в качестве действительных величин на этапе II (см. рис. 1,  $\delta$ ) были выбраны наибольшие и по ним находилась прочность BB  $\sigma_{\rm np}$ , а затем и  $P_{\rm kp}$  — по точке пересечения границы полей  $P_{\rm пр}$  и  $P_{\rm взр}$  (штриховая кривая II) с верхней тонкой кривой. Трудности с нахождением Р<sub>кр</sub> исчезли, но вскрылось новое обстоятельство. Для широкого круга ВВ граница И оказалась единой и близкой к зависимости упругого сжатия системы нагружения копра К-44-II от давления. Это было затем подтверждено серией экспериментов по новому методу [3], позволившему в широких пределах менять жесткость системы нагружения через длину пуансона 2 (рис. 1, в). Метод действует как «перевернутый» копер: заряд 1 прижат снизу пуансоном 2 к наковальне 3, которая запрессована в крышку 15-тонного пресса 6. Вместо квазистатического нагружения ударом заряд 1 прессуется в муфте 4 до намеченного давления Pи затем испытывается на разрушение сдвигом муфты 4 в положение, показанное штриховой линией. Сдвиг производится ударом F через шпильки 5. На рис. 1, б приведены верхние пределы частости разрушений 3 и взрывов 4 (10 из 10) для тэна при самом коротком стержне (один ролик длиной 12 мм), причем шаг по давлению показан «высотой» символов. Метод позволяет единообразно (по верхнему пределу частостей  $P_{\rm пр}$  и  $P_{\rm взр}$  или наибольшим их значениям  $P_{\rm BH}$ ) измерять  $\sigma_{\rm np}$  и  $P_{\rm kp}$ , теперь уже независимо, с точностью, за-



**Рис. 1** (*a*) Схема Холево; (*б*) зависимость прочности тэна от толщины диска при испытаниях на копре Холево; (*в*) пресс-копер

даваемой статистикой испытаний. Определим использование этого метода как этап *III*.

Разрушение образца во всех случаях происходит при перестройке в нем распределения напряжений вследствие исчезновения боковой опоры. Деформации на контакте, даже малые, вызывают тепловое разупрочнение и самопроизвольное разрушение диска за счет упругой энергии системы нагружения. Такой механизм сдвига рас-

смотрен в [1] и изучен при ударе на дисках магния из МПФ-4 [4]. Диски с h = 0,8 мм и более деформировались пластически, а диски с h < 0,8 мм разрушались термопластически. Диски толщиной  $h \le 0,42$  мм ( $P_{\rm np} \ge 16,2$  кбар;  $\sigma_{\rm np} = 2,9$  кбар), равной смещению системы нагружения (рис. 1,  $\delta$ , кривая II), воспламенялись в воздухе вследствие разогрева магния к концу разрушения. Элементарная адиабатическая модель осадки жестко-пластического диска [4] предсказывает «пластический тепловой взрыв» с ускоряющимся вытеканием слоя и его разогревом до плавления, что согласуется с результатами измерений методом естественной термопары. Никакого разброса измеряемых величин  $P_{\rm np}$  на дисках магния не было: предел их текучести при медленном нагружении примерно втрое ниже ( $\sigma_s = 0,9$  кбар), и они хорошо пропрессовываются без разброса толщины.

Тепловое разрушение твердых ВВ происходит через разогрев плоскостей скольжения, обнаруженных в работе [5]. Назовем такой разогрев локальным в отличие от разогрева конечного слоя. Локальный разогрев плоскостей сдвига является и причиной, и следствием теплового разрушения. С уменьшением начальной толщины слоя и ростом  $P_{\rm пр}$  время до взрыва при разрушении уменьшается и давление, при котором фиксируется взрыв, приближается к  $P_{\rm пр}$  [5]. Таким образом, инициирование твердых ВВ ударом может осуществляться по двум механизмам разогрева: локальному (от наиболее интенсивных источников) и в конечном слое. Предельное увеличение жесткости системы нагружения до одного ролика, составляющего лишь треть упругого сжатия, позволило избавиться от механизма взрыва в конечном слое, несущественного для оценки чувствительности, но сопровождающего все копровые испытания. Данные трех этапов существенно различаются. Особенно велики отличия для смесевых систем [6].

Кроме метода Холево в России широко используется схема Боудена–Козлова (БК), моделирующая косой удар и называемая также копром на трение (K-44-III), рис. 2, *а*. Она позволяет испытывать твердые ВВ любой чувствительности, в том числе инициирующие ВВ (ИВВ). На рис. 2, *б* приведены зависимости верхнего предела частости взрывов и разрушений от толщины образца для тэна (10 из 10) при сдвиге  $S \approx 1,5$  мм и скорости бокового удара  $V \approx 4$  м/с. Как и раньше, высота символов соответствует шагу изменения дав-



**Рис. 2** (*a*) Схема БК; (*б*) зависимость прочности тэна от толщины диска при испытаниях на копре K-44-III; (*в*) результаты испытаний на трение для THPC

ления. В процессе сдвига (штриховая линия на рис. 2,  $\delta$ ) давление резко возрастает, и нагружение толстых дисков мало отличается от удара по Холево. По сравнению с рис. 1,  $\delta$  кривая прочности опустилась ниже за счет уменьшения площади и разогрева ВВ при контактном трении. Отметим, что начальные толщины дисков, отложенные вдоль оси абсцисс, относятся только к кривой прочности. У верхних разрушений с взрывом (символы 2 на рис. 2,  $\delta$ ) в зоне III

толщина зарядов меньше вследствие деформации при освобождении от муфты и особенно при сдвиге. Совпадение же их с уровнем  $P_{\rm kp}$  (III), полученное у тэна, дало в свое время (на этапе II), надежды на действенность такого способа измерения  $P_{\rm kp}$  и лишь при накоплении информации о занижениях этот способ был выведен из употребления.

На рис. 2, в для тринитрорезорцината свинца (THPC) наряду с зависимостью  $P_{\text{взр}}(h)$ , полученной при ударе на этапе II приведены верхние пределы частостей взрывов (25 из 25) при сдвиге  $S \approx 0,5$  мм. Здесь причиной взрыва является зажигание от трения, о чем свидетельствует сильное влияние обработки контактных торцов роликов на критическое давление. Горизонтальный ряд символов в виде звездочек обозначен как «срез», поскольку на торцах было сделано по 7 равноотстоящих лунок диаметром 1,5 мм. Из рис. 2, в видно, что увеличение шероховатости, сдвига и его скорости снижает давление инициирования. Четвертым механизмом является зацепление роликов через пленку BB (зона зацепления показана пунктиром в левой части рис. 2, в), а в присутствии абразивных добавок можно говорить о возможной реализации пяти тепловых механизмов при испытании по БК.

Из приведенных выше данных может возникнуть иллюзия, что копр К-44-III, охватывая большее число механизмов, предпочтительнее для оценки чувствительности. Однако, в соответствии с Российскими «стандартами», на нем находят только нижний предел частости взрывов  $P_{\rm HII}$  для навески m = 20 мг, что для THPC лежит в зоне зацепления, а при ударе на приборе Холево находят процент взрывов для m = 50 мг при падении груза массой 10 кг с высоты H = 25 см и  $H_{\rm H\pi}$  для m = 100 мг. В итоге получают хаотический набор значений, не имеющий отношения к оценке чувствительности. В других странах используют другие методы и тоже получают хаотический набор значений. Для схемы Холево это обстоятельство подробно рассмотрено в [1, 3]. Анализ методов испытаний необходим для правильности измерения параметров, определяющих возбуждение взрыва ( $P_{\rm kp}$  и  $\sigma_{\rm np}$ ), чтобы затем с учетом критической толщины детонации  $h \ge \Delta_{\text{HDC}}$  (для BB) найти энергию (и диаметр) самого слабого из опасных ударов. Избирательность же чувствительности к удару или трению чаще всего определяется рабочим режимом энергетического материала — детонацией или горением.

#### Литература

- Афанасьев Г. Т., Боболев В. К. Инициирование твердых ВВ ударом. М.: Наука, 1968.
- Афанасьев Г. Т., Боболев В. К., Долгов В. И. Возбуждение взрыва твердых ВВ при деформации в замкнутом объеме // Физика горения и взрыва, 1969. Т. 5. № 4. С. 486–491.
- Afanas'ev, G. T., F. T. Khvorov, and V. I. Pepekin. 1997. Methods of estimation of sensitivity of solid explosives to impact. 28th Conference (International) of ICT. Karlsruhe. 95.1-7.
- 4. Кучеров С. В. Дипломная работа. М.-Куйбышев: КПтИ-ИХФ, 1979.
- Афанасьев Г. Т., Боболев В. К., Карабанов Ю. Ф., Щетинин В. Г. Разрушение и инициирование тонкого слоя ВВ при ударе // Физика горения и взрыва, 1975. Т. 11. № 3. С. 467–475.
- Казарова Ю. А., Афанасьев Г. Т., Долгов В. И., Тур И.В., Щербаков С. Ю. Механическая чувствительность смесей перхлората и нитрата аммония с тротилом // Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы». — Черноголовка–М.: Янус-К, 2008. С. 95–98.

### РАЗВИТИЕ ВЗРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

#### А.В. Дубовик

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Качественный анализ устойчивости горящей сферической полости в жидком взрывчатом веществе (ВВ) выполнен А. Д. Марголиным [1]. В рамках общих представлений о свойствах ВВ он показал, что в зависимости от значения показателя  $\nu$  в законе горения и соотношения между характерными временами горения и гидродинамического расширения полости имеются две возможности. В одном случае решение расходится, и наблюдается неустановившийся рост давления в полости. В другом случае имеет место колебательный режим горения, скорость которого асимптотически устанавливается около некоторого среднего значения.

Однако в [1, 2] были учтены не все свойства BB и его окружения, существенно влияющие на процесс горения. В данной работе численно анализируется картина развития взрыва из очага реакции в неограниченном объеме и в тонком слое жидкого BB.

При формулировке задачи о развитии очага в неограниченном объеме BB сделаны следующие предположения:

- (1) горящее BB слабо сжимаемая псевдопластичная жидкость с консистенцией *m* и индексом течения *n*;
- (2) движение жидкости вокруг горящего пузырька радиусом a $(a(0) = a_0)$  сферически симметрично;
- (3) давление P и температура T продуктов горения (ПГ) равномерно распределены по объему пузырька, но изменяются во времени;
- (4) ПГ подчиняются уравнению состояния реального газа с коволюмом к;

- (5) скорость горения заданная функция давления  $W = BP^{\nu}$ ;
- (6) скорость пламени da/dt = V + W = J, где V скорость гидродинамического расширения пузырька.

Для определения параметров ПГ использовали уравнения сохранения массы и энергии, в которых поверхность пузырька  $4\pi a^2$  снабжена постоянным множителем  $\omega \ge 1$ , отражающим относительное увеличение поверхности горения вследствие ее возможной нестабильности (формоизменение, диспергирование на капли, турбулизация дофронтового потока и пр.).

Из уравнения неразрывности, записанного с учетом несжимаемости жидкости, найдено поле скоростей и подставлено в уравнение движения, причем связь между компонентами напряжений в нем установлена с помощью степенного реологического закона, справедливого для большинства неньютоновских жидкостей. Интегрируя его по r в пределах от a до  $\infty$  и по p от  $P_a$  до  $P_{\infty}$ , получили уравнение для V(t). При этом учитывалась динамическая связь давления в жидкости  $P_a$  с давлением в ПГ в виде

$$P_a = P - 4m(2\sqrt{3}V)^{n-1}\frac{V}{a^n} + \rho_0 W^2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1\right) + \frac{a}{c_0}\frac{dP_a}{dt},$$

следующая из баланса массы и импульса на границе пузырька ( $\rho_0$ и  $c_0$  — плотность и скорость звука в жидком BB). Последним слагаемым в формуле для  $P_a$  учтена (слабая) сжимаемость жидкого вещества.

Систему уравнений для определения неизвестных a, P, T и Vинтегрировали численно по стандартной программе с начальными условиями для параметров очага реакции. Для горения нормально вязкого ( $\mu = 30$  мПа·с) нитроглицерина (НГЦ) очаг задавали следующими параметрами (отмечены индексом о):  $a_o = 0,1$  мм,  $P_o =$ = 10 МПа,  $T_o = 3000$  К. Для B и  $\nu$  принимали значения B == 1 см/(с·МПа) и  $\nu = 1$ . В рассматриваемом случае характерные значения скорости  $V_0 = \sqrt{P_o/\rho_0}$  и числа Рейнольдса Re = $= \rho_0 a_0 V_0/(4\mu)$  были равны 79 и 105 м/с соответственно. Именно поэтому инерционные эффекты в возникающем потоке ВВ проявились весьма отчетливо.

Рисунок 1 демонстрирует колебательное горение НГЦ с немонотонным увеличением горящего объема ( $\omega = 1$ ). В моменты сжатия

А.В. Дубовик



Рис. 1 Зависимость параметров горящей полости в объеме НГЦ от времени: 1 — давление, 2 — температура, 3 — скорость пламени, 4 — положение фронта пламени

пузыря наблюдаются пики давления и температуры, амплитуда которых постепенно уменьшается. При больших временах параметры сгорания НГЦ стремятся к постоянным значениям  $P_{\rm k} = 0,108$  МПа,  $T_{\rm k} = 424$  К и  $J_{\rm k} = 1,89$  м/с, так что при t = 1,265 с радиус пузыря составляет  $a_{\rm k} = 2,38$  м и затем только увеличивается. Указанные значения стационарных параметров горения практически не чувствительны к увеличению или уменьшению коэффициентов вязкости на порядок величины, к изменению коэффициента теплопроводности и сжимаемости НГЦ, а также к изменению начального размера очага и давления в нем. Уменьшение вдвое температуры очага  $T_{\circ}$  также дает не слишком ощутимое их снижение.

Сильное влияние на значения стационарных параметров оказывают лишь значения B и  $\nu$  в законе горения BB. Возрастание B на порядок приводит к повышенным значениям  $P_{\kappa} = 43,9$  МПа,  $T_{\kappa} = 2955$  K,  $J_{\kappa} = 138$  м/с. Наиболее сильное влияние на стабильность горения оказывает величина  $\nu$ . Ее возрастание от 1 до 1,2 приводит к тому, что через 3,43 мкс от начала зажигания давление в ПГ достигает 4,29 ГПа, а скорость расширения полости — 2,14 км/с, что фактически означает возникновение взрыва.

Аналогичный эффект наблюдается при относительном увеличении горящей поверхности  $\omega$  в 25 раз (для этого необходимо образование в горящем пузыре  $\approx 10^3$  капель субмикронного размера или

А.В. Дубовик

поверхностное волнообразование с амплитудой  $\approx 10$  мкм). В этом случае взрыв наступает через 6,24 мкс от начала горения. При значительном увеличении  $\mu$  колебательный режим переходит в апериодический с наличием сильного максимума давления в начале горения. Так, при  $\mu = 20$  кПа·с наблюдается неограниченный рост параметров через 9,51 мкс от начала горения. Изменяя  $\mu$ , определили критическое значение числа  $\text{Re}_{\text{кр}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ .

Аномалия вязкости не вносит существенных коррективов в закономерности сгорания ВВ. Примечательно, однако, что величина

$$\operatorname{Re}_{\mathrm{\kappa p}} = \frac{\rho_0 a_0 V_0}{4m} \left(\frac{2\sqrt{3}V_0}{a_0}\right)^{1-n} = 1.6 \cdot 10^{-4}$$

оказалась такой же, как и при горении нормально-вязкого вещества.

С найденным полем скоростей и по известной ударной адиабате ВВ выполнена грубая оценка скорости массового потока и давления на фронте ударной волны (УВ), образованной расширяющимся газовым пузырем. При стабильном горении ВВ параметры УВ близки к акустическим, но сильно (в тысячи раз) возрастают при взрывном срыве горения. При этом имеет место мощный отвод энергии радиального потока в сторону УВ, что указывает на реальную возможность ударного инициирования детонации перед быстро ускоряющимся пламенем.

При формулировке задачи о развитии очага реакции в тонком слое взрывчатого материала рассматривали осесимметричное движение фронта пламени в слое жидкого ВВ толщиной h между твердыми поверхностями с радиальным размером  $R \gg h$ . Возникновение фронта пламени вызвано воспламенением на оси слоя, в результате чего в начальный момент времени образуется цилиндрическая полость радиусом  $a_{\circ}$ , заполненная продуктами горения при давлении  $P_{\circ}$  и температуре  $T_{\circ}$ . Вне ограничивающих поверхностей давление среды постоянно и равно  $P_{\infty} \leq P_{\circ}$ .

Как и ранее, жидкость считали несжимаемой, но вводили акустическую поправку в граничное условие для давления. С учетом тонкости слоя давление в жидкости оказывается функцией только радиуса. При условии прилипания на контактных поверхностях распределение скоростей в слое BB зависит от z по степенному за-

А.В. Дубовик

кону. Используя уравнение неразрывности, нашли поле радиальных скоростей:

$$u(r,\eta) = \frac{2n+1}{n+1} \frac{aV}{r} \left(1 - |1-\eta|^{(n+1)/n}\right);$$
  
$$\eta = \frac{2z}{h}; \quad \frac{da}{dt} = V + W = J.$$

Подставляя u в уравнение движения в проекции на ось r и осредняя его по  $\eta$  от 0 до 1, получили уравнение для p, интегрируя которое по r от a до R и по p от  $P_a$  до  $P_{\infty}$ , получили уравнение для V(t). Для определения входящих в него P и  $\rho$  воспользовались уравнениями сохранения массы и энергии при горении BB, а также коволюмным уравнением состояния ПГ. В результате получили систему уравнений для определения характеристик горения P, T, V и a в зависимости от времени горения t. Один из важнейших параметров полученной системы — число Рейнольдса

$$\operatorname{Re} = \frac{\rho_0 h V_0^2}{2mR} \left(\frac{n}{2n+1} \frac{Rh}{2a_0 V_0}\right)^n$$

определенное по характерной скорости потока  $V_0 = \sqrt{P_0/\rho_0}$ .

Уравнение для V(t) имеет логарифмическую особенность в конечной точке r = R. Физически это означает, что по мере приближения фронта пламени к периферии слоя ВВ гидродинамическое сопротивление его движению, обусловленное действием вязких и инерционных сил, быстро спадает, благодаря чему пламя прогрессивно ускоряется. Такое явление часто наблюдается в эксперименте. На рис. 2 показан характер изменения параметров горения  $H\Gamma Ц$  в слое с h = 0,1 мм и R = 1 см при Re = 35. За исключением быстропротекающего процесса в начальные моменты времени, колебательное горение далее не возникает. Однако с увеличением hи R оно проявляется вполне отчетливо, хотя выход на стационарный режим отсутствует. Изменяя  $\mu$ , получили критическое число  $\text{Re}_{\text{кр}} = 0,024$ , которое определяет порог устойчивого сгорания HГЦ. Аномалия вязкости BB на величину этого параметра не влияет.

Как и при горении в объеме, увеличение B,  $\nu$  и  $\omega$  способствует переходу во взрыв. Примечательно, что экспериментальные данные по быстрому горению жидких BB в тонких слоях со скоростями


Рис. 2 Параметры горения в зависимости от пройденного расстояния *s* вдоль слоя НГЦ: 1 — давление, 2 — скорость фронта, 3 — температура

порядка нескольких сотен метров в секунду [3] удается описать в рамках рассмотренной модели только с использованием повышенных значений  $\omega \approx 10$ . Однако уже при  $\omega = 15$  взрыв возникает через 1,6 мкс от момента зажигания. О возможном влиянии диспергирования на взрыв горящей жидкости ранее указывал К. К. Андреев [4].

### Литература

- 1. Марголин А.Д. Развитие очага горения в жидком ВВ // Физика горения и взрыва, 1979. Т. 15. № 3. С. 72–77.
- Кирюшкин А. Н., Гостинцев Ю. А. Развитие очага горения в гомогенном конденсированном веществе // Горение конденсированных систем. Материалы 8-го Всес. симп. по горению и взрыву. — Черноголовка, 1986. С. 49–51.
- Дубовик А. В., Боболев В. К. Чувствительность жидких взрывчатых систем к удару. — М.: Наука, 1978.
- Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. — М.: Оборонгиз, 1956.

### О ПОВЕДЕНИИ АЛЮМИНИЯ В ДЕТОНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

### В.И. Пепекин

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Исследования алюминия для улучшения взрывчатых характеристик ведутся с начала прошлого века, и в этой области накоплен богатый экспериментальный и теоретический материал [1]. Алюминий является высококалорийной добавкой в предположении образования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который кипит при температуре 2980 °C с разложе-Введение порошка алюминия в аммиачную селитру нием. практически вдвое повышает скорость детонации, что и привело к созданию промышленных взрывчатых веществ (ВВ) — аммоналов, которые по бризантному действию уступают тротилу, но превосходят его по работоспособности. Иначе ведет себя алюминий при детонации мощных ВВ. Его поведение во фронте и за фронтом детонационной волны различно. Введение алюминия в мощные ВВ приводит к снижению скорости детонации в большей степени, чем введение инертных добавок SiO<sub>2</sub> и LiF. Причины снижения в целом такие же, что и при введении инерта: алюминий не успевает прореагировать в детонационной волне за времена, измеряемые единицами и десятками наносекунд.

В последнее время повышенный интерес вызывает наноразмерный алюминий. Эксперимент показал, что составы на основе алюминия микронного размера имеют скорость детонации и метательную способность (уровень мощности), бо́льшую, чем составы с наночастицами размером 40, 60 и 200 нм [2]. Использование нанодисперсных порошков приводит к дополнительным потерям на прогрев и в связи с наличием в порошках до 20% тугоплавкой ( $T_{n\pi} =$ = 2030 °C) окисной пленки. К тому же при введении в BB наноразмерного алюминия резко возрастает чувствительность [3].

Алюминий реагирует с продуктами детонации за ударной волной в области разгрузки за времена порядка единиц и десятков ми-

В. И. Пепекин

кросекунд. Введение высококалорийного алюминия представлялось логичным путем повышения мощности органических ВВ. Однако это оказалось невозможно реализовать. Введение алюминия приводит к тому, что значительная доля общей энергии выделяется в неизэнтропической волне разгрузки. Энергия, выделяемая при протекании реакций алюминия с продуктами детонации мощных ВВ, обеспечивает более длительное сохранение высокого давления.

Эффективность составов бризантно-фугасного действия определяется не только мощностью BB, но и временем воздействия давления (импульсом). Использование классических программ (JWL, WCA, BKW) привело к разработке обобщенного термодинамического уравнения состояния для реагирующих алюминизированных ВВ [4]. Развитие нового направления привело к созданию научных основ управления неидеальной детонацией систем, обогащенных алюминием, для генерирования взрывных волн с амплитудой 30-60 атм, обусловленных дожиганием алюминия кислородом воздуха [5], что может быть использовано в качестве управляемого источника импульсной энергии с требуемой амплитудой волны. Составы на основе мощных ВВ и аммоналов, обогащенные алюминием, перспективны для фугасного действия и позволяют усилить подводную ударную волну и увеличить энергию пузыря газообразных продуктов взрыва. Моделирование детонации с учетом макрокинетики реакций алюминия (профили давления, температуры, а также диаграммы разгона пластин) за фронтом волны связано с решением актуальной проблемы разработки теории детонации алюминизированных ВВ [6].

### Литература

- 1. Физика взрыва. Под ред. Л. П. Орленко. 3-е изд. Т. 1. Физматлит, 2004.
- Akester, J., P. Braitwaite, and S. Nicolich. 2004. Influence of submicron particles on properties of energetic formulations. 35th Annu. Conference (International) of ICT. Karlsruhe, FRG. P. 3/1–3/8.
- Тесёлкин В. А. Влияние размера частиц компонентов на механическую чувствительность взрывчатых веществ // Химическая физика, 2008. Т. 27. № 8. С. 43–52.

В. И. Пепекин

- 4. Bauer, E. L., Ch. Capelios, and L. I. Stiel. 2006. Generalized thermodynamic equation of state for reacting aluminized explosives. 13th Detonation Symposium (International).
- Борисов А. А., Сулимов А. А., Ермолаев Б. С., Сукоян М. К., Комиссаров П. Н. Взрывные волны в открытом пространстве при неидеальной детонации высокоплотных смесевых составов, обогащенных алюминием. XIV Симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 2008. С. 259.
- Имховик Н. А. Об особенностях влияния добавок высокодисперсных металлов на структуру течения и режим распространения детонационных волн в смесевых взрывчатых веществах // Химическая физика, 2005. Т. 24. № 11. С. 3–10.

В. И. Пепекин

# ВЗРЫВЧАТЫЕ И ДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ДОБАВКИ

### М. Ф. Гогуля, М. А. Бражников

ИХФ РАН г. Москва, Россия

В последние 10–12 лет шли интенсивные экспериментальные исследования по изучению характеристик взрыва энергетических материалов, в состав которых входили субмикронные и наноразмерные компоненты. В качестве горючего использовались наноразмерные порошки алюминия, бора, алмаза и кремния. Заметный интерес к кремнию возрос, благодаря многочисленным публикациям в популярных и научных изданиях. Предполагалось, что переход к наноразмерным компонентам с экстремально высокой удельной поверхностью позволит:

- создать энергетические системы с заданными свойствами, обладающие повышенной плотностью энергии и скоростью ее выделения;
- снизить (или сохранить) чувствительность к механическим, ударно-волновым, электростатическим и термическим воздействиям за счет бездефектной кристаллической структуры наноразмерных взрывчатых веществ (BB);
- создать композиционные высокоэнергетические наноструктурные материалы, которые будут проявлять особые свойства, связанные со значительно большей однородностью и развитой поверхностью контакта между частицами дисперсных компонентов. Это приведет к более полному химическому взаимодействию между компонентами, причем время взаимодей-

М. Ф. Гогуля, М. А. Бражников

ствия будет меньше по сравнению с традиционными смесями с масштабом неоднородности порядка десятка микрон;

- увеличить скорости и давления детонации;
- целенаправленно регулировать скорость энерговыделения и получать повышенные импульсы давления воздушной ударной волны.

На основании литературных данных и результатов исследований в ИХФ РАН в настоящей работе проведен критический анализ влияния размеров частиц добавок на характеристики взрыва различных энергетических материалов с целью выяснить, насколько полученные экспериментальные результаты соответствуют ожидаемым.

Основной итог исследований можно сформулировать следующим образом: ожидания были сильно завышены. Более конкретно этот вывод проиллюстрирован на примере композиций, содержащих порошки наноалюминия (nAl), с которыми получен основной массив экспериментальных данных.

- Введение пАl до ~ 25% увеличивает механическую чувствительность композиций по сравнению с взрывчатой основой. Например, введение пAl в BTNEN и ADN приводит к увеличению чувствительности вплоть до уровня инициирующих BB (метод разрушающихся оболочек). Аналогичная картина наблюдается и при введении пAl в октоген (HMX) и гексоген (RDX). Исследования чувствительности составов на основе RDX при 25% Al показали, что чувствительность к удару не изменяется при использовании микронного алюминия и наноалюминия. Однако чувствительность к трению резко возрастает. Добавление nAl (30% Alex) в тротил (TNT) увеличивает чувствительность к трению не изменяется. Дополнительное введение связки приводит к уменьшению чувствительности.
- Добавление nAl к взрывчатым основам с относительно большим критическим диаметром приводит к уменьшению критического диаметра. Например, введение nAl в TNT приводит к снижению критического диаметра детонации, по крайней мере, вдвое

М. Ф. Гогуля, М.А. Бражников

по сравнению с литым зарядом TNT (при одинаковой плотности ВВ в заряде). Так, в тритонале (TNT/Al, 80/20) для зарядов плотностью 1,74 г/см<sup>3</sup>, содержащих nAl, критический диаметр был менее 10 мм.

- 3. При добавлении nAl в мощные взрывчатые основы (BTNEN, HMX и RDX) скорость детонации заметно снижается, причем это снижение оказывается существеннее, чем при введении порошков с частицами микронного размера. Для высоководородистых основ (нитрогуанидин) скорость детонации практически не изменяется независимо от того, используется ли чистое вещество или оно содержит nAl или пудру микронного размера. Однако для составов на основе BB с большим критическим диаметром (литой TNT, ADN) ситуация меняется. При диаметрах, меньших предельного, скорость детонации может возрастать по отношению к взрывчатым основам и к смесям, содержащим микронный алюминий.
- 4. Для составов на основе НМХ давление продуктов детонации не превышает давления взрывчатой основы. Как правило, наблюдается двухволновая структура волны. В композициях на основе BTNEN давление практически не меняется от введения микронного алюминия и наноалюминия. Для высоководородистых соединений наблюдается незначительная трансформация профиля.
- 5. Характер профиля яркостной температуры, измеряемый методами оптической пирометрии, изменяется по отношению к ВВоснове, а спад температуры замедляется.
- 6. Метательная способность, оцениваемая в рамках двух методик торцевого метания и цилиндр-теста, возрастает при добавлении nAl, однако она характеризуется параметрами не выше, чем при добавлении микронного алюминия.
- 7. Для систем на основе литого TNT бризантное действие, оцениваемое по глубине и объему каверн, производимых зарядами разного диаметра в стальной пластине, оказывается выше.
- 8. Измеряемая теплота взрыва составов с nAl не выше, чем у составов, содержащих микронные порошки, что объясняется высоким относительным содержанием оксидной пленки.

М. Ф. Гогуля, М. А. Бражников

9. Параметры измеряемой воздушной ударной волны, генерируемой составами с nAl, не имеют заметных преимуществ по отношению к аналогичным системам с микронным алюминием. При некоторых постановках опытов давление в ближней зоне оказывается незначительно выше при использовании nAl; более высоким может быть и импульс положительной фазы сжатия в ударной волне, а также квазистатическое давление, определяемое при взрыве в замкнутом объеме.

Экспериментальный материал по влиянию наноразмерных частиц, накопленный за последние годы, требует достаточно серьезной систематизации и обобщения. Подводя предварительные итоги экспериментальным исследованиям детонационных и взрывчатых свойств составов, содержащих наночастицы, можно отметить, что такие составы если и имеют преимущества над составами с микронными порошками, то они могут быть реализованы лишь при особых условиях протекания детонационных и взрывных процессов. В экспериментальном плане интерес представляет изучение механизмов снижения критического диаметра и увеличения скорости детонации в составах, содержащих nAl, а также исследования поведения нанокомпозитов с целью прогнозирования детонационных свойств составов с максимально возможным равномерным распределением компонентов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 08-03-01046а.

М. Ф. Гогуля, М.А. Бражников

# ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ АІ-МоО<sub>3</sub>

В. А. Тесёлкин, А. Н. Стрелецкий, И. А. Колбанёв, А. Ю. Долгобородов

ИХФ РАН

г. Москва, Россия

В работе приведены результаты экспериментального исследования поведения механоактивированных энергетических композитов (МАЭК) типа Al/MoO<sub>3</sub> при ударе и трении.

При ударе по прессованным и насыпным слоям (груз массой 10 кг, высота сбрасывания груза до 50 см, высота слоев 0,09– 2,14 мм) образец испытывает деформацию без разрушения и воспламенения. Максимальное давление удара ( $H_{c6p,rpy3a} = 50$  см) составляло величину порядка 1,9 ГПа. Отсутствие разрушения связано с тем, что при ударе не достигается предел прочности тонкого слоя [1]. В этой связи для получения более высоких давлений нагружения и проверки возможности воспламенения слоя планируется проведение дополнительных опытов с использованием ударников меньшего диаметра.

Показано, что при испытаниях в условиях затрудненного выброса вещества из зоны сжатия (прибор № 1) воспламенения композитов также не происходит. Использовали способ двукратного нагружения образца при ударе в приборе № 1. После первого удара ролик подскакивал вверх, увлекая за собой в зазор часть вещества. При повторном ударе, следующим сразу же вслед за первым без фиксации груза после отскока, вещество в зазоре между роликом и муфтой подвергалось трению, в результате чего в нескольких случаях удалось вызвать частичное воспламенение порошка. В табл. 1 приведены результаты опытов по ударному нагружению тонких слоев МАЭК.

Как отмечалось в работе [2], механоактивированные составы Al/MoO<sub>3</sub> обладают высокой реакционной способностью. Была по-

В.А. Тесёлкин и др.

| Прибор № 2   | $(H_{\rm c6p} = 25 \text{ cm})$ | Прибор № 1    |                    |         |
|--------------|---------------------------------|---------------|--------------------|---------|
| Высота       | а слоя, мм                      | Высота        | Примечание         |         |
| Прессован.   | Насыпн.                         | Прессован.    | Прессован. Насыпн. |         |
| 0,09~(-)     | 0,24~(-)                        | 0,41~(-)      | 1,15(-)            |         |
| 0,18(-)      | 0,81~(-)                        | 81(-) 0,59(-) |                    |         |
| 0,27(-)      | 1,27(-)                         | 0,83(-)       | 1,52 (+)           | Пройной |
| $0,\!37~(-)$ | (-) 1,54 $(-)$ 1,01 $(-)$       |               | 1,55 (+)           | двоинои |
| $0,\!65~(-)$ | 1,74(-)                         |               | 1,54(-)            | удар    |
| 0,88 (-)     | 2,16(-)                         |               |                    |         |

Таблица 1 Результаты испытаний слоев композита DL-79 при ударе

**Примечание.** В скобках указан результат опыта: (-) — отказ, (+) — взрыв.

казана возможность инициирования реакций взрывного горения в пористых зарядах термитов со скоростями выше 400 м/с. С увеличением плотности образцов скорость горения сильно снижается (почти на 3 порядка) до величины ~ 0,1 м/с. Отражением высокой реакционной способности МАЭК являются и результаты исследования их поведения при трении.

В данной работе проведены эксперименты по инициированию воспламенения МАЭК трением. Опыты проводились на маятниковом копре K-44-III (процедура испытаний приведена в [3]; масса навески 20 мг, смещение ролика 1,5 мм, угол сбрасывания маятника 90°). Исследовались механоактивированные композиты (DL-79-82, 93-95 и др.) на основе алюминия марок АСД-6 и ПАП-2. Изучено влияние разновидностей металлического порошка и присутствия антифрикционной добавки (фторопласта и др.) на процесс инициирования воспламенения смесей при трении. Оказалось, что бинарные композиты Al/MoO<sub>3</sub> имеют исключительно высокую чувствительность к трению. Так, инициирование состава Al(АСД- $6)/MoO_3$  27/73 характеризуется величиной нижнего предела  $P_{\rm HII}$  < < 30 МПа, которая находится на уровне таковой для азида свинца, что иллюстрируется данными, приведенными в табл. 2. Воспламенение вещества при этом происходит с объемной вспышкой, сильным звуковым эффектом и имеет взрывоподобный характер. Смеси, содержащие алюминий марки АСД-6, характеризуются более низ-

В.А. Тесёлкин и др.

| Al/MoO <sub>3</sub> , %(масс.) | $P_{\rm нп}, M \Pi a$ | Примечание                 |
|--------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| 27/73 (DL-79)                  | < 30                  | АСД-6                      |
| 29/61 (DL-80)                  | 170                   | АСД-6; $(C_2F_4)_n - 10\%$ |
| 29/61 (DL-81)                  | 220                   | ПАП-2; $(C_2F_4)_n - 10\%$ |
| 29/71 (DL-82)                  | < 30                  | ПАП-2                      |
| Азид свинца                    | 30[3]                 |                            |
| ТЭН                            | 150 [3]               |                            |

**Таблица 2** Значения нижнего предела при трении для механоактивированных термитов и некоторых взрывчатых веществ

кими значениями параметра  $P_{\rm H\pi}$  по сравнению с составами на основе Al (ПАП-2). Введение в композит фторопласта приводит к флегматизирующему эффекту. Однако, несмотря на значительное возрастание  $P_{\rm H\pi}$ , при введении пластичной добавки в состав композитов их чувствительность к трению сохраняется достаточно высокой, на уровне такого высокочувствительного BB как ТЭН, что видно из данных табл. 2.

Исследовано влияние дозы механической активации на величину нижнего предела трения. Значение дозы изменялось в пределах 1,59–6,36 кДж/г. Оказалось, что смеси с наибольшей дозой активации характеризуются наименьшими параметрами инициирования.

Высокая чувствительность механоактивированных термитов к трению обусловлена механохимическим взаимодействием компонентов. Во время быстрого сдвига происходит разрушение окисной пленки алюминия. На неокисленных поверхностях металла происходит прямое химическое взаимодействие компонентов, заканчивающееся воспламенением термита. Наиболее активно это взаимодействие протекает в механоактивированных термитах на основе магния (Mg/MoO<sub>3</sub>). В настоящее время продолжается исследование условий возбуждения взрыва композитов Mg–MoO<sub>3</sub> при трении, о результатах которого будет сообщено позднее. Отметим, что в экспериментах по инициированию термитов, приготовленных на основе исходных, без предварительной механической активации компонентов Me(Mg, Al) и MoO<sub>3</sub>, возбудить воспламенение при трении не удается вплоть до давлений прижатия 550 MПа.

В.А. Тесёлкин и др.

Исключительно высокая чувствительность исследованных МАЭК к трению может лимитировать их практическое использование. В этой связи первоочередное значение приобретает поиск эффективных способов снижения механической чувствительности композитов. Очевидно, что в качестве флегматизирующих добавок следует использовать материалы, обладающие антифрикционными свойствами. Выше отмечалось, что введение в МАЭК небольших количеств фторопласта, являющегося, как известно, антифрикционным материалом, приводит к существенному возрастанию (на порядок величины) нижнего предела трения, что свидетельствует о сильном флегматизирующем эффекте.

Таким образом, в результате проведенных исследований предложен механизм инициирования взрыва механоактивированных термитов трением, основанный на прямом химическом взаимодействии компонентов в процессе механического воздействия, и дана интерпретация полученных данных. Вывод о прямом химическом взаимодействии в проблеме механического инициирования взрывчатых систем не является новым. Указанное взаимодействие лежит в основе возбуждения взрыва смесей гидрида алюминия с энергоемкими материалами (окислители, взрывчатые вещества), что было установлено более 30 лет назад в работах Г. Т. Афанасьева с сотрудниками, В. П. Требунских (КПтИ им. В. В. Куйбышева, г. Куйбышев) и других авторов.

### Литература

- Афанасьев Г. Т., Боболев В. К. Инициирование твердых ВВ ударом. М.: Наука, 1968.
- Долгобородов А. Ю., Стрелецкий А. Н., Колбанёв И. В., Махов М. Н. Процессы горения и детонации в нанокомпозитах металл-окислитель // Горение и взрыв. Вып. 1 / Под ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2008. С. 52–55.
- 1995. Recommendations on the transport of dangerous goods. Manual of tests and criteria. Second revised editions United Nations. ST/SG/AC 10/11/Rev.2. New York and Geneva.

# ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЕ АЛЮМИНИЗИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ КОМПОЗИТОВ

### М. Н. Махов, М. Ф. Гогуля

ИХФ РАН г. Москва, Россия

В настоящее время наноразмерный алюминий рассматривают как перспективный компонент энергетических материалов. Однако известно, что наряду с достоинствами наноалюминий обладает рядом недостатков. Один из недостатков — более заметная по сравнению с обычным алюминием склонность к старению. Кроме того, наноалюминий, находясь в смеси, более активно реагирует с взрывчатым веществом (BB).

Параметром, характеризующим потенциальные возможности ВВ совершать работу при взрыве, является теплота взрыва (ТВ). Данная работа посвящена изучению влияния старения на ТВ алюминизированных композиций.

Теплоту взрыва измеряли, используя калориметрическую установку с бомбой внутренним объемом 1,7 л. Заряд помещали в массивную латунную оболочку. Перед испытанием бомбу с зарядом продували аргоном. Температура калориметра регистрировалась с помощью измерительной системы с термометром сопротивления. В качестве объектов исследования рассматривались композиции, содержащие октоген и наноразмерный алюминий в пропорции 85/15. Наноалюминий был получен конденсационным методом Гена-Миллера в ИНЭП ХФ РАН. Порошки Al<sub>1S</sub>, Al<sub>2S</sub>, Al<sub>1OX</sub> и Al<sub>2OX</sub> имели средний размер частиц 143, 86, 123 и 65 нм и активность (массовая доля несвязанного металла) 0,86, 0,82, 0,83 и 0,70 соответственно [1]. Частицы алюминия имели защитное покрытие. При нанесении покрытий в качестве реагентов использовались гексаметилдисилазан (Al<sub>1S</sub> и Al<sub>2S</sub>) и сухой кислород (Al<sub>1OX</sub> и Al<sub>2OX</sub>). Все порошки нано-

Таблица 1 Экспериментальная ТВ и расчетная относительная скорость пластины (методика М-40) для механических смесей и нанокомпозитов октоген/Al, 85/15

| Тип Al            | Q          | $Q_1$      | $Q_2$      | A'   | В        | W          | $W_1$      | $W_2$      | $W_{2,1}$  |
|-------------------|------------|------------|------------|------|----------|------------|------------|------------|------------|
| —                 | 5500       | 5500       | 5500       |      | $1,\!00$ | 1,00       | 1,00       | 1,00       | 1,00       |
| A.1               | $6990^{*}$ | $6980^{*}$ | $6600^{*}$ | 0,73 | $0,\!95$ | $1,02^{*}$ | $1,02^{*}$ | $1,01^{*}$ | $0,99^{*}$ |
| $AI_{1S}$         | 6970       |            | 6680       | 0,76 | $0,\!96$ | 1,03       | 1,03       | 1,02       | 1,01       |
| $Al_{2S}$         | 6780       | $6680^{*}$ | 6370       | 0,66 | $0,\!94$ | 1,03       | 1,02       | 1,00       | 1,00       |
| Al <sub>1OX</sub> | 6810       | $6700^{*}$ | 6540       | 0,73 | 0,96     | 1,03       | 1,02       | 1,01       | 1,01       |
| Al <sub>2OX</sub> | 6450       | $6300^{*}$ | 6010       | 0,53 | 0,93     | 1,01       | 1,00       | 0,98       | 0,97       |

\*Механическая смесь.

алюминия были стабилизированы на воздухе в течение двух недель после извлечения из реактора. После стабилизации алюминия были приготовлены механические смеси и нанокомпозиты. Порошки механических смесей и нанокомпозитов хранились 18 месяцев в негерметичной таре при комнатной температуре в условиях естественной влажности. Кроме того, новые механические смеси были приготовлены с использованием порошков наноалюминия, хранившихся отдельно в течение того же срока.

В табл. 1 представлены результаты измерений ТВ, причем Q (кДж/кг) — экспериментальное значение ТВ, приведенное к условию: H<sub>2</sub>O — газ, а плотность октогена в заряде 1,66 г/см<sup>3</sup> (плотность смесей с алюминием — 1,76 г/см<sup>3</sup>). В табл. 1 приняты следующие обозначения: цифровой индекс отсутствует — исходные композиции, индекс 1 — вновь приготовленные механические смеси с алюминием, хранившимся отдельно, индекс 2 — составы после их хранения.

Из полученных данных следует, что в результате старения TB уменьшается. При хранении механических смесей и нанокомпозитов TB снижается в большей степени, чем при хранении наноалюминия. Деградация смеси происходит в результате сложного процесса химического взаимодействия наноалюминия, октогена и атмосферных газов. В целом, чем меньше размер частиц алюминия, тем сильнее снижается TB. Так, наибольшее снижение TB (~7%) получено при хранении композиций, содержащих алюминий с наименьшим размером частиц (Al<sub>2OX</sub>). На фоне этой общей зависимости не уда-

ется провести сопоставление защитных свойств рассматриваемых покрытий.

Результаты измерений ТВ вновь приготовленных смесей позволили оценить снижение активности наноалюминия при хранении. На основе полученных значений активности были рассчитаны ТВ композиций в зависимости от содержания алюминия. Кроме того, была проведена оценка одной из важнейших характеристик эффективности ВВ — метательной способности (MC). Метательная способность рассматривалась для условий известной экспериментальной методики М-40 [2]. Расчет ТВ и MC осуществлялся с использованием разработанных ранее полуэмпирических методов.

Предсказать количественно влияние концентраций компонентов на процесс старения смесей не представляется возможным. Поэтому в случае хранения композиций MC оценивали только для составов с измеренной TB. Следует отметить, что содержание алюминия 15% находится на краю диапазона оптимальных концентраций алюминия, обеспечивающих максимальную MC. При оценке MC использовали прием, согласно которому процесс старения смеси сводился к снижению активности алюминия. В табл. 1 представлены расчетные относительные скорости пластины (W), причем A' — «кажущееся» значение активности наноалюминия в случае хранения композиций. Для W приняты те же обозначения цифровыми индексами, что и для Q (см. выше). Метательную способность можно также оценить, используя «коэффициент снижения энергосодержания» (B). В случае хранения смесей  $B = Q_2/Q$ . В связи с тем, что  $W \sim Q^{0,5}$ , MC оценивали по соотношению  $W_{2,1} = WB^{0,5}$ .

Из табл. 1 следует, что по MC исходные композиции могут превосходить октоген на 3%. Однако старение приводит к снижению MC. В случае хранения композиций скорость пластины уменьшается более заметно, чем при отдельном хранении наноалюминия. В частности, для нанокомпозита с алюминием Al<sub>2OX</sub>, обладающим наименьшим размером частиц, MC снижается ниже уровня MC чистого октогена.

Результаты также показали, что даже исходная композиции с наноалюминием не превосходят по МС смесь октогена с алюминием, имеющим размер частиц порядка 4 мкм. Основная причина этого заключается в высокой концентрации окисной пленки в порошке наноалюминия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-01046-а), а также Программы Отделения химии и наук о материалах РАН «Разработка научных основ получения нового поколения высокоэнергетических материалов».

### Литература

- Гогуля М. Ф., Махов М. Н., Бражников М. А., Долгобородов А. Ю., Архипов В. И., Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Кусков М. Л. Взрывчатые характеристики алюминизированных нанокомпозитов на основе октогена // Физика горения и взрыва, 2008. Т. 44. № 2. С. 85–100.
- 2. Физика взрыва / Под ред. Л. П. Орленко. 3-е изд. Т. 1. М.: Физматлит, 2002.

# ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ БУТАНА

### Е.А. Мирошниченко, Т.С. Конькова

ИХФ РАН г. Москва, Россия

В ИХФ РАН разрабатывается методика расчета энергий диссоциации связей и энтальпий образования радикалов, в том числе полирадикалов, на основе определения энергетических свойств функциональных групп и энергий их взаимодействия [1].

Эксперименты по определению энтальпий сгорания и парообразования нитропроизводных бутана выполнены на образцах, очищенных методами направленной кристаллизации и фракционной сублимации. Данные по кривым плавления показали содержание примесей в образцах не более 0,05–0,07%(мол.). Энтальпии сгорания и парообразования определяли по методике [1]. Рекомендованы следующие средневзвешенные значения энтальпий образования в газовой фазе для нитропроизводных бутана (ккал/моль):

1-нитробутан:  $-34,7 \pm 0,6;$ 

2-нитробутан:  $-38,9 \pm 0,6;$ 

2-нитро-2-метилпропан:  $-41.9 \pm 0.7$ ;

1.4-динитробутан:  $-38,9 \pm 0,7;$ 

1.1-динитробутан:  $-31,7 \pm 0,6;$ 

1.1.1.4-тетранитробутана  $-21,6 \pm 1,0;$ 

1.1.1.3-тетранитро-2-метилбутан:  $-19,3 \pm 1,0;$ 

1.1.3.3-тетранитробутан:  $-30,6 \pm 0,7$  и

2.2.3.3-тетранитробутан:  $-24.9 \pm 0.7$ .

Необходимые для расчетов значения энтальпий образования молекул и радикалов взяты из работ [2, 3].

В табл. 1 и 2 приведены энергии диссоциации связей С–NO<sub>2</sub> и С–С в нитропроизводных бутана и их радикалах, рассчитанные

Е.А. Мирошниченко, Т.С. Конькова

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

| Соединение   | D            | Радикал                                   | D    |
|--|--------------|---|------|
| $CH_3(CH_2)_2 CH_2-NO_2$   | $58,6\pm2,1$ | $C^{\bullet}H_2(CH_2)_2CH_2-NO_2$         | 58,7 |
| $CH_3CH_2(CH_3)CH-NO_2$  | $60,9\pm3,2$ | $NO_2CH_2(CH_2)_2C^{\bullet}H-NO_2$       | 72,3 |
| $(CH_3)_3C-NO_2$   | $59,3\pm3,0$ | $NO_2CH_2(CH_2)_2C^{\bullet}NO_2-NO_2$    | 61,9 |
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )CHCH <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>                                 | $58,5\pm2,1$ | $NO_2CH_2(CH_3)CHC^{\bullet}H-NO_2$       | 70,9 |
| $(NO_2)CH_2(CH_2)_2-NO_2$  | 58,1         | $CH_3C(NO_2)_2CH_2C^{\bullet}NO_2-NO_2$   | 59,7 |
| $CH_3(CH_2)_2CHNO_2-NO_2$  | 50,9(48,1)   | $NO_2CH_2(CH_3)CHC^{\bullet}NO_2-NO_2$    | 60,8 |
| $CH_3(CH_2)_2C(NO_2)_2-NO_2$   | 42,2         | $NO_2CH_2(CH_2)_2C^{\bullet\bullet}-NO_2$ | 65,5 |
|  | (43,6; 42,5) | $NO_2CH_2(CH_3)CHC^{\bullet\bullet}-NO_2$ | 62,2 |
| CH <sub>3</sub> C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHNO <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>  | 49,5         | $CH_3C^{\bullet\bullet}(CH_3)CNO_2-NO_2$  | 50,4 |
| CH <sub>3</sub> C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CNO <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> | 40,5         |   |      |
| $(NO_2)CH_2(CH_2)_2CNO_2-NO_2$   | 41,7         |   |      |

**Таблица** 2 Энергии диссоциации связей С-С в нитропроизводных бутана и их радикалов (ккал/моль)

| Соединение   | D         | Радикал                                   | D         |
|--|-----------|---|-----------|
| $C_3H_7$ – $CH_3$                                    | 85,9      | $CH_3CH_2-CH_2C^{\bullet}H NO_2$          | 82,4      |
| $C_2H_5$ $C_2H_5$                                    | 84,0      | $CH_3C(NO_2)_2-CH_2C^{\bullet}HNO_2$      | $^{82,1}$ |
| $(CH_3)_3C-CH_3$                                     | $^{84,5}$ | $CH_3C(NO_2)_2-CH_2C^{\bullet}H_2$        | 86,4      |
| $C_3H_7$ – $CH_2NO_2$                                | $90,\!6$  | $C_3H_7-C^{\bullet\bullet}H$              | 101,0     |
| $C_2H_5(NO_2)CH-CH_3$                                | 90,1      | $NO_2CH_2(CH_2)_2-C^{\bullet\bullet}NO_2$ | 105,0     |
| $C_3H_7$ - $CH(NO_2)_2$                              | 95,4      | $NO_2CH_2(CH_2)_2-C^{\bullet}H NO_2$      | 102,1     |
| $NO_2CH_2CH_2CH_2-C(NO_2)_3$                         | 91,5      | $CH_3CH_2-C^{\bullet}NO_2CH_3$            | 104,9     |
| $CH_3C(NO_2)_2 C(NO_2)_2$ - $CH_3$                   | 91,7      | $CH_3-C^{\bullet}NO_2CH_2CH_3$            | 106,5     |
| $\rm CH_3C(\rm NO_2)_2\text{-}C(\rm NO_2)_2\rm CH_3$ | 77,1      | $NO_2CH_2 (CH_2)_2 - C^{\bullet}(NO_2)_2$ | $103,\!8$ |

с учетом ближних и дальних невалентных взаимодействий нитрогрупп. Для сопоставления приведены также величины энергий диссоциации связей С–С в соответствующих молекулах и радикалах без нитрогрупп.

Энергии активации термораспада (табл. 1, в скобках, [4]) удовлетворительно согласуются с энергиями диссоциации связей С-NO<sub>2</sub>. Энергии диссоциации связей С-NO<sub>2</sub> при атоме углерода в состоянии радикала, т.е. С<sup>•</sup>, до 10 ккал/моль и больше превы-

Е.А. Мирошниченко, Т.С. Конькова

150

| Радикал                                     | $\Delta H_f^0$ | Радикал                                     | $\Delta H_f^0$ |
|---|----------------|---|----------------|
| $CH_3(CH_2)_2C^{\bullet}(NO_2)_2$           | 14,8           | $NO_2CH_2(CH_2)_2C^{\bullet}H_2$            | 11,3           |
| $CH_3(CH_2)_2C^{\bullet}HNO_2$              | 11,3           | $NO_2CH_2(CH)_2C^{\bullet}HNO_2$            | $^{7,4}$       |
| $NO_2CH_2(CH_2)_2C^{\bullet}HNO_2$          | $^{7,4}$       | $NO_2CH_2(CH_2)_2C^{\bullet}(NO_2)_2$       | 12,1           |
| $NO_2CH_2(CH_3)CHC^{\bullet}H_2$            | $^{9,2}$       | $NO_2CH_2(CH_3)CHC^{\bullet}(NO_2)_2$       | 14,5           |
| $NO_2CH_2(CH_3)CHC^{\bullet}HNO_2$          | $^{6,8}$       | $CH_3C(NO_2)_2CH_2C^{\bullet}H_2$           | $11,\!4$       |
| $CH_3(CH_2)_2C^{\bullet\bullet}H$           | 76,5           | $CH_3C(NO_2)_2CH_2C^{\bullet}HNO_2$         | 11,0           |
| $CH_3C(NO_2)_2CH_2C^{\bullet\bullet}H$      | 67,7           | $CH_3C(NO_2)_2CH_2C^{\bullet}(NO_2)_2$      | 15,9           |
| $NO_2CH_2(CH_2)_2C^{\bullet\bullet}H$       | 71,8           | $CH_3C(NO_2)_2C^{\bullet}NO_2CH_3$          | $^{7,7}$       |
| $NO_2CH_2(CH_2)_2C^{\bullet\bullet}NO_2$    | 66,1           | $NO_2CH_2(CH_3)CHC^{\bullet\bullet}H$       | $69,\!8$       |
| $CH_3C(NO_2)_2C^{\bullet\bullet}CH_3$       | $76,\! 6$      | $NO_2CH_2(CH_3)CHC^{\bullet\bullet}NO_2$    | 67,4           |
| $CH_3C^{\bullet}NO_2C^{\bullet\bullet}CH_3$ | 119,1          | $CH_3C(NO_2)_2 CH_2C^{\bullet\bullet}H$     | 71,9           |
| $NO_2CH_2(CH_2)_2C^{\bullet\bullet\bullet}$ | 123,7          | $NO_2CH_2(CH_3)CHC^{\bullet\bullet\bullet}$ | 121,7          |

Таблица 3 Энтальпии образования радикалов (ккал/моль)

шают величину энергии этой связи в соответствующих молекулах. Введение нитрогрупп в молекулы или радикалы упрочняет соседние связи С–С по сравнению с молекулами или радикалами без нитрогрупп. Дальние взаимодействия нитрогрупп ослабляют связи С–С (см. табл. 2).

В табл. 3 приведены энтальпии образования радикалов, определенные в данной работе.

### Литература

- 1. Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Иноземцев Я.О., Воробьёва В.П., Матюшин Ю.Н. //Химическая физика, 2007. Т. 26. № 8.
- 2. Pedley J., R. Nailor, and C. Kirby. 1986. Thermochemical data of organic compounds. London, New-York: Chapman and Hall.
- Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А., Сайфуллин И. Ш. Термохимия органических свободных радикалов. — М.: Наука, 2001.
- Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.

# ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ МЕТИЛАЗИДО-N-НИТРООКСАЗОЛИДИНОВ

# Е.А. Мирошниченко, Т.С. Конькова, Я.О. Иноземцев, А.Б. Воробьёв, Ю.Н. Матюшин

ИХФ РАН г. Москва, Россия

В рамках программы исследований энергий диссоциации связей и энтальпий образования радикалов С/H/N/O-соединений, проводимых в ИХФ РАН, были определены энтальпии образования 2- и 5-метилазид-N-нитрооксазолидина (соединения I (МАНО-2) и II (МАНО-5) на рис. 1).

Энтальпия образования соединения МАНО-2 в стандартном (жидком) состоянии была определена из энтальпии сгорания, изме-



Рис. 1 Радикалы С/H/N/О-соединений

152

Е.А. Мирошниченко и др.

**Таблица** 1 Энергия сгорания пластификатора  $C_4H_7N_5O_3$  (ж) (МАНО-2)

| N⁰ | m            | $\Delta T$  | Q           | $q_{\rm BB}$ | $q_N$     | $q_{\Pi}$ | $q_{\rm H}$ | $-\Delta U'_B$ |
|----|--------------|-------------|-------------|--------------|-----------|-----------|-------------|----------------|
| 1  | $0,\!112864$ | $2,\!68568$ | $1426,\!47$ | 983,33       | $4,\!13$  | $1,\!43$  | $7,\!59$    | 3809,7         |
| 2  | 0,112231     | 2,81784     | $1496,\!67$ | 1056, 32     | $^{4,55}$ | $1,\!43$  | 5,79        | $3815,\!6$     |
| 3  | 0,120966     | 2,82822     | 1502, 18    | $1026,\!60$  | $4,\!87$  | $1,\!43$  | $7,\!93$    | $3813,\!9$     |
| 4  | 0,102222     | $2,\!62139$ | 1392,33     | 990,72       | $3,\!48$  | $1,\!43$  | $7,\!10$    | 3811,3         |
| 5  | $0,\!114593$ | $2,\!40428$ | 1277,01     | 826, 32      | 4,72      | $1,\!43$  | $7,\!16$    | $3816,\!8$     |

 $-\Delta U_B' = 3813,5\pm1,3~{\rm kan/r}$ <br/> $\Delta H_c^0 = -658,3\pm0,2~{\rm kkan/моль};~\Delta H_f^0 = 43,0\pm0,2~{\rm kkan/моль}$ 

ренной на прецизионном калориметре конструкции ИХФ РАН [1]. Воспроизводимость калибровочных измерений по стандартной бензойной кислоте из 5–6 опытов составила  $(3-5) \cdot 10^{-3}\%$ , а расширенная неопределенность при 95-процентной вероятности —  $(2-3) \cdot 10^{-2}\%$ . В табл. 1 приведены результаты измерения энергии сгорания соединения МАНО-2 в пяти опытах на специально очищенном образце.

В табл. 2 приведены данные по энергии сгорания соединения МАНО-5.

Уравнение реакции сгорания соединений МАНО-2 или МАНО-5 имеет вид:

 $C_{4}H_{7}N_{5}O_{3}~(\texttt{\textbf{x}}) + 4.25O_{2}~(\texttt{\textbf{r}}) \rightarrow 4.0CO_{2}~(\texttt{\textbf{r}}) + 3.5H_{2}O~(\texttt{\textbf{x}}) + 2.56N_{2}~(\texttt{\textbf{r}})\,.$ 

Энтальпия испарения соединения МАНО-2 измерена на микрокалориметре Кальве по ампульной методике [2], позволяющей дополнительно очистить навеску от примесей. Из пяти опытов получена энтальпия испарения МАНО-2  $\Delta H_v^0 = 105.7 \pm 0.5$  кал/г или  $\Delta H_v^0 = 18.3 \pm 0.1$  ккал/моль. Энтальпия образования МАНО-2 в газовой фазе составила  $\Delta H_f^0$  (г) = 61.3 ± 0.3 ккал/моль.

Энтальпия испарения соединения МАНО-5 измерена манометром Бурдона при исследовании термического разложения этого вещества [3]. Температурная зависимость давления насыщенного пара описывается уравнением

$$\lg P \ (\text{Topp}) = 9,244 - \frac{3548}{T},$$

Е.А. Мирошниченко и др.

153

**Таблица 2** Энергия сгорания пластификатора C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (ж) (МАНО-5)

| $ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ |           |
|---|-----------|
| 2 0,126693 2,42949 1290,40 793,19 4,14 1,43 6,58 38     | $^{10,1}$ |
|   | 28,6      |
| 3 0,095144 1,92079 1020,21 643,84 2,97 1,43 7,07 38     | 35,2      |
| 4 0,107162 2,31500 1229,59 806,77 4,21 1,43 7,15 38     | 26,3      |
| 5 0,102357 2,25408 1197,23 791,89 4,08 1,43 6,82 38     | 39,6      |

 $-\Delta U_B'=3834,0\pm2,5$ кал/г $\Delta H_c^0=-661,9\pm0,4$ ккал/моль;  $\Delta H_f^0=46,6\pm0,4$ ккал/моль

из которого можно рассчитать энтальпию испарения МАНО-5: 16,2 ккал/моль. Энтальпия образования в газовой фазе для МАНО-5 составила  $\Delta H_f^0$  (г) = 62,8 ± 0,3 ккал/моль.

Энергия активации термического распада МАНО-5, в котором метилазидная группа находится в положении 5, т.е. 5-метилазид-Nнитрооксазолидина, составляет 39,6 ккал/моль [3]. Такая величина энергии активации характерна как для термораспада алифатических азидов, так и для диссоциации связи N-NO2 во вторичных нитраминах [4]. Для энергии диссоциации связи С-N<sub>3</sub> в алифатических азидах в [5] была рекомендована величина 65 ккал/моль. Поэтому значение 40 ккал/моль, наиболее достоверное для энергии активации распада вторичных нитроаминов различной структуры [4], можно принять и для термораспада МАНО-2 и МАНО-5 по связи N-NO<sub>2</sub>. Используя указанные энергии активации термораспада, диссоциации связи С-N<sub>3</sub> и энергии разрыва пятичленных колец по С-О [6], определены энтальпии образования радикалов **III-VI** на рис. 1 (ккал/моль): **III** — 93,4; **IV** — 21,3; **V** — 22,8; VI — 94,9 и бирадикалов: •CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(NO<sub>2</sub>)CH(CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)O• — 134,1 и •OCH(CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>N(NO<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>• — 135,6.

### Литература

1. Матюшин Ю.Н., Воробьёв А.Б, Конькова Т.С. И др. Калориметр сжигания: А.с. 1221568. СССР. // Б. И. 1986. № 12.

Е.А. Мирошниченко и др.

- Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования. М.: Наука, 1981.
- Неделько В. В., Ганина Л. В., Тартаковский В. А., Михайлов Ю. М. Термическая стабильность 5-азидометил-N-нитрооксазолидина // III Всероссийская конф. Энергетические конденсированные системы. Черноголовка–Москва, 2006. С. 191.
- 4. Шу Ю., Корсунский Б. Л., Назин Г. М. Механизм термического разложения вторичных нитраминов // Успехи химии, 2004. № 3. С. 320–335.
- Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Хисамутдинов Г. Х., Словецкий В. И., Файнзильберг А. А. Термохимические свойства α-азидополинитроалканов и энергии диссоциации связи С–№3 в органических азидах // Химическая физика, 1993. № 10. С. 1399–1403.
- Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А., Сайфуллин И. Ш. Термохимия органических свободных радикалов. — М.: Наука, 2001.

Е.А. Мирошниченко и др.

# КАЛОРИМЕТР ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГОЕМКИХ СИСТЕМ И КАЛОРИЙНОСТИ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ

### Я.О. Иноземцев, А.Б. Воробьёв, Ю.Н. Матюшин

### ИХФ РАН

г. Москва, Россия

На предприятиях военной промышленности для контроля энергетической эффективности средств вооружения и на всех ТЭЦ России для оценки калорийности топлив в обязательном порядке используются калориметрические установки. Ранее их выпускал завод «Эталон» в Алма-Ате (Казахстан). В России калориметрическое оборудование не производилось, а ресурс имеющихся приборов постепенно иссяк.

В ИХФ РАН впервые создана конструкция калориметра сгорания с нерегулируемой температурой оболочки, не имеющая аналогов в мире. Такое техническое решение стало возможным благодаря разработанным алгоритмам расчета подъема температуры в калориметрическом опыте.

На рис. 1 представлена типичная зависимость температуры калориметрического сосуда и оболочки от времени. Термометры 1 и 3 расположены на внешней поверхности калориметрического сосуда и на внутренней поверхности оболочки 2 (рис. 2).

Процессор рассчитывает подъем температуры калориметрического сосуда с учетом поправки на теплообмен сосуда с оболочкой двумя методами. При этом в каждом методе используется собственный массив данных. Измерение температуры осуществляется дважды за секунду. В методе I используется нечетный массив данных, в методе II — четный. Метод I использует только данные температуры калориметрического сосуда  $T_c$ , а метод II — данные о температуре  $T_c$  и окружающей его оболочки  $T_a$ :

I. 
$$Q_1 = W_1 \Delta T_1 = W_1 [T_{cf} - T_{ci} - g_i \Delta \tau + (g_i - g_f) \Delta \tau P];$$



Рис. 1 Изменение температуры калориметрического сосуда во времени

II. 
$$Q_2 = W_2 \Delta T_2 = W_2 \left\{ T_{cf} - T_{ci} + k \left[ \frac{1}{2} (B_i + B_f) + \sum_{2}^{N-1} B_n - (N-1)B_i \right] - (N-1)g_i \Delta t \right\}$$

где  $W_1$  и  $\Delta T_1$  — тепловой эквивалент калориметра и исправленный подъем температуры, вычисленные по данным о температуре  $T_{
m c};~W_2$  и  $\Delta T_2$  — вычислены по данным о температуре  $T_{
m c}$  и  $T_a;$  $T_{ci}$  и  $T_{cf}$  — начальная и конечная температуры основного периода опыта;  $g_i$  и  $g_f$  — скорости изменения температуры калориметрического сосуда в моменты времени  $au_2$  и  $au_3; extsf{\Delta} au$  — интервал времени изменения температуры калориметрического сосуда от  $T_{ci}$  до  $T_{cf}$ ;  $\Delta t$  — длительность интервала измерения температур (0,5 c); P постоянный коэффициент, определяемый при калибровке калориметра из условия минимизации случайной погрешности теплового эквивалента  $W_1$  при  $\Delta \tau = const; N = \Delta \tau / \Delta t$  — число измерений;  $B_n = (T_c - T_a)$  — разность температур  $T_c$  и  $T_a$  после поджигания образца при каждом измерении  $n; k = (g_i - g_f)/(B_f - B_i)$  — константа охлаждения калориметрического сосуда;  $B_i, B_f$  — разность температур $T_{\rm c}$  и  $T_a$ в начальный и конечный моменты основного периода опыта.

#### ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ: ВЫПУСК 2



Рис. 2 Схема калориметра

Для каждого метода опрелеляется соответствующий энергетический эквивалент. Расчет теплоты сгорания образца проводится по двум методам с использованием своего эквивалента для каждого метода. Оба метода в разной степени подвержены воздействию внешних температурных факторов, влияющих на результаты измерений. Совпадение полученных по двум методам результатов опыта в пределах погрешности измерений является критерием надежности выполненных калориметрических измерений теплового процесса в бомбе. За результат измерения принимается среднее значение теплоты сгорания, рассчитанной двумя методами.

Измерения на калориметре осуществляются с двумя бомбами. Бомба вставляется во внутреннюю полость калориметрического сосуда по скользящей посадке, что обеспечивает между ними хороший теплообмен. На внешней поверхности калориметрического сосуда бифилярно намотан термометр сопротивления. Перемешивание жидкости в оболочке и калориметрическом сосуде осуществляется магнитными мешалками, приводимыми во вращение внешним магнитом.

По окончании опыта первая бомба извлекается из калориметра, калориметрический сосуд охлаждается, и в него помещается вторая бомба. Длительность калориметрического измерения не превышает времени снаряжения второй бомбы. Таким образом, достигается существенное сокращение длительности измерительного цикла и повышение производительности.

По сравнению с имеющимися аналогами созданный калориметр имеет следующие преимущества:

- 1. Простая установка бомбы в калориметр. Достаточно снять крышки оболочки и калориметрического сосуда, опустить бомбу в калориметрический сосуд и закрыть крышки. Далее калориметр работает в автоматическом режиме.
- 2. Постоянно закрепленный в оболочке герметичный жидкостный калориметрический сосуд, выполненный в виде стакана с двойными стенками. Постоянное количество калориметрической жидкости обеспечивает постоянство его теплоемкости, т.е. постоянство теплового эквивалента.

Прибор обладает следующими уникальными характеристиками:

- высокой разрешающей способностью измерения температуры  $(10^{-5} \text{ °C});$
- широким диапазоном измерения количества теплоты (5– 40 кДж);
- широким диапазоном температуры окружающей среды (18– 28 °C);
- надежным результатом (одновременное измерение двумя методами);
- надежной конструкцией (не содержит нагревателей, теплообменников, насосов, не требует подвода охлаждающей воды);
- быстрой подготовкой опыта (не требуется заполнение калориметрического сосуда жидкостью — «сухая бомба»).

Встроенный процессор осуществляет управление процессом измерения теплоты сгорания, сборкой и обработкой данных, выводит на печатать протокол результатов опыта и сохраняет результаты опытов в базе данных. Информация о протекании процесса измерения отображается графически на дисплее и дублируется голосовым сопровождением.

На калориметре программно отключены интерфейсы, с помощью которых может быть осуществлено недопустимое изменение

программного обеспечения и данных внешними программно-аппаратными средствами.

Прибор сертифицирован в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии, защищен патентом Российской Федерации, организовано его серийное производство. Прибором оснащены 17 ТЭЦ Москвы и ТЭЦ других регионов России.

### К ВИДУ АДИАБАТЫ ГЮГОНИО МОЧЕВИНЫ

### И.М. Воскобойников

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Известно, что непредельные углеводороды имеют более низкие пределы превращения за фронтами ударных волн, чем предельные углеводороды. Этот факт можно объяснить полимеризацией непредельных углеводородов, которая сопровождается выделением энергии [1]. Выделение энергии приводит к достижению температур, достаточных для деструкции из-за разрыва ординарных связей по углероду при более низких интенсивностях ударных волн. Аналогичным образом были объяснены пониженные пределы превращения карбонильных соединений с предположением об их кетоенольной таутомерии при повышенных давлениях с последующей полимеризацией [2]. Для соединений с многоатомными молекулами изменение удельного объема, вызванное полимеризацией и кетоенольной таутомерией, невелико, что ведет к малым изменениям в ходе адиабат Гюгонио (ударных адиабат). Диапазон интенсивностей ударных волн, при которых за фронтом волны в непредельных углеводородах происходит полимеризация, но еще нет деструкции исходных соединений, невелик на адиабатах акриламида, акриламида и изопрена (рис. 1) и быстрее угадывается, чем определяется на адиабатах гептена, октена, стирола и октина [1]. На рис. 1 показаны результаты экспериментов (точки) и расчетов (кривые) для акриламида, стирола и изопрена. Рассчитанные зависимости, обозначенные цифрами без штрихов, соответствуют исходному соединению, а цифрами с одним и двумя штрихами — при его полимеризации и при деструкции соответственно.

Похоже, что для мочевины, адиабата Гюгонио которой была определена в [3], отмеченный диапазон больше. Экспериментальная зависимость отличается от ожидаемой для исходной кетонной формы соединения NH<sub>2</sub>-C(O)-NH<sub>2</sub>, что можно связать с превращением вещества за фронтом волны с уменьшением удельного



Рис. 1 Адиабаты Гюгонио акриламида (1, 1'), стирола (2, 2', 2'') и изопрена (3, 3', 3''). Значки — экспериментальные значения. Ордината кривых 3, 3', 3'' равна  $u_s-2$ 

Рис. 2 Адиабаты Гюгонио мочевины: 1 и 2 — расчет для кетонной и енольной форм, 3 — расчет при деструкции мочевины до циануровой кислоты. Значки — экспериментальные значения

объема, причем деструкция в исследованном диапазоне интенсивностей волн не только маловероятна, но и привела бы к увеличению, а не к уменьшению удельного объема. Используя схему [4], были рассчитаны плотности для структурных формул кетонной и енольной NH=C(OH)-NH<sub>2</sub> форм мочевины: 1,31 и 1,39 г/см<sup>3</sup> соответственно при экспериментальном значении 1,33 г/см<sup>3</sup>. Различие расчетного и измеренного значений для кетонной формы не превышает возможные погрешности расчета. При статическом сжатии мочевины при давлении 0,47 ГПа наблюдался полиморфный переход с уменьшением объема  $\Delta v/v = -6,888\%$  [5]. На основании анализа нейтронограммы отмечено изменение водородных связей в плотной фазе в отсутствие замечаний относительно С-N связи, изменение которой было бы у енольной формы мочевины. Такое изменение удельного объема соответствует плотности образовавшейся фазы при нормальном давлении около 1,46 г/см<sup>3</sup>, что заметно больше рассчитанной для енольной формы — 1,39 г/см<sup>3</sup>. Продукт полимеризации енольной формы, например в реакции Михаэля, можно записать в виде  $[-NH-C(OH)(NH_2)-]_n$ , однако такое соединение неизвестно. В нем нет кратной связи между атомами углерода и азота, как в енольной форме мочевины. Необычно и наличие одного атома

углерода гидроксильной и аминной групп. Из общих соображений не исключен переход к [-N=C(OH)-] (при цикле из трех фрагментов — циануровая кислота) с выделением аммиака NH<sub>3</sub>, однако превращение идет с отрицательным тепловым эффектом, что снижает вероятность его завершения непосредственно за фронтом ударной волны. Расчет плотности полимера до выделения аммиака затруднен отсутствием нужного фрагмента с атомом углерода в известных соединениях, но для полимера можно ожидать большее значение, чем для мономера. На рис. 2 экспериментальные значения сравниваются с рассчитанными адиабатами Гюгонио для исходного соединения (кривая 1), енольной формы (2) и превращения до циануровой кислоты и аммиака (3). Расчеты для превращений до енольной формы и циануровой кислоты достаточно хорошо согласуются с результатами измерения. Вариант с превращением мочевины до изоциануровой кислоты и аммиака рассматривался в [3] с принятием для изоциануровой кислоты значения плотности 1,77 г/см<sup>3</sup>, что нуждается в обосновании, если учесть значения плотностей 1,05-1,25 г/см<sup>3</sup> для полимочевин с цепочкой [-NH-CO-NH-].

Уменьшение пределов деструкции карбонильных соединений за фронтами ударных волн по сравнению с предельными углеводородами и спиртами, по-видимому, можно объяснить кетоенольной таутомерией карбонильных соединений, но это пока гипотеза. Похоже, что эта гипотеза имеет подтверждение в виде адиабаты Гюгонио мочевины. Для многоатомных карбонильных соединений таутомерные превращения мало отражаются на виде адиабат Гюгонио, а для ацетона и циклогексанона их можно проследить в небольшом диапазоне давлений.

### Литература

- Воскобойников И.М. Полимеризация непредельных углеводородов за фронтами ударных волн // Высокомолекулярные соединения, Сер. В, 2001. Т. 43. № 10. С. 1883–1888.
- Воскобойников И. М. Ударно-волновое сжатие карбонильных соединений // Физика горения и взрыва, 2003. Т. 39. № 6. С. 119–126.
- Литвинов Ю. М., Афанасенков А. Н. Ударная сжимаемость карбамида при низких давлениях // Химическая физика, 2004. Т. 23. № 3. С. 79–87.

- Котомин А. А., Козлов А. С. Метод расчета плотности органических соединений по вкладам фрагментов молекул // Ж. прикладной химии, 2006. Т. 79. Вып. 6. С. 966–977.
- Bonin, M., W. G. Marshall, H.-P. Weber, and P. Toledono. 1999. Polymorphism in urea. ISIS Facility Annual Report 1998–99. Highlight of ISIS Science. 34–35.

# МЕТАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕСЕЙ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ С ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ

### И.М. Воскобойников

ИХФ РАН г. Москва, Россия

Применяемые на практике заряды взрывчатых веществ, как правило, содержат добавки для придания составам необходимых технологических свойств. Поскольку введение добавки снижает детонационные характеристики исходного взрывчатого вещества, ее содержание нужно оптимизировать для достижения желаемого уровня метательной способности при приемлемых технологических свойствах.

В отличие от таких параметров, как скорость детонации  $D_1$  и давление в продуктах взрыва непосредственно за фронтом волны  $p_1$ , величина метательной способности не имеет абсолютного значения, а является относительной характеристикой в выбранном виде испытания. Для ее оценки измеряют скорости метания пластин с торца заряда (методика M-40 и подобные ей) или скорости разлета цилиндрической оболочки заряда (методика T-20 и подобные ей) при фиксированном отношении толщин заряда и метаемого тела, обычно 10 к 1. Эти методики моделируют ситуации, встречающиеся на практике. В большинстве случаев (кроме тех составов окислитель-горючее, у которых характерные времена превращения за фронтом волны и ускорения метаемого тела близки по величине) возможна корреляция характеристик, полученных с использованием разных методик.

Ниже обсуждаются величины, полученные в рамках методики M-40 и моделирующей ее лабораторном варианте [1]. В лабораторном варианте сохранено отношение толщин заряда и пластины 10 к 1, но вес заряда уменьшен в 5 раз, а с боковой поверхности заряда

|                      | Октоген   | ſ        | $T\Gamma 40/60$      |       |       | Тротил               |          |          |  |
|----------------------|-----------|----------|----------------------|-------|-------|----------------------|----------|----------|--|
| $l/\delta$ Fe = 50/4 |           |          | $l/\delta$ Fe = 10/1 |       |       | $l/\delta$ Fe = 10/1 |          |          |  |
| $u_M$                | w         | $t_3$    | $u_M$                | w     | $t_3$ | $u_M$                | w        | $t_3$    |  |
| 1,291                | 1,856     | 1,218    | 0,999                | 1,40  | 0,347 | 0,774                | 1,00     | 0,367    |  |
| $0,\!476$            | $2,\!451$ | $2,\!66$ | 0,402                | 1,70  | 0,768 | 0,321                | 1,32     | 0,80     |  |
| 0,215                | 2,733     | 4,138    | 0,181                | 1,962 | 1,246 | 0,150                | $1,\!49$ | $1,\!30$ |  |
| 0,116                |           |          | 0,092                | 2,10  |       | 0,078                |          |          |  |

Таблица 1 Результаты расчета разгона стальной пластины

отсутствует массивная стальная оболочка для устранения нежелательного воздействия на камеру. Оценки метательной способности в обоих вариантах близки, но измеренные в лабораторном варианте скорости пластин допускают (из-за одномерности течения при выбранной системе инициирования) простое математическое описание с получением приближенных аналитических выражений.

В табл. 1 приведены результаты расчета разгона стальной пластины толщиной  $\delta$  (мм) продуктами взрыва зарядов октогена ( $\rho_0 =$ = 1,9 г/см<sup>3</sup>, D = 9,1 мм/мкс), ТГ 40/60 ( $\rho_0 = 1,68$  г/см<sup>3</sup>, D == 7,8 мм/мкс) и тротила ( $\rho_0 = 1,62$  г/см<sup>3</sup>, D = 6,92 мм/мкс) толщиной l (мм). Указаны начальные приращения массовой скорости в каждой циркуляции волн  $u_M$ , скорость контактной границы к концу циркуляции w и время циркуляции  $t_3$ . Поскольку при выбранном отношении толщин заряда и пластины основное приращение скорости метания происходит в первой циркуляции волн, ее конечная величина оказывается пропорциональной начальной скорости контактной границы между продуктами взрыва и пластиной, что подтверждено в экспериментах [1].

Исходя из этой пропорциональности, можно оценить зависимости скорости метания пластины от пористости заряда и содержания взрывчатых компонентов, используемых в качестве связки. Например, для часто применяемого октогена относительное снижение скорости метания y от пористости заряда  $\delta = 1 - \rho/\rho_0$  в практически интересующем диапазоне описывается соотношением  $y_1 = 1,596\delta$ , а от введения в заряд тротила — более слабого взрывчатого вещества — для устранения пористости  $y_2 \approx 0,55m$ , где m — весовая



Рис. 1 Зависимость относитель- Рис. 2 Зависимости скорости деного снижения скорости метания у тонации смесей октогена с полиэтиот пористости заряда октогена  $\delta$ : леном (1) и витоном (2) от весового 1 — изменение скорости метания с содержания связки пористостью, 2 — при заполнении пор полиэтиленом, 3 — при заполнении пор тротилом

доля тротила. Эти зависимости с хорошей точностью описывают экспериментальные данные. При заполнении пор в заряде октогена тротилом относительное снижение скорости пластины уменьшается втрое (рис. 1).

Экспериментальные данные о снижении скорости метания пластины при введении в заряд октогена связки типа полиэтилена при весовом содержании связки m > 0.01 удается описать выражением  $y_3 = 1,3321m + 0,0124$ . Оно не экстраполируется к нулевому значению при отсутствии связки, поскольку малое количество связки, зависящее от дисперсности частиц взрывчатого вещества (для октогена в слое 0,1–0,2 мкм), прогревается и, возможно, частично разлагается за времена превращения взрывчатого вещества за фронтом волны. Это находит отражение в зависимостях скорости детонации смесей октогена с полиэтиленом и витоном (кривые 1 и 2 на рис. 2), которые были исследованы более детально. При m > 0.03 скорость метания с приемлемой точностью можно оценить, используя ее пропорциональность начальной скорости контактной границы, рассчитанной для сжимаемой непрогреваемой добавки. Эффект от заполнения пор в заряде октогена связкой типа полиэтилена на графике рис. 1 показан кривой 3.

Наибольшее снижение скорости метания вызывает пористость заряда. Например, чтобы выбрать пористость 0,15 в заряде октогена, можно ввести 0,08 по весу полиэтилена, что приведет к относительному уменьшению скорости метания на 0,12. Снижение скорости метания будет несколько больше (0,146) при уменьшении содержания связки вдвое и пористости заряда 0,05. Если вместо полиэтилена использовать тротил, то в тех же ситуациях снижение скорости метания составит 0,07 и 0,116. Таким образом, оптимальное содержание связки в заряде определяется технологией снаряжения заряда и дисперсностью частиц октогена.

### Литература

 Воскобойников И. М., Воскобойникова Н. Ф. Оценка метательного действия взрывчатых веществ // В сб. «Детонация» (Материалы 2-го Всесоюзного совещания по детонации). Вып. 2. — Черноголовка, 1981. С. 64–67.
ЧАСТЬ 4

# ПЛЕНАРНАЯ ДИСКУССИЯ

### НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛАХ: ПЛЮСЫ И МИНУСЫ

#### Ю.В. Фролов

Проблема получения высокодисперсных материалов известна более 200 лет — в 1800–1858 гг. Наирне и Фарадей получали такие материалы электровзрывом проволочек. В середине прошлого века интерес к высокодисперсным материалам резко увеличился в связи с развитием работ по ядерной физике. В конце 50-х гг. прошлого века в ИХФ АН СССР под руководством М.Я. Гена проводились исследования по получению субдисперсных порошков металлов методом испарения проволочек в высокочастотном электромагнитном поле. В 1970-е гг. в Томском государственном университете начались работы по получению ультрадисперсных металлов методом электровзрыва тонких проволочек. В 2002 г. нами в ИХФ РАН (ДАН, 2002, Т. 383, №2) методом вакуумного испарения — конденсации были получены нанодисперсные порошки энергоемких веществ (октоген, гексоген, ТНТ) и окислителей (ПХА, НА). С появлением нанодисперсных материалов возник ряд формальных и неформальных проблем. Перечислю лишь некоторые из них. Вопервых, по-прежнему стоит вопрос о терминологии и ее научном обосновании. В настоящее время условно принимают, что наноразмерные частицы — это частицы размером от 1 до 100 нм, а частицы размером больше 100 нм, но меньше 1 мкм, — это ультрадисперсные частицы. Во-вторых, до сих пор остается открытым вопрос, обладают ли наноразмерные материалы дополнительной энергией, способной повысить общую энергетику конденсированных систем. В-третьих, не решена проблема надежной стабилизации нанопорошков после их синтеза. В-четвертых, в настоящее время нет методических основ работы с наноразмерными материалами: непонятно, как правильно приготавливать смеси, содержащие нанокомпоненты, и как компактировать изделия на их основе. Кроме того, ввиду высокой чувствительности наноразмерных энергоемких материалов к внешним воздействиям остро стоит проблема разработки

новых регламентов безопасности и охраны здоровья. Наконец, до сих пор нет однозначного ответа на вопрос, при каких условиях и за счет чего можно ожидать повышения эффективности энергоемких конденсированных систем (ЭКС) на основе наноразмерных материалов. Например, можно ли изменить скорость горения топлива и ее зависимость от давления? Можно ли повлиять на процессы агломерации металлов, а также химические и двухфазные потери удельного импульса в двигательных установках? Считаю, что прежде чем определить роль, которую могут играть наноразмерные компоненты в ЭКС, необходимо решить все перечисленные выше проблемы. Нужны дальнейшие фундаментальные исследования свойств и характеристик наночастиц. Несомненно, для этого требуются новые высокоточные приборы и оборудование, работающие по новым принципам.

#### М.Ф. Гогуля

Я хотел бы рассказать об истории вопроса о применении наноразмерных материалов в ЭКС. Принципы получения субмикронных частиц металлов были разработаны в 60-70-е гг. прошлого века. Однако только к середине 1980-х гг. появились относительно дешевые способы получения наноразмерных порошков (прежде всего алюминия) в количествах, достаточных для проведения лабораторных исследований энергетических композиций, в которых наночастицы играли роль горючего компонента. Обнаруженные «особые» свойства наночастиц алюминия («наноалюминия») стимулировали первую волну интереса в начале 1990-х гг.: появились работы, связанные с получением и исследованием физико-химических свойств порошков, полученных взрывным способом (порошок Alex, Томск). В качестве примера можно привести материалы 1-го Всесоюзного симпозиума по макрокинетике и химической газодинамике, прошедшего в Алма-Ате в 1984 г. Приблизительно к этому же времени относятся и исследования роли наночастиц металлов, полученных методом Гена-Миллера, в процессах горения ЭКС. Однако тщательные исследования порошков Alex в середине 1990-х гг. показали, что «особой» дополнительной энергией эти порошки не обладают, а многие особенности их поведения связаны с газами, адсорбированными на поверхности. Вместе с тем, первая сенсационная публикаВыпуск 2

ция 1984 г. о том, что добавление порошка Alex в гексоген может приводить к увеличению скорости детонации смесевых взрывчатых веществ (ВВ), а также последовавшая за этой публикацией рекламная статья Иванова Г.В. и Теппера Ф. 1996 г. с повторным изложением чужих данных стимулировали вторую волну интереса на рубеже нового века. В США, Канаде, Франции, Австралии и других странах начались широкомасштабные исследования применения наноразмерных материалов (в большей степени — наноалюминия) в высокоэнергетических материалах. Например, отчеты о совместных исследованиях австралийских и канадских специалистов можно найти на Интернет-сайте DSTO (Defence Science and Technology Organization, Department of Defense). Если взять область, связанную с взрывчатыми материалами, то наибольший объем финансирования, например в США, приходится на 2000–2003 гг. Однако уже в 2004 г. шумиха вокруг роли наноалюминия в ВВ пошла на спад, и большее внимание стало уделяться работам с микронными частицами. В России до 2005 г. работы с энергоемкими наноразмерными материалами проводились в отдельных лабораториях, в частности в ИХФ РАН. Экспериментально изучалось влияние различных порошков алюминия на взрывчатые характеристики (чувствительность, скорость детонации, профили давления и температуры, метательная способность и калориметрия) разных взрывчатых основ. Причем исследовались не только механические смеси: была отработана технология получения порошков, так называемых «алюминизированных нанокомпозитов», и исследованы их взрывные характеристики. Нанокомпозит — это частицы ВВ микронного размера, в которые, как в матрицу, введены частицы наноалюминия. В ходе проведенных исследований и анализа открытой литературы были получены интересные данные по характеристикам алюминийсодержащих ВВ. Тем не менее, если попытаться коротко сформулировать положительный эффект от введения наноалюминия, можно сказать, что он наблюдается лишь в зарядах, взрывчатая основа которых имеет большой критический диаметр (АДНа, литой ТНТ), а диаметр которых далек от предельного. В настоящее время исследования взрывчатых материалов с наноразмерными компонентами активно продолжаются. Главным обоснованием для таких исследований является тот факт, что наноразмерные компоненты имеют большую эффективную поверхность контакта, что, как следствие, приводит к уменьшению времени протекания реакции. На мой взгляд, уже имеющихся результатов вполне достаточно, чтобы сделать все выводы о плюсах и минусах применения наноразмерных компонентов во взрывчатых материалах. Собственно этому вопросу и посвящено наше сообщение на конференции (см. с. 137). Хочу поблагодарить М. А. Бражникова за помощь в подготовке этого материала.

#### С.В. Чуйко

Реальные исследования влияния энергоемких компонентов с размерами частиц менее 1 мкм в составах твердых ракетных топлив, которые теперь называют «наноразмерными», проводились уже 20 и более лет назад. Вспомним, например, так называемый «Геновский алюминий». Активно изучались, в том числе и в нашей лаборатории в ИХФ РАН, субмикронные октоген, АДНа и перхлорат аммония (ПХА) в составах реальных твердых топлив. Ирония заключается в том, что «наноразмерные» октоген и АДНа снижают скорость горения реальных топлив. Потери чистого алюминия на образование оксидной пленки в реальной ситуации столь существенны, что оптимальным оказывается размер частицы порядка 1 мкм. Оптимальны и размеры ультрадисперсного ПХА, поскольку для его защиты от агломерации приходится вводить очень много поверхностно-активных веществ. Очень высокая стоимость «наноразмерных» компонентов и порождаемые их использованием технологические проблемы производства изделий, на мой взгляд, не компенсируются внятными преимуществами модифицированных материалов. Разумеется, есть несколько примеров, достойных исследования, один из которых — использование наноразмерных порошков бора. В целом, обещания решить чуть ли не все проблемы энергоемких конденсированных материалов за счет «наноразмерных» компонентов мне кажутся весьма странными. Но это на совести декларантов. Реальных результатов придется подождать. Вопрос лишь в том, дождемся ли мы таких результатов.

#### В.А. Тесёлкин

При исследовании чувствительности композиций BB с наноразмерными компонентами, а также механоактивированных энергетических композиций типа окислитель-горючее нами были получены результаты, позволившие сделать вывод о степени опасности этих систем при практическом обращении. О механической чувствительности судили по величине критического давления инициирования взрыва. Стадию распространения взрывного превращения, необходимую для полной оценки чувствительности, не рассматривали. Исследовали бинарные смеси ВВ — добавка на основе октогена, гексогена, БТНЭН и ТНТ. В качестве высококалорийной добавки использовали алюминий и карборановые наночастицы (КНЧ). Последние были получены В. Г. Слуцким из Отдела кинетики и катализа ИХФ РАН. Установлено, что:

- композиции с наноразмерным алюминием имеют существенно более высокую чувствительность по сравнению с составами, содержащими алюминий микронного размера;
- условия возбуждения взрыва в смесевых составах зависят от природы пассивирующего покрытия наноразмерного алюминия;
- наиболее высокой чувствительностью (на уровне азида свинца) характеризуются смеси октогена со свежеприготовленным алюминием. Старение наночастиц алюминия приводит к флегматизирующему эффекту;
- высокая твердость карборановых наночастиц сильно повышает опасность прессования смесей ТНТ/КНЧ и практически исключает возможность получения высокоплотных зарядов.

Низкая насыпная плотность наноразмерных порошков затрудняет приготовление смесей, которые могут «пылить» и создавать пожаровзрывоопасные взвеси в окружающей атмосфере. Во время опытов неоднократно фиксировались случаи протекания взрывного процесса в режиме объемной детонации, в результате которой происходило разрушение частей испытательного прибора. Установлена исключительно высокая чувствительность к трению механоактивированных композитов типа металл (Al, Mg) – окислитель (MoO<sub>3</sub>).

Приведенные факты свидетельствуют о высокой взрывоопасности смесей, содержащих наноразмерные компоненты, что может существенно ограничить практическое использование таких составов.

#### А.А. Борисов

Я хотел сказать несколько слов о фугасном действии взрыва энергоемких материалов с наноразмерными компонентами. Наши исследования показали, что добавки в исходный состав ВВ частиц окислителя (типа ПХА) и частиц металла (алюминия) вместе с газообразующим углеводородом могут усилить фугасное действие взрыва. Усиление достигается как за счет увеличения полной энергетики заряда, так и за счет увеличения плотности разлетающегося облака продуктов неполного сгорания компонентов заряда (концентрация горючих компонентов в продуктах должна быть существенно выше стехиометрической, чтобы включить в энергетику взрыва и окружающий воздух). Как показывают расчеты, частицы металла, горючего и окислителя должны успевать прореагировать в диапазоне времен, не превышающих 1 мс, чтобы соответствующие химические реакции внесли вклад в воздушную ударную волну. В ряде случаев необходимо, чтобы время выделения химической энергии было еще меньше — не превышало 100 мкс. Ясно, что для этого частицы должны быть очень малы: в соответствии с оценками их минимальный размер не должен превышать 1 мкм. Таким образом, следовало бы ожидать, что применение добавок энергоемких материалов в виде наноразмерных частиц привело бы к повышению фугасного действия взрыва. Однако можно с уверенностью сказать, что на практике их использование не принесет ожидаемого эффекта: при взрыве ВВ разлетаются не индивидуальные частицы смесевого заряда, а их конгломераты, которые распадаются значительно медленнее, чем реагируют индивидуальные наноразмерные частицы. В связи с этим возникает вопрос: будет ли достаточно эффективным использование наноразмерных частиц для повышения фугасного действия зарядов, чтобы оправдать затраты на их производство? Хотя ответ на этот вопрос требует экспериментальной проверки, основываясь на данных эксперимента и численного моделирования с микронными частицами, можно предположить, что ответ на вопрос будет отрицательным. Кроме того, надо учитывать и тот факт, что в некоторых случаях чрезмерное сокращение времени химического превращения частиц нецелесообразно.

## Авторский указатель

Аксёнов В. С., 26 Ассовский И. Г., 52, 55 Афанасьев Г. Т., 121

Басара Б., 31 Басевич В. Я., 22 Бедов В. И., 121 Беляев А. А., 58, 98 Берлин А. А., 7 Борисов А. А., 3, 43, 70, 73, 78, 83, 87, 171 Бражников М. А., 137

Ведерников Ю. Н., 121 Воробьёв А. Б., 152, 156 Воскобойников И. М., 161, 165

Гогуля М. Ф., 137, 145, 171 Гостинцев Ю. А., 15 Гусев П. А., 7

Долгобородов А. Ю., 141 Долгов В. И., 121 Дубовик А. В., 128

Ермолаев Б.С., 58, 70, 78, 98

Жарикова С. Ю., 98 Жорина Л. А., 62

Зенин А.А., 49

Ибрагимов Р. Х., 73, 78, 83, 87 Иванов В. С., 18 Иванов Д.А., 110, 114 Илюхин В.С., 12 Иноземцев Я.О., 152, 156 Кеннеди Л., 39 Колбанёв И.А., 141 Колесников-Свинарёв В.И., 49, 52, 55 Комиссаров П.В., 70, 73, 78, 83, 87 Компаниец Л.В., 62 Конькова Т.С., 149, 152 Корсунский Б. Л., 15 Крупкин В. Г., 66 Кузнецов Г. П., 49, 52, 55 Кузнецов Н.М., 35 Кустова Л.В., 15

Лидский Б.В., 22, 31

Маршаков В. Н., 93 Матюшин Ю. Н., 152, 156 Махов М. Н., 145 Мееров Д. Б., 110, 114 Мирошниченко Е. А., 149, 152 Моногаров К. А., 110, 114 Муравьёв Н. В., 110, 114

Нечай Г. В., 106 Николаев В. М., 12 Новиков Д. Д., 62 Новиков С. С., 102 Новикова Е. К., 102 Орджоникидзе О.С., 117 Пепекин В.И., 134 Перегудов Н.И., 15 Пивкина А.Н., 110, 114, 117 Политенкова Г.Г., 3 Посвянский В.С., 31, 58 Пучков В. М., 93 Пятаков Н. Ф., 102

Рудакова Т.А., 62

Савельев А. В., 39 Самойленко Н. Г., 15 Скрипник А. А., 31 Скрипник О. Г., 7 Слепцов К. А., 98 Сметанюк В. А., 18 Соколов Г. Н., 73, 83, 87 Соколовский Ф. С., 106 Стрелецкий А. Н., 141 Сукоян М. К., 70, 78 Сулимов А. А., 70, 78 Сумской С. И., 78 Тесёлкин В. А., 141, 171 Трошин К. Я., 3, 43 Фролов С. М., ііі, 7, 18, 22, 26, 31, 35, 58 Фролов Ю. В., 117, 171 Халтуринский Н. А., 62 Храповский В. Е., 70 Чуйко С. В., 106, 171 Шамшин И. О., 3, 78 Шмелёв В. М., 12, 39 Штейнберг А. С., 7 Научное издание

### Горение и взрыв Выпуск 2

Под общей редакцией С.М. Фролова

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

Сдано в набор 11.01.09. Подписано в печать 02.02.09. Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл.-печ. л. 12,0. Уч.-изд. л. 10,5. Тираж 150 экз.

Заказ № 141.

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

Отпечатано в ППП «Типография «Наука» с готовых файлов 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6

## ТОРУС ПРЕСС: НОВЫЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ИЗДАНИЯ http://www.torus-press.ru

Горение и взрыв. Выпуск 1 / Под ред. С. М. Фролова

Импульсные детонационные двигатели / Под ред. С. М. Фролова

Ракетные двигатели и проблемы освоения космического пространства. Том 1. Серия «Космический вызов XXI века» / Под ред. И. Г. Ассовского, О. Д. Хайдена

Перспективные материалы и технологии: Нанокомпозиты. Том 2. Серия «Космический вызов XXI века» / Под ред. А.А. Берлина, И.Г. Ассовского

Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники. Том 3. Серия «Космический вызов XXI века» / Под ред. А. А. Берлина, И. Г. Ассовского

Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение

Маев Р. Г. Акустическая микроскопия

Бенинг В. Е., Королев В. Ю., Соколов И. А., Шоргин С. Я. Рандомизированные модели и методы теории надежности информационных и технических систем

Королев В. Ю., Соколов И. А. Математические модели неоднородных потоков экстремальных событий

Зейфман А.И., Бенинг В.Е., Соколов И.А. Марковские цепи и модели с непрерывным временем

Петрушов В.А. Автомобили и автопоезда: Новые технологии исследования сопротивлений качения и воздуха