

ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ

Выпуск 3

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

ТОРУС  ПРЕСС
МОСКВА 2010

Редакционная комиссия

С. М. Фролов (председатель),

А. А. Борисов, М. Ф. Гоголя, 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 3 / Под общей ред. д.ф.-м.н.
С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2010. — 344 с.: ил.

ISBN 978-5-94588-072-6

В сборнике опубликованы более 50 рецензированных и отрецензированных научных сообщений, представленных на научной конференции отдела горения и взрыва Учреждения Российской академии наук Института химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН 10–12 февраля 2010 г. Представленные научные работы связаны с такими направлениями фундаментальных исследований, как физика горения и взрыва, прикладная математика и газовая динамика, термодинамика, термохимия, 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 978-5-94588-072-6

© ТОРУС ПРЕСС, 2010

Предисловие

В сборнике «Горение и взрыв» публикуются материалы ежегодной научной конференции отдела горения и взрыва Учреждения Российской академии наук Института химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН (ИХФ РАН). Если в 2008 и 2009 гг. на конференции отдела были представлены 24 и 40 кратких сообщений соответственно [1, 2], то в 2010 г. их было уже более 50, включая сообщения специалистов из других российских научных центров (ИПХФ РАН, ИАП РАН, ИНС РАН, ИСМАН, ИФЗ РАН), научно-производственных организаций (ГосНИИ «Кристалл», ФГУП «ЦИАМ им. П. И. Баранова», Федеральный центр двойных технологий «Союз», НИИ органических полупродуктов и красителей, ООО «Технологии ВНИИОС») и высших учебных заведений (МГПИ, МГТУ, МФТИ(ГУ), НИЯУ МИФИ, РХТУ, ТулГУ), а также из научных институтов Национальной академии наук Беларуси (ИТМО НАН Беларуси и ИФ НАН Беларуси) и Европейского Союза (CNRM-C.N.R. (Италия) и AVL List GmbH (Австрия)).

Все материалы, публикуемые в третьем выпуске сборника, прошли процедуру научного рецензирования и тщательно отредактированы редакционной комиссией. Содержание третьего выпуска в полной мере отражает круг научных интересов отдела горения и взрыва ИХФ РАН. Как и ранее, материалы конференции сгруппированы в сборнике в виде четырех частей.

Часть 1 посвящена вопросам физики горения и детонации газов и смежным проблемам.

Цыбенова С. Б. провела параметрический анализ модели одной экзотермической реакции, осуществляемой в режиме идеального перемешивания в реакторе непрерывного действия, который позволяет оценить влияние кинетических особенностей на критические условия воспламенения, существования множественности стационарных состояний и автоколебательных режимов горения. *Цыбенова С. Б. и Быков В. И.* предложили классификацию режимов распространения пламени в газах в зависимости от особенностей кинетического механизма реакций, таких как многостадийность, множественность стационарных состояний, наличие осцилляций и т.п. *Медведев С. Н. и др.* теоретически исследовали воспламенение потока водородно-воздушной смеси каталитической пластиной с использованием детального механизма гомогенно-гетерогенных хи-

мических реакций и показали, что поверхностные реакции на пластине могут вносить существенный вклад в воспламенение смеси. *Миронов В. Н. и Пенязьков О. Г.* экспериментально доказали возможность самовоспламенения импульсной водородной струи при взаимодействии с преградами. *Басевич В. Я. и др.* провели математическое моделирование самовоспламенения углеводородно-воздушных смесей в адиабатическом реакторе с начальным неоднородным распределением температуры и показали, что в реакторе могут возникать и распространяться волны горения разного типа. *Беляев А. А. и др.* на основе решения задачи о структуре плоского ламинарного пламени создали базу данных для характеристик ламинарного горения гомогенных воздушных смесей *n*-гептана в широком диапазоне начальных температуры, давления, коэффициента избытка горючего и концентрации остаточных газов. *Шмелёв В. М.* провел теоретическое и экспериментальное исследование диффузионного горения газов в отсутствие вынужденной конвекции, т. е. в режиме горения, который реализуется у отверстия в перегородке, разделяющей объемы горючего и окислителя, и определил размер и форму образующегося факела пламени, а также распределения концентраций горючего, окислителя и продуктов сгорания. *Фоккин И. Г. и др.* привели результаты экспериментов по парциальному окислению сложных смесей газообразных углеводородов, имитирующих реальные попутные газы и продемонстрировали возможность селективной конверсии в них тяжелых фракций C_3+ углеводородов с образованием метана, оксида углерода, водорода, оксигенатов и олефинов. *Шаповалова О. В. и др.* исследовали возможность улучшения основных характеристик оригинальных конверторов природных и попутных газов в синтез-газ и водород, использующих объемную проницаемую матрицу, путем придания матрице функции катализатора конверсии входящего углеводородного газа и показали, что введение катализатора заметно расширяет нижний предел устойчивого горения смеси метана с воздухом. Исследуя возможность получения синтез-газа в некаталитических режимах самовоспламенения попутного нефтяного газа в кислороде, *Борисов А. А. и др.* обнаружили область отрицательного температурного коэффициента на смеси, моделирующей попутный нефтяной газ. *Шмелёв В. М. и Николаев В. М.* исследовали экспериментально и теоретически некаталитическую конверсию пропана в

режиме однородного и разделенного заряда с воздухом в химическом реакторе сжатия и предложили способ некаталитической паровой и углекислой конверсии горючего, совмещенной с его пиролизом при начальной приведенной концентрации пропана до 25%. *Иванов В. С. и Фролов С. М.* разработали эффективный вычислительный алгоритм многомерного моделирования процесса перехода горения в детонацию (ПГД) в газах, основанный на методе явного выделения фронта пламени и методе частиц, и провели двумерные расчеты быстрого ПГД в стехиометрической пропановоздушной смеси в трубах с регулярными препятствиями и фокусирующим устройством в виде суживающе-расширяющегося сопла. *Семёнов И. В. и др.* провели трехмерное численное исследование процесса прямого инициирования газовой детонации в цилиндрической трубе с параболическим сужением и коническим расширением. *Азатын В. В.* показал, что в стационарных детонационных волнах, распространяющихся в водородно-воздушных смесях, определяющую роль играет конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей. *Кузнецов Н. М. и др.* предложили семипараметрические термические и calorические уравнения состояния реальных газов для H_2 , H_2O , CO , N_2 , O_2 и CO_2 , предназначенные для газодинамических задач с горением и взрывом. *Скрипник А. А. и др.* провели многомерное численное моделирование процесса размораживания ветрового стекла легкового автомобиля при холодном старте с учетом прогрева охлаждающей жидкости в радиаторе системы охлаждения двигателя.

Часть 2, главным образом, посвящена вопросам горения и детонации гетерогенных систем, а также сопутствующим проблемам химической физики таких систем.

Бараньшин Е. А. и др. измерили температуру частиц сажи, образующихся при пиролизе этилена, разбавленного аргоном, за отраженными ударными волнами. *Басевич В. Я. и др.* впервые выполнили расчеты самовоспламенения и горения капель *n*-гептана с применением детального кинетического механизма, описывающего многостадийное низкотемпературное окисление с холодными и голубыми пламенами и высокотемпературное горение *n*-гептана в газовой фазе. *Авдеев К. А. и др.* предложили модель окисления одиночной частицы алюминия в перегретом водяном паре и уточнили значения эффективных кинетических констант в параболическом законе роста оксидной пленки на частице. *Борисов А. А. и др.* экс-

периментально исследовали самовоспламенение нового типа суспензионных горючих с добавками частиц энергоемких механоактивированных нанокompозитов и показали, что, начиная с некоторых пороговых значений температуры, частицы нанокompозитов могут резко сокращать задержки самовоспламенения смесей суспензионных горючих с воздухом. *Фролов Ф. С. и Фролов С. М.* провели анализ возможных механизмов самовоспламенения капель *n*-тетрадекана и *n*-гептана с добавками ультрадисперсных частиц механоактивированного нанокompозита Mg–MoO₃ и показали, что в условиях такта сжатия дизеля возможны «микровзрывы» капель, приводящие к гомогенизации заряда топливно-воздушной смеси и повышению эффективности сжигания топлива. *Ермолаев Б. С. и др.* разработали математическую модель зажигания и горения сферического зерна модельного пороха — бутантриол тринитрата — с многостадийным глобальным кинетическим механизмом *k*-фазных и газофазных химических реакций, которая воспроизводит нестационарные эффекты, наблюдаемые при горении пороха в ракетных двигателях на твердом топливе (РДТТ) и ствольных установках. *Кузнецов Г. П. и др.* экспериментально исследовали конденсированные продукты горения свободных одиночных частиц циркония в среде смеси кислорода и азота в интервале давлений от 1 до 20 атм и показали, что отличительной особенностью морфологии продуктов является образование полых сфер. *Зенин А. А. и др.* представили результаты экспериментальных исследований зажигания двухосновного полупрозрачного пороха инфракрасным излучением CO₂-лазера и оценки макрокинетических характеристик процесса зажигания. *Истратов А. Г.* представил модель расчета диаграммы давления в полузамкнутой камере сгорания с учетом выноса дисперсных элементов топлива и показал возможность сильного снижения максимального давления и недогорания заряда. *Байков А. В. и др.* провели экспериментальные исследования частичного окисления авиационного керосина ТС-1 в канальном реакторе с различными наполнителями в виде твердых частиц химически инертных материалов и показали, что в реакторе с наполнителем процесс частичного окисления протекает менее глубоко, чем в полном реакторе без наполнителя, причем количество полезных продуктов реакции, способных к дальнейшему горению, и степень газификации исходного углеводородного топлива возрастают. *Ас-*

совский И. Г. и др. разработали метод фотосенсибилизации высокодисперсных керамических материалов для получения фотодинамического эффекта, который позволяет применять эти материалы для решения задач обезвреживания экологических загрязнений, а также фотодинамической терапии и дезинфекции в медицине. *Борисов А. А. и др.* предложили новые подходы к оценке тротилового эквивалента (ТЭ) взрывов неидеальных взрывчатых веществ (ВВ) по измерениям времени прохождения ударной волны между датчиками или прибытия волны на отметчик, а также по разрушениям конкретных объектов. Предложенные подходы повышают точность определения ТЭ и существенно упрощают процедуру расчета и требования к измерительной аппаратуре. *Шамшин И. О.* представил результаты расчетов взрывов смесевых зарядов, состоящих из иницирующего взрывчатого вещества (тротила), горючего (алюминия), окислителя (нитрата аммония) и газ-провайдера (гептана), и изучил влияние скорости перемешивания продуктов на параметры воздушных ударных волн.

Часть 3 посвящена вопросам горения и детонации конденсированных систем.

Маршаков В. Н. и др. провели экспериментальные и расчетные исследования горения порохового заряда при сбросе давления в модельном РДТТ и определили параметры, определяющие стационарный уровень давления в двигателе. *Чуйко С. В. и Соколовский Ф. С.* провели исследование горения твердых ракетных топлив, содержащих добавки быстрогорящих веществ, и показали, что аномальное (взрывное) горение таких зарядов обусловлено диспергированием топлива-матрицы в газовую фазу. *Ермолаев Б. С. и др.* представили данные об экспериментальных доказательствах преимущества заряда конвективного горения в сравнении с аналогичным насыщенным зарядом и расчетные модели для процессов горения такого заряда и выстрела. *Храповский В. Е. и др.* представили результаты экспериментов по возникновению и развитию конвективного горения и низкоскоростной детонации в перхлорате аммония и его смесях с алюминием насыпной плотности и показали, что существует минимальная длина образца, при которых возникает конвективное горение или осуществляется его переход в низкоскоростную детонацию. *Семёнов И. В. и др.* разработали программный комплекс для решения задач внутренней баллистики в квазиодномер-

ном приближении на многопроцессорных ЭВМ и с помощью теста AGARD сравнили его характеристики с характеристиками зарубежных пакетов прикладных программ. *Муравьев Н. В. и др.* представили экспериментальные данные по структуре, термическому поведению и параметрам горения монотоплив из октогена, а также бинарных энергоемких конденсированных систем (ЭКС) октоген-алюминий и показали, что замена микроалюминия на ультрадисперсный в бинарных ЭКС с октогеном приводит к значительному увеличению скорости горения и полноты реагирования металла, а применение ультрадисперсного октогена позволяет дополнительно повысить полноту сгорания и уменьшить дисперсность агломератов. *Мееров Д. Б. и др.* экспериментально исследовали влияние механоактивированных компонентов на параметры горения ЭКС на основе MoO_3/Al (ПАП-1) и $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{KClO}_4/(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ и показали, что использование механоактивированных компонентов может приводить к увеличению скорости и полноты их горения. *Моногаров К. А. и др.* провели сравнительное исследование термитных композиций из микродисперсных, ультра- и наноразмерных порошков и показали, что использование ультра- и наноразмерных компонентов может повысить эффективность работы пиронагревателей. *Долгобородов А. Ю. и др.* исследовали возможности и перспективы использования наноразмерного кремния в качестве компонентов ВВ и ЭКС для повышения характеристик детонации и горения и экспериментально показали, что нанокремний может реагировать во фронте горения с энерговыделением. *Матюшин Ю. Н. и др.* методом калориметрии сжигания в атмосфере кислорода измерили энергии сгорания и рассчитали стандартные энтальпии образования для орто-, мета- и пара-изомеров (3-аминофуразан-4-ил)пиридина, а также рассчитали стандартные энтальпии образования изомеров и оценили энергии изомеризации в исследованных соединениях и влияние положения заместителей на энтальпии образования изомеров. *Конькова Т. С. и др.* впервые измерили энергии сгорания и энтальпии парообразования трех производных метилазидо-N-нитрооксазолидинов, используя прецизионный калориметр и микрокалориметр Кальве, и получили энтальпии образования исследуемых соединений в стандартном состоянии в газовой фазе. *Мирошниченко Е. А. и др.* продолжили развитие предложенного авторами метода расчета энергий диссоциации связей $\text{C}-\text{NO}_2$ в молекулах и радика-

лах на основе экспериментальных термодинамических величин в приложении к нитропроизводным C_4-C_7 и впервые получили термодинамические свойства для 1.1.1-тринитробутана, что позволило расширить банк данных по нитробутильным радикалам. *Орджоникидзе О. С. и др.* определили условия разложения октогена и CL-20 методом синхронного термического анализа и предложили числовые значения кинетических параметров для построения моделей горения ЭКС. *Осавчук А. Н. и др.* провели сравнительное экспериментальное изучение и численное термодинамическое моделирование пяти предварительно отобранных модельных взрывчатых составов, отличающихся различным содержанием алюминия и октогена. *Афанасьев Г. Т.* проанализировал наблюдаемые противоречия между реальной структурой детонации и ее классическими одномерными моделями. *Андреев С. Г. и др.* провели анализ решения системы уравнений, описывающих условия стационарности течения в зоне реакции неидеальной детонационной волны в открытом цилиндрическом заряде ВВ, и показали, что необходимое условие распространения детонации в таком заряде — превышение более чем на порядок характерного времени рассеяния реагирующего вещества над характерным временем реакции в детонационной волне. *Воскобойников И. М.* рассмотрел особенности метания пластины с боковой поверхности заряда, состоящего из слоев двух ВВ с заметно отличающимися скоростями детонации и привел новые данные, показывающие перспективность использования слоистых зарядов для увеличения эффективности осколочного метания. *Бармин А. В. и др.* экспериментально исследовали дробящее действие состава ВВ, содержащего гексоген, алюминий и пластизольную связку, получили спектры распределения осколков по массе и размеру и показали, что рассматриваемый состав в сочетании с нормализованной сталью С-60 обеспечивает приемлемый уровень дробления. *Имхофик Н. А. и Селиванов В. В.* экспериментально исследовали поведение фторопласта и металлизированных смесей на его основе при интенсивных динамических воздействиях и разработали феноменологическую модель процесса пробития преград из алюминиевых сплавов ударниками из материалов и композиций на основе фторполимеров. *Пепкин В. И.* предложил нетрадиционный энергетический подход к оценке чувствительности конденсированных ВВ, согласно которому параметры, определяющие механическую чувствительность твер-

дых ВВ, определяются энергией молекулы, отнесенной к единице объема или единице массы. *Тесёлкин В. А. и др.* экспериментально исследовали процессы деформации и воспламенения насыпных и прессованных слоев магния и механоактивированных энергетических композитов Mg/MoO₃ при ударе и трении, установили зависимость предела прочности от дозы активации магния и дали интерпретацию полученным результатам. *Дубовик А. В.* предложил приближенное решение задачи о сжатии слоя пластичного вещества между жесткими шероховатыми плитами, расположенными под малым углом наклона, которая важна для анализа чувствительности ВВ к механическим воздействиям.

Часть 4 включает некоторые материалы пленарной дискуссии на тему «Современное состояние диагностики процессов горения и взрыва». Цель дискуссии заключалась в обсуждении проблем экспериментального определения тех или иных параметров быстропротекающих физико-химических процессов, в обмене информацией о существующих новейших измерительных методиках и приборах, а также в обсуждении ярких примеров получения новой экспериментальной информации с помощью оригинальных приемов и методов.

Я признателен всем сотрудникам Отдела горения и взрыва ИХФ РАН и коллегам из других организаций за активное участие в научной конференции и ответственное отношение к подготовке материалов, публикуемых в сборнике. Неоценимое значение для качества сборника имели отзывы рецензентов и работа моих коллег по редакционной комиссии: А. А. Борисова, М. Ф. Гоголи, А. Г. Истратова, А. А. Сулимова и В. А. Тесёлкина. С особой благодарностью отмечаю поддержку и полезные советы со стороны академика А. А. Берлина и дирекции ИХФ РАН. Как и в прошлые годы, всю работу по подготовке и изданию сборника выполнил в срок и с высоким качеством замечательный коллектив издательства ТОРУС ПРЕСС, и я с удовольствием отмечаю их высокий профессионализм.

Литература

1. Горение и взрыв. Вып. 1 / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2008. 112 с.
2. Горение и взрыв. Вып. 2 / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2009. 192 с.

Москва

С. М. Фролов

Содержание

Часть 1 Горение и детонация газов	1
Параметрический анализ базовых моделей теории горения <i>С. Б. Цыбенова</i>	3
Кинетические особенности процессов распространения пламени <i>С. Б. Цыбенова, В. И. Быков</i>	6
Воспламенение водородно-воздушной смеси в потоке над горячей каталитической поверхностью <i>С. Н. Медведев, В. А. Сметанюк, С. М. Фролов</i>	10
О динамике импульсного истечения водорода в загроможденное пространство <i>В. Н. Миронов, О. Г. Пенязьков</i>	17
Распространение волн горения при самовоспламенении <i>В. Я. Басевич, Б. В. Лидский, С. М. Фролов</i>	23
База данных для характеристик ламинарного горения н-гептана <i>А. А. Беляев, В. Я. Басевич, Ф. С. Фролов, С. М. Фролов, Б. Басара, М. Суффа</i>	30
Диффузионное горение газов в отсутствие вынужденной конвекции <i>В. М. Шмелёв</i>	38
Селективная окислительная конверсия тяжелых фракций попутных газов для их использования в энергоустановках <i>И. Г. Фокин, В. С. Арутюнов, В. М. Рудаков, В. И. Савченко</i>	44
Оценка влияния катализатора на выход синтез-газа в объемной матричной горелке <i>О. В. Шаповалова, М. Ю. Синёв, В. М. Шмелёв, В. С. Арутюнов</i>	49
Самовоспламенение попутного нефтяного газа в кислороде <i>А. А. Борисов, И. В. Билера, Ю. А. Колбановский, Г. Г. Политенкова, К. Я. Трошин</i>	54
	xi

Конверсия пропана в химическом реакторе сжатия <i>В. М. Шмелёв, В. М. Николаев</i>	58
Математическое моделирование перехода горения в детонацию в трубе со спиралью Щёлкина и фокусирующим устройством <i>В. С. Иванов, С. М. Фролов</i>	63
Трёхмерное численное моделирование инициирования детонации в трубе с параболическим сужением и коническим расширением <i>И. В. Семёнов, П. С. Уткин, И. Ф. Алмедьянов</i>	71
Эффективные химические методы управления горением, взрывом и детонацией газов <i>В. В. Азатын</i>	76
Аналитическая аппроксимация термических и калорических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры <i>Н. М. Кузнецов, А. В. Дубровский, С. М. Фролов, С. А. Губин</i>	83
Расчет размораживания остекления транспортного средства на примере легкового автомобиля <i>А. А. Скрипник, В. С. Иванов, Х. П. Блаховский</i>	90
Часть 2 Горение и детонация гетерогенных систем	97
Измерение температуры сажевых частиц в ударной трубе фотоэмиссионным методом <i>Е. А. Бараньшин, О. Г. Пенязьков, К. Н. Каспаров, Л. И. Белозёрова</i>	99
Расчет самовоспламенения и горения капель н-гептана <i>В. Я. Басевич, А. А. Беляев, В. С. Посвянский, С. М. Фролов</i>	105
Окисление мелкодисперсных частиц алюминия в среде перегретого водяного пара <i>К. А. Авдеев, Ф. С. Фролов, С. М. Фролов</i>	110

СОДЕРЖАНИЕ

Самовоспламенение суспензионных топлив в воздухе <i>А. А. Борисов, И. В. Колбанёв, А. Н. Стрелецкий, К. Я. Трошин, С. М. Фролов, Ф. С. Фролов</i>	118
Механизм самовоспламенения капель суспензионных горючих <i>Ф. С. Фролов, С. М. Фролов</i>	124
Численное моделирование нестационарных эффектов горения сферического зерна нитроэфирного пороха с глобальной кинетикой химических реакций <i>Б. С. Ермолаев, А. А. Беляев, В. С. Посвянский, С. М. Фролов</i>	129
Цирконий: влияние давления на морфологию продуктов горения <i>Г. П. Кузнецов, Н. Г. Берёзкина, И. Г. Ассовский, И. О. Лейпунский, В. И. Колесников-Свинарёв</i>	134
Макрокинетические характеристики двухосновных порохов при зажигании CO ₂ -лазером <i>А. Зенин, К. Дзанотти, П. Джулиани</i>	140
О горении дисперсного пороха в полузамкнутом объеме <i>А. Г. Истратов</i>	147
Экспериментальные исследования процесса частичного окисления углеводородных топлив <i>А. В. Байков, Н. И. Олесова, В. А. Меньщиков, Г. Н. Лякишев</i>	152
Фотосенсибилизация оксидов металлов <i>И. Г. Ассовский, В. Г. Баленко, В. И. Колесников-Свинарёв, О. Л. Камя, Г. П. Кузнецов, А. Я. Горенберг, Ю. А. Никитаев</i>	156
Определение тротиловых эквивалентов взрывов неидеальных взрывчатых систем <i>А. А. Борисов, П. В. Комиссаров, Г. Н. Соколов, Г. В. Каплюков</i>	161
Математическое моделирование воздушных ударных волн, образующихся при взрыве гетерогенных зарядов, с учетом турбулентного подмешивания воздуха в продукты взрыва <i>И. О. Шамичин</i>	169

Часть 3 Горение и детонация конденсированных систем	175
Стационарные режимы горения заряда в модельном ракетном двигателе на твердом топливе <i>В. Н. Маршаков, Г. В. Мелик-Гайказов, В. М. Пучков</i>	177
Аномальное горение топлив, содержащих быстрогорящие взрывчатые вещества <i>С. В. Чуйко, Ф. С. Соколовский</i>	184
Конвективное горение и внутренняя баллистика моноблочных зарядов из крупных зерен пороха, ингибированных поливинилбутиралем <i>Б. С. Ермолаев, А. А. Сулимов, А. В. Романьков, М. К. Сукоян, А. А. Беляев, И. П. Башилов</i>	189
Возникновение и развитие конвективного горения в перхлорате аммония и его смесях с алюминием <i>В. Е. Храповский, В. Г. Худавердиев, А. А. Сулимов</i>	195
Разработка программного комплекса для решения задач внутренней баллистики <i>И. В. Семёнов, И. С. Меньшов, П. С. Уткин, И. Ф. Ахмедьянов, В. В. Марков</i>	200
Влияние дисперсности компонентов на горение энергоемких конденсированных систем на основе октогена и алюминия <i>Н. В. Муравьев, А. Н. Пивкина, К. А. Моногаров, Д. Б. Мееров, Д. А. Иванов, О. С. Орджоникидзе, Ю. В. Фролов</i>	204
Механоактивация — способ повышения эффективности энергоемких конденсированных систем <i>Д. Б. Мееров, Д. А. Иванов, К. А. Моногаров, Н. В. Муравьев, О. С. Орджоникидзе, А. Н. Пивкина, Ю. В. Фролов</i>	210
Нанотермиты в пироагрегаторах <i>К. А. Моногаров, Д. Б. Мееров, Н. В. Муравьев, О. С. Орджоникидзе, А. Н. Пивкина, Ю. В. Фролов</i>	214
Энергетические композиты на основе нанокремния <i>А. Ю. Долгобородов, М. Н. Махов, А. Н. Стрелецкий</i>	219

СОДЕРЖАНИЕ

Термохимические свойства производных фуразанилпиридинов <i>Ю. Н. Матюшин, Т. С. Конькова, Е. А. Мирошниченко, А. Б. Воробьёв, А. В. Иноземцев</i>	224
Термохимия метилазидо-N-нитрооксазолидинов <i>Т. С. Конькова, А. В. Иноземцев, Е. А. Мирошниченко, А. Б. Воробьёв</i>	229
Энтальпии образования радикалов нитропроизводных C ₄ -C ₇ <i>Е. А. Мирошниченко, Т. С. Конькова, Я. О. Иноземцев, А. Б. Воробьёв</i>	234
Термокинетическое моделирование процессов разложения октогена и СL-20 на основе данных термического анализа <i>О. С. Орджоникидзе, Н. В. Муравьёв, К. А. Моногаров, А. Н. Пивкина, Ю. В. Фролов</i>	240
Экспериментально-теоретические исследования взрывчатых свойств, дробящего и метательного действия смесевых составов на основе компонентов твердого ракетного топлива <i>А. Н. Осавчук, В. М. Меркулов, Ю. Е. Зайчиков, В. Н. Куликов, Н. И. Шишов, Н. А. Имховик, В. А. Одинцов</i>	246
Адекватность моделей Чепмена-Жуге и Зельдовича-Неймана-Дёринга процессам детонации <i>Г. Т. Афанасьев</i>	254
Теория критического диаметра неидеальных взрывчатых веществ <i>С. Г. Андреев, И. А. Перевалов, М. М. Бойко, В. Ю. Клименко</i>	261
Скорости метания пластин продуктами взрыва удлиненных слоистых зарядов <i>И. М. Воскобойников</i>	268
Испытание пластизольного состава в стандартном осколочном цилиндре № 12 <i>А. В. Бармин, М. Е. Евстифеев, Н. А. Имховик, В. А. Одинцов</i>	273

Поведение политетрафторэтилена и композиций политетрафторэтилен–металл при высокоскоростном ударном взаимодействии с преградами из алюминиевых сплавов <i>Н. А. Имховик, В. В. Селиванов</i>	279
Критерий оценки чувствительности органических взрывчатых веществ <i>В. И. Пепекин</i>	286
Иницирование воспламенения термитных составов Mg/MoO ₃ при механических воздействиях <i>В. А. Тесёлкин, А. Н. Стрелецкий, И. В. Колбанёв, А. Ю. Долгобородов</i>	292
Деформация и разогрев пластичного слоя между сдвигающимися непараллельными плитами <i>А. В. Дубовик</i>	298
Часть 4 Пленарная дискуссия	303
Современное состояние диагностики процессов горения и взрыва	305
Авторский указатель	326

ЧАСТЬ 1

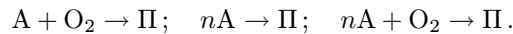
**ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ
ГАЗОВ**

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БАЗОВЫХ МОДЕЛЕЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

С. Б. Цыбенова

МГПИ
г. Москва, Россия

В данной работе проводится параметрический анализ модели одной экзотермической реакции, осуществляемой в режиме идеального перемешивания в реакторе непрерывного действия. С практической точки зрения часто результатов анализа локальных бифуркаций вполне достаточно, чтобы выделить основные характеристики динамики процесса. Специально выделены частные случаи, отвечающие часто используемым схемам превращений:



Везде, где это возможно, условия критичности (кривые смены числа стационарных состояний (СС) и типа их устойчивости) выписываются в явном виде. Полученные результаты позволяют оценить влияние кинетических особенностей на критические условия воспламенения, существования множественности СС и автоколебательных режимов горения [1–7].

Универсальность процедуры параметрического анализа позволяет разработать эффективные численные алгоритмы построения параметрических зависимостей и бифуркационных кривых и для тех случаев, когда соответствующие аналитические выражения получить не удастся. На основе параметрического анализа серии базовых моделей создано программно-математическое обеспечение, оформленное в виде банка моделей. Эта информационная система объединяет в себе как результаты анализа рассмотренных моделей, так и технологии параметрического анализа, позволяющие исследовать новые модели и включать их вместе с результатами численного и качественного анализа в банк моделей.

Процедура параметрического анализа включает исследование числа СС исходной математической модели, анализ их устойчивости, построение зависимостей стационарных характеристик от параметров, определение кривых локальных бифуркаций (кривой кратности и нейтральности СС), построение параметрических и фазовых портретов исследуемой динамической системы, расчет временных зависимостей ее решений.

В безразмерном виде модель Зельдовича–Семёнова запишется так:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= f(x) \exp\left(\frac{y}{1 + \beta y}\right) - \frac{x}{\text{Da}} = f_1(x, y); \\ \gamma \frac{dy}{d\tau} &= f(x) \exp\left(\frac{y}{1 + \beta y}\right) - \frac{y}{\text{Se}} = f_2(x, y),\end{aligned}$$

где $f(x) = 1 - x$ — кинетическая функция первого порядка; x и y — безразмерные концентрация и температура; Da , Se , β и γ — безразмерные параметры.

Последовательное применение процедуры параметрического анализа к классической модели Зельдовича–Семёнова позволяет выписать кривые локальных бифуркаций СС в различных комбинациях плоскостей безразмерных параметров и исследовать влияние на них других параметров. Полученные результаты имеют не только методическое значение, давая достаточно полное описание особенностей одной из базовых моделей теории горения, но полезны и с практической точки зрения. Наличие явных выражений для бифуркационных кривых в плоскостях безразмерных параметров позволяет их строить и в плоскостях размерных параметров, отвечающих конкретной геометрии и теплофизическим характеристикам реальных экзотермических процессов, протекающих в реакторах смешения непрерывного действия.

Кроме реакции первого порядка рассмотрены случаи реакций окисления $A + O_2 \rightarrow P$, $nA + O_2 \rightarrow P$ и реакций n -го порядка $nA \rightarrow P$. В плоскостях безразмерных параметров аналитически и численно построены бифуркационные кривые смены числа и типа устойчивости СС. Для кинетической функции $f(x)$ произвольного вида предложена численно-аналитическая процедура параметрического анализа.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию РФ в рамках проекта по аналитической ведомственной целевой программе «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2010 гг.), грант № 2.1.1/2104.

Литература

1. Быков В. И., Цыбенова С. Б. Параметрический анализ простейшей модели теплового взрыва — модели Зельдовича–Семёнова // Физика горения и взрыва, 2001. Т. 37. № 5. С. 36–48.
2. Быков В. И., Цыбенова С. Б. Параметрический анализ моделей реакторов идеального смешения и вытеснения // Физика горения и взрыва, 2001. Т. 37. № 6. С. 22–29.
3. Быков В. И., Цыбенова С. Б., Кучкин А. Г. Моделирование процесса нитрования амила в реакторах идеального смешения и вытеснения // Физика горения и взрыва, 2002. Т. 38. № 1. С. 36–42.
4. Быков В. И., Цыбенова С. Б. Реализация метода продолжения по параметру для системы двух уравнений // Вычислительные технологии, 2002. Т. 7. № 5. С. 21–28.
5. Быков В. И., Цыбенова С. Б. Параметрический анализ проточного реактора идеального смешения // Теоретические основы химической технологии, 2003. Т. 37. № 1. С. 64–75.
6. Быков В. И., Цыбенова С. Б. Параметрический анализ базовых моделей механизмов простейших каталитических реакций // Журнал физической химии, 2009. Т. 83. № 4. С. 709–718.
7. Быков В. И., Цыбенова С. Б. Динамика фазовых переходов первого рода // ДАН, 2009. Т. 429. № 3. С. 221–224.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ
РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИС. Б. Цыбенова¹, В. И. Быков²¹МГПИ

г. Москва, Россия

²РХТУ им. Д. И. Менделеева

г. Москва, Россия

Хорошо известно, что кинетика процессов горения оказывает существенное влияние на характеристики распространения пламени. При этом сочетание температурной и кинетической нелинейностей может привести к значительному усложнению физико-химической картины протекания процесса. Так, если кинетическая подсистема имеет несколько стационарных состояний (СС), что определяет гистерезисный характер зависимости скорости реакции от температуры, то могут появиться режимы с переменной скоростью распространения пламени. Если же кинетика является осциллирующей, то в системе в целом могут наблюдаться сложные аperiodические режимы (детерминированный хаос).

В серии работ [1–7] приведены базовые модели теории горения. Модель распространения пламени состоит из температурной и кинетической подсистем. В зависимости от особенностей кинетической подсистемы (многостадийность, множественность СС, наличие осцилляций и т. п.) проведена классификация возможных режимов распространения пламени. В частности, показано, что для функции тепловыделения гистерезисного вида существует устойчивая волна горения с нулевой скоростью распространения (стоячий фронт).

Рассмотрим упрощенную одномерную модель теории горения:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + W(T, c) + \alpha(T_0 - T); \quad (1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = F(T, c), \quad (2)$$

где T — температура; c — вектор концентраций реагентов; W — функция тепловыделения; t — время; x — расстояние; λ и α — параметры теплопроводности и теплообмена; T_0 — температура окружающей среды; F — функция, отвечающая кинетике процесса.

Кинетическая функция $F(T, c)$ строится в соответствии с заданной схемой превращения реагентов. В общем случае она имеет вид:

$$F(T, c) = \sum_{s=1}^m \gamma_s w_s(T, c),$$

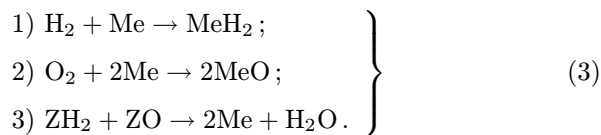
где γ_s — стехиометрический вектор s -й стадии; w_s — скорость этой стадии.

Если кинетическая подсистема (2) имеет множественность СС, т. е. система уравнений

$$F(T, c) = 0 : c = c(T)$$

имеет относительно вектора концентраций c несколько решений $c(T)$, то зависимость $W(T, c(T))$ будет характеризоваться гистерезисом по T .

Возможность такой существенно нелинейной зависимости можно показать на простом примере. Пусть реакция окисления водорода осуществляется на некотором металле Me в соответствии со схемой:



При постоянстве парциальных давлений реагентов O_2 , H_2 и H_2O в газовой фазе схеме (3) отвечает кинетическая модель

$$\dot{c}_{\text{H}} = k_1 p_{\text{H}} z - k_3 c_{\text{H}} c_{\text{O}} ; \quad \dot{c}_{\text{O}} = 2k_2 p_{\text{O}} z^2 - k_3 c_{\text{H}} c_{\text{O}} , \quad (4)$$

где c_{H} и c_{O} — безразмерные концентрации водорода и кислорода, адсорбированных на поверхности металла; $z = 1 - c_{\text{H}} - c_{\text{O}}$ — доля свободной поверхности катализатора Me ; k_i — константы скоростей реакций (3), имеющие аррениусовскую зависимость от температуры: $k_i = k_i^0 \exp(-E_i/(RT))$.

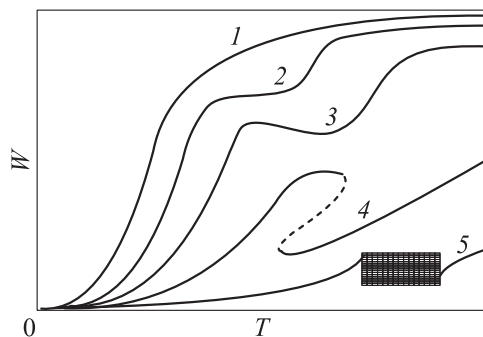


Рис. 1 Различные виды функции тепловыделения

Специфика гистерезисной зависимости функции тепловыделения от температуры $W(T)$ в (1) состоит в том, что скорость распространения волны горения в силу уравнения (1) может иметь участок нулевых значений. Размер его определяется размером гистерезиса. Как показано в [1], в системах с гистерезисом фронтальные явления всегда будут иметь место даже при сколь угодно больших значениях α (при соответствующих значениях $T_0 \in [T_*, T_{**}]$). Стационарная волна горения с нулевой скоростью распространения (стоячий фронт) является устойчивой структурой.

В том случае, когда кинетическая подсистема характеризуется однозначной зависимостью скорости реакции от температуры, но реакция многостадийная, причем имеются эндотермические процессы, зависимость $W(T)$ может быть монотонной либо иметь участки немонотонного изменения. На рис. 1 приведены различные виды функций тепловыделения от температуры. Кривая 1 — классическая зависимость; кривая 2 — зависимость при наличии эндотермических процессов; зависимость 3 отвечает на наличие эндотермического эффекта значительной величины; вид гистерезисной зависимости $W(T)$ иллюстрируется кривой 4; кривая 5 отвечает возможности существования осциллирующей кинетической подсистемы. В каждом из выделенных качественно различных случаев динамика процессов распространения пламени будет иметь свою специфику. Детали этой специфики можно изучать с использова-

нием современных методов параметрического анализа на основе базовой модели (1), (2), которая является одной из систем типа «реакция + диффузия».

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию РФ в рамках проекта по аналитической ведомственной целевой программе «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2010 гг.), грант № 2.1.1/2104.

Литература

1. Быков В. И., Цыбенова С. Б., Слинько М. Г. Динамика проточного реактора неполного перемешивания // ДАН, 2001. Т. 380. № 5. С. 649–651.
2. Быков В. И., Цыбенова С. Б., Слинько М. Г. Моделирование реакции на поверхности катализатора // ДАН, 2003. Т. 388. № 6. С. 769–773.
3. Быков В. И., Цыбенова С. Б. Базовые модели термоосцилляций // Горение и плазмохимия, 2007. Т. 5. № 1–2. С. 120–155.
4. Быков В. И., Цыбенова С. Б. Нестационарная двухтемпературная модель реактора идеального вытеснения с каталитическими стенками // Горение и плазмохимия, 2008. Т. 6. № 1. С. 44–49.
5. Быков В. И., Киселёв Н. В., Цыбенова С. Б. Макрокинетика каталитических реакций на поверхностях различной геометрии // ДАН, 2008. Т. 421. № 2. С. 195–198.
6. Болтенков С. А., Быков В. И., Цыбенова С. Б. Нелинейное взаимодействие активной поверхности и объема твердого тела // ДАН, 2008. Т. 421. № 4. С. 494–497.
7. Быков В. И., Захаренко Д. М., Цыбенова С. Б. Моделирование и мониторинг тепловых и технологических полей // ДАН, 2009. Т. 429. № 1. С. 68–71.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОЙ
СМЕСИ В ПОТОКЕ НАД ГОРЯЧЕЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

С. Н. Медведев, В. А. Сметанюк, С. М. Фролов

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Гетерогенное воспламенение водорода на каталитических поверхностях (оксиды металлов, благородные металлы) можно рассматривать, с одной стороны, как потенциальную опасность случайного взрыва в промышленности и на атомных станциях, а с другой стороны, можно использовать для ускорения воспламенения и стабилизации пламени в потоке. Одно из основных свойств каталитического окисления водорода — значительное расширение бедного предела воспламенения и горения водородно-воздушных смесей [1].

В отличие от кинетического механизма гомогенного окисления водорода механизм его каталитического окисления до сих пор является предметом фундаментальных исследований. Для лучшего понимания гомогенно-гетерогенного механизма окисления (воспламенения, горения) водорода на каталитической поверхности проводятся эксперименты и численные расчеты для очень простых конфигурации течений, таких как нормальное натекание на каталитическую пластину или установившееся течение в канале с каталитическими стенками. Эти работы помогают определить параметры, влияющие на протекание процесса окисления, а также его важнейшие характеристики.

Цель данной работы — создание и тестирование вычислительной программы для детального изучения гомогенно-гетерогенного воспламенения водорода при обтекании каталитической поверхности.

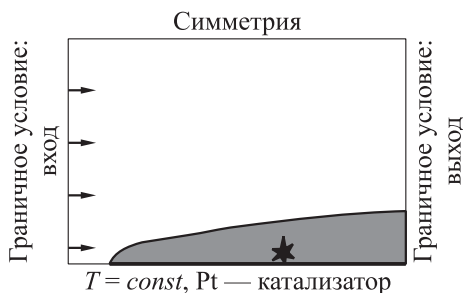


Рис. 1 Схема расчетной области

На рис. 1 схематически показано течение холодной водородно-воздушной смеси над нагретой (изотермической) каталитической пластиной длиной L . Считается, что пластина покрыта платиновым (Pt) катализатором с постоянной плотностью сайтов Γ . В результате взаимодействия вязкого потока с твердой поверхностью на пластине возникает ламинарный пограничный слой, толщина которого возрастает по мере удаления от передней кромки пластины. Нагрев газа в пристеночном пограничном слое и поверхностные реакции приводят к воспламенению. Требовалось определить расстояние до места воспламенения в зависимости от температуры пластины для разных водородно-воздушных смесей, а также влияние скорости потока на место воспламенения.

Основные уравнения течения представлены в [2]. Коэффициенты молекулярного переноса (теплопроводности, вязкости, диффузии в многокомпонентной смеси) рассчитывались по формулам, представленным в [3]. Кинетический механизм гомогенного окисления водорода в воздухе был таким же, как в [4], и содержал 21 обратимую реакцию с 8 компонентами. Механизм гетерогенных реакций заимствован из работы [5]: механизм и аррениусовские параметры в выражении для константы скорости представлены в табл. 1. Кинетический механизм в табл. 1 содержит 16 реакций между 6 газофазными и 4 поверхностными (не считая Pt) компонентами. В указанной постановке задачи поверхностные реакции влияют на характеристики течения через диффузионные потоки компонентов смеси.

Таблица 1 Кинетический механизм гетерогенных реакций на Pt катализаторе

Реакция	S, A	E
Реакции адсорбции		
1 $H_2 + Pt_S + Pt_S \rightarrow H_S + H_S$	0,046	—
2 $H + Pt_S \rightarrow H_S$	1,000	—
3 $O_2 + Pt_S + Pt_S \rightarrow O_S + O_S$	0,023	—
4 $O + Pt_S \rightarrow O_S$	1,000	—
5 $H_2O + Pt_S \rightarrow H_2O_S$	0,700	—
6 $OH + Pt_S \rightarrow OH_S$	1,000	—
Поверхностные реакции		
7 $H_S + O_S \rightarrow OH_S + Pt_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	11,5
8 $OH_S + Pt_S \rightarrow H_S + O_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	24,5
9 $H_S + OH_S \rightarrow H_2O_S + Pt_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	17,5
10 $H_2O_S + Pt_S \rightarrow H_S + OH_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	113,5
11 $OH_S + OH_S \rightarrow H_2O_S + O_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	48,2
12 $H_2O_S + O_S \rightarrow OH_S + OH_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	131,4
Реакции десорбции		
13 $H_S + H_S \rightarrow H_2 + Pt_S + Pt_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	67,4
14 $O_S + O_S \rightarrow O_2 + Pt_S + Pt_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	213,2
15 $H_2O_S \rightarrow H_2O + Pt_S$	$1,0 \cdot 10^{13}$	42,3
16 $OH_S \rightarrow OH + Pt_S$	$1,0 \cdot 10^{13}$	192,8

Примечание: S — коэффициент прилипания (для реакций 1–6); A — предэкспонент (см, моль, с) (для реакций 7–16); E — энергия активации (кДж/моль).

Скорость адсорбции реакций k_i рассчитывали по формуле [6]:

$$k_i = \frac{S}{\Gamma^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi W_i}},$$

где S — коэффициент прилипания; m — число атомов Pt, участвующих в реакции; R — универсальная газовая постоянная; T — температура поверхности; M — молекулярная масса рассматриваемых газофазных молекул.

Систему уравнений дополняли начальными и граничными условиями. Считали, что в начальный момент времени над пластиной установлено однородное течение воздуха при температуре и давлении

нии, равных параметрам на открытой входной границе расчетной области. На входной границе устанавливали однородное течение водородно-воздушной смеси с продольной составляющей скорости $U_{\text{вх}}$ и температурой $T_{\text{вх}} = 298$ К. На открытой выходной границе расчетной области использовали условие Неймана для всех параметров газовой фазы. На пластине использовали условие прилипания и задавали постоянную температуру стенки $T_{\text{ст}}$. Для учета гетерогенных реакций на поверхности задавали дополнительное условие для газофазных веществ:

$$(\rho Y_i V_{ij})_+ + \dot{s}_i W_i = 0,$$

где \dot{s}_i — суммарная скорость превращения i -го газофазного вещества в реакции адсорбции–десорбции, а индекс $+$ означает принадлежность к газовой фазе.

Систему газодинамических уравнений решали численно методом ЕТВ-FCST¹. Химические источники рассчитывали неявно, используя метод локальной линеаризации [7]. При расчете газодинамических переменных и гомогенно-гетерогенных химических превращений использовали метод расщепления по времени.

В работе [2] представлены результаты проверки используемых кинетических механизмов путем сравнения расчетных и измеренных задержек воспламенения водородно-воздушных смесей при разных температурах, а также расстояний до точки воспламенения при течении в канале с горячей каталитической стенкой. Расчеты показали удовлетворительную точность.

На рис. 2 показаны результаты расчетов расстояния до точки воспламенения при продольном обтекании нагретой пластины стехиометрической водородно-воздушной смесью с учетом только гомогенных реакций (кривая 1) и с учетом гомогенно-гетерогенных реакций (кривая 2). В рассматриваемых расчетах $L = 35$ мм, $U_{\text{вх}} = 5$ м/с, $T_{\text{вх}} = 298$ К, $p = 0,1$ МПа и $\Gamma = 2,72 \cdot 10^{-9}$ моль/см² [6]. Видно, что учет поверхностных реакций уменьшает расстояние до точки воспламенения (и время задержки воспламенения). Например, при температуре стенки $T_{\text{ст}} = 920$ К расстояние до точки воспламенения уменьшается в 3 раза: от 30 до 10 мм. Более того, каталитическая поверхность обеспечивает воспламенение водородно-

¹Explicit Treated Boundary Flux Corrected Transition.

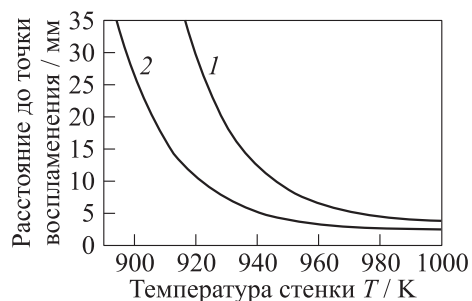


Рис. 2 Расчетные зависимости расстояния до точки воспламенения в потоке стехиометрической водородно-воздушной смеси над некаталитической (1) и каталитической (2) пластиной от температуры поверхности пластины при скорости потока $U_{\text{вх}} = 5$ м/с

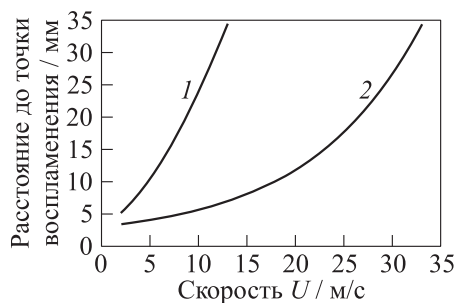


Рис. 3 Расчетные зависимости расстояния до точки воспламенения в потоке бедной ($[\text{H}_2] = 4\%$ (об.) водородно-воздушной смеси над некаталитической (1) и каталитической (2) пластиной от скорости набегающего потока

воздушной смеси при пониженных температурах пластины. Например, предельная температура некаталитической пластины длиной 35 мм, ниже которой нет воспламенения стехиометрической смеси, равна $T_{\text{кр}} = 917$ К. Такая же смесь на каталитической пластине той же длины воспламеняется уже при $T_{\text{кр}} = 894$ К. Влияние катализатора на расстояние до точки воспламенения наблюдается даже при температуре поверхности 1000 К.

На рис. 3 показано влияние скорости набегающего потока на расстояние до точки воспламенения для очень бедной (околопредельной) водородно-воздушной смеси ($[H_2] = 4\%$) без учета (кривая 1) и с учетом (кривая 2) поверхностных реакций. Видно, что при скорости течения на уровне 1–2 м/с различие между кривыми незначительное, однако при увеличении скорости набегающего потока различие увеличивается. Например, при $U = 13$ м/с воспламенения на некаталитической пластине не происходит, тогда как каталитическая пластина обеспечивает воспламенение смеси на расстоянии 7 мм от передней кромки пластины.

Таким образом, в работе проведено теоретическое исследование воспламенения потока водородно-воздушной смеси каталитической пластиной с использованием детального механизма гомогенно-гетерогенных химических реакций. Показано, что поверхностные реакции на пластине могут вносить существенный вклад в воспламенение смеси, уменьшая расстояние до точки воспламенения и время задержки воспламенения по сравнению с некаталитической поверхностью.

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов № П502 по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., а также № 019-600.2009 по Научно-технической программе Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» на 2009–2012 гг. («Нанотехнология-СГ»).

Литература

1. Pfeferle, W. C., and L. D. Pfeferle. 1986. Catalytically stabilized combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.* 12:25–41.
2. Frolov, S. M., S. N. Medvedev, and V. A. Smetanyuk. 2009. Ignition of hydrogen–air mixture in the flow over hot catalytic surface. In: *Nonequilibrium phenomena: Plasma, combustion, atmosphere*. Eds. G. Roy, S. Frolov, and A. Starik. Moscow: TORUS PRESS. 496.
3. Рид П., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия. 1982.

4. Агафонов Г. Л., Фролов С. М. Расчет пределов детонации газовых водородсодержащих смесей // ФГВ, 1994. Т. 30. № 1 С. 92.
5. Helling B., B. Kasemo, and V. P. Zhdanov. 1991. Kinetic of the hydrogen-oxygen reaction on Platinum. *J. Catalysis* 132:210–28.
6. Deutschmann, O., R. Schmidt, F. Behrendt, and J. Warnatz. 1996. Numerical modeling of catalytic ignition. *Proc. Combustion Institute* 26:1747–54.
7. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. — М.: Наука, 1984.

О ДИНАМИКЕ ИМПУЛЬСНОГО ИСТЕЧЕНИЯ
ВОДОРОДА В ЗАГРОМОЖДЕННОЕ
ПРОСТРАНСТВО

В. Н. Миронов, О. Г. Пенязьков

ИТМО НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь

Развитие инфраструктуры водородной энергетики требует повышенного внимания к безопасности эксплуатации оборудования с водородом, линий его транспортировки и распределения. Одна из важных для практических приложений задач водородной безопасности — определение возможных режимов распространения взрывного процесса в условиях загроможденного пространства [1], что может быть связано, в частности, с разрывом трубопровода или выходом из строя запорно-регулирующей арматуры.

В работе экспериментально изучалась возможность воспламенения струи водорода высокого давления (до 15 МПа) при взаимодействии с преградами различной конфигурации. Истечение происходило из цилиндрической камеры после разрыва многослойной мембраны, установленной в верхнем торце камеры. Материал мембраны — нержавеющая сталь толщиной 50 мкм. Разрыв мембраны производился принудительно, при воздействии штока пневмоцилиндра, установленного внутри камеры, на боек с четырехгранным острием. В результате образующиеся при разрыве фрагменты мембраны отрывались, и выходное сечение потока практически совпадало с отверстием в области прижима мембраны, диаметр которого изменялся в пределах от 6 до 15 мм. Картину истечения водорода визуализировали с помощью теневого прибора ИАБ-451 и фотокамеры PCO Dicom Pro с временем экспозиции до 20 нс. Давление внутри камеры и в различных областях струи измеряли с помощью пьезоэлектрических датчиков РСВ “Piezotronics” 113B32. Синхронизацию системы регистрации сигналов давления и системы

визуализации осуществляли с помощью магнитного датчика перемещения, контролирующего положение поршня пневмоцилиндра.

Рассматривали истечение водорода при отражении от плоской поверхности, при взаимодействиях струи с кольцевой обоймой, фокусирующей возмущения на оси струи или в периферийной области, а также с клином и полусферой различного радиуса. Преграды размещались на нескольких расстояниях от мембраны. На рис. 1 представлены характерные картины течения на начальной стадии формирования импульсной струи. Отметим, что в связи со значительными градиентами плотности в поле зрения теневого прибора для визуализации использовалась теневая схема с точечным источником подсветки. В этом случае теневой эффект зависит от второй производной плотности и, например, ударная волна видна как темная область, за которой следует светлая [2]. При этом в областях со значительными градиентами плотности происходит заметное отклонение лучей. Например, на рис. 1, 2, когда в качестве преграды использовали внутренний клин, при отражении от клина возмущений формируется течение вдоль оптической оси прибора (по направлению к и от наблюдателя), в результате чего засвечивается область, находящаяся в геометрической тени от источника. Как видно, смещение лучей в случае такого оптического водородного клина весьма значительно.

Временные зависимости давления на отражающих поверхностях или на оси струи (рис. 2 и 3), а также скорости ударных волн сравнивались с аналогичными распределениями при истечении в свободное пространство.

Несмотря на то, что в отдельных экспериментах возмущения давления, вследствие фокусировки, были значительно выше, чем в свободной струе, ни в одном из случаев, за исключением отражения от внутренней полусферы радиусом 37 мм, воспламенение водорода не наблюдалось. В экспериментах с полусферой радиусом 37 мм отмечено наиболее сильное усиление возмущений. При этом величина достигаемого давления существенно зависела от расстояния от мембраны до фокусирующей преграды. Так, при близких начальных давлениях водорода (1,25–1,27 МПа) давление на оси фокусирующей поверхности составило при расстоянии до преграды 60 мм (4 калибра) 2,6 МПа, а на 5, 6, 7 и 8 калибрах — соответственно

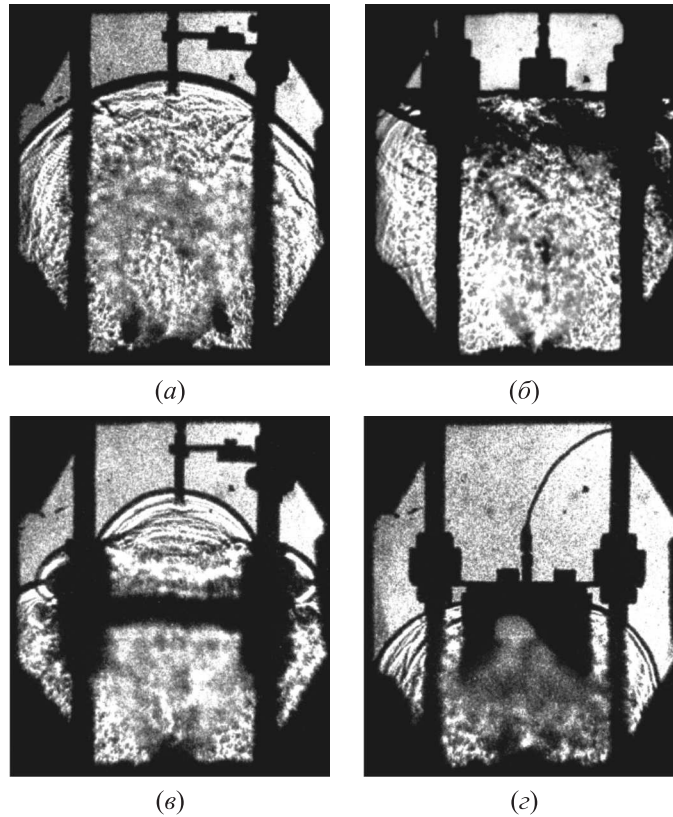


Рис. 1 Картины течения после разрыва мембраны на начальной стадии формирования импульсной струи водорода: (а) без преграды, $P_0 = 12,5$ МПа, $d = 15$ мм, $t = 265$ мкс; (б) плоскость, $P_0 = 12,5$ МПа, $d = 9$ мм, $t = 350$ мкс; (в) кольцевая обойма с фокусировкой по оси, $P_0 = 13,4$ МПа, $d = 15$ мм, $t = 248$ мкс; (г) внутренний клин диаметром 75 мм, $P_0 = 13,1$ МПа; $d = 15$ мм, $t = 191$ мкс

3,7, 14,8, 10,1 и 4,0 МПа (рис. 3, б). В трех последних случаях на фотографиях, полученных в затемненном помещении при открытом затворе фотоаппарата, отчетливо наблюдалось свечение под нижним обрезом фокусирующей полости.

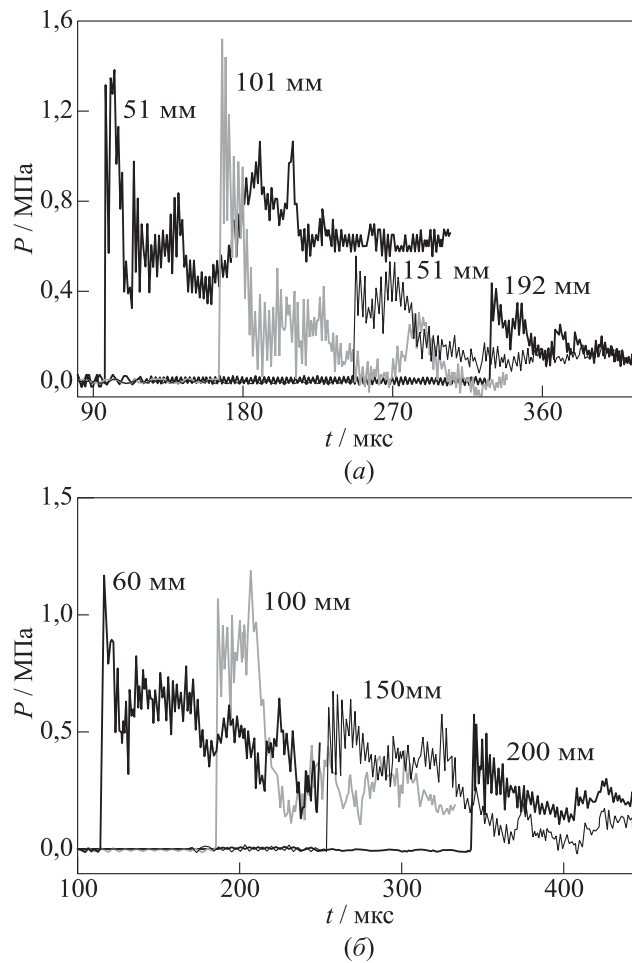


Рис. 2 Давления на оси течения водорода при различных конфигурациях преграды (цифры у кривых — расстояние от мембраны до датчика): (а) без преграды, $P_0 = 12,5$ МПа, $d = 15$ мм; (б) плоскость, $P_0 = 13,5$ МПа, $d = 12$ мм

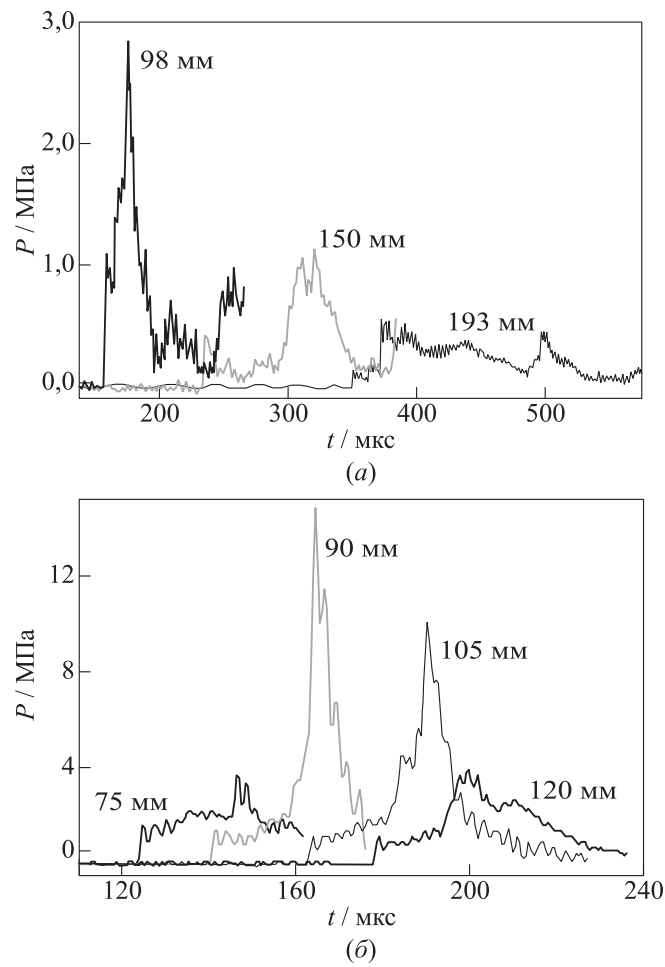


Рис. 3 Давления на оси течения водорода при различных конфигурациях преград (цифры у кривых — расстояние от мембраны до датчика): (а) кольцевая обойма с фокусировкой по оси, $P_0 = 13,4$ МПа, $d = 15$ мм; (б) внутренняя полусфера $r = 37$ мм, $P_0 = 12,7$ МПа, $d = 15$ мм

Однако горение не распространялось за пределы полости по объему горючей смеси. Для распространения «взрывного» процесса потребовалась установка поперек оси струи дополнительного турбулизирующего элемента, наличие которого обеспечило, на наш взгляд, возможность экспорта очагов воспламенения из фокусирующей полости во внешнюю область. Зарегистрированный размер очага удовлетворительно коррелирует с расчетным объемом продуктов сгорания.

Таким образом, экспериментально показана возможность воспламенения импульсной водородной струи в системе с фокусирующей и турбулизирующей поток преградами.

Литература

1. Гельфанд Б. Е., Попов О. Е., Чайванов Б. Б. Водород: параметры горения и взрыва. — М.: ФМЛ, 2008. 288 с.
2. Липман Г. В., Рошко А. Элементы газовой динамики. — М.: ИЛ, 1960. 520 с.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛН ГОРЕНИЯ ПРИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ

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

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Самовоспламенение горючих смесей, как правило, происходит с образованием ограниченного количества очагов, от которых волны горения распространяются на всю смесь [1]. Эту закономерность наблюдают уже более 50 лет как при горении газовых (см., например, [2]), так и капельных (см., например, [3]) систем. Классификация режимов распространения волн горения предложена в [4]. В [4] рассматривался общий случай распространения волны горения по среде, реагирующей при начальной температуре, и обсуждались условия самопроизвольного возникновения детонации в условиях, близких к самовоспламенению. В [5–9] классификация [4] подтверждена численными решениями модельных одномерных газодинамических задач. До настоящего времени все работы по моделированию горения в среде, реагирующей при начальной температуре, были направлены на выяснение качественных особенностей процесса. В данной работе предпринята попытка математического моделирования самовоспламенения и горения для количественного сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными.

В недавней работе [10] при экспериментальном исследовании самовоспламенения изооктано-воздушных смесей (коэффициент избытка горючего $\Phi = 0,2-1,98$) в адиабатической машине быстрого сжатия (АМБС) при температурах T от 903 до 1020 К и давлениях p_0 от 8,7 до 16,6 атм наблюдали два режима самовоспламенения — почти однородный взрыв по всему объему реактора и бегущую волну горения, максимальная скорость которой достигала 7,8 м/с. В [10] такую волну горения авторы трактовали как волну самовоспламенения и для оценки ее скорости использовали известную формулу Я. Б. Зельдовича [4]:

$$u_{sp} = \left(\frac{\partial \tau_i}{\partial x} \right)^{-1},$$

где τ_i — время задержки самовоспламенения; x — пространственная координата.

Цель данной работы — применение современного математического аппарата газовой динамики сжимаемых реагирующих течений для количественного объяснения эффектов, наблюдавшихся в [10].

Процессы самовоспламенения исследовали, используя вычислительную программу [11], разработанную для решения системы одномерных нестационарных газодинамических уравнений ламинарного сжимаемого реагирующего течения. Все расчеты проводили применительно к камере сгорания АМБС [10] — замкнутого цилиндрического реактора диаметром $L = 50,8$ мм с адиабатическими стенками. Считали, что в начальный момент времени реактор заполнен гомогенной топливно-воздушной смесью с заданным коэффициентом Φ при начальном давлении p_0 . Неоднородное начальное распределение температуры смеси задавали в виде кусочно-линейной функции: $T = T_1$ при $0 \leq x \leq L_1$, $T = T(x)$ при $L_1 < x < L_2$ и $T = T_2$ при $L_2 \leq x \leq L$. Турбулизацию заряда не учитывали.

Расчеты проводили применительно к изооктану. Для описания химического процесса использовали специально разработанный короткий эмпирический механизм окисления изооктано-воздушных смесей по принципу [12]. Механизм содержал 7 реакций, включая 2 обратимые реакции. Проверочные расчеты задержек самовоспламенения по предложенному механизму в отсутствие каких-либо пространственных неоднородностей (при $T_1 = T_2$) дали результаты, практически совпадающие с экспериментальными данными [10].

Как и в экспериментах [10], в расчетах с температурными неоднородностями ($T_1 \neq T_2$) получено два режима самовоспламенения: (1) почти однородный взрыв по всему объему реактора (без бегущей волны горения) и (2) режим с бегущей волной горения.

Первый режим реализуется, главным образом, когда в объеме реактора отсутствует какая-либо пространственная неоднородность в начальных условиях. Однако он может реализоваться и при наличии начальной неоднородности температуры в условиях, когда $u_{sp} \gg a$, где a — характерная скорость звука в газе. Например,

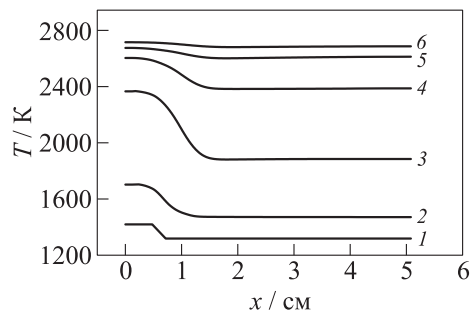


Рис. 1 Расчетные профили температуры в реакторе в разные моменты времени: 1 — $t = 0$ мс; 2 — 0,159; 3 — 0,280; 4 — 0,339; 5 — 0,419; 6 — $t = 0,641$ мс. Смесь изооктан–воздух ($\Phi = 1,0$), $T_1 = 1428$ К, $T_2 = 1328$ К, $p_0 = 13,4$ атм

на рис. 1 представлены расчетные распределения температуры в разные моменты времени при $T_1 = 1428$ К и $T_2 = 1328$ К, т.е. при $\Delta T = T_1 - T_2 = 100$ К. Видно, что температурная неоднородность практически не перемещается в пространстве. По расчетному пространственному распределению давления в разные моменты времени можно заключить, что при таком самовоспламенении возникают слабые волны давления, которые не оказывают влияния на протекание реакции в объеме. Аналогичные результаты получаются при снижении общего уровня температуры и уменьшении ΔT .

Второй режим (режим с бегущей волной горения) реализуется, когда $u_{sp} \sim a$ или $u_{sp} < a$. Такие условия достигаются, например, при снижении уровня температуры в реакторе и при сохранении выбранного значения ΔT . На рис. 2 показана эволюция поля температуры при $T_1 = 1083$ К и $T_2 = 983$ К, т.е. при таком же $\Delta T = 100$ К, как и на рис. 1. Видно, что точка с максимальным градиентом температуры $|dT/dx|_{\max}$, отмеченная на рис. 2 звездочкой, перемещается вправо: реализуется бегущая волна горения. Видимая скорость волны на рис. 2 возрастает от 1,0 до 18,7 м/с. Это вполне согласуется с данными [10], где зарегистрированы скорости от 0,5 до 7,8 м/с, и с данными [3], где получена скорость 17 м/с. Отметим, что хорошего количественного согласия расчетов с экспери-

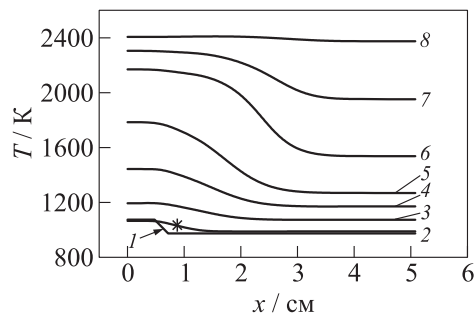


Рис. 2 Расчетные профили температуры в реакторе в разные моменты времени: 1 — $t = 0$ мс; 2 — 0,64; 3 — 2,88; 4 — 3,81; 5 — 4,17; 6 — 4,50; 7 — 4,67; 8 — $t = 5,53$ мс. Смесь изооктан-воздух ($\Phi = 0,8$), $T_1 = 1083$ К, $T_2 = 983$ К, $p_0 = 12,8$ атм

ментами [10] можно легко добиться, задавшись соответствующими значениями T_1 , ΔT и $L_2 - L_1$ в условиях экспериментов [10]. Однако конкретные данные для T_1 , ΔT и $L_2 - L_1$ в [10] отсутствуют, поэтому скорости волн горения имеет смысл сравнивать лишь по порядку величины.

Расчеты показали, что скорость и другие характеристики бегущей волны горения определяются кинетическими свойствами топливно-воздушной смеси и параметрами пространственных неоднородностей температуры и состава смеси. Для сравнения условия рис. 2 применили к моделированию самовоспламенения воздушной смеси н-гептана. Кинетические параметры для глобального механизма н-гептана получили обработкой опытов [13–16]. На рис. 3 представлены результаты расчетов в виде профилей давления в разные моменты времени. В отличие от изооктана, где скорость волны горения достигала 18,7 м/с, при самовоспламенении н-гептана в реакторе на короткое время (несколько микросекунд) образовалась ударная волна с присоединенным фронтом объемной реакции, бегущая со скоростью выше 1070 м/с. Поскольку ударная волна распространялась по реагирующему газу, ее параметры изменялись во времени и период ее существования был ограничен временем реакции при температуре $T_2 = 983$ К. Максимальное давление в ударной волне достигало 60 атм.

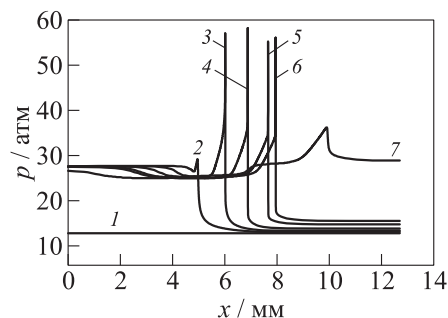


Рис. 3 Расчетные профили давления в реакторе в разные моменты времени: 1 — $t = 0$ мс; 2 — 1,12; 3 — 1,1218; 4 — 1,1226; 5 — 1,1233; 6 — 1,1236; 7 — $t = 1,1255$ мс. Смесь н-гептан–воздух ($\Phi = 0,8$), $T_1 = 1083$ К, $T_2 = 983$ К, $p_0 = 12,8$ атм

Таким образом, в работе проведено математическое моделирование самовоспламенения углеводородно-воздушных смесей в адиабатическом реакторе с начальным неоднородным распределением температуры. Показано, что в зависимости от кинетических свойств смеси и параметров пространственной неоднородности температуры в реакторе могут возникать и распространяться волны горения разного типа. Проведено количественное сопоставление расчетных и измеренных скоростей волн горения и получено удовлетворительное согласие результатов.

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов № П502 по Федеральной целевой программе (ФЦП) «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. и № 02.516.12.6026 по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007–2012 гг., а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-08-00068).

Литература

1. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. — М.: Изд-во АН СССР, 1960.

2. Воинов А. Н. Экспериментальное исследование детонации в двигателях // В кн. Сгорание в транспортных поршневых двигателях. — М.: Изд-во АН СССР, 1951. С. 212–239.
3. Соколик А. С., Басевич В. Я. О кинетической природе самовоспламенения в условиях дизеля // ЖФХ, 1954. Т. 28. С. 1935–1949.
4. Zeldovich, Ya. B. 1980. Regime classification of an exothermic reaction with nonuniform initial conditions. *Combust. Flame* 39(2):211–14.
5. Гельфанд Б. Е., Поленов А. Н., Фролов С. М., Цыганов С. А. К вопросу о возникновении детонации в неравномерно нагретой газовой смеси // ФГВ, 1985. № 4. С. 118–123.
6. Гельфанд Б. Е., Фролов С. М., Поленов А. Н., Цыганов С. А. Возникновение детонации в системах с неравномерным распределением температуры и концентрации // Химическая физика, 1986. № 9. С. 1277–1284.
7. Zel'dovich Y. B., B. E. Gelfand, S. A. Tsyganov, S. M. Frolov, and A. N. Polenov. 1988. Concentration and temperature nonuniformities of combustible mixtures as reason for pressure waves generation. In: *Dynamics of explosions*. Eds. A. L. Kuhl, J. R. Bowen, J.-C. Leyer, and A. Borisov. Progress in astronautics and aeronautics ser. — Washington, D.C.: AIAA Inc. 114:99–123.
8. Гельфанд Б. Е., Фролов С. М., Цыганов С. А. Критерии возбуждения ударных и детонационных волн в реагирующей среде // Химическая физика, 1989. № 5. С. 655–666.
9. Фролов С. М., Гельфанд Б. Е., Цыганов С. А. Спонтанные режимы горения // ФГВ, 1992. Т. 28. № 5. С. 13–27.
10. Walton, S. M., X. He, B. T. Zigler, M. S. Wooldridge, and A. Atreya. 2007. An experimental investigation of iso-octane ignition phenomena. *Combust. Flame* 150(3):246–62.
11. Басевич В. Я., Лидский Б. В., Фролов С. М. Механизм усиления ударной волны при прохождении зоны холодного пламени // Химическая физика, 2010. № 2.
12. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. «Глобальные» кинетические механизмы ламинарных пламен для моделирования турбулентных реагирующих течений. Ч. 1. Основной химический процесс тепловыделения // Химическая физика, 1998. Т. 17. № 9. С. 112–128.
13. Ciezki, H., and G. Adomeit. 1988. Experimental shock-tube investigation of the ignition-delay of *n*-Heptane–O₂–N–Ar-mixtures under high pressure. *16th Symposium (International) on Shock Tubes and Waves Proceedings*. Aachen. 481–86.

14. Ciezki, H., and G. Adomeit. 1993. Shock-tube investigation of self-ignition of *n*-heptane–air mixtures under engine relevant conditions. *Combust. Flame* 93(4):421–33.
15. Buda, F., P. A. Glaude, F. Battin-Leclerc, R. Porter, K. J. Hughes, and J. F. Griffiths. 2004. Use of detailed kinetic mechanisms for the prediction of autoignition. *5th Symposium (International) on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE) Proceedings*. Cracow. 235–43.
16. Gauthier, B. M., D. F. Davidson, and R. K. Hanson. 2004. Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures. *Combust. Flame* 139(4):300–11.

БАЗА ДАННЫХ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАМИНАРНОГО ГОРЕНИЯ Н-ГЕПТАНА

А. А. Беляев¹, В. Я. Басевич¹, Ф. С. Фролов¹,
С. М. Фролов¹, Б. Басара², М. Суффа²

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²AVL LIST GmbH

г. Грац, Австрия

В настоящее время в ИХФ РАН разрабатывается эффективный алгоритм многомерного численного моделирования турбулентного горения газов и перехода горения в детонацию, который позволит одновременно рассматривать фронтальные и объемные химические реакции в турбулентном газовом потоке [1]. Важную роль в реализации алгоритма будет играть база данных для характеристик ламинарного горения смесей различных топлив при разных начальных температурах, давлениях и составах. Цель данной работы — создание базы данных для характеристик ламинарного горения однородных воздушных смесей н-гептана на основе решения задачи о структуре плоского ламинарного пламени с использованием всесторонне проверенного глобального кинетического механизма.

К характеристикам ламинарного горения, включаемым в базу данных, относятся:

- нормальная скорость распространения ламинарного пламени u_n ;
- концентрация «быстрого» оксида азота NO, образованного в ламинарном пламени;
- концентрация остаточного кислорода $[O_2]$ в точке зоны реакции пламени, где достигается максимум «быстрого» NO;
- максимальная концентрация оксида углерода [CO] в зоне реакции ламинарного пламени;

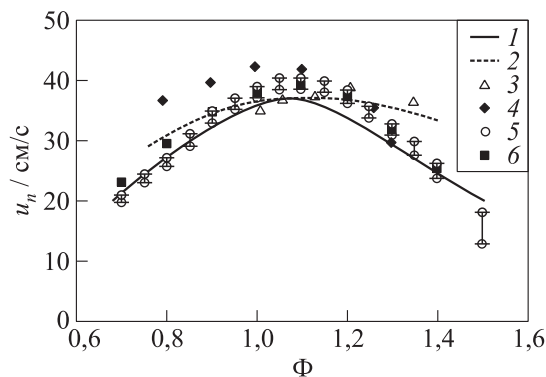


Рис. 1 Зависимость скорости ламинарного пламени в н-гептано-воздушной смеси от КИГ при $T_0 = 293\text{--}300\text{ K}$, $p = 1\text{ атм}$ и $\text{EGR} = 0$: 1 — расчет данной работы, 2 — расчет [7]; экспериментальные точки: 3 — [8], 4 — [9], 5 — [10], 6 — [11]

— концентрация «сажи» (углерода [C]) в зоне реакции ламинарного пламени.

Для решения задачи о распространении ламинарного пламени в гомогенной газовой смеси н-гептана с воздухом использовали вычислительную программу [2]. Эта программа позволяет рассчитать скорость стационарного распространения пламени u_n , а также пространственные распределения температуры и концентраций всех химических компонентов в зоне горения. В расчетах применяли глобальный кинетический механизм окисления н-гептана с учетом образования «быстрого» NO, CO и сажи, опубликованный в [3–6].

На рис. 1 показано сравнение расчетных (эта работа и [7]) и измеренных в [8–11] значений скорости ламинарного пламени в н-гептано-воздушных смесях с разным коэффициентом избытка горючего (КИГ), определяемым по формуле

$$\Phi = \frac{X_F/X_{O_2}}{(X_F)_{st}/(X_{O_2})_{st}},$$

где X_F и X_{O_2} — мольные доли горючего и кислорода соответственно (индекс st относится к стехиометрической смеси). Видно удовлетво-

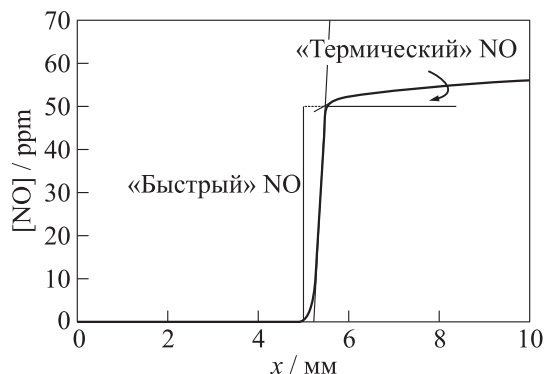


Рис. 2 Расчетное распределение мольной доли NO в зоне реакции ламинарного пламени в стехиометрической н-гептано-воздушной смеси при $T_0 = 293$ К, $p = 1$ атм и $EGR = 0$. Показано, как определялась концентрация «быстрого» NO в зоне горения

рительное согласие результатов. Проводить сопоставление расчетных значений u_n с экспериментом при повышенных температурах и давлениях весьма затруднительно вследствие того, что такие данные в литературе практически отсутствуют. Тем не менее, расчетное значение скорости $u_n = 186$ см/с, полученное при начальной температуре смеси $T_0 = 900$ К и давлении $p = 10$ атм, хорошо согласуется с измеренной в [12] (при таких же условиях) видимой скоростью распространения пламени в стехиометрической изооктано-воздушной смеси $U = 660$ см/с, если учесть, что коэффициент расширения такой смеси равен 3,11, а скорость ламинарного горения изооктана мало отличается от скорости горения н-гептана.

На рис. 2 на примере расчетного распределения мольной доли NO в зоне реакции ламинарного пламени в стехиометрической н-гептано-воздушной смеси при $T_0 = 293$ К и $p = 1$ атм показано, как определялась концентрация «быстрого» NO в зоне горения. Отчетливо видно, что концентрация NO в пламени возрастает в два этапа: сначала наблюдается очень быстрый рост со скоростью около 100 ppm/мм (приблизительно до 50 ppm на «толщине» пламени $\Delta x \approx 0,5$ мм), который затем сменяется медленным накоплением со скоростью около 1 ppm/мм. Как известно, первый этап связан с

образованием «быстрого» оксида азота вследствие реакций между молекулярным азотом и радикалами CN и CH_2 , а второй — с образованием «термического» NO .

На основе расчетов составлены подробные таблицы перечисленных выше характеристик ламинарного горения воздушных смесей n -гептана в широком диапазоне начальной температуры $293 \leq T_0 \leq 900$ К, давления $1 \leq p \leq 100$ атм и КИГ $\Phi_L \leq \Phi \leq \Phi_R$, где Φ_L и Φ_R — значения КИГ на бедном и богатом концентрационных пределах распространения пламени соответственно. Кроме того, указанные характеристики определялись для n -гептано-воздушных смесей, в разной степени разбавленных продуктами горения (остаточными газами). Предполагалось, что остаточные газы состоят из CO_2 , H_2O , O_2 и N_2 , причем концентрации этих компонентов в остаточных газах такие же, как в продуктах горения исследуемой смеси. Объемное содержание остаточных газов EGR изменяли в пределах $0\% \leq \text{EGR} \leq 60\%$.

В качестве примера приведены расчетные значения скорости ламинарного пламени (табл. 1) и данные по концентрации «быстрого» NO (табл. 2) при давлении $p = 10$ атм для разных значений Φ , T_0 и EGR. Аналогичные таблицы построены для давлений $p = 1, 3, 40$ и 100 атм. Прочерки в ячейках таблицы означают, что стационарное решение задачи о структуре ламинарного пламени при соответствующих условиях не найдено. В определенной мере эти условия соответствуют концентрационным пределам распространения пламени.

Как и следовало ожидать, с ростом температуры T_0 и уменьшением EGR скорость пламени при прочих равных условиях увеличивается, а концентрационные пределы распространения пламени расширяются (см. табл. 1). Концентрация «быстрого» NO достигает максимума при Φ , близком к 1,2, практически не зависит от начальной температуры и снижается с увеличением EGR (см. табл. 2).

Таким образом, на основе решения задачи о структуре плоского ламинарного пламени создана база данных для характеристик ламинарного горения гомогенных воздушных смесей n -гептана в широком диапазоне начальной температуры $293 \leq T_0 \leq 900$ К, давления $1 \leq p \leq 100$ атм, КИГ $\Phi_L \leq \Phi \leq \Phi_R$ и концентрации остаточных газов $0\% \leq \text{ERG} \leq 60\%$. Приведены примеры таблиц для нормальной скорости распространения пламени и концентрации «быстрого»

Таблица 1 Скорость ламинарного пламени (см/с) в смеси C_7H_{16} -воздух, $p = 10$ атм

T_0 , К	EGR, %	Φ								
		0,6	0,64	0,65	0,8	1,0	1,2	1,55	2,5	3,2
300	0	—	—	7,6	12	16	15	7,4	5,3	—
	20	—	—	2,6	4,7	6,5	6,0	2,9	2,2	—
	40	—	—	0,5	1,2	1,6	1,4	0,68	—	—
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
450	0	0,57	0,6	0,65	0,8	1,0	1,2	1,55	3,0	3,6
	20	—	11	19	28	34	32	16	10	—
	40	—	4,5	8,1	13	17	15	6,9	4,8	—
	60	—	0,99	2,0	4,5	6,6	5,2	2,0	1,5	—
600	0	0,5	0,55	0,65	0,8	1,0	1,2	1,55	3,5	3,95
	20	—	19	40	54	63	58	28	17	—
	40	—	8,7	18	25	30	29	14	9,0	—
	60	—	2,5	6,0	9,6	12	11	4,7	3,4	—
750	0	0,43	0,5	0,65	0,8	1,0	1,2	1,55	4,0	4,35
	20	—	25	80	101	109	101	49	27	—
	40	—	12	39	53	58	52	26	16	—
	60	—	4,3	16	24	26	23	10	7,1	—
900	0	0,36	0,4	0,68	0,8	1,0	1,2	1,55	4,5	4,7
	20	—	32	157	185	186	168	80	39	—
	40	—	18	83	99	103	85	45	25	—
	60	—	7,8	38	47	50	39	20	—	—

оксида азота NO при $p = 10$ атм. Кроме этих характеристик получены обширные данные по концентрации остаточного кислорода $[O_2]$, максимальной концентрации оксида углерода $[CO]$ и концентрации «сажи» (углерода $[C]$) в зоне реакции ламинарного пламени. Аналогичные данные ранее получены для воздушных смесей метана (CH_4), пропана (C_3H_8), изооктана ($i-C_8H_{18}$), н-декана ($C_{10}H_{22}$), н-тетрадекана ($C_{14}H_{30}$), этанола (C_2H_5OH) и водорода (H_2).

Таблица 2 Концентрация «быстрого» NO (ppm) в ламинарном пламени в смеси C_7H_{16} -воздух, $p = 10$ атм

T_0 , К	EGR, %	Φ								
		0,6	0,64	0,65	0,8	1,0	1,2	1,55	2,5	3,2
300	0	—	—	10	17	50	67	1	0,36	—
	20	—	—	8,5	15	44	58	0,7	0,3	—
	40	—	—	8	13	38	49	0,6	—	—
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
450	0	0,57	0,6	0,65	0,8	1,0	1,2	1,55	3,0	3,6
	20	—	8	9	16	46	67	2	0,24	—
	40	—	7	8	15	41	57	0,8	0,18	—
	60	—	7	7,5	12	35	46	0,6	0,14	—
600	0	0,5	0,55	0,65	0,8	1,0	1,2	1,55	3,5	3,95
	20	—	7	8	16	37	67	3	0,15	—
	40	—	7	7,5	14	31	55	0,9	0,12	—
	60	—	6,5	7	11	26	44	0,6	0,09	—
750	0	0,43	0,5	0,65	0,8	1,0	1,2	1,55	4,0	4,35
	20	—	6	8	15	41	66	5	0,11	—
	40	—	6	8	12	37	58	1,3	0,08	—
	60	—	5,5	7	10	31	48	0,6	0,06	—
900	0	0,36	0,4	0,65	0,8	1,0	1,2	1,55	4,5	4,7
	20	—	6	8	14	44	67	8	0,05	—
	40	—	5,5	7,5	13	40	59	2,3	0,1	—
	60	—	4,5	6,5	12	34	49	0,7	—	—

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов № П502 «Разработка методов численного моделирования нестационарного горения и детонации газов и капельных смесей в каналах сложной геометрии и полуограниченных объемах для применения в импульсно-детонационных энергетических установках» и № 02.516.12.6026 «Разработка процесса импульсного детонационного горения природного газа для повышения эффективности работы

энергетических установок», а также при частичной поддержке РФФИ (проекты 08-08-00068 и 07-08-00558) и фирмы AVL LIST GmbH (Австрия).

Литература

1. Иванов В. С., Сметанюк В. А., Фролов С. М. Математическое моделирование начальной стадии перехода горения в детонацию в трубе с гомогенной газовой смесью // Горение и взрыв / Под ред. С. М. Фролова. Вып. 2. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2009. С. 18–21.
2. Беляев А. А., Посвянский В. С. Нахождение нормальной скорости распространения ламинарного пламени (ИХФ АН СССР, 1984), 25 с. // Информ. бюл. Госфонда алгоритмов и программ СССР, 1985. № 3(66). С. 35.
3. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. «Глобальные» кинетические механизмы ламинарных пламен для моделирования турбулентных реагирующих течений. Ч. I. Основной химический процесс тепловыделения // Химическая физика, 1998. Т. 17. № 9. С. 112–128.
4. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. «Глобальные» кинетические механизмы ламинарных пламен для моделирования турбулентных реагирующих течений. Ч. II. Образование окиси азота // Химическая физика, 1998. Т. 17. № 10. С. 71–79.
5. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. «Глобальные» кинетические механизмы ламинарных пламен для моделирования турбулентных реагирующих течений. Ч. III. Промотирование горения // Химическая физика, 1999. Т. 18. № 4. С. 67–74.
6. Евлампиев А. В., Фролов С. М., Басевич В. Я., Беляев А. А. «Глобальные» кинетические механизмы для моделирования турбулентных реагирующих течений. Ч. IV. Диффузионное горение // Химическая физика, 2001. Т. 20. № 11. С. 21–27.
7. Warnatz, J. 1984. Chemistry of high temperature combustion of alkanes up to octane. *20th Symposium (International) on Combustion*. 20(1):845–56.
8. Gerstein, M., O. Levine, and E. L. Wang. 1951. Flame propagation. II. The determination of fundamental burning velocities of hydrocarbons by a revised tube method. *J. Amer. Chem. Soc.* 73(1):418–22.
9. Gibbs, G. I., and H. F. Calcote. 1959. Effect of molecular structure on burning velocity. *J. Chem. Eng. Data* 4(3):226–37.

10. Davis, S. G., and C. K. Law. 1998. Laminar flame speed and oxidation kinetics of iso-octane/air and n-heptane/air flames. *Proc. Combust. Inst.* 27:521–27.
11. Hyang, Y., C. J. Sung, and J. A. Eng. 2004. Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures. *Combust. Flame* 139(3):239–51.
12. Walton, S. M., X. He, B. T. Zigler, M. S. Wooldridge, and A. Atreya. 2007. An experimental investigation of iso-octane ignition phenomena. *Combust. Flame* 150(3):246–62.

ДИФФУЗИОННОЕ ГОРЕНИЕ ГАЗОВ В ОТСУТСТВИЕ ВЫНУЖДЕННОЙ КОНВЕКЦИИ

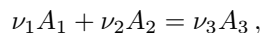
В. М. Шмелёв

ИХФ РАН

г. Москва, Россия

Проведено теоретическое и экспериментальное изучение диффузионного горения газов в отсутствие вынужденной конвекции. Такой режим горения реализуется у отверстия в перегородке, разделяющей объемы горючего и окислителя. Найдены размер и форма факела пламени, а также распределения концентраций горючего, окислителя и продуктов сгорания. В случае, когда горючее находится в сосуде конечного объема, найдено время приближения пламени к отверстию, приводящее к его погасанию.

В отсутствие конвективного потока при одинаковом давлении с обеих сторон перегородки распределения концентраций и температуры у отверстия описываются системой уравнений диффузии и теплопроводности. После открытия отверстия радиусом R в перегородке через время порядка R^2/D (D — коэффициент диффузии) устанавливается квазистационарный режим. Распределения концентраций $a_i = \rho_i/\rho$ (a_1 , a_2 и a_3 — относительные массовые концентрации горючего, окислителя и продуктов сгорания; ρ — плотность газа) и температуры T при стационарном диффузионном горении описываются системой стационарных уравнений теплопроводности и диффузии с источниками. Предполагалось, что в зоне химических реакций идет одна эффективная реакция между горючим A_1 и окислителем A_2 с образованием продуктов реакции A_3 :



где ν_i — стехиометрические коэффициенты. Распределения a_i и T описываются следующей системой уравнений:

$$\rho DL(a_i) - \nu_i w = 0; \quad \frac{\lambda}{c} DL(cT) - Qw = 0, \quad (1)$$

где оператор L :

$$L = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}; \quad (2)$$

w — скорость химической реакции: $w = -w$ для $i = 3$; Q — тепловой эффект реакции; c — теплоемкость газа.

Исключив из уравнений (1) скорость химической реакции, как это делается в теории диффузионного горения, получим систему линейных уравнений, описывающих концентрацию во всей области, в том числе и в зоне химических реакций:

$$L(P_i) = 0, \quad (3)$$

где

$$P_1 = \frac{a_1}{\nu_1} - \frac{a_2}{\nu_2}; \quad P_2 = \frac{a_1}{\nu_1} + \frac{a_3}{\nu_3}; \quad P_3 = \frac{a_1}{\nu_1} + c \frac{T}{Q}.$$

Уравнения (2) и (3) при соответствующих граничных условиях имеют аналитическое решение

$$P_1 = \begin{cases} \bar{P} - \frac{\bar{P} - \bar{\bar{P}}}{\pi} F & \text{при } z < 0; \\ \bar{P} + \frac{\bar{P} - \bar{\bar{P}}}{\pi} F & \text{при } z > 0, \end{cases}$$

где $\bar{P} = a_{10}/\nu_1$ и $\bar{\bar{P}} = a_{20}/\nu_2$ есть значения P_1 при $r^2 + z^2 \rightarrow \infty$ и $z < 0$ и $z > 0$ соответственно;

$$F = \arcsin \left\{ \frac{2R}{[(R-r)^2 + z^2]^{1/2} + [(R+r)^2 + z^2]^{1/2}} \right\}.$$

Так как $P_1(z=0) = (\bar{P} + \bar{\bar{P}})/2$, то при $(\bar{P} + \bar{\bar{P}})/2 < 0$ пламя находится со стороны окислителя при $z > 0$. Скорость химической реакции сильно зависит от температуры, поэтому зона химической реакции вдали от пределов значительно тоньше области диффузии. Поверхность, где расположено пламя, т. е. поверхность, где горючее и окислитель полностью прореагировали ($a_1 = a_2 = P_1 = 0$), определяется функцией $F = \sin[-\bar{\bar{P}}\pi/(\bar{P} - \bar{\bar{P}})]$. Если $(\bar{P} + \bar{\bar{P}})/2 > 0$, то пламя находится внутри $F = \sin[\bar{P}\pi/(\bar{P} - \bar{\bar{P}})]$.

Вдоль оси z (при $r = 0$) расстояние от плоскости перегородки до центра пламени, как следует из уравнений, равно:

$$z = \begin{cases} R \operatorname{ctg} \frac{-\pi \bar{P}}{\bar{P} - \bar{P}} = R \operatorname{ctg} \frac{\pi a_{20}/\nu_2}{a_{10}/\nu_1 + a_{20}/\nu_2} & \text{при } \frac{\bar{P} + \bar{P}}{2} < 0; \\ -R \operatorname{ctg} \frac{-\pi \bar{P}}{\bar{P} - \bar{P}} & \text{при } \frac{\bar{P} + \bar{P}}{2} > 0. \end{cases} \quad (4)$$

На пределе диффузионного горения его массовая скорость

$$j = \rho D(\nu_1 + \nu_2) \left| \frac{dP_1}{dz} \right|_0$$

в первом приближении равна массовой скорости горения эквивалентной перемешанной стехиометрической газовой смеси, состоящей из $\nu_1 a_{20}/(\nu_2 a_{10} + \nu_1 a_{20})$ частей инертного газа с горючим (с начальной концентрацией горючего a_{10}) и $\nu_2 a_{10}/(\nu_2 a_{10} + \nu_1 a_{20})$ частей окислителя (с начальной концентрацией a_{20} , например с воздухом, когда $a_{20} \approx 0,2$). Приравняв массовую скорость горения ρU эквивалентной смеси к массовой скорости диффузионного горения, получим оценку критического условия зажигания:

$$R = \rho D(\nu_1 + \nu_2) \frac{\nu_2 a_{10} + \nu_1 a_{20}}{\nu_1 \nu_2 \pi \rho U} \sin^2 \left(\frac{\pi \nu_1 a_{20}}{\nu_2 a_{10} + \nu_1 a_{20}} \right).$$

Видно, что критический диаметр диффузионного горения (диаметр отверстия в перегородке) с учетом зависимости $D \sim 1/\rho$, так же как и критический диаметр горения перемешанной смеси, обратно пропорционален величине ρU .

Вычисления показывают, что зависимость концентрации горючего в сосуде от времени:

$$a_1 = \left(a_{10} + \frac{\nu_1}{\nu_2} a_{20} \right) \exp \left(-\frac{2DR}{V} t \right) - \frac{\nu_1}{\nu_2} a_{20},$$

т. е. характерное время горения газа (существования пламени над отверстием) $t = kV/(DR)$, где $k \sim 1$.

Для нахождения критического диаметра отверстия и выяснения других обстоятельств зажигания и диффузионного горения были

проведены опыты с магистральным метаном (природным газом). Исследовался процесс выгорания газа из закрытого объема. Для проведения экспериментов были изготовлены несколько сосудов небольшого объема V ($V = 500\text{--}640$ мл) из нержавеющей стали с плоскими крышками. В крышках были просверлены одно или несколько отверстий различного диаметра или вырезана щель. Диаметр отверстий d изменялся от 2 до 10 мм, а максимальный размер щели составлял 10×55 мм.

Опыты показали, что время сгорания газа изменялось при увеличении диаметра отверстия. Расчет удовлетворительно описывает эксперимент при $k \approx 1$ (рис. 1).

При диаметре отверстия, меньшем 5 мм, зажигание газа не происходило, т. е. наличие критического диаметра нами экспериментально подтверждено. При большем диаметре загорался факел диффузионного пламени, который с течением времени уменьшался в поперечном размере и по высоте. Анализ результатов показал существенную роль теплоотвода в стенку, влияющего на величину критического диаметра и режимы горения.

При горении газа в случае одного отверстия в крышке диаметр основания факела пламени был меньше диаметра отверстия. Между пламенем и стенкой существовал большой зазор $\sim 1\text{--}2$ мм, через

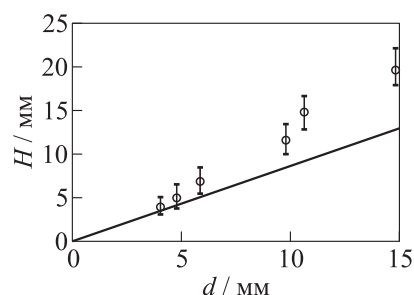
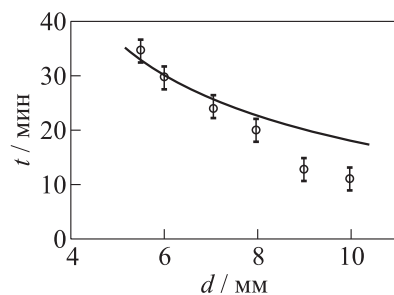


Рис. 1 Зависимость времени горения газа от диаметра единичного отверстия в перегородке. Кривая — расчет, экспериментальные значения — средние из 5–7 опытов

Рис. 2 Зависимость высоты пламени от диаметра отверстия в начале горения. Кривая — расчет по формуле (4) при $\nu_2/\nu_1 = 2$, $a_2/a_1 = 0,4$

который в сосуд проникал воздух, компенсируя уменьшение давления в сосуде при выгорании горючего. Интересно отметить, что, с одной стороны, по мере поступления окислителя в сосуд коэффициент избытка окислителя в смеси α непрерывно увеличивался таким образом, что смесь могла достичь верхнего предела воспламенения. С другой стороны, разбавление горючего в сосуде воздухом приводило к уменьшению диффузионного потока горючего через отверстие в перегородке, и величина тепловыделения в пламени Q_+ уменьшалась. Высота пламени H , как и показывают приведенные выражения, пропорциональна радиусу отверстия R (рис. 2). Высота пламени увеличивается с ростом концентрации горючего и уменьшением концентрации окислителя. Напомним, что высота факела ламинарного диффузионного пламени пропорциональна квадрату диаметра трубки, из которого вытекает горючее.

При условии, когда параметр α еще не достиг критического значения α_* внутри сосуда у перегородки, соответствующего нижнему пределу воспламенения $\alpha < \alpha_*$, а тепловыделение Q_+ сравнивалось с теплоотводом от пламени в стенку сосуда Q_- ($Q_+ = Q_-$), происходило погасание пламени. Это наблюдалось на малых диаметрах отверстия, меньших 5–6 мм. До этого момента диффузионное пламя могло продолжительное время существовать, не инициируя вспышку. После погасания факела пламени при подносе к отверстию источника зажигания могла происходить вспышка газовой смеси. Вспышка газовой смеси объясняется тем, что после погасания факела происходит засасывание свежего воздуха внутрь сосуда и образование газовой смеси в пределах воспламенения. При больших диаметрах отверстий параметр α мог достиг критического значения α_* ($\alpha = \alpha_*$) при $Q_+ > Q_-$. В этом случае мог произойти проскок пламени в сосуд. Действительно, было обнаружено, что при диаметре отверстия более 8–10 мм пламя в конце горения проникало за перегородку, вызывая вспышку.

Однако существует и третий режим горения. При диаметре отверстия ~ 10 мм пламя может проникнуть за перегородку и горение продолжается в среде горючего до полного погасания пламени без вспышки. Это происходит в случае, когда выполняются условия $\alpha < \alpha_*$ и $Q_+ > Q_-$. Поток окислителя, проникая через отверстие в перегородке, поступает во фронт пламени только снаружи, не уменьшая потока горючего.

При горении метана в сосуде с тремя и более отверстиями одинакового диаметра горение носило трехстадийный характер. Первая стадия — горение во всех отверстиях; вторая стадия — последовательное погасание факелов в отверстиях (в моменты времени t_i). Например, при четырех отверстиях погасали три факела; третья стадия — прорыв (в момент времени $t_{пр}$). В начальный период второй стадии факелы пламени были более интенсивными за счет поступившего в сосуд воздуха. Затем после определенного времени горения ($t_{пр}$) происходила вспышка внутри сосуда.

Работа выполнена при неоценимой помощи проф. А. Д. Марголина.

СЕЛЕКТИВНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ
ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ ПОПУТНЫХ ГАЗОВ
ДЛЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В ЭНЕРГОУСТАНОВКАХ

**И. Г. Фокин¹, В. С. Арутюнов², В. М. Рудаков¹,
В. И. Савченко¹**

¹ИПХФ РАН

г. Черноголовка, Московская обл., Россия

²ИХФ РАН

г. Москва, Россия

Одной из острейших проблем отечественной энергетики является огромный объем сжигаемого в факелах попутного нефтяного газа (ПНГ). По оценкам на основе космического мониторинга горящих факелов он достигает 50 млрд м³/год. Это 10% от объема российской добычи природного газа и треть его экспорта в Западную Европу. Главная проблема в утилизации ПНГ — отсутствие технологий, которые позволяли бы рентабельно перерабатывать небольшие объемы попутного газа, образующиеся при добыче нефти на небольших месторождениях, или хотя бы использовать его в качестве энергетического топлива в существующих типах газопоршневых или газотурбинных агрегатов. Вследствие низких октановых (метановых) чисел попутного газа и его высокой склонности к саже- и смолообразованию в узлах энергоустановок его использование в энергетике без дополнительного газодиффузионного оборудования, стоимость которого для установок небольшой мощности превышает стоимость собственно энергетического оборудования, невозможно. Одним из путей решения этой проблемы может быть селективная конверсия тяжелых низкооктановых компонентов попутного газа в более легкие и более высокооктановые соединения.

В сообщении приведены результаты экспериментов по парциальному окислению сложных смесей газообразных углеводородов,

имитирующих реальные попутные газы. Показана возможность селективной конверсии в них тяжелых фракций C_3+ углеводородов с образованием метана, оксида углерода, водорода, оксигенов и олефинов, что открывает возможность окислительной подготовки таких газов для использования в энергоустановках или для производства химических продуктов.

Эксперименты по окислению углеводородных смесей различного состава проводили на пилотном стенде высокого давления, предназначенном для изучения кинетики окисления углеводородных газов при давлениях до 100 атм [1, 2]. Стенд оборудован 3-секционным реактором из нержавеющей стали с кварцевыми вставками внутренним диаметром 7 мм и позволяет поддерживать независимый температурный режим в каждой секции. В процессе эксперимента ведется непрерывный контроль температуры вдоль реактора (8 точек) и периодический хроматографический анализ состава газа на входе и выходе из реактора. Выходящий из реактора газ охлаждается и сепарируется на газовую и жидкую фракции. В газовой фазе в режиме реального времени непрерывно контролируются текущие концентрации кислорода, CO и CO₂. Образующаяся жидкая фракция периодически анализируется хроматографически и титрованием. Небольшой расход газа (0,2–1 м³/ч) позволяет проводить исследования с заранее приготовленными газовыми смесями любого состава.

Проведены эксперименты со смесями с содержанием C_3+ фракции 18% и 11% при температурах 420–510 °С, давлениях от 17 до 57 атм, концентрациях кислорода $[O_2]_0$ до 4,5% и времени пребывания смеси в реакторе от 1,3 до 3,3 с. Исследовали зависимость конверсии исходных углеводородов и образования продуктов окисления от давления и начальной концентрации кислорода.

Показано, что гомогенное окисление смесей метана с C_2 – C_4 -углеводородами, в отличие от парциального окисления чистого метана, протекает в области значительно более низких давлений. В продуктах помимо оксигенов и оксидов углерода наблюдается образование непредельных C_2 – C_3 -углеводородов, концентрация которых быстро возрастает с увеличением начальной концентрации кислорода $[O_2]_0$.

При относительно низких давлениях $P < 40$ атм исходный метан практически не расходуется, а его относительная конверсия

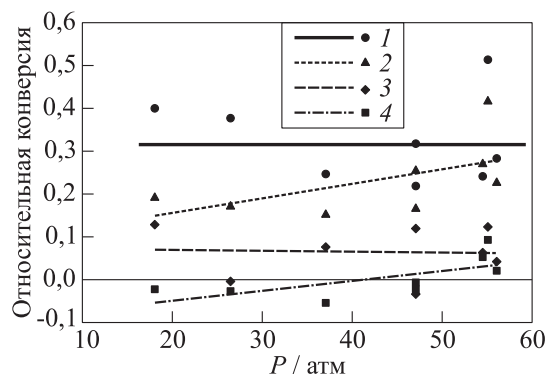


Рис. 1 Зависимость относительной конверсии углеводородов: 1 — бутана; 2 — пропана; 3 — этана и 4 — метана от давления ($[O_2]_0 = 2,5\% - 2,7\%$, $T = 420 - 490$ °C)

$$\beta(\%) = \frac{[C]_0 - [C]_к}{[C]_0}$$

даже отрицательна (рис. 1) за счет его образования в результате конверсии более тяжелых углеводородов. При низком содержании этана (на уровне нескольких процентов) его концентрация более тесно связана с концентрацией метана, и селективное окисление этана при такой его концентрации в смеси с метаном не наблюдается. При более высоких давлениях $P > 40$ атм метан уже активно вовлекается в процесс окисления, и его конверсия становится заметной.

При увеличении содержания кислорода в исходной смеси наблюдается существенная конверсия $C_3 - C_4$ -углеводородов (рис. 2), в то время как конверсия метана и этана остается незначительной. При начальной концентрации кислорода выше 5% наблюдается более эффективное снижение концентрации $C_2 - C_4$ -углеводородов при одновременном повышении концентрации метана в смеси и образовании заметных концентраций водорода и оксидов углерода. При давлении ниже 40 атм и достаточной начальной концентрации кислорода, как показывают полученные нами ранее данные [3], конверсия пропана и бутана может быть практически полной, в то время как метан не

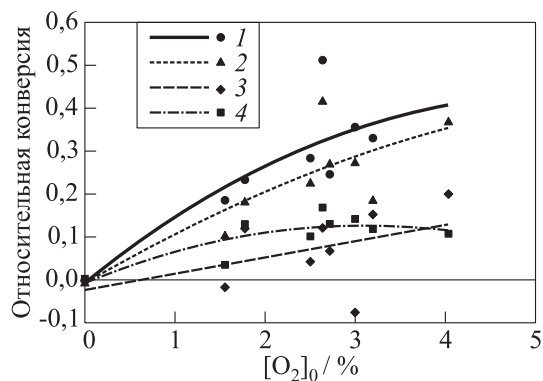


Рис. 2 Зависимость относительной конверсии углеводородов: 1 — бутана; 2 — пропана; 3 — этана и 4 — метана от начальной концентрации кислорода ($P \approx 55$ атм, $T = 490$ °C)

расходуется, а только нарабатывается как продукт конверсии его более тяжелых гомологов.

Выход CO, на долю которого приходится подавляющая часть образующихся оксидов углерода, линейно растет с давлением и очень быстро повышается с увеличением начальной концентрации кислорода, примерно пропорционально $[O_2]_0^n$, где $n = 2,4-3,6$ (рис. 3). В жидкой фазе, практически независимо от давления, содержатся метанол ($\sim 20\%$), формальдегид ($\sim 15\%$), высшие спирты ($\sim 2\%$) и небольшие примеси других продуктов.

Сильно экзотермический и нелинейный характер окисления приводит к появлению ряда характерных термокинетических явлений, таких как температурные колебания и ярко выраженный гистерезис зависимости конверсии кислорода от температуры реактора — при снижении температуры реактора конверсия значительно выше, чем при тех же температурах при разогреве реактора.

Перспектива применения селективного окисления тяжелых компонентов ПНГ для его последующего использования в качестве энергетического топлива связана с тем, что все продукты окисления, будь то легко отделяемые ценные жидкие продукты (спирты, альдегиды), либо более легкие газофазные продукты (метан, водород, оксид углерода, C₂-C₃ олефины) имеют высокие октановые числа.

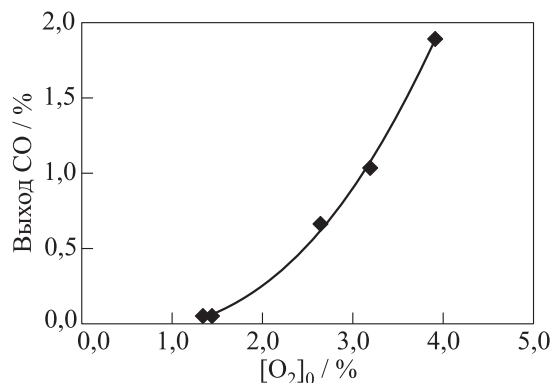


Рис. 3 Выход CO при разной начальной концентрации кислорода ($P = 17,5$ атм, $T = 510$ °C)

Это делает возможным использование газа, прошедшего такую окислительную обработку, в качестве топлива, в первую очередь, для газопоршневых, а также газотурбинных энергоагрегатов. Продемонстрирована также возможность полной селективной конверсии тяжелых углеводородов C_6+ непосредственно в среде метана даже при атмосферном давлении, причем как в присутствии ряда катализаторов, так и в гомогенных условиях.

Литература

1. Арутюнов В. С., Рудаков В. М., Савченко В. И., Шеверденкин Е. В., Шеверденкина О. Г., Желтяков А. Ю. Кинетика парциального окисления алканов при высоких давлениях. Окисление метана в реакторах с поверхностью из нержавеющей стали и кварца // Теоретические основы химической технологии, 2002. Т. 36. № 5. С. 518–523.
2. Шеверденкин Е. В., Арутюнов В. С., Рудаков В. М., Савченко В. И., Соколов О. В. Кинетика парциального окисления алканов при высоких давлениях. Окисление этана и метан-этановых смесей // Теоретические основы химической технологии, 2004. Т. 38. № 3. С. 332–336.
3. Арутюнов В. С. Рудаков В. М. Савченко В. И. Шеверденкин Е. В. Относительная конверсия низших алканов при их совместном парциальном газофазном окислении // Теоретические основы химической технологии, 2005. Т. 39. № 5. С. 516–522.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД
СИНТЕЗ-ГАЗА В ОБЪЕМНОЙ МАТРИЧНОЙ
ГОРЕЛКЕ

**О. В. Шаповалова, М. Ю. Синёв, В. М. Шмелёв,
В. С. Арутюнов**

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Конверсия природных и попутных газов в синтез-газ и водород — исходные продукты для нефтехимического синтеза таких крупнотоннажных продуктов, как аммиак, метанол, синтетические жидкие углеводороды и другие продукты — уже в течение десятков лет остается наиболее узким местом, сдерживающим более широкое применение природного газа в качестве химического сырья. Разработка более простых и менее энергоемких методов получения синтез-газа и водорода, на долю которых сейчас приходится до 70% себестоимости производства указанных продуктов, позволила бы значительно расширить возможности использования природного газа в качестве химического сырья.

В работах [1–3] была показана принципиальная возможность получения высокого выхода синтез-газа и водорода при конверсии метана в богатых метановоздушных смесях в режиме устойчивого поверхностного горения в объемной проницаемой матрице в радиационном поле запертого инфракрасного (ИК) излучения. Было предложено использовать горение углеводородов в объемной проницаемой матрице в качестве простого и компактного генератора синтез-газа и водорода.

В этих работах роль матрицы из термостойкой керамики или металлического войлока сводилась к пассивной роли звена, реализующего передачу части химической энергии горючего, превращающейся в ИК излучение, от фронта пламени к входящему газовому потоку. Это позволило расширить пределы устойчивого горения

богатой метановоздушной смеси до значений $\alpha = [\text{O}_2]_0 / (2[\text{CH}_4]_0) \approx 0,36-0,38$ и получить в смеси, содержащей до 65% азота, концентрацию водорода более 20% и СО более 12%.

В связи с этими результатами было интересно исследовать возможность улучшения основных характеристик подобного типа конвертеров путем придания твердой проницаемой матрице функции катализатора конверсии входящего углеводородного газа. Это могло не только расширить пределы горения в сторону богатых смесей, но и дать возможность, в определенных пределах, управлять составом продуктов конверсии.

Для сравнения влияния различных катализаторов на процесс матричной конверсии углеводородов была создана специальная испытательная установка. Она позволяет работать со сменными проницаемыми керамическими матрицами, на поверхность каналов которых наносится катализатор (рис. 1).

Корпус горелки 1 изготовлен из цилиндрического алундового тигля (спеченный высокочистый глинозем), в дне которого просверлено отверстие диаметром 10 мм для подачи газов. Для предотвращения проскока пламени в подаваемые газы трубки Т-образного смесителя заполнены скрученной медной проволокой. Для улучшения перемешивания газов, поступающих к проницаемой поверхности пластины (матрицы) 3, объем реактора 2 под матрицей заполнен корундовыми шарами диаметром 5 мм. В ряде опытов реактор закрывали сверху крышкой 5 из перфорированной керамической пластины (аналогичной матрице 3).

В качестве проницаемой матрицы типа I использовали круглую пластинку из перфорированной керамики толщиной 15 мм, пронизанной цилиндрическими каналами диаметром 1,2 мм. Отношение суммарной площади сечения каналов к общей площади поверхности (пористость) составляло $\gamma = S_c/S = 0,25$. В качестве проницаемой матрицы типа II использовали крупнопористую пластину (4) из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана. Нанесенный слой, имеющий развитую поверхность и высокую термическую стабильность (в том числе устойчивый к спеканию), может служить хорошей основой для нанесения активных компонентов катализаторов различных типов. Этот слой и сам по себе обладает некоторой активностью в парциальном окислении метана в синтез-газ в бедных

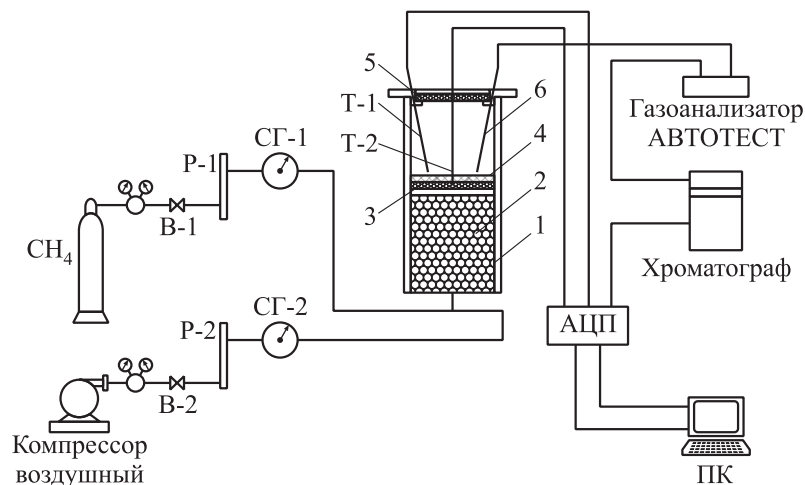


Рис. 1 Схема установки для изучения влияния катализатора на процесс матричной конверсии метана: В — вентили; Р — ротаметры; СГ — счетчики газовые; Т — термопары

смесях. В ряде опытов для стабилизации пламени в реактор вводили плоские и цилиндрические сетки из нержавеющей стали со стороной ячейки 2 мм.

В работе использовали технический метан из баллона высокого давления, поставляемый Московским газоперерабатывающим заводом согласно ТУ 51-841-87.

Газоанализатором «Автотест-01.03М» непрерывно определялось содержание кислорода в продуктах, а также попеременно — содержание оксида и диоксида углерода. Отбор газов на анализ производился через капиллярную трубку (6) из нержавеющей стали внутренним диаметром 1 мм. Для снижения влияния пробоотборника на состав продуктов на него был надет чехол из кварца. Конструкция пробоотборника позволяла перемещать его по высоте зоны горения и, соответственно, производить отбор газа на разных расстояниях от поверхности матрицы 3. Отбор газа осуществляется за счет разрежения, создаваемого насосом, встроенным в газоанализатор.

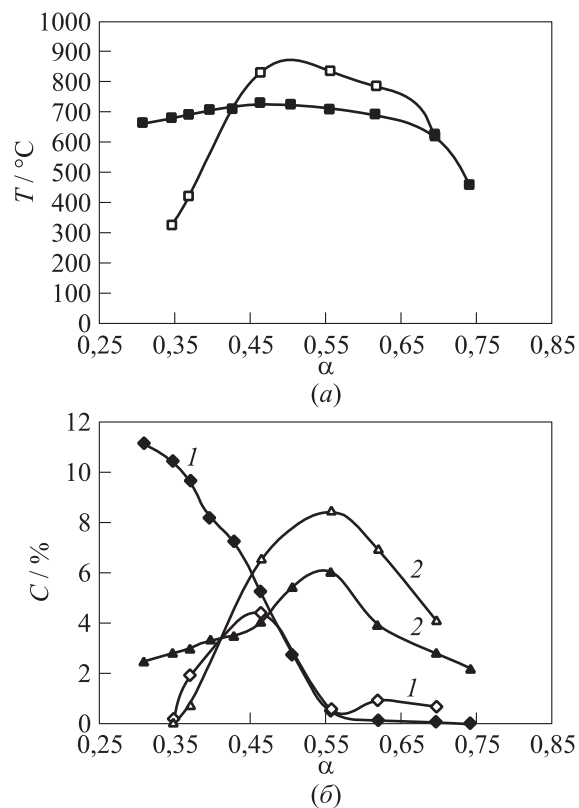


Рис. 2 Зависимость температуры над поверхностью проницаемой керамической матрицы (а) и объемной концентрации СО (1) и СО₂ (2) (б) в горелке от коэффициента α : пустые значки — без катализатора; черные значки — с нанесенным катализатором

В газовую линию пробоотбора была встроена петля крана-дозатора, с помощью которого периодически производился отбор проб для хроматографического анализа газовым хроматографом «Chrom-4».

На рис. 2 приведены сравнительные результаты экспериментов по оценке влияния платиносодержащего катализатора на конвер-

сию метана (природного газа) в описанной выше горелке. Прежде всего, была показана возможность устойчивой конверсии природного газа (метана) воздухом при низких значениях коэффициента $\alpha = [\text{O}_2]/(2[\text{CH}_4])$ на поверхности описанной матричной горелки, выполненной в виде замкнутой объемной полости с подачей реагентов через плоскую пластину из сотовой керамики без нанесенного катализатора.

Затем на внутреннюю поверхность плоской проницаемой матрицы был нанесен платиносодержащий катализатор. Результаты также представлены на рис. 2. Из приведенных зависимостей видно, что введение катализатора заметно расширяет нижний предел устойчивого горения смеси метана с воздухом и более чем втрое повышает выход оксида углерода.

В дальнейшем предполагается систематическое изучение влияния нескольких наиболее характерных типов катализаторов на пределы горения и состав продуктов конверсии в объемной проницаемой матрице, в частности катализаторов глубокого окисления на основе Pt/Al₂O₃, катализаторов парциального окисления метана в синтез-газ на основе Ni/Al₂O₃ и катализаторов окислительного дегидрирования пропана на основе VOx/Al₂O₃.

Литература

1. Шмелёв В. М., Николаев В. М., Арутюнов В. С. Эффективные энергосберегающие горелочные устройства на основе объемных матриц // Газохимия, 2009. № 4(8). С. 28–34.
2. Арутюнов В. С., Шмелёв В. М., Синёв М. Ю., Кирюшин А. А. Новые технологии подготовки попутного газа для газопоршневых и газотурбинных энергоагрегатов // Международная научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы двигателестроения». Самара, 2009. Материалы докладов. Ч. 2. С. 30–31.
3. Арутюнов В. С., Шмелёв В. М., Лобанов И. Н., Политенкова Г. Г. Генератор синтез-газа и водорода на основе радиационной горелки // Теоретические основы химической технологии, 2010. № 1.

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В КИСЛОРОДЕ

А. А. Борисов¹, И. В. Билера², Ю. А. Колбановский²,
Г. Г. Политенкова¹, К. Я. Трошин¹

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²ИНХС РАН

г. Москва, Россия

Проблема утилизации попутных нефтяных газов (ПНГ) является одной из важнейших проблем как нефтедобывающей промышленности, так и экологии. В связи с этим возможность некаталитической конверсии попутного газа в различных режимах горения в синтез-газ может иметь важное научно-практическое значение.

В работе исследуется возможность получения синтез-газа в некаталитических режимах самовоспламенения ПНГ в кислороде.

Ранее проведенные исследования показали, что состав продуктов сгорания ПНГ, полученных в режиме самовоспламенения, по сравнению с ламинарным или турбулентным режимами горения ближе к термодинамическим расчетам как по содержанию целевых продуктов, так и остаточных метана и кислорода. Однако в литературе отсутствует какая-либо информация о температурной области самовоспламенения попутных нефтяных газов и задержках воспламенения этого топлива в среде кислорода, т. е. информация, необходимая для практической реализации реакции парциального окисления ПНГ в промышленности.

Эксперименты выполнялись в замкнутом объеме на статической установке перепускового типа. Было исследовано самовоспламенение пропана как основного компонента тяжелых фракций C₃–C₆, входящих в состав ПНГ, и модельной смеси, содержащей 60% CH₄ и 40% C₃H₈, в богатых смесях с кислородом. Коэффициент избытка кислорода во всех рассмотренных смесях составлял $\alpha = 0,30$. За-

держки воспламенения измеряли в диапазоне температур от 600 до 900 К и давлениях 1 и 2,3 ата. На рис. 1 показана характерная осциллограмма давления, полученная при самовоспламенении пропана в низкотемпературной области. Оказалось, что для кислородных смесей пропана характерно слабовыраженное стадийное самовоспламенение, наиболее четко проявляющееся при самовоспламенении более тяжелых углеводородов, входящих в состав жидких моторных топлив [1, 2].

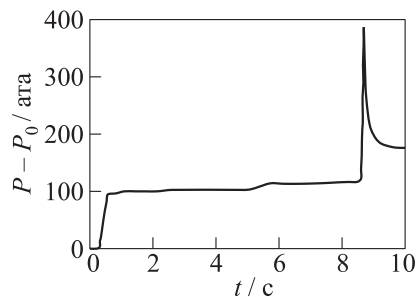


Рис. 1 Осциллограмма давления, полученная при самовоспламенении пропана в кислороде: $T_0 = 622$ К, $P_0 = 1$ ата, $\alpha = 0,30$. Давление в кодах АЦП, 100 кодов = 1 ата

На рис. 2 в аррениусовских координатах представлены результаты измерения задержек воспламенения ПНГ и пропана. Обращает на себя внимание тот факт, что температурная область самовоспламенения пропана ограничена весьма низким значением температуры T_0 , равным 595 К. Кроме того, в диапазоне температур от 670 до 830 К наблюдается отрицательный температурный коэффициент (ОТК) по задержкам воспламенения, т.е. задержка воспламенения возрастает с ростом температуры.

Температурная область самовоспламенения ПНГ в кислороде при давлении 1 ата ограничена снизу более высокой температурой $T_0 = 740$ К, а сами задержки самовоспламенения не имеют области ОТК. Однако эффективная энергия активации составляет 36,1 ккал/моль, что соответствует скорее эффективной энергии активации пропана, нежели метана (50 ккал/моль). Это говорит в пользу того, что определяющую роль в процессе самовоспламенения ПНГ имеет пропан. Существенно то, что при давлении 2,3 ата температурный предел самовоспламенения ПНГ расширяется и достигает того же предельного значения, что и у пропана. В области температур от 710 до 830 К, где наблюдается ОТК у пропана, у ПНГ отмечается аномальное поведение задержки самовоспламенения, которая практически не изменяется в указанном диапазоне темпера-

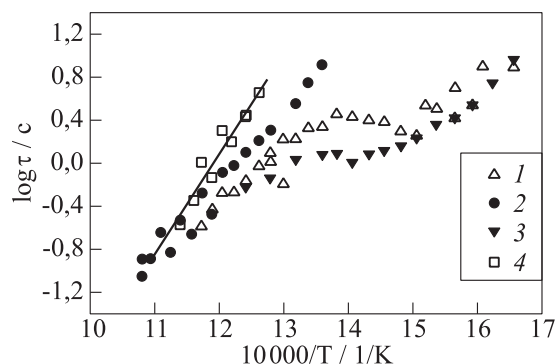


Рис. 2 Температурная зависимость задержек воспламенения различных топлив в кислороде ($\alpha = 0,30$): 1 — пропан при $P_0 = 1$ ата; 2 — модель ПНГ при $P_0 = 1$ ата; 3 — модель ПНГ при $P_0 = 2,3$ ата; прямая линия и 4 — метан при $P_0 = 15$ ата

тур, т. е. температурный коэффициент принимает значение, близкое к нулю, либо слабо отрицательное значение. Все это также свидетельствует о ведущей роли пропана в окислении ПНГ.

Можно утверждать, что явление ОТК является фундаментальной закономерностью, характерной для многих составов ПНГ. Установлено также, что за пределами области ОТК задержки самовоспламенения подчиняются общим закономерностям и уменьшаются с ростом температуры. Характерная особенность самовоспламенения богатых смесей ПНГ, содержащих пропан, при повышенных давлениях — возможность существенно снизить (приблизительно на 150 °С) температуру воспламенения по сравнению со смесями природного газа. По предварительным данным основные конечные продукты самовоспламенения в области ОТК — водород и СО, состав которых соответствует термодинамическим расчетам.

Наблюдаемые ОТК при самовоспламенении пропана и ПНГ в кислороде обнаружены впервые. Хорошо известно, что в области ОТК, характерной для всех тяжелых углеводородов, задержка воспламенения сильно зависит от начального давления смеси. Это позволяет ожидать сокращение задержек воспламенения в богатых смесях ПНГ с кислородом до нескольких миллисекунд при повыше-

нии начального давления смеси до 10–15 ата, что резко сократит время конверсии сырья в синтез-газ.

Практическое значение обнаружения области ОТК состоит в том, что в этой области возможно резкое снижение времен реакции при повышении начального давления, поэтому границы области ОТК должны предварительно устанавливаться для типичных составов ПНГ различных ступеней сепарации.

Таким образом, обнаружена область ОТК на смеси, моделирующей попутный нефтяной газ. Наличие тяжелых углеводородов C_3 – C_6 в реальных попутных нефтяных газах расширяет температурную область их самовоспламенения в кислороде и обуславливает температурную область ОТК. Наличие области ОТК в попутных нефтяных газах дает возможность значительного увеличения скорости конверсии сырья в синтез-газ простым повышением давления до 10–15 ата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН в рамках Программы № 19 «Химические аспекты энергетики».

Литература

1. Варнатс Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. — М.: Физматлит, 2003. 352 с.
2. Трошин К. Я. Экспериментальное исследование воспламенения суррогатных топлив на основе *n*-гексана и *n*-декана //Химическая физика, 2008. Т. 27. №6. С. 6–13.

КОНВЕРСИЯ ПРОПАНА В ХИМИЧЕСКОМ
РЕАКТОРЕ СЖАТИЯ**В. М. Шмелёв, В. М. Николаев**ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Пропан — типичный представитель предельных углеводородов — содержится в природном газе, в попутных газах нефтедобычи и нефтепереработки, например в газах каталитического крекинга, в газообразных продуктах гидрогенизации бурых, каменных углей и каменноугольной смолы. В качестве одного из путей переработки пропана является его конверсия в смеси с воздухом или кислородом в синтез-газ (смесь H_2 и CO различного соотношения). Синтез-газ служит исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов: метанола, аммиака, продуктов оксосинтеза и т. д.

В отличие от известных каталитических методов получения синтез-газа из смесей углеводородов с окислителем привлекательным методом является проведение некаталитических превращений в химическом реакторе сжатия при нагреве реагентов до высокой температуры ($\sim 1300\text{--}1500\text{ K}$).

Данная работа посвящена исследованию некаталитической конверсии пропана в режиме однородного и разделенного заряда с воздухом в химическом реакторе сжатия. Экспериментальные исследования проводились в модельном реакторе на основе баллистической установки импульсного сжатия со свободным поршнем. Построена математическая модель, описывающая внутрибаллистические процессы с учетом кинетики окисления пропана.

Экспериментальная установка, подробно описанная в [1], состояла из цилиндрической камеры длиной 1 м и объемом 2,36 л, которая заполнялась исследуемым газом до давления $P_0 = 0,2$ атм. В камере перемещался свободный поршень длиной 150 мм и массой 1100 г. Объем резервуара с толкающим газом составлял 5 л, давле-

ние сжатого воздуха в нем P_r варьировалось от 8 до 11 атм. В процессе сжатия измерялось давление в камере и с помощью фотодиода регистрировалось свечение газа в конце камеры, что позволяло судить о протекании химической реакции. Экспериментальные результаты сопоставлялись с расчетом. Численно решалась система уравнений, аналогичная [1, 2], описывающая кинематику движения поршня, изменение внутренней энергии реагирующей пропановоздушной смеси при ее сжатии и расширении, а также расходование исходных реагентов. Вычислялся состав продуктов конверсии, при этом учитывался процесс диссоциации воды при высокой температуре. Расчеты проводились с варьированием различных параметров: состава смеси, начального давления смеси в камере и в резервуаре с толкающим газом, степени сжатия.

В экспериментах при сжатии однородного заряда (смеси пропана с воздухом) происходила взрывная конверсия пропана при его концентрации вплоть до $\xi_0 = 0,12$ (рис. 1). Расчет удовлетворительно описывает результаты экспериментов с учетом невысокой точности используемых в математической модели кинетических данных по разложению C_3H_8 в богатых пропановоздушных смесях.

Известно, что для сжигания смесей очень бедного состава в двигателях внутреннего сгорания используют разделенные заряды. При этом воспламенение смеси производят локальным источником искрового зажигания, вблизи которого размещается легко воспламеняющаяся смесь оклостехиометрического состава. Это обуславливает эффективное сгорание суммарно бедного заряда. В условиях

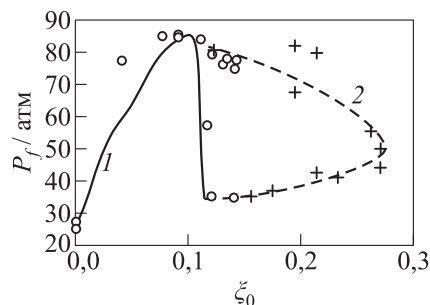


Рис. 1 Зависимость максимального давления в основной камере от начальной приведенной концентрации пропана в однородном (о — эксперимент, 1 — расчет) и разделенном заряде (точки на кривой 2 — эксперимент) при $P_0 = 0,2$ атм и $P_r = 11$ атм

наших опытов было интересно применить суммарно богатые разделенные заряды, причем при воспламенении сжатием.

Разделенный заряд организовывали следующим образом. Рабочий объем установки вначале заполняли смесью стехиометрического состава до некоторого промежуточного давления, меньшего P_0 , а затем с противоположного от поршня торца установки — только пропаном до давления $P_0 = 0,2$ атм, при этом происходило вытеснение пропаном смеси стехиометрического состава к противоположному торцу в область поршня. Таким образом, в области поршня находилась стехиометрическая смесь, а в противоположной торцевой области (меньшего объема) — только пропан, при этом концентрация пропана, приведенная ко всему объему установки, составляла ξ_0 . Между газами не было разделяющей перегородки, и, как показал анализ, до начала процесса сжатия существенного перемешивания между газами разделенного заряда не происходило.

При сжатии поршнем такого заряда воспламенялась стехиометрическая смесь с образованием продуктов полного окисления (водяного пара и углекислого газа), при этом обеспечивалась высокая эффективность нагрева газа вследствие большего показателя адиабаты исходной стехиометрической смеси по сравнению с пропаном. Затем при продолжающемся сжатии происходило смешение образовавшихся продуктов полного окисления с пропаном и реализовывалась некаталитическая паровая, углекислая конверсия остальной части углеводорода в синтез-газ.

Результаты экспериментов в виде зависимости максимального давления в камере P_f от начальной приведенной концентрации пропана ξ_0 в разделенном заряде представлены на рис. 1. Оказалось, что при сжатии разделенных зарядов очень богатого состава возможно полное или неполное реагирование смеси (см. рис. 1, кривая 2, верхняя и нижняя ветви). Возможно, это связано с вероятностным характером достижения однородности перемешивания пропана с водяным паром и углекислым газом. Тем не менее, эксперименты продемонстрировали возможность процесса конверсии пропана в синтез-газ и частичного пиролиза в водород при сжатии разделенного заряда с приведенной концентрацией пропана в нем вплоть до 25% (см. рис. 1, кривая 2). Отметим, что верхний предел воспламенения и распространения пламени в обычных усло-

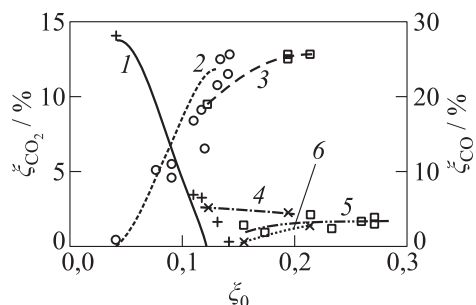


Рис. 2 Зависимость содержания углекислого газа (точки +, × — эксперимент, кривая 1 — расчет) и оксида углерода (точки o, □ — эксперимент, кривая 2 — расчет) при сжатии однородного (точки o, +) и разделенного зарядов (точки □, ×) в сухих продуктах конверсии от начальной приведенной концентрации пропана в однородном или разделенном заряде. Кривые 3 и 4 для разделенного заряда соответствуют верхней ветви кривой 2 на рис. 1; 5 и 6 — нижней ветви кривой 2 на рис. 1

виях соответствует содержанию пропана в пропановоздушной смеси $\xi_0 = 0,095$.

В ряде экспериментов проводился отбор сухих продуктов конверсии из установки для анализа содержания в них оксида углерода, углекислого газа и кислорода (рис. 2). Измерения состава проводились с помощью газовых анализаторов TESTO-335, АСКОН-02.13 и GASTECH GV-100. Точность измерений находилась в пределах 10%–20%. Результаты измерений для однородного заряда сопоставлялись с расчетными данными (кривые 1 и 2). Из рисунка видно, что с обогащением смеси однородного и разделенного зарядов (кривые 2 и 3), т. е. с увеличением приведенной концентрации пропана ξ_0 , возрастает содержание продуктов неполного окисления (оксида углерода до $\xi_{CO} \approx 24\%$) и падает содержание продуктов полного окисления (углекислого газа — ξ_{CO_2}) практически до нуля. При сжатии разделенных зарядов богатого состава вплоть до приведенной концентрации пропана $\xi_0 \sim 20\%$ происходит конверсия C_3H_8 с образованием максимально возможного количества синтез-газа ($\xi_{CO} \approx 25\%$); при этом должен дополнительно появляться водо-

род при пиролизе избыточного пропана. Это подтверждается образованием сажи в опытах при высоких $\xi_0 \geq 0,082$.

Таким образом, проведенное экспериментальное исследование и расчеты показали возможность эффективной некаталитической конверсии пропана в смеси с воздухом в режиме однородного и разделенного зарядов при импульсном сжатии. В случае разделенного заряда реализована некаталитическая паровая и углекислая конверсия C_3H_8 , совмещенная с его пиролизом при начальной приведенной концентрации пропана вплоть до 25%. Использование метода разделения заряда позволяет запустить реакцию конверсии в результате воспламенения стехиометрической смеси при меньшей степени сжатия по сравнению с однородной смесью и увеличить выход водорода за счет пиролиза избыточного пропана. Возможно получение и других продуктов неполного окисления.

Литература

1. 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.
2. Шмелёв В. М., Николаев В. М. Парциальное окисление метана в химическом реакторе многостадийного сжатия // *Теоретические основы химической технологии*, 2008. Т. 42. № 1, С. 21–28.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПЕРЕХОДА ГОРЕНИЯ В ДЕТОНАЦИЮ В ТРУБЕ
СО СПИРАЛЬЮ ЩЁЛКИНА И ФОКУСИРУЮЩИМ
УСТРОЙСТВОМ

В. С. Иванов, С. М. Фролов

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Детонация — самый эффективный из всех возможных способов превращения химической энергии топлива в полезную работу расширения. Именно поэтому в настоящее время активно ведутся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по использованию управляемой детонации в новых системах реактивного движения — воздушно-реактивных импульсных детонационных двигателях (ИДД). Идеальную термодинамическую эффективность ИДД оценивают, исходя из предположения о мгновенном инициировании детонации с помощью сильного источника энергии. На самом деле, рабочий процесс в таких двигателях будет основан на быстром переходе горения в детонацию (ПГД) при зажигании реакционной смеси слабым источником. В этом случае показатели эффективности камер сгорания ИДД могут отличаться от идеальных, и для расчета эффективности рабочего процесса необходимо уметь моделировать ПГД. Расчет ПГД в газовых взрывчатых смесях — сложная фундаментальная проблема, которая до сих пор не решена.

Цель данной работы — создание эффективного алгоритма многомерного численного моделирования ПГД, позволяющего одновременное рассмотрение фронтальных и объемных химических реакций в сжимаемом турбулентном газовом потоке, и проверка этого алгоритма на примере ПГД в трубе со спиралью Щёлкина и профилированным пересжатием сечения, заполненной пропановоздушной смесью.

Для моделирования гомогенного горения газов нами разработан алгоритм явного выделения поверхности пламени в турбулентном потоке. Суть алгоритма заключается в следующем [1]. При заданной начальной геометрической форме очага зажигания поверхность, отделяющая свежую смесь от продуктов горения, представляется в виде набора элементарных площадок турбулентного или ламинарного 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 и зависит от локальной скорости ламинарного горения и локальных параметров турбулентности. Локальная скорость течения и параметры турбулентности определяются из решения системы осредненных уравнений течения методом контрольных объемов с использованием специальной процедуры интерполяции. Вследствие того, что поле течения нестационарное и неоднородное, очаг зажигания деформируется. Непрерывность фронта горения обеспечивается системой эвристических правил, исключающих из рассмотрения невероятные конфигурации пламени. Важную роль в реализации алгоритма играют электронные таблицы скорости ламинарного горения как функции начальных температуры, давления и состава смеси. Такие таблицы составляются на основе решения задачи о структуре плоского ламинарного пламени с использованием как детальных, так и полуэмпирических кинетических механизмов [2]. Кроме того, таблицы содержат информацию о концентрационных пределах распространения пламени. Описанная выше «подсеточная» модель выделения фронта пламени впервые апробирована в [3], а затем в [4, 5].

Метод частиц был разработан для моделирования самовоспламенения свежей смеси перед фронтом пламени. Как известно, при ПГД в свежей смеси перед фронтом пламени протекают реакции окисления топлива, что может приводить к самовоспламенению смеси и смене режима распространения реакции с фронтального (пламя) к объемному (детонация). Существует два подхода к моделированию таких процессов. Наиболее простой подход — расчет реакций окисления топлива перед фронтом пламени в каждой вычислительной ячейке. Однако такой подход требует создания очень тонких сеток и, как следствие, больших вычислительных ресурсов. Для

уменьшения времени расчета и для вероятностного описания процесса самовоспламенения нами предложен метод, основанный на лагранжевом представлении течения, подобный методу [6]. В таком методе предпламенная зона представляется в виде набора лагранжевых элементов или «частиц». Каждая «частица» имеет собственную температуру, плотность и химический состав и перемещается в пространстве со скоростью, равной сумме локальной средней скорости потока и локальной пульсационной составляющей поля скорости. Пульсационная составляющая скорости определяется из решения уравнения Ланжевена с применением генераторов случайных чисел. Кроме того, для каждой частицы решаются кинетические уравнения окисления горючего с использованием глобальной кинетической схемы [7].

Для проверки алгоритма выделения фронта пламени проведены проверочные двумерные расчеты горения стехиометрической пропановоздушной смеси в трубах с регулярными препятствиями. Алгоритм внедрен в вычислительную программу AVL FIRE [8]. Для определения локальной мгновенной скорости ламинарного пламени u_n использовались специальные электронные таблицы. Локальную мгновенную скорость турбулентного пламени u_T определяли по формуле Щёлкина:

$$u_T = u_n \left(1 + \frac{u'^2}{u_n^2} \right)^{0,5},$$

где u' — интенсивность турбулентности. Параметры турбулентности, включая u' , рассчитывали по стандартной k - ε -модели.

Расчеты проведены для условий экспериментальной работы [9]. В [9] исследовалось распространение пропановоздушного пламени в цилиндрической трубе круглого сечения диаметром 15,2 см и длиной 3,1 м с регулярными препятствиями с одним открытым и другим закрытым концом. В качестве препятствий в экспериментах использовались кольца со степенью затенения сечения 0,43, 0,6 и 0,75. Смесь в опытах [9] в начальный момент времени покоилась и находилась при нормальных условиях.

Задачу решали в осесимметричной постановке с применением однородной структурированной сетки с размером расчетных ячеек 2 мм. На рис. 1 представлено сравнение экспериментальных и рас-

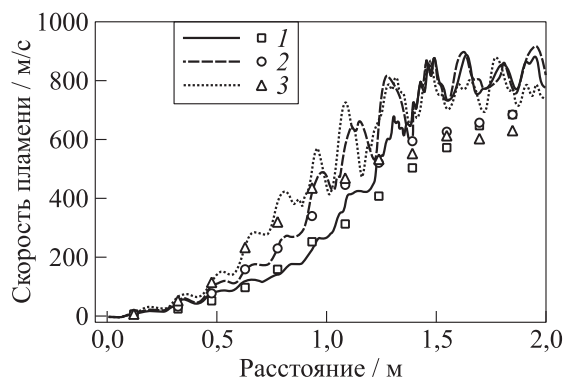


Рис. 1 Сравнение расчетных (кривые) и экспериментальных (точки [9]) зависимостей видимой скорости фронта пламени от пройденного расстояния: 1 — 0,43; 2 — 0,6; 3 — 0,74

четных зависимостей скорости фронта пламени от пройденного расстояния для трех значений степени затенения сечения препятствиями при шаге установки препятствий, равном диаметру трубы.

Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными наблюдениями. Очень хорошее согласие наблюдается на начальном участке ускорения пламени до 300–400 м/с. Пламя ускоряется до скорости 800–900 м/с, что соответствует скорости звука в продуктах горения (около 890 м/с). Колебания скорости распространения фронта пламени связаны с сужением (увеличение скорости) потока около препятствий и его расширением (уменьшение скорости) между препятствиями. Отметим, что расчетную скорость пламени определяли по скорости лидирующей точки на его поверхности.

Новый алгоритм позволил впервые оценить термодинамическую эффективность ИДД с инициированием детонации в результате переходных процессов. Для демонстрации возможностей алгоритма провели расчет ПГД в трубе с регулярными кольцевыми препятствиями и профилированным пересжатием сечения. Рассматривали трубу длиной 3 м и диаметром 52 мм, заполненную неподвижной стехиометрической пропановоздушной смесью при нор-

мальных условиях. Кольцевые препятствия высотой 6 мм и шагом установки 20 мм находились на начальном участке трубы длиной 1,5 м. Конец трубы, у которого производилось зажигание смеси, был закрыт. За участком трубы с регулярными препятствиями размещалось специальное фокусирующее устройство в виде суживающе-расширяющегося сопла [10, 11], предназначенное для преобразования ударной волны в детонацию. К расширяющейся части сопла присоединялся участок гладкой трубы диаметром 52 мм с концом, открытым в атмосферу.

На рис. 2 показаны расчетные поля температуры и давления за 25 мкс до отражения ударной волны от суживающейся части сопла (*a*), в момент отражения (*b*), в момент вторичного взрыва (*в*) и в момент формирования волн детонации и ретонации (*г*). На кадре (*a*) к фокусирующему устройству подходит ударная волна с отстающим от нее сильно вытянутым фронтом пламени. При отражении ударной волны от суживающейся части сопла свежая смесь перед фронтом пламени самовоспламеняется (*b*), приводя к возникновению сначала пересжатой (*в*) и (*г*), а затем и стационарной детонации в расширяющейся части сопла.

В течение всего расчета проводили мониторинг давления на закрытой торцевой стенке трубы. По кривой давления на стенке рассчитали удельный импульс тягового усилия I_{sp} . Он оказался равным 2580 с в расчете на единицу массы горючего, что приблизительно на 280 с больше, чем при мгновенном инициировании детонации в прямой гладкой трубе при прочих равных условиях. Отличие в I_{sp} , по-видимому, обусловлено препятствиями и соплом [10, 11]. Следует иметь в виду, что при взаимодействии течения с этими элементами возникают дополнительные разнонаправленные усилия, которые не учитываются при таком определении I_{sp} . Этот эффект требует дальнейших исследований.

Таким образом, нами разработан эффективный вычислительный алгоритм многомерного моделирования процесса ПГД в газах. Алгоритм основан на методе явного выделения фронта пламени и методе частиц. Проведены двумерные расчеты ускорения пламени в стехиометрической пропановоздушной смеси в трубах с регулярными препятствиями. Получено удовлетворительное согласие результатов расчетов с известными экспериментальными данными по зависимостям скорости пламени от пройденного расстояния. Про-

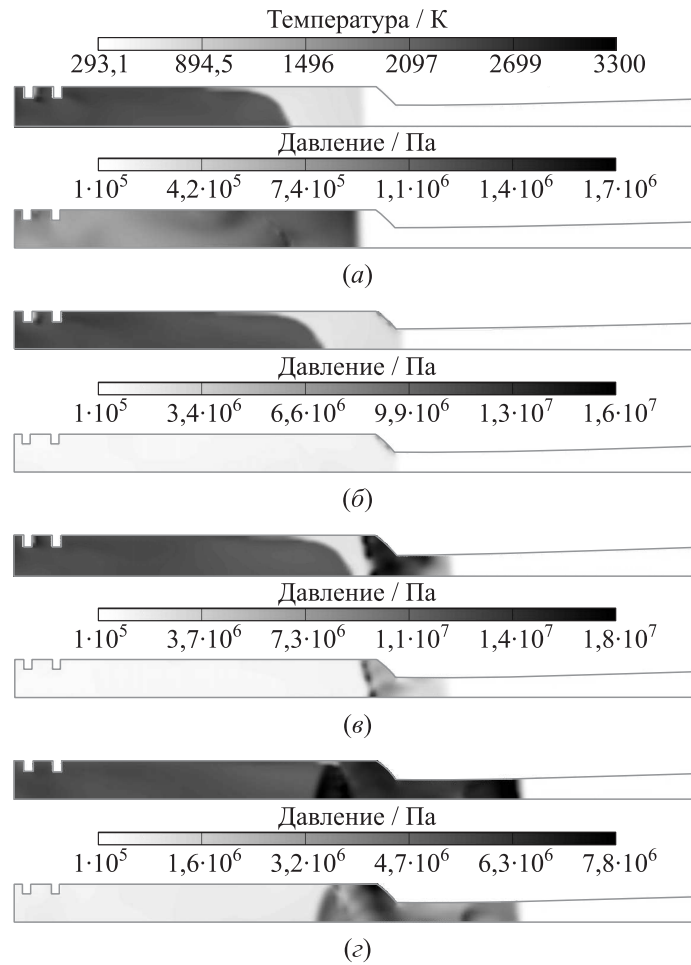


Рис. 2 Распределения температуры (сверху) и давления (снизу) при ПГД в несколько моментов времени по отношению к моменту отражения ударной волны от суживающейся части сопла: (а) -25 мкс; (б) 0; (в) +25; (г) +50 мкс

ведены расчеты ПГД в трубе с регулярными кольцевыми препятствиями и с профилированным соплом. Показано, что удельный импульс тягового усилия на закрытую стенку трубы при ПГД значительно (на 12%) превышает удельный импульс при мгновенном инициировании детонации в прямой гладкой трубе при прочих равных условиях. Этот результат требует уточнения: при расчете I_{sp} следует учесть разнонаправленные усилия на препятствия и сопло в процессе ПГД и истечения продуктов горения.

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов № П502 и № П1085 по Федеральной целевой программе (ФЦП) «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. и № 02.516.12.6026 по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007–2012 гг., а также при частичной поддержке РФФИ (проект 08-08-00068).

Литература

1. Иванов В. С., Сметанюк В. А., Фролов С. М. Математическое моделирование начальной стадии перехода горения в детонацию в трубе с гомогенной газовой смесью // Горение и взрыв / Под общ. ред. С. М. Фролова. Вып. 2. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2009. С. 18–21.
2. Беляев А. А., Басевич В. Я., Фролов Ф. С., Фролов С. М., Басара Б., Суффа М. База данных для характеристик ламинарного горения н-гептана // Горение и взрыв / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2010. Вып. 3. С. 30–37.
3. Иванов В. С., Басевич В. Я., Фролов С. М. Модель горения газов с выделением фронта пламени // XIV Симпозиум по горению и взрыву. Тезисы докладов. Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2008. С. 73.
4. Frolov, S. M., V. S. Ivanov, V. A. Smetanyuk, and B. Basara. 2009. Tracking of propagating turbulent flames and autoignition in enclosure. *22nd YUMV Automotive Conference (International) with Exhibition "Science and Motor Vehicles" Proceedings*. Belgrade. 1–9.
5. Frolov, S. M., V. S. Ivanov, V. A. Smetanyuk, B. Basara, and M. Suffa. 2009. Numerical simulation of propane–air turbulent flame acceleration in straight tubes of different length. In: *Nonequilibrium phenomena: Plasma, combustion, atmosphere*. Eds. G. D. Roy, S. M. Frolov, and A. M. Starik. Moscow: TORUS PRESS. 356–65.

6. Rose, M., P. Roth, S. Frolov, and M. G. Neuhaus. 1999. Modelling of turbulent gas/particle combustion by a Lagrangian PDF method. *Combust. Sci. Tech.* 149:95–113.
7. Басевич В. Я., Фролов С. М. Глобальные кинетические механизмы для моделирования многостадийного самовоспламенения углеводородов в реагирующих течениях // *Химическая физика*, 2006. Т. 25. № 6. С. 54–62.
8. FIRE Users Manual Version v2008 AVL List GmbH Graz, Austria. 2008.
9. Ciccarelli, G., C. J. Fowler, and M. Bardon. 2003. Effects of obstacle size and spacing on the initial stage of flame acceleration in an obstacle laden tube. *19th ICDEERS*. CD-ROM.
10. Фролов С. М., Аксёнов В. С. Иницирование газовой детонации в трубе с профилированным пересжатием сечения // *Горение и взрыв* / Под общ. ред. С. М. Фролова. — Москва: ТОРУС ПРЕСС, 2009. Вып. 2. С. 26–30.
11. Фролов С. М., Аксёнов В. С. Иницирование газовой детонации в трубе с профилированным препятствием // *ДАН*, 2009. Т. 427. № 3. С. 344–347.

ТРЕХМЕРНОЕ ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ИНИЦИИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИИ В ТРУБЕ
С ПАРАБОЛИЧЕСКИМ СУЖЕНИЕМ
И КОНИЧЕСКИМ РАСШИРЕНИЕМ

И. В. Семёнов, П. С. Уткин, И. Ф. Ахмедьянов

ИАП РАН
г. Москва, Россия

Исследование механизмов формирования самоподдерживающейся детонации при различных способах инициирования — важная фундаментальная задача, решение которой необходимо для разработки устройств, основанных на детонационном сжигании топлива.

В [1, 2] на основе вычислительного эксперимента в осесимметричной постановке был изучен механизм инициирования детонации в трубе с параболическим сужением и коническим расширением, а также обнаружена «оптимальная» форма параболического сужения, обеспечивающая инициирование детонации для минимального числа Маха инициирующей ударной волны (УВ) 2,65 для блокировки трубы 0,75¹. В качестве топлива рассматривали стехиометрическую пропановоздушную смесь. Результаты вычислительных экспериментов были проверены в натурных опытах [3]: для «оптимальной» формы параболического сужения из [1] и угла раствора конуса расширительной секции 20° найдено, что существует критическое значение числа Маха инициирующей УВ 2,85, выше которого наблюдается переход УВ в детонационную волну, а ниже — нет. Для оптимизации процесса инициирования в эксперименталь-

¹Механизм инициирования детонации в плоском канале с профилированными препятствиями был изучен в более ранних работах: Semenov, I., S. Frolov, V. Markov, and P. Utkin. 2006. Shock-to-detonation transition in tubes with shaped obstacles. In: *Pulsed and continuous detonations*. Eds. G. Roy, S. Frolov, and J. Sinibaldi. Moscow: TORUS PRESS. 159–69; Фролов С. М., Семёнов 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 // Докл. РАН, 2007. Т. 415. № 4. С. 509–513. (Прим. ред.)

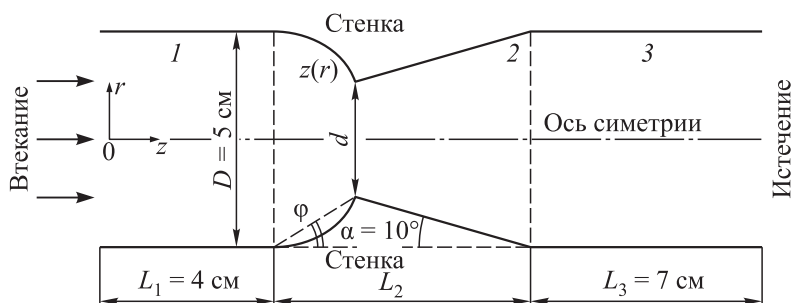


Рис. 1 Схема цилиндрической трубы с параболическим сужением и коническим расширением

ной работе [4] была существенно увеличена длина расширяющейся конической секции. При этом критическое число Маха инициирующей УВ снизилось до величины 2,0.

Настоящая работа посвящена трехмерному численному исследованию процесса инициирования газовой детонации в трубе с параболическим сужением и коническим расширением.

Рассматривается осесимметричная труба круглого сечения, состоящая из трех секций, заполненная покоящейся стехиометрической пропановоздушной смесью при нормальных условиях (рис. 1). Профиль стенки в секции 2 задан квадратичной зависимостью $z(r)$, которая строится однозначно так, чтобы получались: (а) заданная величина блокировки трубы $BR = 1 - (d/D)^2$; (б) заданное значение угла наклона профилированного элемента φ ; (в) фокус полученной параболы лежал на оси симметрии трубы. Для исследования была выбрана «оптимальная» форма сужения $\varphi = 45^\circ$, $BR = 0,75$. Предполагали, что движение в трубе возникает в результате вхождения в нее инициирующей УВ с числом Маха M и нулевым градиентом параметров непосредственно за ее фронтом.

Исследование проводили на основе системы уравнений, описывающей трехмерные нестационарные течения невязкой сжимаемой многокомпонентной реагирующей газовой смеси, подчиняющейся уравнению состояния совершенного газа. Химические реакции моделировали одностадийной кинетикой горения пропана. Численный метод основан на схеме вычисления потоков типа Годунова, явной

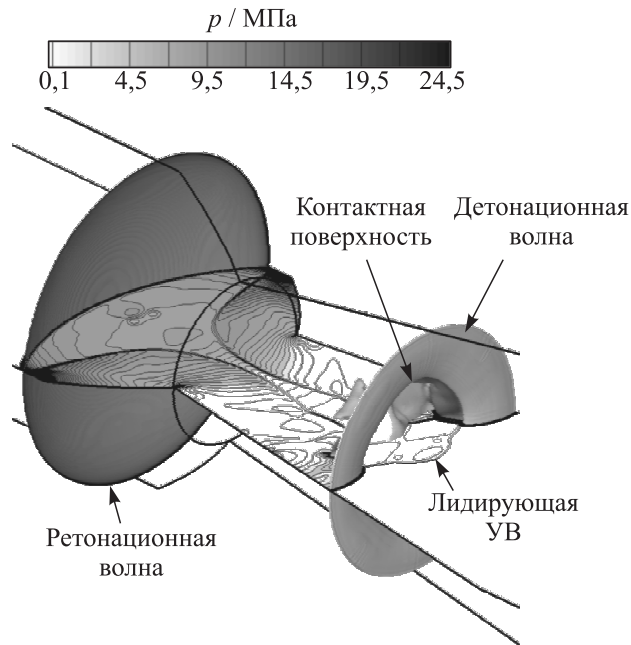


Рис. 2 Стадия реиницирования детонации, изоповерхность плотности пропана в $0,05 \text{ кг/м}^3$ с нанесенным на нее полем давления, а также поле давления в продольном сечении. Момент времени 95 мкс

схеме интегрирования по времени и адаптирован для проведения расчетов на многопроцессорных ЭВМ с распределенной памятью. Расчеты выполнялись на суперкомпьютере МВС-100k Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и СКИФ МГУ «Чебышев» с использованием до 600 процессорных ядер. В проведенных расчетах использовались гексаэдрические сетки с числом ячеек до 20 млн и максимальной длиной ребра ячейки порядка 0,3 мм.

Результаты трехмерного численного исследования в целом подтверждают основные этапы и особенности механизма инициирования детонации в трубе с параболическим сужением и коническим расширением, выявленные в расчетах в осесимметричной постановке в [1, 2]. Рисунки 2 и 3 иллюстрируют результаты трехмерного

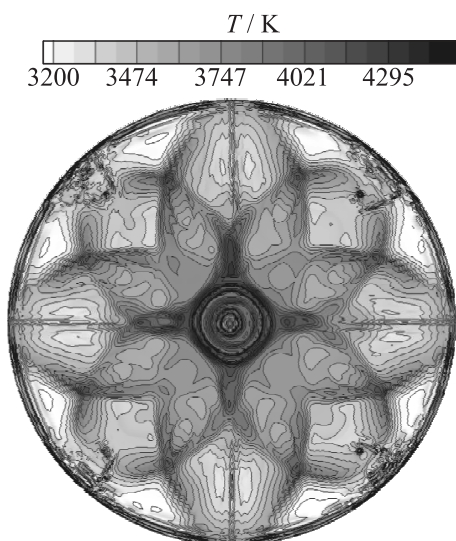


Рис. 3 Структура детонационной волны в выходном сечении трубы, изоповерхность плотности пропана ($0,05 \text{ кг/м}^3$) с нанесенным на нее полем температуры. Момент времени 135 мкс

численного исследования для случая $\varphi = 45^\circ$, $BR = 0,75$ и $M = 2,8$. Для трехмерной визуализации описываемых процессов использовались изоповерхности плотности пропана, а также поля давления и температуры в продольных сечениях трубы и на указанных изоповерхностях. Изозначения в каждом конкретном случае выбирались для наиболее наглядной визуализации описываемой стадии инициирования. Время отсчитывалось от момента вхождения в трубу инициирующей УВ.

Первая стадия механизма связана с переходным двойным маховским отражением лидирующей УВ от параболического сужения. Вторая стадия — формирование одного или двух локальных взрывов, связанных с кумуляцией волны Маха и отраженной УВ на оси симметрии трубы. Третья стадия — реиницирование детонации в результате отражения взрывной волны, образовавшейся в результате локального взрыва, от стенок конического расширения (см.

рис. 2). Важным параметром на этой стадии является величина угла α , которая была существенно уменьшена в [4] для оптимизации процесса инициирования.

В трехмерном расчете обнаружена потеря потоком изначально осесимметричной структуры, связанная с неустойчивостью фронта детонации. В выходном сечении трубы наблюдается типичная трехмерная картина (см. рис. 3), наблюдавшаяся в многочисленных экспериментах. Рисунок 3 соответствует так называемой 8-ячеечной моде детонационной волны.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (НК-100П, контракт № П-359).

Литература

1. 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.
2. Семёнов И. В., Уткин П. С., Марков В. В. Численное моделирование инициирования детонации в профилированной трубе // *Физика горения и взрыва*, 2009. Т. 45. № 6. С. 73–81.
3. Semenov, I. V., P. S. Utkin, V. V. Markov, S. M. Frolov, and V. S. Aksenov. 2009. Numerical and experimental investigation of detonation initiation in profiled tubes. *22nd ICDERS Proceedings*. CD. Paper No. 168.
4. Фролов С. М., Аксёнов В. С. Иницирование газовой детонации в трубе с профилированным препятствием // *Докл. РАН*, 2009. Т. 427. № 3. С. 344–347.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ГОРЕНИЕМ, ВЗРЫВОМ И ДЕТОНАЦИЕЙ ГАЗОВ

В. В. Азатян

ИСМАН

г. Черноголовка, Московская обл., Россия

До последнего времени способы регулирования различных режимов горения имели, в основном, нехимический характер (огнепреградители, искрогасители, разбавление инертными газами и др.). Такие способы имеют ограниченное применение и не всегда эффективны. В качестве химических средств использовали галоны (хладоны), применение которых, однако, ограничено недостаточной их эффективностью и коррозионной агрессивностью. Для получения заметного эффекта подавления горения требуются такие большие добавки хладонов, что их действие не без основания объясняют разбавлением горючей смеси и ростом теплоемкости (см. например, [1]).

Известно, что к воспламенению и горению способны привести два принципиально разных по своей природе фактора. Одним из них является положительная обратная связь между скоростью реакции и саморазогревом реакционной системы. Другой фактор — лавинообразное размножение активных промежуточных частиц (свободных атомов и радикалов) в их периодически повторяющихся реакциях, образующих реакционные цепи. Скорость разветвленно-цепного процесса (РЦП) равна:

$$W = -\frac{d[B]}{dt} = \omega_0 + k_p n[B],$$

где t — время; n и $[B]$ — концентрации активных частиц: носителей цепей (НЦ) и исходного реагента соответственно; ω_0 — скорость зарождения цепей; k_p — константа скорости лимитирующей стадии [2].

Изменение n во времени описывается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + (f - g)n,$$

где f и g — скорости размножения активных части и их гибели.

Условие цепного воспламенения, т.е. лавинного размножения НЦ, можно записать как $f \geq g$.

В силу принципиального различия цепного и теплового факторов коренным образом различаются и вызванные ими закономерности горения.

Длительное время теория рассматривала лишь изотермическое протекание цепного горения. Было общепринятым считать, что в газофазных процессах горения цепной механизм играет важную роль только при давлениях, в сотни раз ниже атмосферного давления. В монографиях, курсах химической кинетики и физической химии, в энциклопедиях и в статьях область цепного горения ограничивают указанными давлениями [3–9]. Даже в настоящее время нередко считают, что воспламенение и горение в области атмосферного давления имеют нецепной характер и вызваны только саморазогревом. При численном моделировании в химическую схему процесса часто включают реакции с участием атомов и радикалов. Однако, если давление выше десятка торр, горение считают не цепным, а тепловым (см., например, [9]).

В серии работ, в том числе в [10–20], было показано, что без реализации лавинного размножения свободных атомов и радикалов в их цепных реакциях ни воспламенение, ни горение не происходят. Численным моделированием было показано, что и в области атмосферного давления цепное воспламенение может происходить даже в отсутствие саморазогрева [10]. В [11, 15] было обращено внимание на ряд фундаментальных закономерностей горения при атмосферном и повышенных давлениях, которые принципиально не объяснимы без учета определяющей роли цепной лавины. Примером является ингибирование, на которое не обращали внимания при отрицании и игнорировании роли цепной лавины в процессах горения. Было показано, что концентрационные пределы распространения пламени определяются, прежде всего, тем, что вне этих пределов разветвление цепей становится медленнее их обрыва, даже если температура не снижается. Благодаря выявлению определяющей

роли цепной лавины в газофазном горении при любых давлениях и любом саморазогреве стало возможным объяснить практически все особенности этих процессов, в том числе не находившие объяснения ранее. Предсказаны и обнаружены новые закономерности.

Химическое управление горением основано на контролируемом варьировании скоростей конкурирующих между собой реакций разветвления и обрыва цепей с помощью присадок. Предложены и испытаны высокоэффективные, коррозионно безопасные ингибиторы, малые количества которых эффективно подавляют горение, взрыв, переход горения в детонацию и разрушают развившуюся стационарную детонационную волну [12–14, 16–20]. В качестве ингибиторов нами используются преимущественно соединения с π -связью в молекулах, благодаря чему молекула легко присоединяет к себе атомарный водород, тем самым обрывая реакцию цепь.

Для выяснения роли цепной лавины в горении и детонации водородно-кислородной смеси при высоких начальных температурах процессы инициировали падающей ударной волной заданной скорости [18]. Для подавления цепной лавины в ряде опытов к смеси добавлялись малые присадки пропена и изопропанола, обладающие различной способностью обрывать реакционные цепи. Без присадок начавшееся горение переходит в детонацию. При наличии же, например, 1,5% пропена зажечь смесь удастся лишь при повышении температуры на сотни градусов. При добавке 2% пропена воспламенения не происходит даже при 1400 К, что подтверждает наш вывод о невозможности воспламенения даже при высоких температурах. Таким образом, действие ингибиторов зависит от их способности обрывать реакционные цепи.

Путем ингибирования предотвращали и переход горения в детонацию на испытательном стенде прямого воздушного реактивного двигателя [14]. Предотвращение воспламенения и взрыва водородно-воздушных смесей при инициировании взрывом гексогена и регулирование интенсивности взрыва осуществлялись также в условиях кумуляции в конечном объеме [16].

Эксперимент по выяснению роли цепной лавины в стационарной детонационной волне проводили на стенде, включающем в себя реактор — секционированную детонационную трубу диаметром 10,1 см и длиной 15 м, систему газоснабжения, пульт для составления газовых смесей, блок зажигания и измерительную аппара-

туру [19]. Детонацию в исследуемой смеси инициировали взрывом стехиометрической смеси H_2 с O_2 , находящейся в узкой трубе, соединенной с реактором. Детонационная волна поступала в реактор с водородно-воздушной смесью и распространялась в ней, если состав соответствовал концентрационной области детонации. Если же такое сильное инициирование не создавало детонацию в смеси с ингибитором, то это являлось результатом только обрыва цепей с участием ингибитора. Фронт пламени, ударную волну и детонацию регистрировали пьезоэлектрическими датчиками давления (тактовая частота 300 кГц) и фотодиодами, вмонтированными друг против друга на стенках реактора вдоль его оси. Система датчиков давления, фотодиодов и диафрагм позволяла регистрировать отдельно и различать прохождение детонационной волны, фронта пламени и ударной волны. Сигналы от датчиков подавались на четыре четырехканальные осциллографа Textronics (тактовая частота 300 кГц) и на компьютер. По осциллограммам определяли направления и скорости фронтов пламени, ударной и детонационной волны, а также расстояние между ударной волной и фронтом горения. Измерялось и давление газа за ударной и детонационной волнами.

На рис. 1 приведены результаты опытов в смеси с 33,8% H_2 в воздухе. Во всех представленных опытах сигналы давления и свечения вдоль всей трубы фиксировались одновременно, т.е. регистрировали детонационную волну. Из рисунка видно, что детонация, вступающая в водородно-воздушную смесь из смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, несколько замедляется, проходя расстояние 2,0–2,5 м, и приобретает стационарную скорость, равную 1980 ± 20 м/с.

Под влиянием ингибиторов характеристики детонации коренным образом изменялись. При наличии больше 3,0% пропена в смеси 33,8% H_2 с воздухом немедленно после вступления детонационной волны в эту смесь фронт горения начинал отставать от ударной волны, которая поэтому тоже постепенно тормозилась. В трубе распространялся двойной нестационарный разрыв, состоящий из ударной волны и фронта пламени, расстояние между которыми увеличивалось. Фронт пламени, замедляясь, уже не генерировал перед собой волн сжатия, требуемых для создания детонации. Таким образом, присадка предотвращала детонацию. Объяснить это разбавлением смеси невозможно: для разрушения детонационной

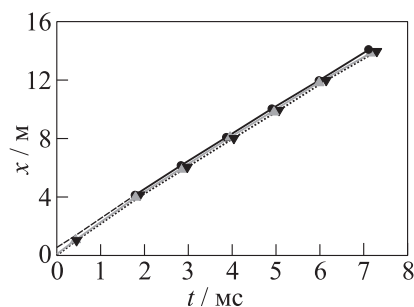


Рис. 1 Диаграммы «расстояние–время» для трех опытов с распространением детонации в смеси 33,8% H_2 – воздух при одинаковых начальных условиях

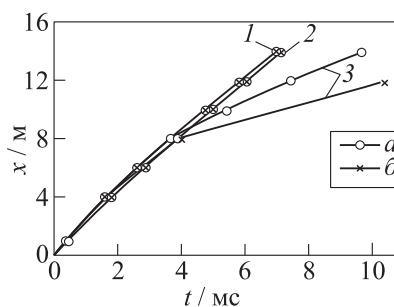


Рис. 2 Диаграммы «расстояние–время» для ударной волны (а) и фронта реакции (б) в смеси 33,8% H_2 – воздух в отсутствие (1) и в присутствии ингибитора (изобутен): 2 – 2%(об.), 3 – 2,2%(об.)

волны инертными газами требовалось несравненно большее их количество. Кроме того, эффективность влияния присадок определяется их способностью обрывать реакционные цепи.

С помощью малых добавок ингибитора удалось также разрушить стационарную детонационную волну. При этом с уменьшением содержания ингибитора возрастал путь, пройденный детонационной волной до места регистрируемого изменения ее скорости и разрушения (рис. 2). Например, как это видно из кривых 3 на рис. 2, при наличии 2,2% изобутена детонация разрушается на расстоянии 8 м после ее вступления в реактор.

Несмотря на то, что реакции ингибитора экзотермичны, ингибирование уменьшает скорость цепной реакции и, следовательно, скорость тепловыделения. Соответственно снижается интенсивность детонации по ходу ее продвижения. Увеличиваются также реакционная зона и теплоотвод в стенку трубы [20]. При снижении скорости реакции ниже критического значения фронт реакции начинает отставать от ударной волны и детонация распадается.

Расчеты скорости детонационной волны, проведенные без учета цепного характера горения, казалось бы, согласуются с эксперимен-

том без ингибитора. Однако эти расчеты не способны описать факт разрушения стационарной детонационной волны в тех же смесях, содержащих ингибиторы.

Таким образом, приведенные данные показывают, что в стационарной детонационной волне в водородно-воздушных смесях, даже близких к стехиометрическому составу, конкуренция разветвления и обрыва цепей играет определяющую роль.

Литература

1. Borisov, A. A., V. V. Kosenkov, A. E. Mailkov, *et al.* 1993. Effect of flame inhibitors on detonation characteristics of fuel-air mixtures. In: *Dynamic aspects of detonations*. Eds. A. L. Kuhl, J.-C. Leyer, A. A. Borisov, and W. A. Sirignano. Progress in astronautics and aeronautics ser. AIAA. 153:312–23.
2. Семёнов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987. 491 с.
4. Lewis, B., and G. Von Elbe. 1987. *Combustion, explosions and flame in gases*. N.Y.-L.: Academic Press, 1987. 592 p.
5. Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 1164.
6. Физическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 515.
7. Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. — М.: Химия, 2000. 566 с.
8. Варнатц Ю., Маас У., Дибба Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. — М.: Физматлит, 2003.
9. Пурмаль А. П. А, Б, В ... химической кинетики. — М.: ИКЦ Академкнига, 2004. 296 с.
10. Петрова Л. Д., Азатян В. В., Баратов А. Н. и др. Об изотермическом воспламенении водорода на третьем пределе. // Сб. Горение и взрыв. М.: Наука, 1977. С. 526–528.
11. Азатян В. В. Основные факторы, определяющие воспламенение водорода вблизи третьего предела и горение при атмосферном давлении // Пожаро-взрывобезопасность, 1994. Т. 1. № 4. С. 13–20.

12. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Калачев В. И., Мержанов А. Г. Способ предотвращения воспламенения и взрыва водородно-воздушных смесей. Патент № 2081892 (1994).
13. Azatyan V. V., Yu. N. Shebeko, V. Yu. Navtsenya, *et al.* 1998. Combustion characteristics of gaseous mixtures of combustible gases with air and ozone-safe inhibitors. *3rd Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology Proceedings*. Singapore. 131–41.
14. Azatyan V. V., R. G. Ayvazyan, G. K. Vedeshkin, and B. A. Iskra. 1998. Prevention of detonation in hydrogen-air mixtures by high efficient inhibitor. *Symposium (International) "Hydrogen12" Proceedings*. Buenos Aires. PV.3:5–12.
15. Азатян В. В. Особенности неизотермических разветвленно-цепных реакций и новые аспекты теории // *Кинетика и катализ*, 1999. Т. 40. № 6. С. 818–834.
16. Азатян В. В., Набоко И. М., Петухов В. А. и др. Химическое подавление взрыва смесей водорода с воздухом в условиях кумуляции при интенсивном иницировании горения // *Докл. РАН*, 2004. Т. 394. № 1. С. 61–64.
17. Азатян В. В., Борисов А. А., Мержанов А. Г. и др. Ингибирование режимов горения водорода в воздухе пропиленом и изопропиловым спиртом // *Физика горения и взрыва*, 2005. Т. 41. № 1. С. 3–15.
18. Азатян В. В., Павлов В. А., Шаталов В. А. Ингибирование горения и детонации водородно-воздушных смесей за фронтом ударной волны // *Кинетика и катализ*, 2006. Т. 48. № 6. С. 835–846.
19. Азатян В. В., Бакланов Д. И., Гордополова И. С. и др. Ингибирование стационарной детонационных волн в смесях водорода с воздухом // *Докл. РАН*, 2007. Т. 415. № 2. С. 210–213.
20. Азатян В. В., Медведев С. И., Фролов С. М. Математическое моделирование ингибирования детонации водородно-воздушных смесей // *Химическая физика*, 2010.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ АППРОКСИМАЦИЯ
ТЕРМИЧЕСКИХ И КАЛОРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ
СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ В ШИРОКОМ
ДИАПАЗОНЕ ПЛОТНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Н. М. Кузнецов¹, А. В. Дубровский², С. М. Фролов¹,
С. А. Губин²

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²НИЯУ МИФИ

г. Москва, Россия

Для расчета газодинамических процессов в различных энергопреобразующих устройствах, работающих на горении и взрыве, нужны термические и калорические уравнения состояния (УС) компонентов. В [1, 2] нами предложены УС газофазных n-алканов, O₂, N₂, H₂O, CO, CO₂ и H₂ для моделирования рабочего процесса в поршневых двигателях. В настоящей работе публикуются новые УС для азота, водяного пара, оксида и диоксида углерода, а также водорода и кислорода — основных компонентов в газообразных продуктах горения и взрыва — для более высоких значений плотности, чем в [1, 2].

Имеющиеся в справочной литературе данные по УС указанных компонентов, в основном, представлены в виде обширных таблиц. Такие таблицы имеют высокую точность — от сотых долей процента до ~ 1%, но они неудобны для использования в газодинамических расчетах. То же самое можно сказать и об аналитических аппроксимациях таблиц (имеющихся, например, для легких алканов, воды, азота и кислорода), каждая из которых содержит около 100 коэффициентов. Аппроксимации охватывают интервал плотностей вплоть до плотности жидкости.

Для экономии времени трудоемких машинных расчетов, в которых к УС нужно обращаться на каждом шаге вычислительной пространственно-временной сетки, требуются оптимальные вари-

анты УС, удовлетворяющие таким трудно совместимым условиям, как достаточно высокая точность и малое число параметров в аппроксимационных формулах. Известные УС типа Ван-дер-Ваальса (само уравнение Ван-дер-Ваальса, а также уравнения Пенга–Робинсона, Бенедикта–Вебба–Рубина и др.) содержат малое число параметров, но недостаточно точны.

Цель данной работы — получить оптимальные в указанном смысле (близкие к оптимальным) УС, достаточные для многих газодинамических приложений.

Область температур и плотностей, представляющую основной интерес в газодинамических задачах с горением и взрывом, можно приближенно ограничить условиями $T \leq 3000\text{--}4000$ К и $\rho \leq \rho_L$, где ρ_L — плотность жидкости.

Полученные нами термические уравнения состояния индивидуальных компонентов построены на основе подхода, используемого в физике твердого тела, и содержат две составляющие — «холодную» $p_c(\rho)$, зависящую только от плотности, и тепловую:

$$p(\rho, T) = p_c(\rho) + \frac{RTf(\rho)}{\mu}, \quad (1)$$

где μ — молекулярная масса компонента. Функции $p_c(\rho)$ и $f(\rho)$ найдены нами для каждого из шести индивидуальных компонентов (водяной пар, оксид и диоксид углерода, а также молекулярные азот, кислород и водород). Это было сделано следующим образом. Сначала с использованием подробных данных об УС, имеющихся в справочниках и монографиях в виде двумерных таблиц зависимости давления от температуры и плотности, выделялись две одномерные таблицы давления на двух изотермах $p(\rho, T_1)$ и $p(\rho, T_2)$, где T_1 и T_2 — произвольно выбранные значения температуры в пределах справочных данных, различающиеся на несколько сотен градусов Кельвина. Произвол выбора был ограничен условием, чтобы меньшая температура (T_1) была выше критической температуры рассматриваемого компонента. Далее таблицы этих двух изотерм аппроксимировались полиномами:

$$p(\rho, T_1) = a_{11}\rho + a_{21}\rho^2 + \dots + a_{51}\rho^5;$$

$$p(\rho, T_2) = a_{12}\rho + a_{22}\rho^2 + \dots + a_{52}\rho^5.$$

Затем согласно (1) составлялась система двух уравнений:

$$p(\rho, T_1) = p_c(\rho) + \frac{\rho RT_1 f(\rho)}{\mu}, \quad p(\rho, T_2) = p_c(\rho) + \frac{\rho RT_2 f(\rho)}{\mu}, \quad (2)$$

в которой неизвестны только функции $p_c(\rho)$ и $f(\rho)$. Разрешая систему (2) относительно этих неизвестных, находим:

$$\frac{R\rho f(\rho)}{\mu} = \frac{p(\rho, T_2) - p(\rho, T_1)}{T_2 - T_1}; \quad p_c(\rho) = p(\rho, T_1) - \frac{\rho RT_1 f(\rho)}{\mu}.$$

Отметим, что функции $f(\rho)$ и $p_c(\rho)$ при линейной температурной зависимости давления не зависят от произвольно выбранных температур T_1 и T_2 . Явные зависимости $f(\rho)$ и $p_c(\rho)$ имеют вид:

$$f(\rho) = \frac{1 + A\rho + B\rho^2 + C\rho^6}{1 + C\rho^6/6,69}; \quad p_c(\rho) = a\rho^2 + b\rho^3 + c\rho^4 + d\rho^5. \quad (3)$$

Значения коэффициентов A, B, C, a, b, c и d в формулах (3) получены для всех шести газов, указанных выше. В качестве примера приведем функции (3) для СО:

$$p_c(\rho) = \sigma(\rho, T_1) - \frac{\rho RT_1}{\mu} [f(\rho) - 1]$$

$$\sigma = (-219,1371\rho^2 + 1713,012\rho^3 - 384,9404\rho^4 + 4943,099\rho^5) \cdot 0,1 \text{ МПа}; \quad \rho \leq 1 \text{ г/см}^3;$$

$$f(\rho) = \frac{1 + 1,891096\rho + 1,682727\rho^2 + 4,382102\rho^6}{1 + 0,6592243\rho^6}$$

$$T_1 = 300 \text{ К}$$

Графики функций $p_c(\rho)$ и $f(\rho)$ для H_2 , H_2O , CO , N_2 , O_2 и CO_2 представлены на рис. 1.

В пределе малых плотностей, т. е. при $\rho \rightarrow 0$, аппроксимации (1) и (3), как и должно быть, переходят в УС идеального газа. В этом пределе $f(\rho) = 1$ и $p_c = 0$. С ростом плотности функция $f(\rho)$ монотонно возрастает и выходит на плато при плотности жидкой фазы.

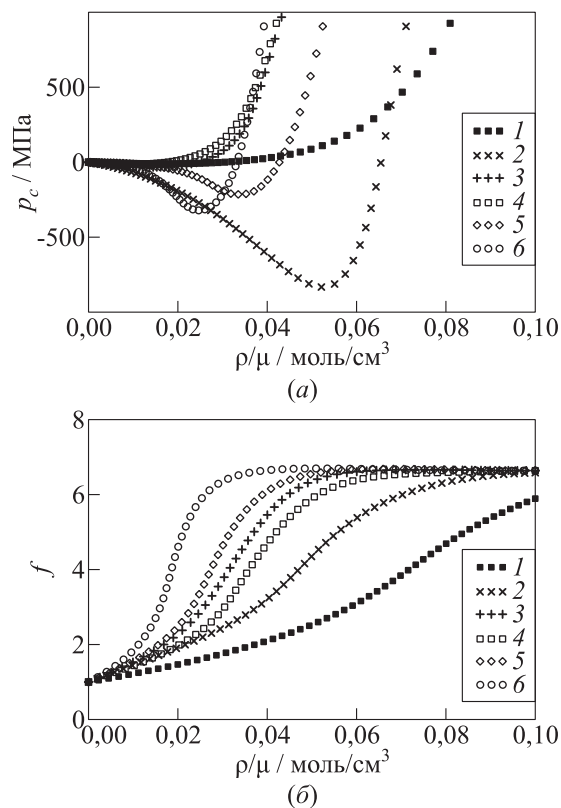


Рис. 1 Графики функций (3) для H_2 (1), H_2O (2), CO (3), N_2 (4), O_2 (5) и CO_2 (6)

Все эти свойства $f(\rho)$ качественно соответствуют общим теоретическим представлениям. Количественно степень точности аппроксимаций (1) и (3) на примерах трех газов иллюстрируется в табл. 1–3. Как видно из этих таблиц, погрешность аппроксимации давления как функции плотности и температуры в среднем не превышает 1%–2%.

Ниже обсуждаются calorические УС для указанных компонентов. Внутренняя энергия газа складывается из энергии идеального

Таблица 1 Точность аппроксимации (1) для кислорода на изотерме $T = 1000$ К

ρ , г/см ³	p_1 , МПа [3]	p , МПа (расч.)	$ p_1 - p /p_1$, %
0,0038	1	0,9904	0,959
0,0190	5	5,0125	0,249
0,0374	10	10,0138	0,138
0,0729	20	20,0925	0,462
0,1064	30	30,1526	0,509
0,1382	40	40,2298	0,574
0,1971	60	60,3746	0,624
0,2501	80	80,3389	0,424
0,2980	100	100,1158	0,116

Таблица 2 Точность аппроксимации (1) для воды на изотерме $T = 1073$ К

ρ , г/см ³	p_1 , МПа [4]	p , МПа (расч.)	$ p_1 - p /p_1$, %
0,0020	1	0,9989	0,108
0,0102	5	4,9755	0,490
0,0206	10	9,9107	0,893
0,0419	20	19,6983	1,508
0,0640	30	29,4640	1,787
0,0867	40	39,2339	1,915
0,1339	60	59,1938	1,344
0,1822	80	79,8156	0,231
0,2301	100	101,0424	1,042

Таблица 3 Точность аппроксимации (1) для диоксида углерода на изотерме $T = 1073$ К

ρ , г/см ³	p_1 , МПа [5]	p , МПа (расч.)	$ p_1 - p /p_1$, %
0,0049	1	1,0012	0,118
0,0244	5	5,0286	0,571
0,0483	10	10,110	1,100
0,0943	20	20,368	1,841
0,1379	30	30,6735	2,245
0,1791	40	40,9809	2,452
0,2178	50	51,1939	2,388
0,2543	60	61,3402	2,234

газа E_{id} и так называемой избыточной энергии E_{exc} , определяемой интегралом

$$E_{exc} = - \int_0^{\rho} \frac{T(\partial p / \partial T)_{\rho} - p}{\rho^2} d\rho. \quad (4)$$

Вследствие линейной зависимости давления от температуры в УС (1) его подстановка в (4) дает

$$E_{exc} = \int_0^{\rho} \frac{p_c(\rho)}{\rho^2} d\rho = a\rho + b\frac{\rho^2}{2} + c\frac{\rho^3}{3} + d\frac{\rho^4}{4}. \quad (5)$$

Из (5) следует, что для избыточной теплоемкости при постоянном объеме имеем $(c_v)_{exc} = 0$. Другими словами, теплоемкости c_v для всех компонентов с УС (1) такие же, как в идеальном газе.

Теплоемкости компонентов были выражены аналитическими формулами в виде суммы двух слагаемых — теплоемкости с гармоническим приближением для молекулярных колебаний и малой поправки Δ , выражающей разность имеющихся справочных данных и теплоемкости в гармоническом приближении. В отличие от многопараметрических аппроксимаций, имеющихся в справочной литературе (см., например, [6]), эта поправка содержит всего три параметра, но имеет ту же точность. В качестве типичного примера приведем выражения для молярных теплоемкостей $c_{p,id}$ и c_v молекулярного кислорода:

$$\frac{c_{p,id}}{R} = \frac{7}{2} + \frac{x^2 \exp(x)}{\exp(x) - 1} + \Delta; \quad c_v = c_{p,id} - R,$$

где $\Delta = 2,16 \cdot 10^{-2} + 1,3 \cdot 10^{-5}T + 1,9786T^2$; R — универсальная газовая постоянная; $x = \theta/T$; $\theta = 2272,79$ К — характеристическая температура молекулярных колебаний кислорода.

В дополнение к термическим и калорическим УС нами разработаны правила смешения для получения уравнения состояния газовых смесей при заданных концентрациях компонентов.

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов № П502 и № П1147 по Федеральной целевой программе «Научные

и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., программы РАН «Разработка пакета прикладных программ проектного предсказательного моделирования рабочих процессов в импульсных тепловых машинах и устройствах», а также при частичной поддержке РФФИ (гранты 08-08-00068 и 07-08-00558).

Литература

1. Frolov, S. M., N. M. Kuznetsov, and C. Krueger. 2009. Real-gas properties of *n*-alkanes, O₂, N₂, H₂O, CO, CO₂, and H₂ for Diesel engine operation conditions. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 3(8):61–122.
2. Кузнецов Н. М., Фролов С. М. Уравнения состояния газофазных *n*-алканов для моделирования рабочего процесса в поршневых двигателях // Горение и взрыв / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2009. Вып. 2. С. 35–38.
3. Сычѳв В. В., Вассерман А. А., Козлов А. Д., Спиридонов Г. А., Цымарный В. А. Термодинамические свойства кислорода: ГСССД. — М.: Изд-во стандартов, 1981.
4. Ривкин С. А., Александров А. А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. — М.: Энергия, 1975.
5. Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода пара. — М.: Атомиздат, 1965.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. — Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1982.

РАСЧЕТ РАЗМОРАЖИВАНИЯ ОСТЕКЛЕНИЯ ТРАНСПОРТНОГО СРЕДСТВА НА ПРИМЕРЕ ЛЕГКОВОГО АВТОМОБИЛЯ

А. А. Скрипник¹, В. С. Иванов¹, Х. П. Блаховский²

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²AVL List GmbH

г. Грац, Австрия

Скорость размораживания лобового стекла транспортного средства является одним из показателей эффективной работы системы управления тепловыми потоками (УТП) и влияет на комфорт и безопасность движения в условиях низких температур, например на больших высотах полета для летательных аппаратов, в холодное время года или в северных широтах для наземных транспортных средств. Проектирование систем УТП — важный вопрос при разработке автомобилей. Ведущие мировые автомобильные производители и инжиниринговые компании в течение многих лет занимаются прогнозированием теплообмена в подкапотном пространстве и пассажирском салоне автомобиля [1, 2]. Основные цели такого прогнозирования:

- определение скорости прогрева двигателя с учетом работающей системы охлаждения. При этом закон тепловыделения двигателя получают расчетным путем или из эксперимента, а переходные процессы теплообмена в системе охлаждения рассчитывают в одномерной постановке с использованием специальных программ;
- определение температурных запасов в критических условиях движения автомобиля, например движение на подъем с большой нагрузкой и малой скоростью. Теплообмен в подкапотном пространстве автомобиля рассчитывается в трехмерной постановке с помощью известных программных комплексов вычислительной газовой динамики (ВГД). Процессы теплообме-

на в системе охлаждения рассчитывают в одномерной постановке, а тепловыделение в двигателе рассчитывают в зависимости от текущей нагрузки и частоты вращения коленчатого вала;

- определение эффективности работы системы отопления пассажирского салона и системы размораживания остекления (далее «дефростер»). При этом отопитель, воздухопроводы, сопла и пассажирский салон моделируют в трехмерной постановке, а кривую прогрева охлаждающей жидкости получают из эксперимента или расчетным путем из предыдущих этапов и задают в качестве переходного теплового граничного условия в радиаторе отопителя. Для расчета скорости размораживания используют дополнительные модули размораживания/отпотевания, входящие в пакеты ВГД;
- определение эффективности работы систем кондиционирования. Для этого совместно с ВГД расчетами применяют специальные программные пакеты для одномерных расчетов, включающие модели кондиционеров;
- исследование климатического комфорта в пассажирском салоне. Для этого трехмерная модель салона дополняется моделями человеческих тел. Затем рассчитывают скорости, температуры и влажность воздуха у поверхности тел и сравнивают их с заранее определенными «комфортными» значениями.

В процессе проектирования автомобиля вышеперечисленные работы могут проводиться несколько раз с целью подбора наиболее подходящей компоновки подкапотного пространства, выбора компонентов, таких как вентиляторы, насосы, теплообменники, термостаты и т. д., оптимизации геометрии каналов, настройки систем электронного управления, установки дополнительных отопителей и др.

В отечественной автомобильной промышленности внимание на расчетные технологии прогнозирования тепловых потоков начали обращать сравнительно недавно. Цель настоящей работы — создание методики расчета нестационарного прогрева и размораживания остекления автомобиля как части комплексной методики расчета

системы УТП. Данную методику можно применять как для легковых и грузовых автомобилей, автобусов и других наземных транспортных средств, так и для летательных аппаратов, в которых для размораживания остекления применяется процесс конвективного теплообмена с нагретым воздухом. При применении электрических обогревателей стекол или химических методов размораживания данную методику следует модернизировать.

Методика расчетной проверки эффективности «дефростера» заключается в определении скорости увеличения площади остекления, очищенной ото льда, с выделением характерных зон, таких как зона перед водителем и общая зона лобового стекла. Для этих характеристик имеются европейские стандарты Council Directive 78/31/ЕЕС и стандарты США SAE J902 и J902, определяющие стандартные условия испытаний и критерии, которым должны отвечать системы размораживания.

Для проведения расчетной проверки эффективности системы размораживания использовали коммерческий ВГД пакет AVL FIRE производства фирмы AVL List GmbH, Австрия, основанный на методе контрольных объемов [3]. Как и другие программы ВГД, пакет AVL FIRE обладает расчетным ядром для решения системы уравнений Навье–Стокса, осредненных по Рейнольдсу. В пакете имеется широкий набор моделей турбулентности. При решении задачи о размораживании стекол использовали стандартную $k-\epsilon$ модель. Для описания скорости таяния льда и расчета площади размораживаемых зон к базовому расчетному ядру вычислительного пакета был подключен модуль размораживания, использующий модель тонкой стенки для описания процесса теплопроводности стекла и модель пористой среды для описания процессов в теплообменнике отопителя.

При моделировании размораживания учитывали следующие процессы:

- трехмерную аэродинамику внутри пассажирского салона;
- теплопроводность твердых стенок (ветровое стекло и другие стекла);
- прогрев и таяние пленки льда, находящейся на внешней части твердой стенки;
- внешний теплообмен между окружающей средой и льдом.

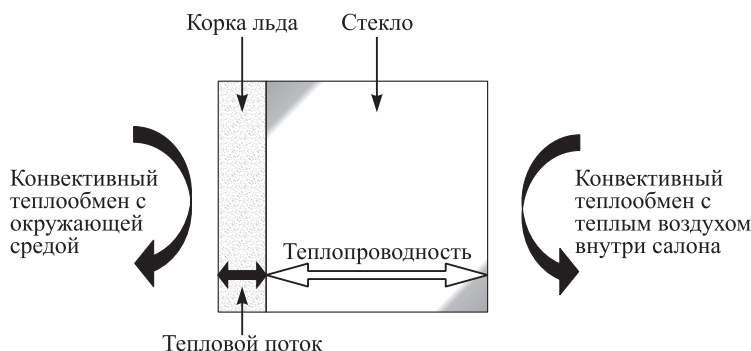


Рис. 1 Процессы теплообмена в корке льда на ветровом стекле автомобиля

На рис. 1 схематически представлены тепловые потоки, влияющие на процесс размораживания. Теплообмен между окружающей средой (внешним холодным воздухом) и стенкой обусловлен конвективным φ_c и лучистым φ_r тепловыми потоками.

Нестационарный тепловой поток внутри стекла рассчитывается в одномерном приближении и определяется вдоль нормали к стенке в каждой расчетной ячейке поверхности. Тепловыми потоками вдоль поверхности стекла пренебрегали. Считали, что воздух, поступающий из сопел системы отопления, передает тепло посредством конвективного теплообмена к стенке.

На стадии прогрева (температура льда $T_{ice} < 0$ °С) тепловым сопротивлением льда и его тепловой инерцией пренебрегали. Температуру корки льда предполагали равной температуре внешней поверхности стекла до тех пор, пока она не достигала 0 °С.

Как только локальная температура льда достигала 0 °С, началось таяние льда при постоянной температуре. Массообмен между твердой и жидкой фазой рассчитывали в каждой расчетной ячейке по уравнению энергетического баланса для корки льда:

$$\Delta\varphi = \varphi_c + \varphi_r - \varphi_{cond},$$

где φ_{cond} — кондуктивный тепловой поток на границе лед–стенка, рассчитываемый со стороны стенки. Поскольку стенка обогрева-

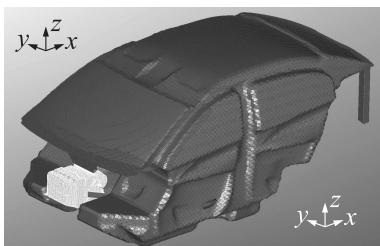


Рис. 2 Трехмерная расчетная сетка салона автомобиля с ветровым стеклом

ется с внутренней стороны, $\Delta\varphi$ принимает положительное значение. Вследствие таяния (изменение массы льда Δm) толщина льда уменьшается на $\Delta\delta$:

$$\Delta m = \frac{\Delta t \Delta\varphi}{C_L};$$

$$\Delta\delta = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{ice}}},$$

где C_L — теплота плавления льда; ρ_{ice} — плотность льда.

Для простоты появление и движение жидкости не моделируются, т. е. масса вещества не сохраняется (растаявший лед попросту исчезает). После того, как корка льда растаяла, стекло контактирует непосредственно с окружающим воздухом.

Исходными данными для расчета трехмерных потоков воздуха являются:

- геометрия отопителя с воздуховодами и пассажирского салона. Трехмерная расчетная сетка отопителя, воздуховодов и сопел дефростера, а также сетка салона автомобиля (рис. 2) генерируется с помощью препроцессора AVL FAME, позволяющего создавать сложные сетки, включающие как структурированные, так и неструктурированные блоки;
- значение массового расхода воздуха через отопитель в режиме размораживания остекления при холодном старте двигателя. Массовый расход воздуха задается постоянным, соответствующим техническим требованиям на отопитель (0,1 кг/с);

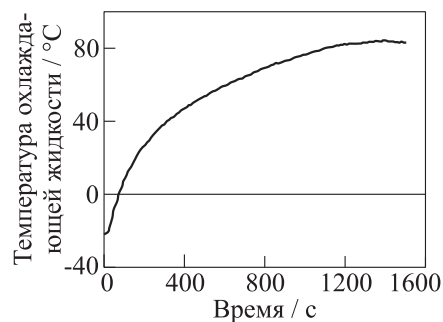


Рис. 3 Экспериментальная кривая прогрева охлаждающей жидкости

- характеристики радиатора отопителя: воздушное сопротивление, объемный коэффициент теплоотдачи;
- температура радиатора в зависимости от времени процесса.
Температура охлаждающей жидкости может быть получена из одномерного расчета теплового баланса или из испытаний прототипа (рис. 3);
- расчетный режим:
 - температура окружающего воздуха $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ (минимальная из диапазона $-21 \dots -18\text{ }^{\circ}\text{C}$);
 - скорость внешнего воздушного потока 8 км/ч (максимально допустимое значение);
 - начальная толщина льда на наружной поверхности лобового стекла $0,5\text{ мм}$;
 - начальная температура автомобиля и всех его элементов, участвующих в тесте $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- характеристики материала (удельная теплоемкость, коэффициент теплопроводности), из которого изготовлены лобовое и боковые стекла.

На рис. 4 приведены результаты расчета толщины льда на лобовом стекле автомобиля в моменты времени 7 и 10 мин, начиная

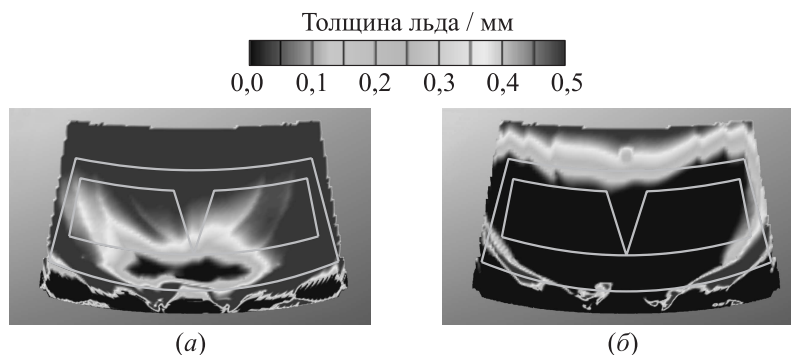


Рис. 4 Толщина льда на внешней поверхности лобового стекла, $t = 7$ (а) и 10 мин (б)

с запуска холодного двигателя. В соответствии с Европейскими нормативами зона перед глазами водителя (показана внутренним контуром на рис. 4) должна быть разморожена на 80% в течение 20 мин. Видно, что уже после 10 мин зона перед глазами водителя оказалась размороженной, что подтверждает эффективность работы данной системы размораживания.

Таким образом, на примере легкового автомобиля проведено численное моделирование процесса размораживания ветрового стекла. Методика расчета может быть включена в комплексную расчетно-экспериментальную методику прогнозирования системы УТТ транспортных средств и использована на предприятиях автомобильной промышленности.

Литература

1. Skea, A. F., R. D. Harrison, A. J. Baxendale, and D. Fletcher. 2001. Comparison of CFD simulation methods and thermal imaging with windscreen defrost pattern. SAE 2001-01-1720.
2. Wolfahrt, J. K., W. B. Baier, B. Wiesler, A. Raulot, S. A. France, J. P. Rugh, D. Bharathan, and C. Kufmann. 2005. Aspects of cabin fluid dynamics, heat transfer, and thermal comfort in vehicle thermal management simulations. SAE 2005-01-2000.
3. AVL FIRE[®] VERSION 2008 General Purpose Modules Edition. 2008.

ЧАСТЬ 2

**ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ
ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ**

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ
В УДАРНОЙ ТРУБЕ ФОТОЭМИССИОННЫМ
МЕТОДОМ

**Е. А. Баранышин¹, О. Г. Пенязьков¹, К. Н. Каспаров²,
Л. И. Белозёрова²**

¹ИТМО НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь
²ИФ НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь

Работы по исследованию процесса сажеобразования ведутся уже давно. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный и теоретический материал по этому вопросу. Установлены основные этапы данного процесса: образование первичных частиц, их поверхностный рост и коагуляция в крупные агломераты разной геометрической формы. Однако проблема не теряет своей актуальности, поскольку имеющаяся измерительная техника не всегда позволяет проводить комплексное изучение сажеобразования в связи с малыми размерами исследуемого объекта, малым временем протекания процесса и сложностью сопутствующих физико-химических превращений. Например, несмотря на то, что температура формирующейся частицы является важным параметром, только в последнее десятилетие начаты активные исследования по измерению температуры сажевых частиц в процессе их роста [1–3]. Для этой цели используются различные оптические методы, на достоверность которых влияют размеры частиц и их излучательная способность. В данной работе представлены результаты по измерению температуры частиц сажи, формирующихся при пиролизе этилена, разбавленного аргоном (C_2H_4 5% – Ar 95%), за отраженной ударной волной (УВ) в ударной трубе (УТ).

Для выполнения экспериментов использовали УТ из нержавеющей стали с внутренним диаметром 50 мм и длиной 7,1 м с плоской

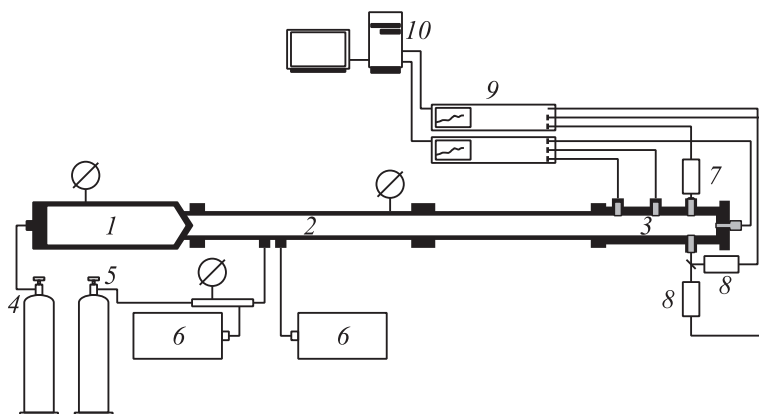


Рис. 1 Схема измерительного комплекса УТ для экспериментального исследования образования углеродных кластеров: 1 — камера высокого давления; 2 — камера низкого давления; 3 — измерительная секция; 4 — система подачи толкающего газа; 5 — система подачи рабочего газа; 6 — вакуумный насос; 7 — пирометр импульсный фотоэмиссионный; 8 — фотоэлектронные умножители; 9 — цифровые осциллографы; 10 — компьютер

отражающей поверхностью. Схема измерительного комплекса УТ представлена на рис. 1.

В стенку измерительной секции УТ были вмонтированы предварительно прокальброванные пьезоэлектрические датчики давления “РСВ Piezotronics”. По их показаниям регистрировалось время прихода УВ и определялась ее скорость. Затем по ударной адиабате вычислялись параметры смеси за падающей и отраженной УВ. Для регистрации свечения в одно из сечений УТ помимо датчика давления в стенку были вмонтированы напротив друг друга два кварцевых окна диаметром 5 мм. Через одно из них с помощью фотоэлектронных умножителей ФЭУ-85 регистрировалось свечение радикала C_2 (переход $A^3\Pi-X^3\Pi$) на длине волны $\lambda = 516,5$ нм и атома водорода (переход H_a) на длине волны $\lambda = 656,3$ нм. Для выделения необходимых длин волн использовались двойные монохроматические фильтры с $\lambda_{\max} = 516,2$ нм ($\Delta\lambda_{0,5} = 4,6$ нм) и $\lambda_{\max} = 656,2$ нм

($\Delta\lambda_{0,5} = 2,6$ нм) соответственно. Через второе кварцевое окно импульсным фотоэмиссионным пирометром регистрировалось свечение сажевых частиц с последующим определением их температуры.

Температуру углеродных частиц измеряли фотоэмиссионным методом, который основан на анализе распределения фотоэлектронов (эмитированных свечением объекта) по энергиям. Суть метода подробно описана в [4]. Использование такого метода измерения температуры было обусловлено слабым влиянием излучательной способности объекта на результат, а также малой методической погрешностью ($\sim 1\%$) [5]. Кроме того, фотоэмиссионный метод позволяет выполнять измерения в быстропротекающих процессах с временным разрешением 1 мкс (например, проводить измерение температуры при скорости ее изменения 10^8 К/с [5, 6]).

Исследование проводили в диапазоне температур за отраженной УВ 2000–3400 К, при этом давление смеси в УТ составляло 7,0–11,5 атм, а плотность 1,61–1,63 кг/м³. Используемый импульсный фотоэмиссионный пирометр был выполнен на базе ФЭУ-114 и имел ограниченный диапазон регистрации сигнала свечения. В связи с этим эксперименты «дублировались». Выполнялась серия измерений для различных температур за отраженной УВ. Затем для аналогичных начальных условий выполнялись измерения с использованием на входе пирометра ослабляющих нейтральных светофильтров. Это позволило определить температуру как на начальном этапе свечения, так и ее дальнейшее изменение во времени, не вызывая зашкаливания показаний прибора. Характерный вид поведения температуры в экспериментах по пиролизу смеси 5% C₂H₄–95% Ar представлен на рис. 2. Начало регистрации — момент прихода отраженной УВ в измерительное сечение. Кривые 1 и 2 получены при одинаковых начальных условиях: отличие лишь в том, что при регистрации свечения во втором случае использовался ослабляющий светофильтр.

Оказалось, что в момент появления свечения температура сажевых частиц (кривая 1 на рис. 2) на 500–800 К выше, чем температура газовой смеси (T_5), рассчитанная по ударной адиабате на основании измерений скорости падающей УВ. Затем температура сажевых частиц быстро падает (скорость изменения температуры $\sim 10^6$ К/с) и выходит на стационарное значение, которое ниже температуры смеси на 350–500 К (кривая 2 на рис. 2). Такое поведение

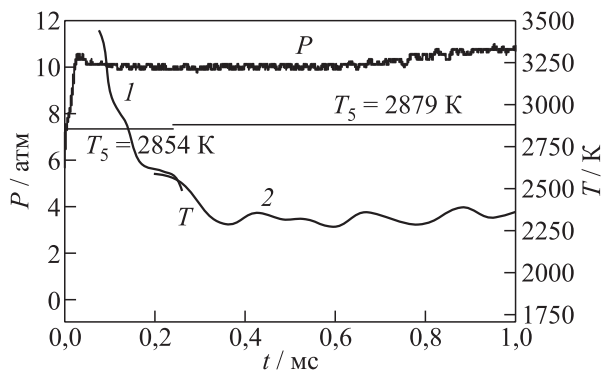


Рис. 2 Температура углеродных частиц (T) и давление в ударной трубе (P) при температуре пиролиза $T_5 = 2854$ К (1) и $T_5 = 2879$ К (2)

отмечено для всех температур пиролиза выше 2400 К. В диапазоне температур за отраженной УВ 2000–2400 К такого значительного перегрева углеродных частиц зарегистрировано не было. Их температура спадала от температуры смеси и выходила на стационарное значение. По-видимому, это связано с недостаточной чувствительностью пирометра, что не позволяло провести измерения на начальном этапе свечения.

По зарегистрированному свечению радикала C_2 и атома водорода H_a было найдено время индукции процесса, которое определялось как разница во времени между проходом отраженной УВ через измерительное сечение и появлением в нем свечения на данной длине волны (5% от максимального сигнала свечения). Результаты измерения времени индукции представлены на рис. 3. С увеличением температуры пиролиза от 2000 до 3400 К время индукции уменьшилось от $\sim 1,50$ до $\sim 0,03$ и от $\sim 1,7$ до $\sim 0,25$ мс для C_2 и H_a соответственно.

Проведенное исследование по измерению температуры частиц сажи, образующихся при пиролизе этилена, разбавленного аргоном, в УТ позволило выявить характер изменения данного параметра в широком диапазоне температур пиролиза. По полученным нами результатам среднеквадратичная погрешность измерения температуры составляла в различных экспериментах $\sim 1,7\%$ – $5,0\%$. Зареги-

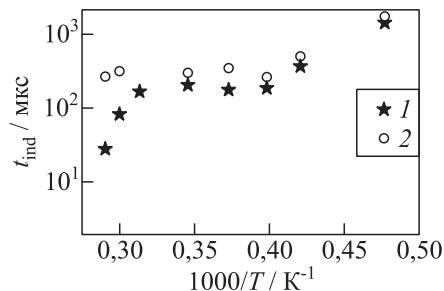


Рис. 3 Время индукции, рассчитанное по свечению радикала C_2 (1) и H_α (2)

стрированное поведение температуры совпадает с предсказанным в работах ряда авторов [7, 8]. Перегрев частиц по сравнению с температурой среды, в которой происходит их рост, обусловлен процессом фазового перехода атомов углерода из газовой фазы в твердую с выделением скрытой теплоты фазового перехода¹. Последующее охлаждение объясняется отводом тепла за счет столкновений с компонентами газовой смеси и радиационным теплообменом.

Литература

1. Jenkins, T. P., and R. K. Hanson 2001. Soot pyrometry using modulated absorption/emission. *Combust. Flame* 126(3):1669–79.
2. Agafonov, G. L., I. Naydenova, V. N. Smirnov, P. A. Vlasov, and J. Warnatz. 2007. An experimental and modeling study of soot formation during shock-tube pyrolysis of toluene. *Conference (International) “Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles” Proceedings*. Italy. 385–404.
3. Ishii, K., N. Ohashi, A. Teraji, and M. Kubo. 2009. Soot formation in hydrocarbon pyrolysis behind reflected shock waves. *22nd Colloquium (International) on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems Proceedings*. Minsk, Belarus.

¹Заявление авторов о «перегреве» сажевых частиц на 500–800 К требует тщательной проверки: как известно, сажеобразование — достаточно медленный процесс, включающий целый ряд физико-химических превращений, и его нельзя сводить лишь к фазовому переходу. (Прим. ред.)

4. Baranyshyn, Y. A., L. I. Belaziorava, K. N. Kasparov, and O. G. Penyazkov. 2009. Photoemission measurements of soot particles temperature at pyrolysis of ethylene. In: *Nonequilibrium phenomena: Plasma, combustion, atmosphere*. Moscow: TORUS PRESS. 87–93.
5. Kasparov, K. N. 1998. Heated body temperature measurement by spectrometry of photoelectrons. *Measurement Sci. Technol.* 9:1388–99.
6. Каспаров К.Н. Фотоэмиссионные измерения температуры. Два подхода к определению методической погрешности // *Измерительная техника*, 2004. № 8. С. 62–66.
7. Жильцова И.В., Заслонко И.С., Карасевич Ю.К., Вагнер Х.Г. Неизотермические эффекты в процессе сажеобразования при пиролизе этилена за ударными волнами // *Кинетика и катализ*, 2000. Т. 41. № 1. С. 87–101.
8. Бараньшин Е.А., Пенязков О.Г., Фисенко С.П. Неизотермические эффекты при росте углеродных кластеров в газовой фазе // *ИФЖ*, 2009. Т. 82. № 4. С. 649–655.

РАСЧЕТ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ КАПЕЛЬ Н-ГЕПТАНА

**В. Я. Басевич, А. А. Беляев, В. С. Посвянский,
С. М. Фролов**

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Методы современной математической теории горения позволяют проводить расчеты самовоспламенения и ламинарного горения газов на основе первых принципов, т. е. без привлечения каких-либо подгоночных коэффициентов, и получать очень хорошее согласие с экспериментальными данными. Такие расчеты проводятся с использованием детальных кинетических механизмов (ДКМ) окисления горючего и баз данных теплофизических свойств веществ. Что касается самовоспламенения и горения жидких капель, то до последнего времени в расчетах этих процессов использовались лишь глобальные или полуэмпирические кинетические механизмы [1–3].

Цель данной работы — математическое моделирование самовоспламенения и горения капель н-гептана с использованием неэмпирической модели [1] и ДКМ окисления горючего. Модель [1] основана на нестационарных дифференциальных уравнениях сохранения вещества и энергии в жидкой и газовой фазах при переменных теплофизических свойствах. В постановке задачи использована концепция многокомпонентной диффузии в газовой фазе и учтено влияние силы поверхностного натяжения жидкости. Модель построена для условий постоянного давления в системе «газ-капля». В работе впервые использовали ДКМ, созданный в ИХФ РАН и содержащий 83 компонента и 623 обратимых реакции. Механизм описывает как многостадийное низкотемпературное окисление с холодными и голубыми пламенами [4], так и высокотемпературное горение н-гептана.

Решали задачу о самовоспламенении и горении сферических капель н-гептана в условиях микрогравитации. Первоначально в

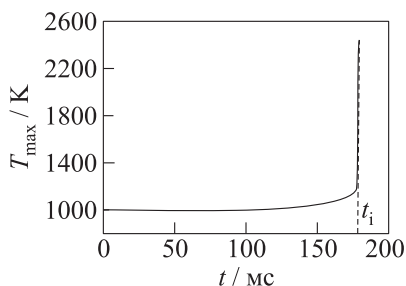


Рис. 1 Расчетная зависимость максимальной температуры газа вокруг капли *n*-гептана от времени при самовоспламенении в воздухе: $T_0 = 1000$ К, $p = 1$ атм, $r_0 = 350$ мкм, $\Phi = 0,46$; вертикальная штриховая линия соответствует расчетной задержке самовоспламенения t_i

воздухе вокруг капли задавали постоянную начальную температуру T_0 , а температуру самой капли принимали равной 293 К. Радиус расчетной области R вокруг капли принимали достаточно большим по сравнению с начальным радиусом капли r_0 , так что в процессе воспламенения физические параметры на границе расчетной области не изменялись. Подчеркнем, что в соответствии с [1] любому выбранному значению R соответствует определенное значение коэффициента избытка горючего Φ в однородной монодисперсной капельной газозвеси.

По истечении некоторого периода времени — времени задержки самовоспламенения t_i — в газе на некотором расстоянии от поверхности капли происходило самовоспламенение (рис. 1). Задержку самовоспламенения t_i условно определяли как время, при котором скорость нарастания температуры в газе достигала 10^6 К/с. Результаты расчетов задержки самовоспламенения представлены в табл. 1. Кроме расчетных значений в таблице представлены значения t_i , измеренные в [5, 6]. Отличие расчетных и измеренных задержек самовоспламенения не превышает 40%–50%, что при существующей неопределенности кинетических констант в ДКМ можно рассматривать как удовлетворительное согласие результатов.

После самовоспламенения капля начинает гореть: вокруг нее возникает высокотемпературное пламя. На рис. 2 представлена та часть температурной кривой рис. 1, которая непосредственно предшествует самовоспламенению ($t < t_i$) и включает условный момент самовоспламенения ($t = t_i$), переходный период ($t_i < t < t_f$), а также период возникновения высокотемпературного пламени ($t \geq t_f$). Начиная с момента времени $t = t_f \approx 178,5$ мс, макси-

Таблица 1 Задержки самовоспламенения одиночных капель н-гептана при $p = 1$ атм

Радиус капли r_0 , мкм	Температура воздуха T_0 , К	Задержка самовоспламенения t_i , мс	
		эксперимент	расчет
350	1000	≈ 300 [5]	≈ 178
500	960	≈ 580 [6]	≈ 270

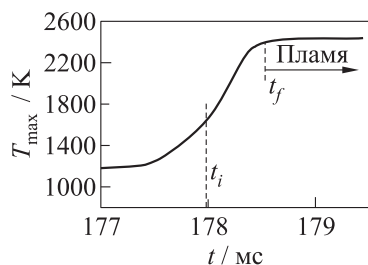


Рис. 2 Часть расчетной температурной кривой рис. 1, которая непосредственно предшествует самовоспламенению ($t < t_i$) и включает условный момент самовоспламенения ($t = t_i$), переходный период ($t_i < t < t_f$), а также период возникновения высокотемпературного пламени ($t \geq t_f$)

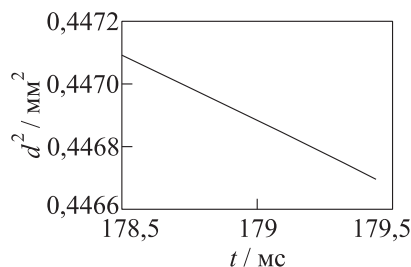


Рис. 3 Расчетная зависимость $d^2(t)$ в начале стационарного периода горения капли н-гептана при $r_0 = 350$ мкм, $T_0 = 1000$ К, $p = 1$ атм и $\Phi = 0,46$. Расчетное значение константы горения $K = 0,43$ мм²/с

мальная температура пламени выходит на стационарное значение, а пламя размещается на некотором определенном расстоянии от поверхности капли: наступает период стационарного горения капли.

По скорости регрессии квадрата диаметра капли $d^2(t)$ можно определить значение так называемой константы горения K , входящей в классическое выражение

$$d^2 = d_0^2 - Kt,$$

где $d_0 = 2r_0$ — начальный диаметр капли. На рис. 3 показана расчетная зависимость $d^2(t)$ в начале стационарного периода горе-

ния капли н-гептана при $r_0 = 350$ мкм, $T_0 = 1000$ К, $p = 1$ атм и $\Phi = 0,46$. Расчетное значение константы горения оказалось равным $K = 0,43$ мм²/с. При той же начальной температуре $T_0 = 1000$ К, но при давлении $p = 20$ атм для капли начального радиуса $r_0 = 30$ мкм получено расчетное значение $K = 1,06$ мм²/с. По литературным данным для н-гептана разные авторы получали экспериментальные значения K от 0,47 до 1,57 мм²/с [7–11]. Полученные расчетные результаты достаточно хорошо согласуются с опытными данными.

Таким образом, впервые проведены расчеты самовоспламенения и горения капель н-гептана с применением ДКМ, описывающего многостадийное низкотемпературное окисление с холодными и голубыми пламенами и высокотемпературное горение. Используемая модель основана на первых принципах и не содержит каких-либо подгоночных параметров. Полученные значения задержек самовоспламенения и константы горения удовлетворительно согласуются с известными экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № П502 по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., а также при частичной поддержке РФФИ (проекты 08-08-00068 и 07-08-00558).

Литература

1. Фролов С. М., Басевич В. Я., Посвянский В. С., Сметанюк В. А. Испарение и горение капли углеводородного топлива. IV. Испарение капли с учетом коллективных эффектов // Химическая физика, 2004. Т. 23. № 7. С. 49–58.
2. Фролов С. М., Басевич В. Я. Горение капель // В кн. Законы горения / Под ред. Ю. В. Полежаева. — М.: УНПЦ «Энергомаш», 2006. С. 130–159.
3. Фролов С. М., Басевич В. Я., Фролов Ф. С., Борисов А. А., Сметанюк В. А., Авдеев К. А., Гоц А. Н. Корреляция между испарением и самовоспламенением капли // Химическая физика, 2009. Т. 28. № 5. С. 3–18.
4. Басевич В. Я., Фролов С. М. Кинетика «голубых» пламен при газофазном окислении и горении углеводородов и их производных // Успехи химии, 2007. Т. 76. № 9. С. 927–944.

5. Takei, M., H. Kobayashi, and T. Niioka. 1993. Ignition experiment of a blended-fuel droplet in microgravity field. *Microgravity Sci. Technol.* 6:184–87.
6. Niioka, T., H. Kobayashi, and D. Mito. 1994. Ignition experiment on droplet array in normal and microgravity environments. *IVTAM Symposium on the Mechanics and Combustion of Droplet and Sprays Proceedings*. Tainan. 367–77.
7. Bolt, J. A., and T. A. Boyle. 1956. The combustion of liquid-fuel spray. *Trans. ASME* 78:609–15.
8. Goldsmith, M. 1956. Experiments on the burning of single drops of fuel. *Jet Propul.* 26:172–78.
9. Rex, J. F., A. E. Fuhs, and S. S. Penner. 1956. Interference effects during burning in air for stationary *n*-heptane, ethyl alcohol and methyl alcohol droplets. *Jet Propul.* 26:179–87.
10. Kumagai, S. 1956. Combustion of fuel droplets in a falling chamber with special reference to the effect of natural convection. *Jet Propul.* 26:786.
11. Kanevsky, J. 1956. Interference during burning in air for nine stationary fuel droplets arranged in a body-centered cubic lattice. *Jet Propul.* 26:788.

ОКИСЛЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ
АЛЮМИНИЯ В СРЕДЕ ПЕРЕГРЕТОГО
ВОДЯНОГО ПАРА**К. А. Авдеев¹, Ф. С. Фролов², С. М. Фролов²**¹Тульский государственный университет
г. Тула, Россия²ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Воспламенение и горение одиночных частиц алюминия в разных средах — предмет многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Тем не менее, анализ опубликованных работ показывает, что еще существуют нерешенные проблемы.

Одна из проблем — отсутствие четкого представления о механизме предпламенного окисления алюминия в среде водяного пара (окисление алюминия в водяном паре рассматривают как один из перспективных способов получения водорода). Во-первых, в литературе имеются кинетические данные лишь для некоторых элементарных химических реакций в узких температурных интервалах (см., например, [1, 2]). Во-вторых, имеется недопустимо большой разброс в предлагаемых значениях эффективных кинетических параметров в эмпирических законах окисления частиц алюминия. Например, в [3] отмечается, что значения эффективной энергии активации, полученные из сравнения расчетов с экспериментальными данными, лежат в пределах от 17 до 100 ккал/моль. В-третьих, нет ясности с влиянием структурных изменений в оксидной пленке на процесс воспламенения частиц. В одних работах (например, в [4]) утверждается, что доминирующее влияние на воспламенение частицы оказывает превращение аморфного оксида в более плотный кристаллический оксид, что ведет к снижению проницаемости пленки и, как следствие, уменьшению скорости окисления металла. В других работах (см., например, [5, 6]) отмечается, что коэффи-

коэффициент линейного расширения алюминия больше, чем у его оксида, и с повышением температуры частицы в плотной оксидной пленке возникают механические напряжения. При определенных условиях (размер частицы, скорость нагрева) напряжения достигают критических значений, что приводит к появлению трещин в оксидной пленке и, как следствие, к резкому снижению ее защитных свойств. В работе [7] температура, при которой оксидная пленка теряет защитные свойства, названа «переходной» температурой, и утверждается, что она является характеристикой вещества. Однако наблюдаемые зависимости предельной температуры среды, при которой воспламеняются частицы металлов, от их размеров позволяют предположить, что «переходная» температура определяется еще и условиями протекания процесса, например интенсивностью теплообмена частицы с окружающей средой [8] и режимом течения окислителя [5].

Обычно для описания воспламенения и горения частиц алюминия используют традиционные модели [9], основанные на эмпирических законах установившегося теплообмена и роста оксидной пленки. С их же помощью по экспериментальным данным определяют значения эффективных кинетических параметров в законе Аррениуса. В [10] предложена модифицированная модель воспламенения частицы алюминия в газообразном кислороде, которая учитывает нестационарный характер теплообмена и неоднородное распределение температуры внутри частицы. Полученные в [10] результаты, показали, что величины эффективных кинетических параметров и задержек воспламенения частиц алюминия, вычисленные по модифицированной модели, могут существенно отличаться от значений, полученных при помощи стандартной модели.

Цель данной работы — применить модель [10] к задаче об окислении частицы алюминия в перегретом водяном паре. Модель основана на уравнении теплового баланса частицы алюминия

$$cm \frac{d\bar{T}}{dt} = \alpha_{\text{eff}} S (T_{g\infty} - T_i) + Sq\rho_{\text{ox}} \frac{dh}{dt}; \quad \bar{T}(0) = T_0; \quad (1)$$

параболическом законе роста толщины оксидной пленки h

$$\frac{dh}{dt} = \frac{K}{h} e^{-E/(R_{\text{Al}}T_i)}; \quad h(0) = h_0 \quad (2)$$

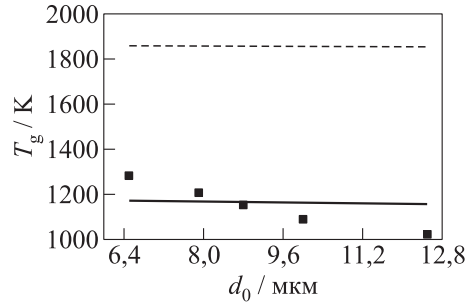


Рис. 1 Зависимость минимальной температуры воспламенения частиц алюминия в перегретом водяном паре при давлении 1 атм: точки — экспериментальные данные [11]; сплошная кривая — расчет по модели (1)–(3) при $K = 12,95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $E = 2,022 \text{ МДж/кг}$, штриховая кривая — расчет по модели (1)–(3) при $K = 1,90 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $E = 2,636 \text{ МДж/кг}$ [3, 11]

и связи между средней температурой \bar{T} и температурой поверхности частицы T_i :

$$\frac{T_i}{T_0} = \sum_{j=0}^3 b_j \left(\frac{\bar{T}}{T_0} \right)^j, \quad (3)$$

где t — время; c — теплоемкость материала частицы; m — масса частицы; $\alpha_{\text{eff}} = \lambda_g (1 + \sqrt{R^2 / (\pi a_g t)}) R^{-1}$ — эффективный коэффициент теплоотдачи; a_g — температуропроводность газа; S — площадь поверхности частицы; $T_{g\infty}$ — температура газа; q — тепловой эффект реакции, отнесенный к массе оксида алюминия; ρ_{ox} — плотность оксидной пленки; R_{Al} — газовая постоянная для алюминия; K — эффективный предэкспоненциальный множитель; E — эффективная энергия активации; b_j — коэффициенты полинома [10] ($b_0 = 0,018809312$; $b_1 = 0,9888$; $b_2 = 2,311276682 \cdot 10^{-3}$; $b_3 = -1,585948717 \cdot 10^{-4}$); индекс 0 соответствует начальным значениям.

Для определения эффективных кинетических параметров K и E в законе роста оксидной пленки задачу (1)–(3) решали численно, добиваясь наилучшего согласия с экспериментальными данными [11]. Считали, что начальная толщина оксидной пленки $h_0 \approx 0,06d_0$ (d_0 — начальный диаметр частицы). Полученные оптимальные

Таблица 1 Эффективные кинетические параметры K и E для воспламенения одиночных частиц алюминия в перегретом водяном паре

$K, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ МДж/кг}$	$\pm \Delta E, \text{ МДж/К}$	Примечание
$1,90 \cdot 10^{-9}$	2,636	—	[3, 11]
$12,95 \cdot 10^{-9}$	2,022	0,033	Эта работа

значения K и E представлены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что полученное значение предэкспонента K отличается более чем в 6 раз от значения, рекомендованного в [3, 11]. На рис. 1 проведено сравнение результатов расчетов минимальной температуры воспламенения сферических частиц алюминия разного диаметра в перегретом водяном паре при значениях K и E , указанных в табл. 1. Видно, что расчет предельной температуры воспламенения по модели (1)–(3) с $K = 12,95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $E = 2,022 \text{ МДж/кг}$ значительно лучше согласуются с экспериментами [11]. Отметим, что в отличие от [11] модель (1)–(3) учитывает нестационарный характер теплообмена частицы с водяным паром и неоднородное распределение температуры внутри частицы, причем основное влияние на результат оказывает первый из названных факторов.

Используя модель (1)–(3) с новыми значениями кинетических параметров K и E , рассчитали время полного окисления одиночных частиц алюминия диаметром 1, 5 и 10 мкм в водяном паре при $T_{g\infty} = 800, 1000$ и 1200 К и $p_{g\infty} = 5, 10$ и 15 атм ($p_{g\infty}$ —

Таблица 2 Свойства Al и Al₂O₃

Материал	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$c, \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$
Al	225,0	1010,0	2689
Al ₂ O ₃	40,0	775,0	3970

Таблица 3 Параметры реакции окисления Al

Реакция	$q, \text{ МДж/кг}$	$K, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ МДж/кг}$
$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}$	9,53	$12,95 \cdot 10^{-9}$	2,022

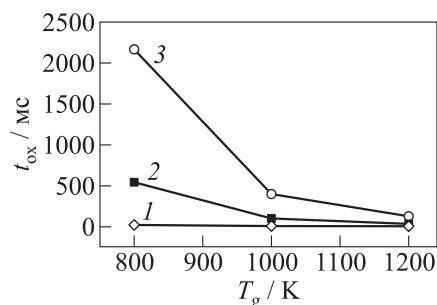


Рис. 2 Расчетное время полного окисления частиц алюминия разного начального диаметра в перегретом водяном паре при $p_{g\infty} = 5$ атм: 1 — 1 мкм; 2 — 5; 3 — 10 мкм

Таблица 4 Расчетное время полного окисления t_{ox} (мс) частиц алюминия в перегретом водяном паре при разных температурах и давлениях

$T_{g\infty}$, К	$p_{g\infty} = 5$ атм			$p_{g\infty} = 10$ атм			$p_{g\infty} = 15$ атм		
	1 мкм	5 мкм	10 мкм	1 мкм	5 мкм	10 мкм	1 мкм	5 мкм	10 мкм
800	21,76	542,20	2167,16	21,76	542,25	2167,20	21,76	542,23	2167,34
1000	<i>3,93</i>	<i>391,90</i>	<i>391,88</i>	<i>3,93</i>	<i>98,02</i>	<i>391,94</i>	<i>3,94</i>	<i>98,04</i>	<i>391,98</i>
1200	<i>1,234</i>	30,78	123,02	<i>1,234</i>	30,774	123,05	<i>1,235</i>	30,779	123,07

Примечание: полужирный шрифт — частица гарантировано воспламеняется и полностью выгорает; курсив — не выполняется условие достижения температуры плавления оксида (2300 К): воспламенение есть, но процесс горения подавляется оксидной пленкой и далее частица медленно окисляется; обычный шрифт — воспламенения нет, частица окисляется.

давление). Под временем полного окисления понимали время, по истечении которого 99,5% массы алюминия превращается в оксид алюминия. Все параметры расчетов представлены в табл. 2 и 3. Результаты расчетов представлены на рис. 2 и в табл. 4.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии температуры водяного пара и диаметра частицы на полное время окисления. Давление пара практически не влияет на время окисления, что согласуется с экспериментальными данными [12, 13]. Из табл. 4 следует, что при определенных условиях одиночные частицы алюминия могут воспламениться в водяном паре (наклонный

и полужирный шрифт). После воспламенения возможно два сценария развития процесса окисления. Согласно первому, вследствие роста оксидной пленки скорость реакции постепенно уменьшается и температура частицы снижается. При втором сценарии скорость окисления частицы остается высокой до завершения процесса.

Первый сценарий обусловлен тем, что частицы, помещенные в горячий пар (800–1200 К), в результате окисления не прогреваются до температуры плавления оксида алюминия (2300 К). В этом случае рост оксидной пленки приводит к снижению температуры частицы (к моменту достижения максимальной температуры поверхности частицы окисляется лишь 10%–20% ее массы) и, как следствие, к переходу от быстропротекающего процесса горения к медленному окислению.

При втором сценарии в результате окисления частица прогревается до температуры плавления оксида алюминия, т. е. выполняется условие быстрого и полного выгорания частицы металла [14], оксид которого обладает защитными свойствами.

Таким образом, в работе предложена модель окисления одиночной частицы алюминия в перегретом водяном паре и получены следующие результаты:

- (1) уточнены значения эффективных кинетических констант в параболическом законе роста оксидной пленки на частице алюминия: $K = 12,95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $E = 2,022 \pm 0,033 \text{ МДж/кг}$;
- (2) показано, что время полного окисления частицы в значительной мере зависит от температуры водяного пара и от начального диаметра частицы;
- (3) установлено, что давление водяного пара практически не влияет на время полного окисления частиц;
- (4) показано, что время полного окисления частиц алюминия с начальным диаметром до 5 мкм в перегретом водяном паре с температурой выше 1200 К не превышает 30 мс.

Полученные результаты можно использовать для оценочных расчетов габаритов и режимных параметров химических реакторов

для производства водорода. В дальнейшем планируется исследовать влияние коллективных эффектов на полученные количественные характеристики процесса окисления плотной газозвеси частиц алюминия в водяном паре, в том числе с учетом детальной кинетики окисления.

Работа выполнена по Государственному контракту № 019-600.2009 по Научно-технической программе Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» на 2009–2012 гг. («Нанотехнология-СГ»), Государственным контрактам № П502 и № П1085 Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., а также при частичной поддержке РФФИ (грант 08-08-00068).

Литература

1. Servaites J., H. Krier, J. C. Melcher, and R. L. Burton. 2001. Ignition and combustion of aluminum particles in shocked $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ and $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ mixtures. *Combust. Flame* 125:1040–54.
2. Бекстед М. В., Лианг У., Паддупаккам К. В. Математическое моделирование горения одиночной алюминиевой частицы (обзор) // ФГВ, 2005. № 6. С. 15–33.
3. Великанова В. Л., Золотко А. Н., Копейка К. М., Полещук Д. И. Критические условия воспламенения взвеси частиц алюминия // Физика аэродисперсных систем, 1978. Вып. 17. С. 54–58.
4. Гуревич М. А., Озеров Е. С., Юринов А. А. О влиянии пленки окисла на характеристики воспламенения алюминия // ФГВ, 1978. № 4. С. 50–55.
5. Tao, H. 2002. Shock wave ignition of aluminum particles. *J. Phys. IV France* 12:105–12.
6. Rosenband, V. 2004. Thermo-mechanical aspects of the heterogeneous ignition of metal. *Combust. Flame* 137:366–75.
7. Глассман И., Меллор А. М., Салливан Х. Ф., Лорендео Н. М. Обзор моделей воспламенения и горения металлов. Принстонский университет, США, 1971 (пер с англ.).

8. Бойко В. М., Лотов В. В., Папырин А. Н. Воспламенение газозвесей металлических порошков в отраженных УВ // ФГВ, 1989. Т. 25. № 2. С. 67–74.
9. Фёдоров А. В., Харламова Ю. В. Воспламенение частицы алюминия // ФГВ, 2003. № 5. С. 65–68.
10. Авдеев К. А., Фролов Ф. С., Борисов А. А., Фролов С. М. Модель воспламенения частицы алюминия // В кн. Актуальные проблемы российской космонавтики: Труды XXXII Академических чтений по космонавтике. — М.: Комиссия РАН, 2008. С. 179–180.
11. Гуревич М. А., Лапкин К. И., Озеров Е. С. Предельные условия воспламенения частицы алюминия // ФГВ, 1970. № 2. С. 172–176.
12. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. — М.: Наука, 1972.
13. Бекстед М. В. Анализ данных по времени горения частиц алюминия // ФГВ, 2005. № 5. С. 55–69.
14. Озеров Е. С. Основы теории воспламенения газодисперсных систем. — Л.: Изд-во ЛПИ, 1978.

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ СУСПЕНЗИОННЫХ ТОПЛИВ В ВОЗДУХЕ

**А. А. Борисов, И. В. Колбанёв, А. Н. Стрелецкий,
К. Я. Трошин, С. М. Фролов, Ф. С. Фролов**

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

В последние годы в ИХФ РАН активно развивается метод механической активации смесей энергоемких материалов и создания механоактивированных энергетических композитов (МАЭК) [2, 1]. Это направление является новым, и его возможности реализованы далеко не полностью.

Цель данной работы — исследование самовоспламенения нового суспензионного горючего с добавками механоактивированных нанокompозитных порошков энергоемких материалов. Во всех исследованных суспензионных горючих в качестве жидкого топлива использовали *n*-гептан, а в качестве диспергированной твердофазной добавки — смеси активированных нанодисперсных порошков трех видов: (1) Mg–MoO₃, (2) Al–MoO₃ и (3) тефлон–MoO₃. Эксперименты по измерению задержек самовоспламенения суспензионных горючих в смесях с воздухом проводили в статической установке перепускного типа с внутренним диаметром реактора 120 мм в диапазоне температур от 560 до 660 К при давлении 1,4–1,5 ата.

Навеску исследуемого суспензионного горючего помещали в U-образную трубку, один конец которой выходил в реактор, а другой соединялся с камерой высокого давления через электромагнитный клапан. Навеска суспензионного горючего, подаваемого через U-образную трубку в реактор, соответствовала массе, необходимой для создания в реакторе стехиометрической (в среднем) воздушной смеси. После открытия клапана диспергированное в потоке холодного воздуха горючее вносилось в нагретый до заданной температуры реактор и смешивалось с горячим воздухом. Время открытия клапана составляло 0,2 с. Температурные измерения, проведенные

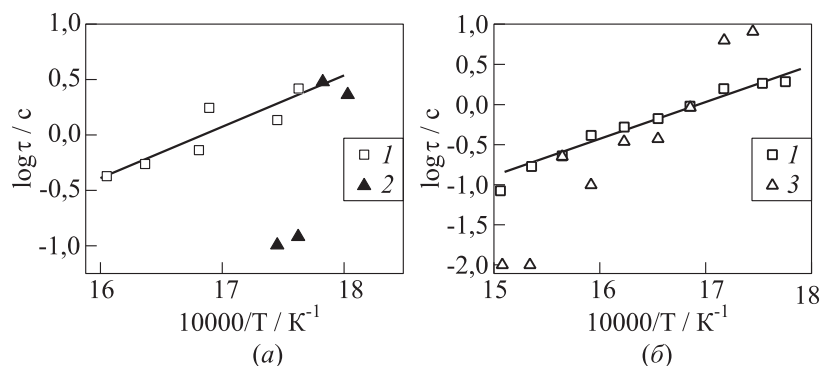


Рис. 1 Измеренные зависимости задержек воспламенения от температуры: 1 — н-гептан; 2 — суспензионное горючее $n\text{-C}_7\text{H}_{16} + 2,5\%$ ($2\text{Mg} + \text{MoO}_3$); 3 — суспензионное горючее $n\text{-C}_7\text{H}_{16} + 2,5\%$ ($\text{Al} + \text{MoO}_3$). Результаты получены по записям свечения (а) и давления (б)

ранее, показали, что за это время происходит прогрев выпускаемого в реактор компонента до заданной температуры, а также образование топливно-воздушной смеси.

Время задержки самовоспламенения определяли как промежуток времени от момента окончания перепуска горючего в реактор до момента взрыва смеси. Для визуализации процесса самовоспламенения проводили скоростную видеосъемку. Для этого из реактора удаляли полусферическую вставку, а плоский фланец реактора заменяли на оптическое окно диаметром 120 мм и толщиной 20 мм. Окно было изготовлено из кварцевого стекла марки КУ-1. Съемку проводили цифровой скоростной камерой Casio с частотой 600 кадров/с.

На рис. 1 в аррениусовских координатах представлены измеренные задержки самовоспламенения суспензионных горючих в сравнении с задержками самовоспламенения н-гептана. Важнейшая особенность воспламенения суспензионных горючих, содержащих механоактивированные нанодисперсные порошки Mg-MoO_3 и Al-MoO_3 , — наличие некоторого порогового значения температуры реактора, при котором изменяется характер воспламенения. При температурах ниже порогового значения задержки воспламенения

суспензионных горючих совпадают (в пределах ошибки измерения) с задержками воспламенения *n*-гептана. При температурах выше порогового значения задержки воспламенения резко уменьшаются до уровня десятков миллисекунд. Отметим, что более точное определение таких коротких задержек воспламенения в рамках используемой методики невозможно. Из осциллограмм давления, полученных при самовоспламенении смеси на стадии перепуска, следует, что резкое повышение давления, соответствующее взрыву смеси, начинается спустя очень короткое время (50–60 мс) после начала истечения в реактор воздушной струи, содержащей диспергированное суспензионное горючее.

На рис. 2 представлены результаты скоростной видеосъемки процесса самовоспламенения суспензионного горючего. При поступлении холодной струи воздуха в реактор отдельные порции горючего попадают на горячие стенки реактора и воспламеняются (см. кадры 001–022). Однако воспламенение этих порций не вызывает зажигания всей смеси в целом, поскольку к соответствующему моменту времени топливно-воздушная смесь еще не образовалась. Зажигание смеси происходит позже (см. кадр 023), а его дальнейшее распространение происходит очень быстро. По оценкам, скорость распространения пламени на рис. 2 составляет 30–50 м/с, что, по видимому, соответствует режиму индукционного (спонтанного) горения.

Наиболее низкое пороговое значение температуры стенок реактора (~ 567 К) характерно для суспензионных горючих с добавками механоактивированных частиц Mg–MoO₃. Для суспензионных горючих с добавками частиц Al–MoO₃ пороговое значение температуры заметно выше и составляет ~ 640 К для состава *n*-C₇H₁₆ + (Al–MoO₃) и ~ 650 К для состава *n*-C₇H₁₆ + (2Al–MoO₃).

Эксперименты показали, что суспензионные горючие с энергетическими добавками на основе активированного тефлона не имеют такого порогового значения: их задержки воспламенения практически совпадают с задержками воспламенения *n*-гептана в изучаемом диапазоне температур и давлений.

Таким образом, в работе проведены экспериментальные исследования самовоспламенения суспензионных горючих на основе жидкого *n*-гептана с добавками частиц энергоемких нанокompозитов.

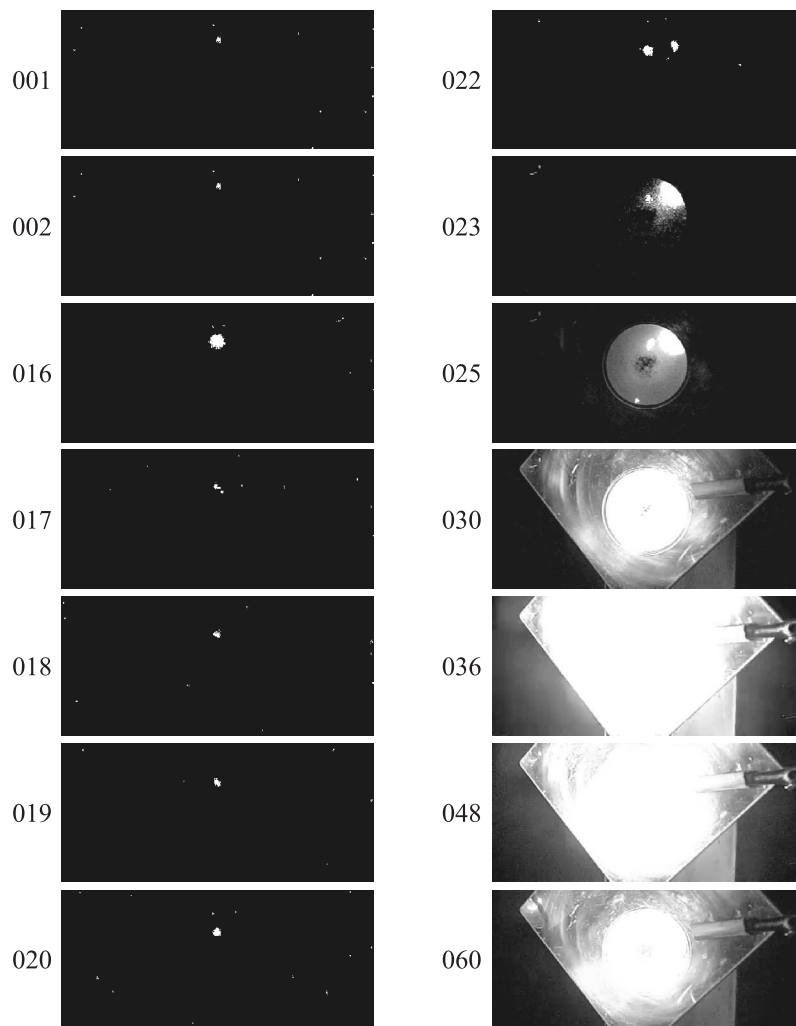


Рис. 2 Кадры скоростной видеосъемки, полученные при самовоспламенении суспензионного горючего $n\text{-C}_7\text{H}_{16} + 5\% (2\text{Mg} + \text{MoO}_3)$ на стадии перепуска в реактор. Температура реактора 616 К (353 °С)

Показано, что

- (1) начиная с некоторых пороговых значений температуры реактора, частицы механоактивированных нанокompозитов могут резко сокращать задержки самовоспламенения смесей суспензионных горючих с воздухом;
- (2) скорости горения воздушных смесей таких суспензионных горючих на 1,5–2 порядка превышают скорости нормального распространения пламени в воздушных смесях чистого углеводородного горючего;
- (3) кинетика самовоспламенения суспензионных топлив на основе н-гептана при температурах, превышающих пороговое значение, по-видимому, определяется кинетикой воспламенения металла в кислороде воздуха или в результате реакции с твердым окислителем внутри «сухой» частицы нанокompозита [3], временем смесеобразования и кинетикой окисления углеводородного горючего;
- (4) наиболее активным (с наименьшим зарегистрированным пороговым значением температуры) является суспензионное горючее с добавкой механоактивированного нанокompозита Mg–MoO₃;
- (5) для суспензионных горючих с добавками механоактивированного нанокompозита Al–MoO₃ пороговое значение температуры выше, чем для горючего с добавками частиц Mg–MoO₃;
- (6) для суспензионных горючих с добавками механоактивированного нанокompозита тефлон–MoO₃ порогового значения температуры не обнаружено. Для таких горючих задержки воспламенения оказались такими же, как для чистого н-гептана в рассмотренном диапазоне температур.

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов № П502 и № П1085 по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. и № 019-600.2009 по Научно-технической программе Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к

другим отраслям техники и массовому производству» на 2009–2012 гг. («Нанотехнология-СГ»).

Литература

1. Долгобородов А. Ю., Махов М. Н., Колбанёв И. В., Стрелецкий А. Н. Состав пиротехнический механоактивированный. Патент от 27 августа 2004 года RU № 2235085.
2. Долгобородов А. Ю., Махов М. Н., Колбанёв И. В., Стрелецкий А. Н., Фортов В. Е. Детонация в смеси алюминий-фторопласт // Письма в ЖЭТФ, 2005. Т. 81. № 7. С. 395–398.
3. Фролов Ф. С., Фролов С. М. Механизм самовоспламенения капель суспензионных горючих // Горение и взрыв / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2010. Вып. 3. С. 124–128.

МЕХАНИЗМ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ КАПЕЛЬ
СУСПЕНЗИОННЫХ ГОРЮЧИХ**Ф. С. Фролов, С. М. Фролов**ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Один из перспективных способов повышения эффективности рабочего процесса в двигателях внутреннего сгорания, включая поршневые двигатели, а также жидкостные ракетные и прямоточные воздушно-реактивные двигатели, — использование суспензионных горючих с добавками ультрадисперсных частиц механоактивированных нанокompозитных порошков энергоемких материалов, содержащих металлическое горючее (например, Mg или Al) и твердый окислитель (например, MoO₃ или фторопласт). Реакционная способность таких порошков характеризуется исключительно высокой температурной чувствительностью, обусловленной химическим взаимодействием между активированными компонентами.

Экспериментальные исследования самовоспламенения суспензионных горючих с добавками частиц энергоемких нанокompозитов в статической установке перепускного типа показали [1], что, начиная с некоторых «пороговых» значений температуры реактора, частицы механоактивированных нанокompозитов значительно (более чем на порядок) сокращают задержки самовоспламенения смесей суспензионных горючих с воздухом по сравнению с воздушной смесью чистого жидкого горючего. При использовании n-гептана в качестве горючей жидкости наиболее активной добавкой (2,5 % (вес.)), приводящей к наименьшему «пороговому» значению температуры (около 567 К), оказался механоактивированный нанокompозит Mg–MoO₃.

Испытания, выполненные нами совместно с Владимирским государственным университетом на четырехцилиндровом дизеле воздушного охлаждения типа 4Ч10,5/12 с рабочим объемом 4,16 л производства Владимирского тракторного завода, показали, что применение дизельного топлива с добавками механоактивирован-

ного нанокompозита Mg–MoO₃ (1, 2, 3, 4 и 5 % (вес.)) приводило к таким положительным эффектам как (1) снижение максимальной скорости нарастания давления газов в цилиндре; (2) снижение максимального давления газов; (3) увеличение полноты сгорания дизельного топлива. При работе на суспензионном горючем индикаторный коэффициент полезного действия (КПД) дизеля возрастал на 10%–12%, что в идеале означало уменьшение расхода дизельного топлива до 10%–12%.

Чтобы объяснить описанные выше экспериментальные данные, необходимо детальное исследование поведения капель такого горючего в камере сгорания. Одно из возможных объяснений наблюдаемым эффектам — «микровзрыв» капель суспензионного горючего вследствие быстрой экзотермической реакции между активированными компонентами в частицах нанокompозита при их прогреве внутри капли. Как известно, «микровзрывы» капель приводят к гомогенизации топливно-воздушной смеси и повышению полноты сгорания [2]. Цель данной работы — на основе теоретического анализа прогрева капель дизельного топлива при их испарении, самовоспламенении и горении выяснить, достигаются ли внутри капли условия для ее «микровзрыва».

Для определенности рассматривали капли n-тетрадекана (индивидуальный углеводород, часто используемый для моделирования дизельного топлива) и n-гептана с малыми добавками ультрадисперсных частиц механоактивированного нанокompозита Mg–MoO₃. В качестве условия «микровзрыва» приняли прогрев жидкости в капле до «пороговой» температуры $T_{th} = 567$ К, обнаруженной экспериментально в [1]. Прогрев капли рассчитывали, используя вычислительную программу [3], позволяющую проследить за эволюцией пространственных распределений скорости, плотности, температуры и концентраций компонентов в капле и в газе на основе решения системы сопряженных нестационарных дифференциальных уравнений неразрывности, многокомпонентной диффузии и теплопроводности, записанных в сферической системе координат, при переменных теплофизических свойствах веществ и постоянном давлении. Влиянием частиц нанокompозита на прогрев и испарение капли пренебрегали.

На рис. 1 показаны результаты расчета динамики прогрева испаряющейся капли n-тетрадекана начального диаметра $d_0 = 30$ мкм

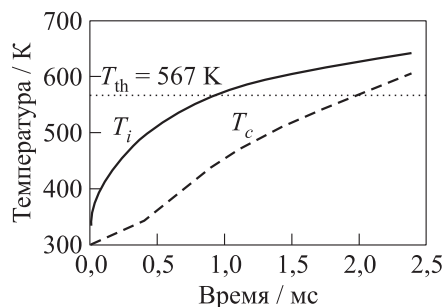


Рис. 1 Расчетные зависимости температуры поверхности T_i (сплошная кривая) и температуры центра T_c (штриховая кривая) капли н-тетрадекана начального диаметра 30 мкм в воздухе с температурой 1000 К при давлении 50 атм. Начальная температура капли 300 К. Пунктирная горизонтальная линия соответствует «пороговому» значению температуры $T_{th} = 567$ К, при которой наступает «микровзрыв» капли. Критическая температура н-тетрадекана $T_* = 694$ К

в воздухе с температурой $T = 1000$ К при давлении $p = 50$ атм. Динамика прогрева иллюстрируется расчетными зависимостями температуры поверхности капли T_i и температуры в центре капли T_c от времени. Пунктирная горизонтальная линия соответствует «пороговому» значению температуры $T_{th} = 567$ К, при которой наступает «микровзрыв» капли. Видно, что для капли диаметром 30 мкм условие «микровзрыва» выполняется при времени $t \geq 1$ мс. Параметрические расчеты для капель начальным диаметром $d_0 = 10$ и 20 мкм показали, что для таких капель условие микровзрыва выполняется еще раньше, при $t \geq 0,2-0,5$ мс, причем давление не оказывает существенного влияния на результат (при изменении p в пределах от 20 до 60 атм). Снижение температуры воздуха до 800 К приводит к тому, что для капли диаметром 30 мкм условие «микровзрыва» выполняется при $t \geq 1,5$ мс.

Отметим, что в условиях дизеля задержка воспламенения всегда $t_{ign} \geq 0,7-1,0$ мс [3]. Это связано с конечной скоростью химических превращений, диффузионным торможением реакции, а также с конечным временем распада топливной струи. Таким образом, проведенные расчеты показывают, что в условиях такта сжатия

дизеля ($p = 30\text{--}60$ атм, $T = 800\text{--}1000$ К, $d_0 = 10\text{--}30$ мкм) характерное время «микровзрыва» капли суспензионного горючего с малыми добавками ультрадисперсных частиц механоактивированного нанокompозита Mg–MoO₃ сопоставимо с задержкой самовоспламенения углеводородного горючего. Поэтому повышение индикаторного КПД дизеля в экспериментах, описанных выше, можно, по-видимому, объяснить «микровзрывом» капель и гомогенизацией заряда топливно-воздушной смеси.

Обратимся теперь к экспериментам [1] с суспензионным горючим на основе *n*-гептана. Прежде всего, отметим, что критическая температура *n*-гептана равна $T_* = 540,2$ К. Поскольку «пороговое» значение температуры $T_{th} = 567$ К $> T_*$, при испарении капель *n*-гептана с добавками ультрадисперсных частиц механоактивированного нанокompозита Mg–MoO₃ условие «микровзрыва» не выполняется. Поэтому для явлений, наблюдаемых в экспериментах [1], следует искать другие объяснения, не связанные с «микровзрывом» капель. В частности, как одно из объяснений резкого снижения задержки самовоспламенения при $T > T_{th}$ можно рассматривать реакцию наноразмерного магния с кислородом воздуха или с MoO₃ внутри «сухой» частицы нанокompозита.

Таким образом, в работе проведен анализ возможных механизмов самовоспламенения капель *n*-тетрадекана и *n*-гептана с добавками ультрадисперсных частиц механоактивированного нанокompозита Mg–MoO₃. Показано, что в условиях такта сжатия дизеля характерное время «микровзрыва» капли суспензионного горючего, вызванного химическим взаимодействием между активированными компонентами внутри капли, сопоставимо с задержкой самовоспламенения *n*-тетрадекана. Следовательно, в этих условиях возможны «микровзрывы» капель, приводящие к гомогенизации заряда топливно-воздушной смеси и повышению эффективности сжигания топлива. В отличие от капель *n*-тетрадекана для капель *n*-гептана с добавками ультрадисперсных частиц механоактивированного нанокompозита Mg–MoO₃ условие «микровзрыва» не выполняется. Наблюдаемое в опытах снижение задержки самовоспламенения при температурах выше «порогового» значения можно объяснить, например, реакцией наноразмерного магния с кислородом воздуха или с MoO₃ внутри «сухой» частицы нанокompозита.

Работа выполнена по Государственному контракту № 019-600.2009 по Научно-технической программе Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» на 2009–2012 гг. («Нанотехнология-СГ»), Государственным контрактам № П502 и № П1085 по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., а также при частичной поддержке РФФИ (проекты 08-08-00068 и 07-08-00558).

Литература

1. Борисов А. А., Колбанёв И. В., Стрелецкий А. Н., Трошин К. Я., Фролов С. М., Фролов Ф. С. Самовоспламенение суспензионных топлив в воздухе // Горение и взрыв / Под ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2010. Вып. 3. С. 118–123.
2. Фролов С. М., Посвянский В. С., Басевич В. Я., Беляев А. А., Esmilaire O., Jablon S., Schmelzle P. Горение чистого и эмульгированного топлива // В сб. «Совершенствование мощностных, экономических и экологических показателей ДВС» / Под ред. В. В. Эфроса, А. Н. Гоца. — Владимир: Изд-во ВлГУ, 2001. С. 29–33.
3. Фролов С. М., Басевич В. Я., Фролов Ф. С., Борисов А. А., Сметанюк В. А., Авдеев К. А., Гоц А. Н. Корреляция между испарением и самовоспламенением капли // Химическая физика, 2009. Т. 28. № 5. С. 3–18.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЭФФЕКТОВ ГОРЕНИЯ
СФЕРИЧЕСКОГО ЗЕРНА НИТРОЭФИРНОГО
ПОРОХА С ГЛОБАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

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

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Горение пороха — сложнейший физико-химический процесс, и его численное моделирование в настоящее время невозможно без значительных упрощений. Тем не менее, в последние годы, благодаря ощутимому прогрессу исследований, были разработаны новые подходы и модели (см., например, обзор [1]), которые позволяют с хорошей точностью воспроизводить расчетным путем основные свойства волны горения в порохе и разнообразные количественные характеристики, наблюдаемые в эксперименте. Это открывает возможности использовать соответствующие подходы и, прежде всего, модели с глобальной кинетикой, которые опираются на упрощенные механизмы химических превращений, в задачах многомерного моделирования внутрикамерных процессов.

Нами разработана своя версия модели с глобальной кинетикой для задачи о воспламенении и горении сферического порохового зерна. В качестве объекта выбран бутантриол тринитрат (БТТН) — жидкий нитроэфир, который по характеристикам горения близок к нитроглицерину. Опираясь на имеющуюся информацию относительно свойств БТТН и следуя рекомендациям, изложенным в [1], относительно механизмов химических превращений, нами подобрана упрощенная схема реакций и входные параметры модели и проведены расчеты, которые показали хорошее согласие

между численным моделированием и экспериментом по основным характеристикам стационарного горения. Затем была проведена серия расчетов по горению сферического зерна БТТН при давлении, изменяющемся во времени по заданному закону. Результаты расчетов в единой постановке воспроизводят нестационарные эффекты, которые наблюдаются при горении пороха в ракетных двигателях на твердом топливе и ствольных установках. К их числу относятся переходные процессы установления стационарного горения при зажигании пороха и при скачкообразных изменениях давления с одного уровня на другой, погасание пороха при сбросе давления, а также увеличение скорости горения вследствие дивергенции потоков тепла и массы по мере уменьшения диаметра зерна и при прогрессивно возрастающем давлении.

Ниже приводится краткая информация о модели и результатах расчетов.

Бутантриол тринитрат $C_4H_7N_3O_9$, выбранный в качестве объекта исследования, — это жидкий нитроэфир с плотностью $1,52 \text{ г/см}^3$, энтальпией образования -389 кДж/моль и расчетной температурой горения 3303 К . Продукты горения имеют молекулярный вес $26,0 \text{ г/моль}$ и состав (в мольных %): $16\% \text{ N}_2$, $31\% \text{ H}_2\text{O}$, $25\% \text{ CO}$, $19\% \text{ CO}_2$ и $5\% \text{ H}_2$. Модель разработана в одномерном приближении в рамках классического подхода, изложенного в [2], применительно к задаче о воспламенении и горении сферического зерна БТТН, помещенного в неподвижный инертный газ с заданной температурой. Модель включает систему нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных, которые описывают многокомпонентную диффузию, теплопроводность и химические реакции отдельно для конденсированной и газовой фаз. Уравнения дополнены условиями «сшивки» решения на поверхности зерна и граничными условиями на большом расстоянии от зерна. Для решения задачи использована неявная разностная схема с матричной прогонкой и подвижной адаптивной расчетной сеткой, сгущающейся вблизи поверхности зерна, радиус которого уменьшается по мере горения. Ранее модель была опробована в [3] на более простом объекте.

Химическое превращение БТТН протекает в три стадии, включая эндотермическую стадию разложения нитроэфира с образованием NO_2 и органических молекул (в нашей схеме — альдегидов), а

также две экзотермические стадии: окисление альдегидов с участием NO_2 и NO и завершающие реакции, в ходе которых происходит восстановление NO до N_2 . Глобальный механизм этого превращения включает 7 брутто-реакций аррениусовского типа, в которых участвуют 9 промежуточных и конечных продуктов. Разложение БТГН и частичное превращение альдегидов под действием NO_2 начинается в к-фазе вблизи поверхности зерна. Глубина этих реакций сравнительно невелика, и предполагается, что образующиеся продукты (газы) удерживаются жидкой фазой до тех пор, пока жидкость не выйдет на поверхность частицы, испарится и перейдет вместе с удерживаемыми реагентами в газовую фазу, где химическое превращение продолжается.

Кинетические константы брутто-реакций выбраны с учетом литературных данных и предварительных расчетов. В ходе этих расчетов достигнуто приемлемое согласие между результатами моделирования и экспериментом по основным характеристикам стационарного горения БТГН. В качестве примера приведем результаты расчета для давления 20 атм (в скобках даны экспериментальные значения, взятые из [1]): скорость горения 4,7 (4,2) мм/с с показателем степени по давлению 0,9 (0,86) и температурным коэффициентом $5,2(4,5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, температура поверхности пороха 500 (около 600) К, температура в «темной зоне» 1200(1500) К и ширина «темной зоны» 3 (4) мм. На рис. 1 показан расчетный профиль температуры в волне горения.

Хотя путем уточнений кинетических констант можно добиться лучшего согласия по указанным характеристикам, мы этого не делали и перешли к основной части исследования — анализу неста-

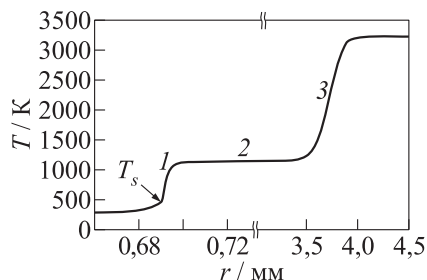


Рис. 1 Расчетный профиль температуры в волне горения в сферическом зерне БТГН начального радиуса $r_0 = 1$ мм при постоянном давлении $p = 20$ атм: T_s — температура поверхности зерна; 1 — первичное пламя; 2 — «темная зона», 3 — вторичное пламя

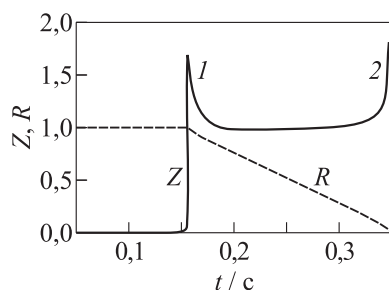


Рис. 2 Расчетные зависимости скорости горения ($Z = u/u^0$) и радиуса сферического зерна ($R = r/r_0$) модельного пороха БТГН от времени при постоянном давлении $p = 20$ атм и начальном радиусе зерна $r_0 = 1$ мм: 1 — переходная фаза после зажигания пороха; 2 — фаза ускорения горения при малом радиусе зерна

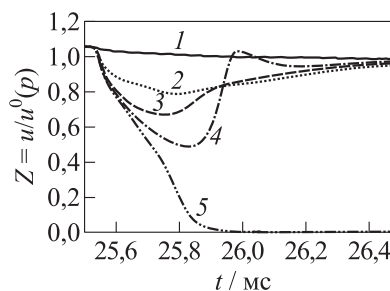


Рис. 3 Отклик горения сферического порохового зерна БТГН начального радиуса 1 мм на сброс давления от 100 до 40 атм при разных характерных временах спада давления: 1 — 1 мс; 2 — 0,2; 3 — 0,15; 4 — 0,14; 5 — 0,135 мс

ционарных режимов горения порохового зерна. Нестационарные явления при горении пороха хорошо известны. Их изучению посвящены многочисленные публикации (см., например, монографии [4–6]). В нестационарных режимах порох горит со скоростью, которая может отличаться от стационарного значения $u^0(p)$ по разным причинам. Для порохового зерна, горящего при постоянном давлении, расчет дает два нестационарных эффекта (рис. 2): (1) переходный процесс установления стационарного режима горения после зажигания пороха и (2) увеличение скорости горения зерна по мере того, как его диаметр уменьшается и становится исчезающе малым.

Расчеты, проведенные при давлении, которое изменялось в процессе горения по некоторому заданному закону, выявили, в дополнение к перечисленным выше, еще три нестационарных эффекта: (3) переходный процесс установления стационарного режима горения при быстром увеличении давления с одного уровня до другого; (4) аналогичный процесс (вплоть до погасания пороха) при сбросе давления с одного уровня до другого и (5) увеличение скорости го-

рения пороха относительно $u^0(p)$ при прогрессивно возрастающем давлении (такой характер изменения давления имеет место при выстреле в ствольной установке).

Нестационарные режимы горения анализировали с помощью функции отклика $Z(t) = u(t)/u^0(p)$, которую вычисляли как отношение мгновенной скорости горения к стационарной скорости, являющейся известной функцией давления. На рис. 3 представлены примеры зависимостей функции отклика горения от времени для сферического порохового зерна начального радиуса 1 мм при сбросе давления от 100 до 40 атм с характерным временем от 1 до 0,135 мс. Видно, что быстрый сброс давления приводит к погасанию пороха.

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

Литература

1. Beckstead, M. W., K. Puduppakkam, P. Thakre, and V. Yang. 2007. Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients. *Progr. Energy Combust. Sci.* 33:497–551.
2. Вильямс Ф. А. Теория горения. — М.: Наука, 1971.
3. Посвянский В. С., Фролов С. М., Ермолаев Б. С., Беляев А. А. Сопряженная модель воспламенения и горения частицы энергетического материала с учетом реакций в газовой и конденсированной фазах // Горение и взрыв / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2009. Вып. 2. С. 58–61.
4. Новожилов Б. В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. — М.: Наука, 1973.
5. Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б. Теория нестационарного горения пороха. — М.: Наука, 1975.
6. Ассовский И. Г. Физика горения и внутренняя баллистика. — М.: Наука, 2005.

ЦИРКОНИЙ: ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

Г. П. Кузнецов¹, Н. Г. Берёзкина², И. Г. Ассовский¹,
И. О. Лейпунский², В. И. Колесников-Свинарёв¹

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²ИНЭПХФ РАН

г. Москва, Россия

Среди энергоёмких металлов, применяемых в пиротехнических составах, порохах и ракетных топливах [1, 2], цирконий и продукты его горения отличает особая термостойкость (табл. 1). Это свойство делает цирконий привлекательным не только для использования в энергоёмких материалах, но и для получения новых керамик [4, 5]. По этой причине большое значение, наряду с термохимическими характеристиками горения циркония, имеет также морфология продуктов его горения.

Таблица 1 Теплофизические характеристики энергоёмких металлов и их соединений, 0,1 МПа [3]

Вещество	Молекулярная масса M	ρ , г/см ³	$T_{\text{плав}}$, °С	$T_{\text{кип}}$, °С
Al	27	2,7	660	2520
Al ₂ O ₃	102	3,97	2047	2980
AlN	41	3,13	2227	
Mg	24	1,74	650	1107
MgO	40	3,58	2825	3600
Ti	48	4,5	1608	3287
TiO ₂	80	3,84	1870	2927
TiN	62	5,43	2950	
Zr	91	6,45	1852	4340
ZrO ₂	123	5,68	2900	4300
ZrN	105	7,09	2980	

Несмотря на давнюю историю применения циркония, литературные данные о продуктах его горения носят отрывочный характер. Из недавних экспериментальных исследований следует отметить работу [4], в которой изучались продукты горения на воздухе промышленного порошка циркония, насыпанного на подложку.

В настоящем сообщении рассматриваются результаты выполненного в 2009 г. совместного (ИХФ и ИНЭПХФ РАН) экспериментального исследования конденсированных продуктов горения свободной одиночной частицы циркония в среде смеси кислорода и азота в интервале давлений от 1 до 20 атм. Показано, что отличительной особенностью морфологии продуктов является образование полых сфер. Установлены зависимости от давления толщин сфер, распределений частиц продуктов по размерам, а также корреляции между диаметром и толщиной сферы.

Экспериментальная установка и методика исследования. На рис. 1 представлена схема специальной камеры, в которой исследовалось горение одиночных частиц Zr и осуществлялся отбор конденсированных продуктов горения. Частица 9 зажигалась (через прозрачное окно 3) световым импульсом от рубинового лазера ГОР-300 (длина волны 0,69 мкм), длительность импульса 6–7 мс).

В опытах использовались сферические частицы Zr диаметром 150 мкм (рис. 2, а). Сферичность получали путем лазерного оплавления в атмосфере аргона пластинки, изготовленной из спрессованного порошка циркония. При этом также достигалась определенная дегазация циркония от растворенных в нем газов. Вместе с тем, пластичность исходного порошка циркония указывала на малое содержание растворенных газов или соединений циркония с азотом, водородом, кислородом или углеродом. Одиночные частицы циркония сжигались в среде 20% O₂ + 80% N₂.

Для изучения морфологии конденсированных продуктов горения частицы продуктов улавливались в холодную металлическую чашку 1. Положение чашки могло меняться с целью гашения материнской частицы в различные моменты процесса горения (рис. 2, б и в). Морфологические характеристики определялись с помощью оптической и электронной микроскопии. Для определения строения и распределения по размерам частиц продуктов горения использовали сканирующий микроскоп Philips 515 в режиме регистрации

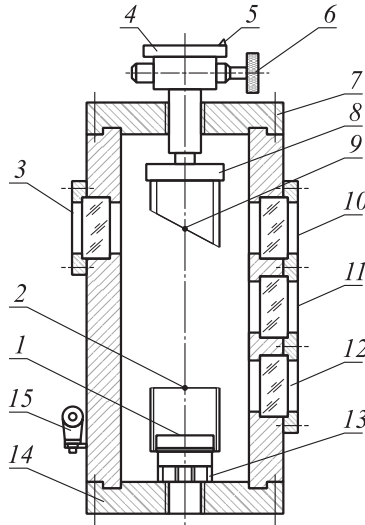


Рис. 1 Схема камеры сгорания: 1 — металлическая чашка для улавливания конденсированных продуктов горения свободной частицы; 2 — сеть микротермопар; 3 — окно для зажигающего лазерного луча; 4 — устройство для прикрепления камеры к электромагнитному замку; 5 — сенсорный контакт; 6 — вентиль; 7 — верхняя крышка; 8 — устройство для фиксирования частицы при зажигании; 9 — положение частицы в момент зажигания; 10–12 — окна; 13 — устройство для фиксации термопар; 14 — нижняя крышка; 15 — реперная лампа

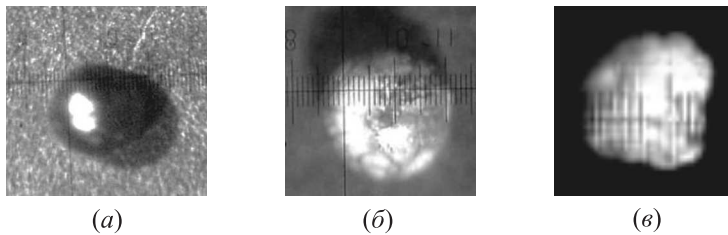


Рис. 2 Фотографии исследованных частиц: (а) исходная частица циркония; (б) недогоревшая частица; (в) материнская частица в конце горения ($P = 5$ атм)

вторичных электронов при увеличениях от $\times 63$ до $\times 32000$. Для получения цифровых изображений и их обработки применяли программно-аппаратный комплекс, разработанный в ИНЭПХФ РАН.

Результаты исследования. Установлено, что морфология продуктов горения одиночных частиц существенно зависит от давления окисляющей среды. В исследованном интервале давлений значительная доля частиц продукта представляла собой стеклообразные полые сферы. Для измерения толщин полученные сферы были частично разрушены.

При давлении 1 атм 95% частиц к-фазы продукта представляли собой сферы диаметром от 5,5 до 40 мкм (средний диаметр $10,8 \pm \pm 0,4$ мкм) (рис. 3). Толщины стенок микросфер составляли 0,08–0,4 мкм (средняя толщина — 0,26 мкм.). Вероятность наличия корреляции между диаметром микросферы и толщиной стенки была близка к 90%.

При давлении 5 атм материнская частица превращалась в частицу размером от 150 до 200 мкм белого цвета с развитой поверхностью, напоминающей плод малины. Кроме того, 73% частиц продуктов горения представляли собой фрагменты неправильной формы с поперечными размерами от 2 до 42 мкм. Средний размер частиц — 10,3 мкм. В 27% случаев частицы имели сферическую

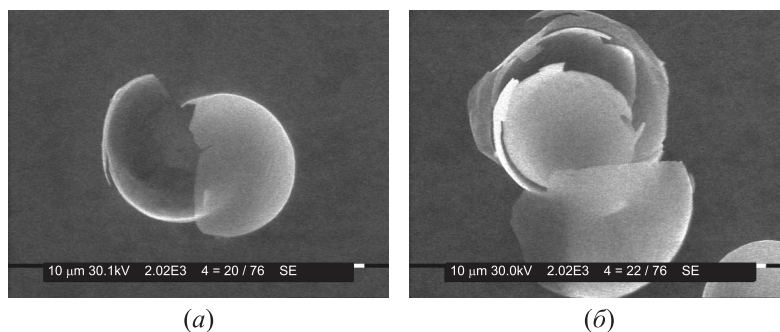


Рис. 3 Электронно-микроскопические изображения частиц продуктов горения одиночной капли циркония при давлении 1 атм ($80\% \text{N}_2 + 20\% \text{O}_2$)

форму с диаметром от 3 до 43 мкм (иногда сильно деформированную). Средний диаметр сферических частиц — $15,4 \pm 0,5$ мкм. Полые микросферы имели размеры от 5 до 41 мкм. Толщина стенки изменялась в пределах от 0,08 до 2,2 мкм. Средняя толщина стенки была равна $1,0 \pm 0,5$ мкм. Наблюдались фрагменты полых микросфер, частично заполненных рыхлыми отложениями, состоящими из субмикронных частиц. Среди частиц неправильной формы встречались многослойные структуры толщиной 4–6 мкм, состоящие из пластинок толщиной около 0,3 мкм, а также структуры, представляющие смесь плоских пластинок толщиной 0,2–0,3 мкм и спекшихся субмикронных частиц диаметром 0,2–0,6 мкм.

При давлении 20 атм исходная материнская частица превращалась в две частицы белого цвета с диаметрами от 130 до 170 мкм. Кроме того, 96% частиц продуктов представляли собой фрагменты неправильной формы с поперечными размерами от 0,7 до 113 мкм со средним размером $15 \pm 1,3$ мкм. Оставшиеся 4% частиц представляли собой полые сферы (иногда сильно деформированные) с диаметрами от 3 до 43 мкм. Средний диаметр таких частиц был равен $15,4 \pm 0,5$ мкм. Толщины стенок изменялись в пределах от 0,4 до 5 мкм. Средняя толщина стенок — $1,2 \pm 0,5$ мкм.

Осциллограммы записи свечения горячей частицы для рассмотренных случаев давлений указывали на пульсирующий характер горения. Наибольшая амплитуда колебаний свечения наблюдалась при давлении 1 атм. Время горения (по свечению) для всех трех рассмотренных случаев изменялось в пределах от 170 до 200 мс. В ряде случаев длины камеры не хватало для полного сгорания частицы. По этой причине в дальнейших исследованиях механизма образования и химического состава полых сфер в продуктах горения циркония будет использоваться метод сжигания частицы в падающей камере.

Литература

1. Шидловский А. А. Основы пиротехники. — М: Машиностроение, 1973. 280 с.
2. Ассовский И. Г. Физика горения и внутренняя баллистика. — М: Наука, 2005. 357 с.

3. Физические величины. Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Атомиздат, 1991. 1232 с.
4. Дитц А. А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе. Дис. ... канд. техн. наук. Томск, ТПУ, 2006.
5. Лемперт Д. Б., Нечипоренко, Манелис Г. Б.. О возможности создания сверхплотных смесевых твердых ракетных топлив с плотностью выше 2,2 кг/л // В сб. «Современные проблемы химической и радиационной физики» / Под. ред. И. Г. Ассовского, Ф. А. Берлина, Г. Б. Манелиса, А. Г. Мержанова. — Черноголовка: ОИХФ, 2009. С. 245–249.

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДВУХОСНОВНЫХ ПОРОХОВ ПРИ ЗАЖИГАНИИ
СО₂-ЛАЗЕРОМ

А. Зенин¹, К. Дзанотти², П. Джулиани²

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²CNPM-C.N.R.

г. Милан, Италия

Процессы зажигания порохов в прошлом веке активно изучались как экспериментально, так и теоретически. Критический обзор этих работ был сделан еще в [1]. Актуальность этой проблемы сохраняется и в настоящее время. Особый интерес представляет получение характеристик зажигания порохов с помощью инфракрасного излучения СО₂ лазера. Критические значения потоков лучистой энергии в зависимости от мощности и длительности облучения порохов, приводящие к зажиганию, необходимы для практики и теории зажигания. Авторы этой работы в Институте Национального Исследовательского Центра (C.N.R.) CNPM, г. Милан, использовали установку, на которой экспериментально получили критические плотности инфракрасного излучения СО₂-лазера как функции времени при зажигании ряда порохов. Была также попытка оценить макрокинетические характеристики такого зажигания, однако она была неудачна. Эти данные опубликованы в сокращенном виде в малодоступном издании [2].

В настоящей работе дается описание установки для экспериментального изучения процесса воспламенения пороховых шашек в бомбе постоянного давления под действием излучения этого лазера, представлены результаты, полученные при зажигании двухосновного полупрозрачного пороха, и проведена обработка результатов с учетом теплоотдачи от зажигаемой поверхности, что позволило

получить макрокинетические характеристики процесса зажигания этого пороха.

Установка состояла из бомбы постоянного давления, CO_2 -лазера с измерителем плотности лучистого потока излучения и электро-механическим затвором, лазер-доплеровского анемометра, таймера и систем наблюдения, управления и регистрации. Бомба имела боковые окна для наблюдения за процессом с помощью видеомонитора и для измерений скорости движения частиц, отлетающих от зажигаемой поверхности, с помощью анемометра. Через окно в крышке бомбы подавался поток инфракрасного излучения лазера на торец пороховой шашки (диаметр $d = 4$ мм, высота 10 мм). Параметры лазера: максимальная мощность 60 Вт; длина волны излучения 10,6 мкм; работа в непрерывном режиме. Для записи изменения температуры поверхности в процессе лазерного облучения в зажигаемую поверхность монтировались термопары Pt–Pt/10% Rh. Опыт начинался открытием затвора и запуском всей системы регистрации, а заканчивался сигналом фотодиода, отмечающего появление пламени.

Высокая точность измерения времени зажигания ($\pm 1\%$) достигалась определением (лазер-доплеровским анемометром) момента зажигания по появлению над воспламеняемой поверхностью отлетающих микрочастиц. Опыты проводились в атмосфере азота при давлениях от 0,01 до 0,5 МПа. Удельная критическая плотность потока q^* лазерного излучения изменялась от 1,25 до 20 кал/(см²·с), при этом критическое время воспламенения τ^* двухосновного пороха изменялось от 1,82 до 0,036 с. Полученные значения q^* и τ^* как функции давления p приведены в табл. 1.

В теоретической части работы используется точное решение задачи теплопроводности для полубесконечного и полупрозрачного тела (пороха), на поверхность которого падает лучистый поток постоянной интенсивности q_0 , а с поверхности идет теплоотдача с коэффициентом теплоотдачи α . Тело имеет коэффициент прозрачности σ , поглощение лучистой энергии по глубине тела происходит по закону $\exp(-\sigma x)$, где x — координата, направленная в глубину тела ($x = 0$ на поверхности).

Уравнение теплопроводности, граничные и начальные условия имеют вид:

Таблица 1 Зависимость значений критических плотностей лучистого потока q^* и времени зажигания τ^* от давления p для двухосновного пороха

№ п/п	p , МПа	q^* , кал/(см ² ·с)	τ^* , с
1	0,01	5,6	0,34
2	0,01	5,6	0,9
3	0,01	10,0	0,10
4	0,01	15,3	0,053
5	0,01	20,0	0,038
6	0,03	5,8	0,28
7	0,03	6,4	0,23
8	0,03	6,6	0,23
9	0,03	9,2	0,11
10	0,03	15,1	0,05
11	0,03	16,2	0,042
12	0,03	19,1	0,036
13	0,05	5,9	0,25
14	0,05	6,3	0,26
15	0,05	9,0	0,12
16	0,05	16,3	0,05
17	0,05	17,8	0,036
18	0,09	5,9	0,25
19	0,09	9,7	0,11
20	0,09	10,2	0,10
21	0,09	15,8	0,041
22	0,09	18,1	0,033
23	0,5	1,25	1,82
24	0,5	2,5	0,73
25	0,5	2,65	0,61
26	0,5	3,0	0,47
27	0,5	3,0	0,45
28	0,5	4,8	0,22
29	0,5	4,36	0,29
30	0,5	5,6	0,17
31	0,5	7,53	0,12
32	0,5	10,1	0,08
33	0,5	10,2	0,076
34	0,5	12,8	0,042
35	0,5	15,0	0,038

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left[\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \sigma Q_0 \exp(-\sigma x) \right];$$

$$\frac{\partial t(0, \tau)}{\partial x} = H t(0, \tau); \quad t(x, 0) = 0; \quad t(\infty, \tau) = 0.$$

Здесь t — текущая температура, избыточная над начальной (T_0); τ — текущее время; λ — коэффициент теплопроводности тела; $Q_0 = q_0/\lambda$; $H = \alpha/\lambda$; $a = \lambda/(c\rho)$ — коэффициент температуропроводности тела; c и ρ — теплоемкость и плотность тела. Решение для распределения температуры приведено в [1]. Оно имеет вид:

$$t(x, \tau) = \frac{Q_0}{\sigma} \left[\left(\frac{\sigma}{H} + 1 \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{a\tau}} \right) - \frac{\sigma^2}{H(\sigma - H)} \exp(Hx + aH^2\tau) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{a\tau}} + H\sqrt{a\tau} \right) + \frac{1}{2} \frac{\sigma + H}{\sigma - H} \exp(\sigma x + a\sigma^2\tau) \operatorname{erfc} \left(\sigma\sqrt{a\tau} + \frac{x}{2\sqrt{a\tau}} \right) - \exp(-\alpha x) + \frac{1}{2} \exp(-\sigma x + a\sigma^2\tau) \operatorname{erfc} \left(\sigma\sqrt{a\tau} - \frac{x}{2\sqrt{a\tau}} \right) \right]. \quad (1)$$

Для решения задачи о зажигании пороха используется тепловая модель Н. Н. Семёнова, заключающаяся в том, что в точке зажигания скорость выделения тепла в химических реакциях Q_+ приравнивается к скорости теплоотвода Q_- . Совокупность имеющихся экспериментальных данных позволяет говорить, что реакции в конденсированной фазе контролируют процесс зажигания порохов. Этой точке зрения придерживались исследователи еще в прошлом веке, однако в моделях зажигания часто использовались неверные предположения о постоянстве температуры зажигания. При зажигании расходуется мало вещества, поэтому выражение для Q_+ имеет вид:

$$Q_+ = Q_1 \rho x_1 k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT_s} \right).$$

Отвод тепла осуществляется теплопроводностью на внутренней границе реакционного слоя (T_1, x_1) к-фазы в глубь тела:

$$Q_- = -\lambda \frac{\partial T_1}{\partial x}.$$

Здесь Q_1 и k_0 — удельный тепловой эффект реакции и предэкспонент, а E и R — энергия активации и газовая постоянная.

Толщина реакционного слоя к-фазы x_1 находится из условия, что скорость реакции при $x = x_1$ уменьшается в e раз. Выражение для x_1 получается из уравнения (1).

Условие зажигания тогда принимает вид:

$$\frac{Q_1 k_0 \tau^*}{c(T_s - T_0)} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) = F(y_2, \psi, \nu), \quad (2)$$

где

$$F(y_2, \psi, \nu) = \frac{\psi}{4y_2} \left\{ 2 - \gamma + [(\nu + 1) \exp(2y_2\psi + \psi^2) \operatorname{erfc}(y_2 + \psi) - \frac{\nu^2 + 1}{\nu} \operatorname{erfc}(y_2) + \frac{\nu + 1}{\nu} \exp(2y_2\nu\psi + (\nu\psi)^2) \operatorname{erfc}(y_2 + \nu\psi) - \frac{\exp(-y_2^2)}{2\nu^2\psi\sqrt{\pi}}] [\nu (1 - \exp(\psi^2) \operatorname{erfc}(\psi)) - (1 - \exp(\nu\psi)^2 \operatorname{erfc}(\nu\psi))]^{-1} \right\},$$

причем $y_2 = x_1/(2\sqrt{a\tau^*})$; $\nu = \sigma/H = \varphi/\psi$; $\psi = H/\sqrt{a\tau^*}$; $\varphi = \sigma\sqrt{a\tau^*}$.

Оптические и теплофизические характеристики пороха: $a = 10^{-3}$ см²/с; $c = 0,36$ кал/(г·град); $\rho = 1,6$ г/см³; $\sigma = 10^3$ см⁻¹; Можно показать (см. [3]), что $H = 0,17$ см⁻¹. Расчеты температур поверхности T_s в момент зажигания показали, что температура растет с ростом q_0 , однако с ростом давления слегка уменьшается. Измерения T_s термомпарами при субатмосферных давлениях показали удовлетворительное согласие с расчетами. Значения T_s составляют 200–230 °С. Толщины теплового слоя x_1 в момент воспламенения сильно зависят от q_0 и слабо — от p . Значения x_1 составляют: 3–3,5; 5,5–6,5; 10–12 и 26 мкм при q_0 , равном 20; 10; 5 и 2 кал/(см²·с) соответственно.

Условие зажигания (2) после логарифмирования принимает вид:

$$\ln Q_1 k_0 - \frac{E}{RT_s} = \ln K = \ln \left[\frac{c(T_s - T_0)}{\tau^*} F(y_2, \psi, \nu) \right].$$

Используя данные табл. 1, нетрудно по этому уравнению в координатах $\ln K - (1/T_s)$ найти E и $Q_1 k_0$ для каждого режима. В результате обработки экспериментальных данных впервые показано, что

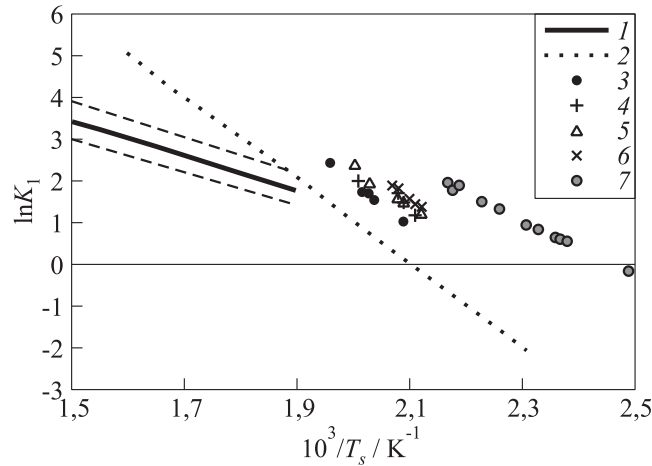


Рис. 1 Зависимости $\ln K_1$ от $10^3/T_s$ при горении, термическом разложении и лазерном зажигании, $K_1 = k_0 \exp(-E/(RT_s)) \text{ с}^{-1}$: 1 — горение; 2 — термическое разложение; 3 — зажигание 0,01 МПа; 4 — 0,03; 5 — 0,05; 7 — 0,09; 8 — зажигание 0,5 МПа

энергия активации E зажигания двухосновного (баллиститного) пороха при низких давлениях (0,01–0,09 МПа) составляет 48 ± 4 ккал/моль, а при 0,5 МПа величина E снижается до 30 ± 3 ккал/моль. Множитель $Q_1 k_0$ составляет $(5-10) \cdot 10^{24}$ кал/(г·с) при субатмосферных давлениях и уменьшается до $5 \cdot 10^{18}$ кал/(г·с) при 0,5 МПа.

Очевидно, что энергия активации E зажигания пороха при низких давлениях — это энергия активации термического разложения. Видно, что при 0,5 МПа она приближается к энергии активации лимитирующих реакций в реакционном слое к-фазы горящего пороха, составляющей 20 ± 1 ккал/моль [4, 5]. На рис. 1 проведено сравнение полученных констант скоростей реакций лазерного зажигания $K_1 = k_0 - E/(RT_s)$ с данными для констант скоростей реакций при термическом разложении и горении — в координатах $\ln K_1 - 10^3/T_s$. Данные взяты из [4, 5]. Представлены: средняя зависимость $K_1(10^3/T_s)$ при горении баллиститных порохов (прямая 1) с

доверительными интервалами (штриховые линии), аппроксимационная зависимость $K_1(10^3/T_s)$ для большой группы точек, полученных разными методами при термическом разложении пироксилина и баллиститных порохов (прямая 2, пояснения см. [4]), и точки, полученные зажиганием CO₂-лазера (считалось, что $Q_1 = 300$ кал/г).

Литература

1. Ковальский А. А., Хлевой С. С., Михеев В. Ф. // Физика горения и взрыва, 1967. № 4. С. 527–541.
2. Zenin, A. A., C. Zanotti, and P. Guiliani. 1995. *8th Symposium (International) on Transp. Phenomena in Combustion Proceedings*. Vol. Progr./Abstr. San-Francisco. 34–38.
3. Лыков А. В. Теплообмен. Справочник. — М.: Энергия, 1972. С. 272.
4. Зенин А. А. Диссерт. докт. физ.-мат. наук. ИХФ АН СССР. М., 1975.
5. Zenin, A. A. 1992. Thermophysics of stable combustion of solid propellants. In: *Nonsteady burning and combustion stability of solid-propellants*. Eds. L. De Luca, E. W. Price, and M. Summerfield. Progress in astronautics and aeronautics ser. Washington: AIAA. 143:197–231.

О ГОРЕНИИ ДИСПЕРСНОГО ПОРОХА В ПОЛУЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

А. Г. Истратов

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Анализ диаграммы давления в камере сгорания проведен для случая, когда сгорающий в камере порох представляет собой взвесь дисперсных элементов, которые могут выноситься из сопла продуктами сгорания. Вынос элементов топлива вызывает сильное снижение максимального давления в камере сгорания и деградацию диаграммы давления, результатом которой может явиться недогорание элементов топлива в камере, если их свод превосходит определенную критическую величину.

Объектами, которые могут рассматриваться в качестве полузамкнутых объемов, где происходит сгорание дисперсных частиц пороха или взрывчатого вещества (ВВ), могут быть не только специальные устройства, использующиеся, например, для организации воспламенения, но и иные незамкнутые сосуды, полости или даже помещения, в которых происходит быстрое сгорание взвесей дисперсного топлива. Модель, позволяющая описывать ход таких процессов сгорания и судить о возникающих при этом давлениях, имеет поэтому достаточно широкий спектр возможных применений.

Давление p при горении в полузамкнутом объеме определяется, как известно, из условия баланса массы газообразных продуктов сгорания:

$$d_t \left(\frac{Vp}{f} \right) = Su\rho_f - A\sigma p. \quad (1)$$

Здесь V — свободный объем камеры сгорания; f — «сила» пороха (величина $f = RT_p/\mu$, где T_p — температура газообразных продуктов горения при постоянном давлении; μ — молекулярная масса продуктов; R — универсальная газовая постоянная; отметим, что обычно сила пороха определяется температурой продуктов горения

при постоянном объеме $T_\nu = \gamma T_p$, где γ — показатель адиабаты); S — площадь горячей поверхности топлива; u — линейная скорость его сгорания; ρ_f — плотность топлива; A — коэффициент истечения; σ — площадь проходного сечения сопла.

В случае выноса элементов топлива из объема камеры сгорания уменьшается величина горячей поверхности и газоприток. Необходимо уравнение, определяющее количество элементов топлива в камере сгорания с учетом их выноса. Введем отношение массы топлива в камере к массе газа в ней как

$$\zeta = \frac{nmf}{p},$$

где n — количество элементов топлива в единице объема камеры (в некоторый момент времени), каждый из которых имеет массу m , плотность ρ_f и поверхность s . Баланс массы топлива, определяемый скоростью его выгорания $sn\rho_f V = S\rho_f$ и скоростью выноса его из камеры, можно записать в виде:

$$d_t(nmV) = -sn\rho_f V - kAf\sigma nm, \quad (2)$$

где $k \leq 1$ — коэффициент, учитывающий «степень» выноса. В (2) расход массы топлива, выносимого из камеры, предполагается пропорциональным, с одной стороны, расходу газа из нее $A\sigma p$, а с другой стороны — «концентрации» топлива в камере, т. е. отношению $\zeta = (nmf/p)$. При $k = 1$ элементы топлива не отстают от газа, нигде не застревают и выносятся из камеры вместе с газом в той же пропорции, в которой они находятся в объеме камеры. При $k = 0$ из камеры выходит только газ, а выноса элементов топлива не происходит. Будем предполагать малую плотность заряжания, считая, что взвешенные в газе элементы топлива занимают малую долю объема.

Принимая во внимание, что $d_t(nm) = nd_t m + md_t n$ и $d_t m = s\rho_f$, можно исключить первый член в правой части уравнения (2) и получить $d_t n = -kAf\sigma n/V$. В этом случае уравнение (2) сводится к простому соотношению:

$$d_t n = -\frac{kn}{\tau}. \quad (3)$$

Здесь $\tau = V/Af\sigma$ — характерное время опорожнения камеры от газа — величина, хорошо известная во внутренней баллистике ракет. Таким образом, число пороховых элементов убывает по экспоненциальному закону $n = n_0 \exp(-kt/\tau)$ с характерным временем опорожнения камеры τ при коэффициенте $k = 1$ и с характерным временем, в $1/k$ раз большим при $k < 1$.

Будем считать, что площадь горячей поверхности s для элемента топлива остается во время сгорания постоянной, а скорость горения u зависит только от давления $u = Bp^\nu$, где B и ν — константы.

Используя (3) и вводя величину $p_m = (B\rho_f S_0/(A\sigma))^{1/(1-\nu)}$ — максимально возможное давление, соответствующее стационарному горению в отсутствие выноса, а также относя давление к величине p_m , а время — к характерной величине τ , получим уравнение (1) в безразмерном виде:

$$d_\theta P = P^\nu \exp(-k\theta) - P, \quad (4)$$

где $P = p/p_m$, $\theta = t/\tau$. Уравнение (4) имеет решение (удовлетворяющее начальному условию $P = 0$ при $\theta = 0$ — давление в начальный момент времени равно нулю):

$$P = \left[\frac{1-\nu}{1-\nu-k} \left(e^{-k\theta} - e^{-(1-\nu)\theta} \right) \right]^{1/(1-\nu)}. \quad (5)$$

Диаграмма давления в этом случае представляет собой «колообразную» кривую с максимумом при

$$\theta = \theta_{\max} = \frac{1}{1-\nu-k} \ln \left(\frac{1-\nu}{k} \right) > 0,$$

значение которого

$$P(\theta_{\max}) = P_{\max} = \left(\frac{k}{1-\nu} \right)^{k/(1-\nu)(1-\nu-k)} < 1.$$

Вполне естественно, что вынос сгорающего топлива из камеры приводит к дегрессивности диаграммы давления. Одновременно снижается максимальное давление ($P_{\max} < 1$, т. е. давление в максимуме при наличии выноса меньше, чем максимальное давление без

выноса p_m), причем это снижение может быть весьма значительным и к тому же сильно возрастает при увеличении коэффициента выноса k и резко усиливается, когда показатель ν приближается к единице. Так, при $\nu = 2/3$ достаточно иметь коэффициент выноса $k = 0,01$, чтобы максимальное давление на диаграмме снизилось на 30%. При коэффициенте выноса $k = 0,1$ для $\nu = 1/2$ максимальное давление снижается более чем вдвое, для $\nu = 2/3$ — почти в пять раз, а для $\nu = 4/5$ — в тридцать раз.

В устройствах типа флейты, представляющих собой перфорированные трубки, начиненные порохом, вынос элементов топлива определяется конструктивными соотношениями перфорации и порохового зерна и может быть небольшим. Однако даже небольшой вынос, оказывая влияние на давление в камере сгорания, существенно изменяет расходные характеристики устройства.

Чтобы диаграмма давления была описана полностью, следует учесть, что зависимость (5) после выгорания частиц пороха должна смениться законом вытекания газа

$$P = P^* e^{-(\theta - \theta^*)}, \quad P^* = P(\theta^*), \quad (6)$$

который получается, во-первых, из уравнения (4), если в правой его части отбросить первый член, описывающий горение, и, во-вторых, из условий сшивки решения такого укороченного уравнения с решением (5) в момент $\theta = \theta^*$. Момент окончания горения t^* определяется величиной свода топливных элементов δ и линейной скоростью горения пороха u путем интегрирования соотношения $d_t \delta = u$ или в безразмерном виде

$$d_\theta \left(\frac{\delta}{\tau u_m} \right) = d_\theta \Delta = \frac{u}{u_m} = P^\nu, \quad (7)$$

где u_m — скорость горения при давлении p_m .

Соотношение (7) при использовании в нем закона (5) обладает замечательной особенностью: в силу экспоненциального характера уменьшения давления во времени на больших временах в законе (5) оказывается, что пороховые элементы с достаточно большим сводом не смогут выгореть даже за бесконечное время. Существует предельная величина (безразмерного) свода пороховых элементов Δ_+ , которая получается как конечная величина интеграла по времени θ

для функции $P^\nu(\theta)$ при $\theta \rightarrow \infty$. Такой формальный вывод означает, на самом деле, что возможны две различные ситуации. При толщине свода $\Delta < \Delta_+$ можно с помощью зависимости $\theta^*(\Delta)$, следующей из соотношения (7), определить время сгорания θ^* , и ход давления по закону (5) сменится на закон (6). В противном же случае относительно толстых сводов $\Delta > \Delta_+$ качественно изменяется диаграмма давления: переход к режиму истечения чистого газа исчезает. При этом за время работы камеры сгорания, пока ее поведение штатно и сопло действует как сверхзвуковое, топливо оказывается израсходованным не полностью. Предельная величина свода частиц топлива Δ_+ , определяющая их недогорание в условиях вызываемой выносом депрессивности диаграммы давления, резко уменьшается с ростом коэффициента выноса k , и этот эффект существенно увеличивается при увеличении показателя ν .

Оценка давления в полости глубиной 1 м сечением 1 дм², заполненной взвесью частиц топлива размером 100 мкм со средним расстоянием между ними, пятикратно превышающим их размер, с плотностью 2 г/см³, со скоростью горения 1 см/с при давлении 50 атм с показателем $\nu = 0,8$, продукты сгорания которых имеют температуру 2500 К и показатель адиабаты 1,25, при использовании формул настоящей модели, модифицированного коэффициента истечения и коэффициента выноса, равного 1, дает величину 11 атм. Результат оценки крайне чувствителен к вариациям параметров, особенно к величине поверхности сгорания и коэффициента истечения, что соответствует сильным зависимостям, фигурирующим в данной модели.

Таким образом, предлагаемая простая модель предсказывает сильные эффекты, которые в реальной ситуации могут оказаться преобладающими, и дает возможность их оценить¹.

¹На наш взгляд, предложенная модель лишь показывает потенциальную возможность сильных эффектов, вызванных выносом горящих частиц. Для получения же оценок требуется более полная модель, учитывающая зависимость коэффициента выноса от параметров задачи, например, размера частиц и давления. (Прим. ред.)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПРОЦЕССА ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

А. В. Байков¹, Н. И. Олесова¹, В. А. Меньщиков²,
Г. Н. Лякишев²

¹ФГУП «ЦИАМ им. П. И. Баранова»

г. Москва, Россия

²ООО «Технологии ВНИИОС»

г. Москва, Россия

Экспериментальные исследования процесса частичного окисления углеводородного топлива проводились в связи с необходимостью решения задачи о генерации горючей газообразной смеси из жидкого углеводородного топлива, которая встречается в ряде технических приложений [1]. При планировании экспериментов предполагалось, что путем варьирования температуры, давления, времени осуществления реакции и коэффициента избытка окислителя (воздуха) можно найти оптимальные условия генерации горючего газа из жидкого топлива, при которых не будет выделения твердой фазы углеводородных соединений из газообразных продуктов реакции и теплотворная способность получаемого газа будет максимально близка к теплотворной способности исходного жидкого топлива.

Одной из основных проблем, связанных с реализацией этого процесса, является существование режимов, при которых происходит интенсивное выделение сажи из реагирующей смеси. В современном химическом производстве такие режимы используются для промышленного получения сажи из углеводородных соединений.

В период исследований 60-х гг. прошлого века было показано, что реактор-конвертор способен работать без выделения сажи в двух различных режимах:

- (1) режим генерации окиси углерода и водорода (синтез-газ) при низком содержании в продуктах реакции углеводородных соединений (коэффициент избытка воздуха $\alpha > 0,4$);

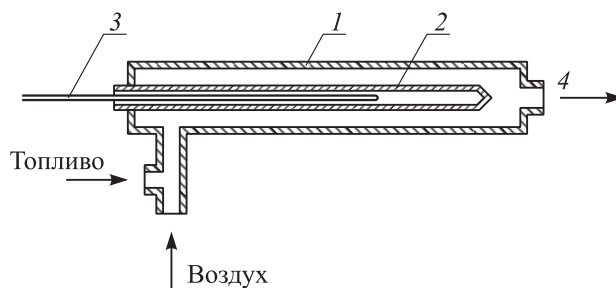


Рис. 1 Схема канального реактора, применявшегося в экспериментах по частичному окислению углеводородных топлив: 1 — корпус, 2 — карман термопары, 3 — термопара, 4 — штуцер для вывода продуктов реакции

- (2) режим генерации углеводородных газов с низким содержанием окиси углерода и водорода ($\alpha < 0,2$).

При $0,2 < \alpha < 0,35$ наблюдается так называемый «сажевый полуостров», в пределах которого образование сажи термодинамически устойчиво и не может быть предотвращено никакими вспомогательными мероприятиями.

Режим работы, устанавливаемый в реакторе частичного окисления, определяется, в первую очередь, коэффициентом избытка воздуха α и слабо зависит от соотношения между массовой долей углерода и массовой долей водорода, содержащихся в топливе [2].

Однако при проведении экспериментов по частичному окислению авиационного керосина ТС-1 в канальном реакторе, схема которого представлена на рис. 1, было обнаружено, что при его работе в условиях «сажевого полуострова» в продуктах реакции сажа отсутствует.

С целью проверки обнаруженного эффекта были проведены специальные эксперименты. В них коэффициент избытка воздуха выбирали из условия $0,2 < \alpha < 0,35$, по которому согласно [2] должно наблюдаться интенсивное образование сажи. После окончания экспериментов реактор был вскрыт, и в нем было обнаружено не более 5 г сажи. Предположительно она образовалась при повышенном давлении, достигавшем в ходе экспериментов 5 ати. Всего при по-

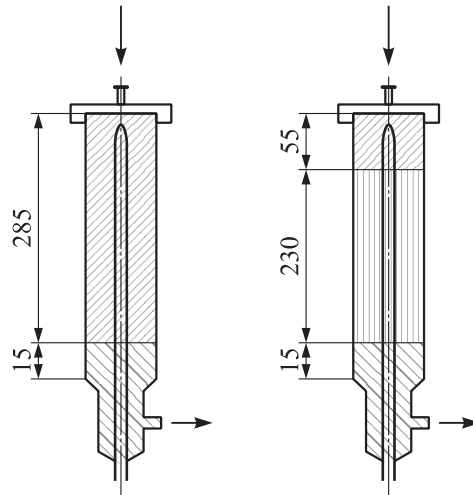


Рис. 2 Схемы модельных реакторов с химически инертными наполнителями из кварцевых частиц (неструктурированный наполнитель) и фарфоровых стержней (продольно ориентированные каналы). Размеры в миллиметрах

вышенном давлении через реактор был пропущен 1 кг авиационного керосина ТС-1. При этом выход сажи в нем составил всего $\sim 0,5\%$, что явно противоречит представлениям об «интенсивном сажевыделении».

В дальнейшем аналогичные эксперименты были продолжены с реакторами, камера у которых была заполнена различными наполнителями в виде твердых частиц химически инертных материалов. В одном случае наполнитель имел хаотическую неструктурированную форму, в другом — форму продольно ориентированных каналов, образованных стержнями из технического фарфора с эквивалентным гидравлическим диаметром на уровне 2–3 мм. Схемы этих реакторов представлены на рис. 2.

Эксперименты, проведенные с реакторами с пористым наполнителем, подтвердили результаты экспериментов с полыми канальными реакторами. Так же как и в канальных реакторах, в них отсутствовало интенсивное выделение сажи. После работы реактора

в условиях «сажевого полуострова» в реакторах с наполнителем не было обнаружено даже следов образования сажи. Осмотр отдельных частиц наполнителя показал полное отсутствие образования твердых отложений углерода на поверхности этих частиц. Вместе с тем протекание химических реакций неполного окисления в реакторе с наполнителем имело свои особенности.

Так, по сравнению с канальным реактором было отмечено в 3–4 раза большее образование окиси углерода (CO) при одновременном снижении в 2–3 раза образования двуокиси углерода (CO₂). Выход метана, который всегда сопровождал разложение углеводородных соединений в канальном реакторе, в реакторе с пористым наполнителем уменьшился в 2–2,5 раза. При сравнении экспериментов, проводившихся в канальном реакторе и реакторе с наполнителем, при одних и тех же температурах в реакторе с наполнителем отмечено увеличение степени газообразования исходного углеводородного топлива до величины ~ 95%.

В результате проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что в реакторе с инертным химическим наполнителем процесс частичного окисления протекал менее глубоко, чем в полном реакторе без наполнителя. При этом возрастало количество полезных продуктов реакции, способных к дальнейшему горению, и увеличивалась степень газификации исходного углеводородного топлива в условиях частичного окисления.

Литература

1. Носач В. Г. Энергия топлива. — Киев: Наукова Думка, 1989. 147 с.
2. Димитров В. И. Горение богатых смесей жидкого углеводородного топлива // В сб. «Теория и практика сжигания газа» / Под ред. А. С. Иссерлина, М. И. Певзнера. — Л.: Недра, 1981. С. 121–125.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

**И. Г. Ассовский¹, В. Г. Баленко²,
В. И. Колесников-Свинарёв¹, О. Л. Калия²,
Г. П. Кузнецов¹, А. Я. Горенберг¹, Ю. А. Никитаев³**

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²НИИ органических полупродуктов и красителей

г. Москва, Россия

³МФТИ(ГУ)

г. Долгопрудный, Московская обл., Россия

Цель работы — создание метода фотосенсибилизации высокодисперсных керамических материалов для получения фотодинамического эффекта (ФДЭ) [1], что открывает возможность их применения для решения задач экологии (обезвреживание загрязнений), а также медицины (фотодинамическая терапия (ФДТ) и дезинфекция).

Общими требованиями к фотосенсибилизаторам, используемым для получения ФДЭ, являются: (1) способность под действием светового облучения эффективно генерировать синглетный кислород и другие высокоактивные частицы; (2) устойчивость к разрушению при длительном и многократном воздействии светового облучения; (3) доступность получения и невысокая себестоимость. В случае применения фотосенсибилизаторов для ФДТ к ним предъявляются дополнительные требования: (1) совместимость с тканями и биологическими жидкостями; (2) способность к адресной доставке к патологическим тканям; (3) способность оказывать фотодинамическое действие при облучении в области максимальной прозрачности человеческих тканей (на границе между видимым и инфракрасным светом).

Применяемые в настоящее время фотосенсибилизаторы пока не удовлетворяют всем перечисленным требованиям. Поэтому актуальной задачей является поиск стабильных молекулярных структур, максимально удовлетворяющих вышеперечисленным требова-

ниям. В качестве таких структур нами предлагается использовать микро- и нанодисперсные оксиды металлов, фотосенсибилизированные органическими красителями. Возможность применения каждого из указанных компонентов в отдельности для получения ФДЭ имеет известные недостатки (см., например, [2]). Так, требуемое для активации керамик облучение обычно не соответствует области наибольшей прозрачности человеческих тканей и смещено к ультрафиолетовой области. Для исправления этого недостатка керамических частиц нами предлагается технология их фотосенсибилизации с помощью органических красителей. В данной работе перспективность такой технологии демонстрируется на примере фотосенсибилизации оксида титана фталоцианиновыми красителями.

Методически работа состояла из трех последовательно выполняемых этапов. В ходе первого этапа разрабатывались и апробировались различные варианты установок и методик для получения микро- и нанодисперсных оксидов металлов. Далее отрабатывались различные способы фотосенсибилизации оксидов различными органическими красителями. На заключительном третьем этапе тестировалось наличие фотодинамического эффекта при облучении полученных гетерогенных наноструктур оксид–краситель.

При выполнении первого этапа исследований были разработаны и апробированы три способа получения микро- и нанодисперсных оксидов металлов. Первый способ использует горение металлических частиц в кислородсодержащих средах. Как было показано ранее (см., например, [3, 4]), при горении ряда металлов значительная доля окиси образуется в виде наноразмерных структур за счет окисления паров металла. Этот эффект был положен в основу принципа действия установки, представленной на рис. 1. Определенным технологическим недостатком установки является необходимость использования исходного металла в виде фольги. Поэтому установка использовалась, главным образом, для получения и исследования продуктов горения алюминия.

Установка, представленная на рис. 2, лишена указанного недостатка. В ней образец металла нагревается и испаряется электрическим током, а оксиды образуются при окислении паров.

Применение рассмотренных установок и методов наиболее эффективно в случае легкокипящих металлов, таких как цинк, магний (табл. 1), а также энергоемких металлов с большим тепловыделе-

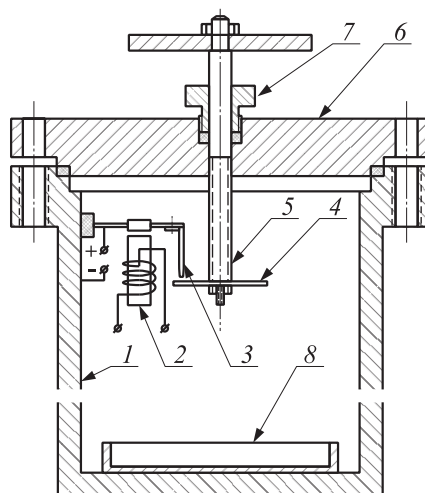


Рис. 1 Схема удлиненной камеры сгорания с узлом электрического впрыска горячих капель алюминия: 1 — камера сгорания; 2 — электромагнит; 3 — электрод; 4 — фольга; 5 — ведущий вал; 6 — цилиндрическая крышка; 7 — герметизирующая втулка; 8 — металлическая чювета

нием при горении (алюминий, магний). При этом можно совместить газофазный синтез оксидов металлов и адсорбцию молекул красителя наночастицами оксида.

В случае термостойких металлов, таких как молибден, титан, железо, более эффективными представляются чисто химические низкотемпературные методы синтеза. При этом можно адсорбировать молекулы красителя из жидкой фазы на синтезированные частицы оксида.

Такой подход использовался в данной работе для получения микрочастиц двуокиси титана, фотосенсибилизированных безметальным фталоцианином. Применялся гидролиз жидких алкоголятов титана в растворах-предшественниках (смесь спиртов с растворителями красителя (бензолом, толуолом и др.) и технологическими добавками).

Для испытаний полученных гетерогенных структур керамика-краситель на фотодинамическую активность была создана специ-

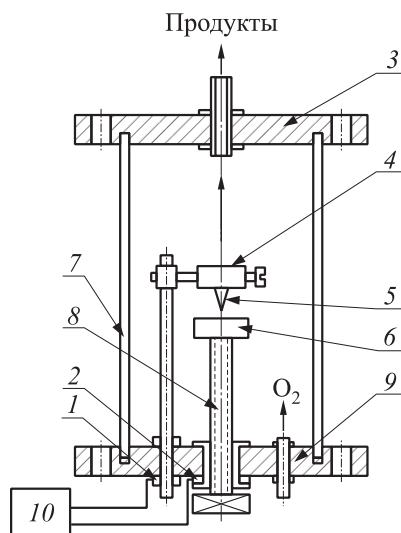


Рис. 2 Схема электрофизической установки для испарения металла и окисления его паров: 1 и 2 — токоподводящие шайбы; 3 — верхняя крышка; 4 — узел крепления электрода; 5 — термостойкий электрод (молибденовая игла); 6 — испаряемый образец; 7 — стенки камеры; 8 — узел подачи образца; 9 — нижняя крышка; 10 — источник постоянного тока

Таблица 1 Теплофизические характеристики некоторых металлов

Металл	Температура плавления, °С	Теплота плавления, Дж/кг	Температура кипения, °С	Теплота испарения, кДж/г	Плотность, г/см ³
Цинк	420	101,6	907	1,76	7,14
Магний	650	369,6	1100	5,44	1,74
Алюминий	660	400,7	2400	9,20	2,70
Железо	1539	277,2	2900	6,30	7,87
Титан	1680	436,8	3260	8,97	4,50
Молибден	2622	291,7	4610	6,14	10,22

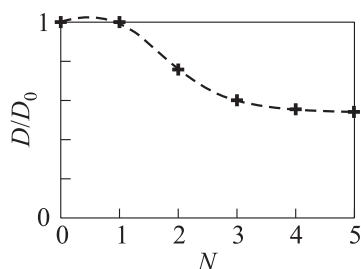


Рис. 3 Изменение относительной оптической плотности триптофана в зависимости от числа циклов подсветки: D_0 — начальная оптическая плотность; D — текущая плотность

альная установка, в которой в качестве модельного вещества, деградирующего при фотодинамическом воздействии, использовался раствор триптофана в воде. Измерялось изменение оптической плотности раствора на длине волны поглощения триптофана 218 нм при различных начальных концентрациях раствора. Облучение происходило в течение 15 мин и повторялось 5 раз с периодом в 24 ч. Результаты экспериментов показаны на рис. 3. Эти результаты свиде-

тельствуют о наличии фотодинамического действия у сенсibilизированных фталоцианином микрочастиц двуокиси титана.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные науки — медицине», 2009 г.

Литература

1. Потапенко А. Я. Псоралены и медицина — 4000-летний опыт фотохимиотерапии // Соросовский образовательный журнал, 2000. Т. 6. № 11. С. 22–29.
2. Мешалкин Ю. П., Богатова Н. П. Перспективы и проблемы использования неорганических наночастиц в онкологии (обзор) // J. Siberian Federal University. Biology, 2008. Т. 1. № 3. С. 248–268.
3. Ассовский И. Г., Жигалина О. М., Киселев Н. А., Кузнецов Г. П., Колесников-Свинарёв В. И. О влиянии гравитации на горение капли алюминия // Докл. РАН, 1999. Т. 367. № 2. С. 175–178.
4. Ассовский И. Г., Зенин А. А., Колесников-Свинарёв В. И., Кузнецов Г. П. Закономерности образования конденсированных продуктов горения алюминия и магния // В сб. High energy materials: Demilitarization and civil applications. — Biysk: Federal Research & Production Center “Altai,” 2004, С. 96–97.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРОТИЛОВЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ
ВЗРЫВОВ НЕИДЕАЛЬНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ
СИСТЕМ

**А. А. Борисов, П. В. Комиссаров, Г. Н. Соколов,
Г. В. Каплюков**

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Термин «тротилловый эквивалент» (ТЭ) широко применяется как при количественном определении относительной эффективности разрабатываемых энергетических материалов, предназначенных для генерации взрывных волн, так и в судебной экспертизе аварийных и террористических взрывов. Особенно он важен для анализа фугасного действия взрывов так называемых неидеальных взрывчатых веществ (смесевых ВВ), при детонации которых до плоскости Чепмена–Жуге выделяется только часть химической энергии, а остальная энергия выделяется в продуктах детонации и при их смешении с окружающим воздухом, или при детонации облаков топливно-воздушной смеси (ТВС).

В отличие от идеальных ВВ, для которых величина ТЭ легко находится как отношение удельных энергий взрыва, процесс формирования ударной волны, генерируемой неидеальными энергетическими материалами, включает кроме энергетического фактора влияние многих других факторов, таких как дореагирование компонентов заряда в процессе расширения продуктов, реакция избыточного горючего с воздухом, нерегулярное расширение облака продуктов и др. Тротилловый эквивалент выражается как отношение веса заряда ТНТ, генерирующего ударную волну на выбранном расстоянии с амплитудой, равной зарегистрированной при взрыве неидеального ВВ или облака ТВС, к весу неидеального ВВ или топлива, или как вес заряда тротила, производящего одинаковый эффект.

Следует подчеркнуть, что рассматриваемые неидеальные ВВ чрезвычайно распространены, поскольку подавляющее большинство

во террористических взрывов, промышленных катастроф и бытовых взрывов вызвано именно такой категорией взрывчатых систем. В отличие от зарядов ТНТ и других идеально детонирующих ВВ рассматриваемые взрывчатые системы обычно очень далеки от точечных источников энергии, выделяемой практически мгновенно, поэтому законы энергетического подобия для взрывных волн, генерируемых такими системами, к ним не применимы. Следовательно, ТЭ для таких систем должен зависеть от расстояния от центра взрыва и быть разным в различных диапазонах давления в ударной волне, так что для определения его распределения необходимо проводить измерения давления и импульса волны во многих точках. Таким образом, из общих физических рассуждений следует, что для таких взрывчатых систем ТЭ, скорее всего, имеет смысл в виде его средней величины в некотором диапазоне давлений в волне или в некотором диапазоне расстояний от заряда.

Поскольку ТЭ рассматривается как количественная характеристика при оценке эффективности разрабатываемых составов, правомерно задать вопрос, насколько точна эта характеристика и какие подходы к ее определению обеспечивают наиболее надежный результат. Тротильный эквивалент базируется на сравнении параметров взрывных волн от испытываемого материала и от тротила, рассматриваемого как идеальный источник энергии, подчиняющийся закону энергетического подобия, поэтому его величина должна существенно зависеть от того, насколько надежно определены параметры взрывных волн, генерируемых зарядами тротила. В связи с этим в работе предпринята попытка охарактеризовать ТЭ как количественный параметр и оценить диапазон его неопределенности.

Нами предложено несколько подходов к оценке ТЭ, позволяющих достаточно удобно определять его как по измерениям времени прохождения волны между датчиками или прибытия волны на отметчик (по $x-t$ диаграмме фронта ударной волны), так и по разрушениям конкретных объектов. Предлагаемые подходы, во-первых, повышают точность определения ТЭ, во-вторых, существенно упрощают процедуру расчета за счет сформулированного алгоритма расчета и его реализации в виде компьютерного кода или аналитических формул и, в-третьих, в случае определения ТЭ по времени прибытия волны упрощаются требования к измерительной аппаратуре.

При определении разрушающей способности неидеальных взрывов важен не только уровень давления в волне, но и импульс волны, поскольку последний может сильно отличаться от импульса волны, генерируемой обычными ВВ, а эмпирические таблицы, связывающие разрушения с интенсивностью волны, которые включают уровень как давления, так и импульса, составлены только для идеальных ВВ. В связи с этим обсуждается также процедура определения ТЭ по импульсу волны.

Взрыв идеально детонирующего заряда, например тротила, приводит к генерации ударной волны, параметры которой должны удовлетворять соотношениям энергетического подобия, справедливого при практически мгновенном выделении энергии. На этом основании во всех существующих эмпирических формулах для зависимости давления на фронте волны от расстояния используют либо универсальную переменную $R/m^{1/3}$ (приведенное расстояние волны от центра взрыва) либо более физически обоснованную безразмерную переменную

$$R \left[\frac{E}{a_0^2 \rho_0} \right]^{-1/3} = R \left[\frac{E}{p_0} \right]^{-1/3} \quad (\text{безразмерное расстояние}).$$

Здесь R — расстояние от центра взрыва; m — масса заряда; E — энергия заряда; a_0 и ρ_0 — скорость звука и плотность газа перед фронтом волны. В соответствии с принципом энергетического подобия давление в волне (как и другие ее параметры) должно удовлетворять соотношению типа

$$\frac{\Delta P}{P_0} = f(R'),$$

где $\Delta P/P_0$ — отношение амплитуды волны к начальному давлению в воздухе, а R' — приведенное или безразмерное расстояние. Поскольку речь идет о ТЭ как количественной характеристике энергетического материала, необходимо, прежде всего, насколько возможно точно определить поле давления от взрывов тротильных зарядов. К сожалению, функция f для взрывов зарядов тротила известна только в ограниченном интервале. Несмотря на то, что взрывы зарядов тротила позволяют свести зависимость давления на фронте взрывной волны только от одной безразмерной переменной,

несимметричность заряда, конечное время выделения энергии, несимметричность положения заряда относительно поверхности земли, а также потери заставляют больше полагаться на эмпирические закономерности, чем на численные расчеты. Для приведенного расстояния в диапазоне его изменения $1 \leq R' \leq 10$ м/кг^{1/3}, т. е. для амплитуды взрывной волны в диапазоне $0,6 \leq \Delta P/P_0 \leq 19,4$, в нашей стране наиболее широко применяется формула Садовского [1], выведенная на основании анализа многочисленных экспериментальных данных для наземных взрывов:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{0,95}{R'} + \frac{3,9}{R'^2} + \frac{13}{R'^2}, \quad (1)$$

где ΔP — амплитуда волны при наземном взрыве, P_0 — давление окружающего воздуха, равное 1 атм. В формуле (1) расстояние и масса заряда выражены в метрах и килограммах соответственно.

Хотя в литературе приводится много других формул для близкого диапазона амплитуд волны, остановимся на формуле (1), поскольку последующие (в том числе и наши) измерения дают согласующиеся с ней результаты. Ограничение для амплитуды волны снизу не очень критично: скорее всего, оно связано с большим разбросом данных для слабых волн при взрыве на поверхности, возникающим вследствие взаимодействия потока за волной с поверхностью земли. Опыты с малыми зарядами в лабораторных условиях дают результаты, согласующиеся с формулой (1) и при меньших амплитудах волны.

При воздушном взрыве (не на поверхности) с точностью, достаточной для оценок и сравнимой с точностью самой формулы (1), можно пользоваться ею с уменьшенной приблизительно в 1,7 раз массой заряда (а для больших зарядов — в 2 раза). Для ближней зоны, т. е. для более высоких амплитуд волны, экспериментальные данные для взрывов ТГ (0,135 кг) были получены в [2]. Расчет коэффициентов в уравнении для ΔP по данным [2] для взрыва зарядов тротила на поверхности с точностью до $\pm 6\%$ дает:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{17,85}{R'^{1,45}}. \quad (2)$$

Уравнение справедливо в диапазоне приведенного расстояния от 0,3 до 1 м/кг^{1/3} и давлений до 100 атм. На нижней границе

диапазона по давлению формула (2) совпадает с верхней границей диапазона применимости формулы Садовского.

В связи с техническими трудностями регистрации давления, особенно в полевых условиях, наиболее распространенная методика определения параметров взрывных волн — регистрация скорости волны, в которой датчики давления служат как отметчики прихода волны. Связь между скоростью волны и давлением следует из известного газодинамического соотношения

$$D = \frac{dR}{dt} = a_0 \sqrt{\frac{\gamma + 1}{2\gamma} \frac{\Delta P}{P_0} + 1}.$$

Интегрирование этого выражения дает связь между расстоянием, пройденным волной либо от места взрыва, либо на измерительной базе, временем этого прохождения и массой заряда ВВ. Поскольку первые две величины определяются в эксперименте, численное интегрирование позволяет найти массу тротила, которая дает взрывную волну с измеренными параметрами. Таким образом можно определить ТЭ любой взрывчатой системы как по времени прибытия волны на датчик, так и по времени прохождения ею между датчиками. Результаты численного интегрирования представлены в виде таблицы, в колонки которой включены масса тротила, деленная на куб расстояния до заряда, и число Маха волны в данной точке. Для быстрых оценок на основании численных расчетов выведена аналитическая формула, применяемая в пределах справедливости формул (1) и (2):

$$m = \left[1,29 \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} \times \left(\sqrt{1 + 4 \frac{0,336 + a_0 \Delta t / \Delta R}{0,977 - a_0 \Delta t / \Delta R} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)^2} - 1} \right) \right]^{-3}. \quad (3)$$

Традиционно скорость волны в экспериментах определяется как отношение расстояния между датчиками ΔR к времени прохождения волны между ними Δt и относится к средней точке между датчиками. В работе оценено, насколько точна такая процедура определения скорости при нелинейном ее изменении с расстоянием. Результат оценки показан на рис. 1, где «точный» расчет скорости

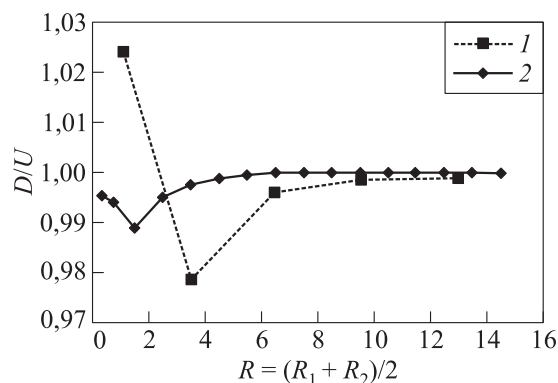


Рис. 1 Зависимость отношения D/U от расстояния до средней точки между датчиками: 1 — мало датчиков; 2 — много датчиков

Таблица 1 Коэффициенты неопределенности массы зарядов тротила, генерирующих волны одинаковой амплитуды на одинаковых расстояниях по данным из [3] и [4]

$\Delta P/P_0$	m_{\max}/m_{\min}	
	[3]	[4]
80	—	4,2
60	3,15	—
20	2,38	3,4
10	2,38	2,6
5	3,00	1,5
2	3,15	2,9
1	4,00	6,0
0,5	4,00	—

волны D сравнивается со средней скоростью по базам U . Различие существенно только вблизи заряда и не превышает 2%–3%, что может привести к ошибке определения ТЭ не более 20%. Учитывая неопределенность параметров ударных волн, генерируемых взрывами тротильных зарядов по данным разных авторов (табл. 1), такое различие можно считать несущественным.

Данные табл. 1 ставят вопрос: какие же соотношения наиболее адекватно характеризуют взрывные волны при взрыве зарядов тротила? Для ответа на этот вопрос были проведены измерения параметров взрывной волны для двух зарядов тротила и реальная масса зарядов была сопоставлена с результатами расчетов (табл. 2 и 3). Выяснилось следующее. Во-первых, эффективная масса заряда уменьшается с увеличением расстояния. Это связано с тем, что использовались не полусферические, а удлиненные

Таблица 2 Результаты расчета для взрыва заряда тротила массой 0,18 кг

R , м	t , мс	ΔR , м	Δt , мс	m , кг		
				Формула (3)	Компьютерный код	По средней скорости
1,70	1,882	0,98	2,113	0,255	0,264	0,258
2,68	3,995					
3,18	5,232	0,50	1,237	0,155	0,200	0,227
3,68	6,508					
Средняя эффективная масса тротила				0,188	0,230	0,245

Таблица 3 Результаты расчета для взрыва заряда тротила массой 0,427 кг

R , м	t , мс	ΔR , м	Δt , мс	m , кг		
				Формула (3)	Компьютерный код	По средней скорости
1,15	13,76	0,75	1,025	0,916	0,626	0,663
1,90	14,785					
2,63	16,075	0,50	1,095	0,551	0,556	0,619
3,13	17,17					
3,63	18,34	0,73	1,17	0,463	0,541	0,588
4,36	20,16					
4,86	21,44	0,50	1,28	0,351	0,460	0,531
Средняя эффективная масса тротила				0,607	0,566	0,642

вертикальные цилиндрические заряды (т.е. измерялась скорость волны, распространяющейся под углом к поверхности грунта). Во-вторых, средние по всему диапазону расстояний эффективные массы заряда превышают реальную массу. Это может быть вызвано несколькими причинами: неточностью формул (1) и (2), неточ-

ностью измерений времени, нарушениями полусферичности волны, влиянием неровностей поверхности грунта и др. С учетом этих факторов особенности поведения эффективной массы тротилового заряда с расстоянием, наблюдаемые в таблицах, находят разумное объяснение. Необходимо подчеркнуть, что расчеты показывают чрезвычайно высокую чувствительность (десятки процентов) значений эффективной массы к малым изменениям таких факторов, как начальная температура, влажность воздуха, точность измерения времени и др. Проведен также расчет для взрыва неидеально детонирующего заряда, который продемонстрировал высокий ТЭ (до 4 — локальный и около 3 — средний по диапазону от 0,6 до 16 атм).

Таким образом, можно утверждать, что формулы (1) и (2) вполне адекватно описывают поле взрыва тротилового заряда. Оцениваемая точность по массе заряда с учетом вышеупомянутых факторов и несферичности волны в эксперименте, по-видимому, не хуже множителя 1,25.

Для определения ТЭ по импульсу предложены следующие формулы:

$$m = \begin{cases} \left(\frac{RI}{27}\right)^{3/2} & \text{для } R' > 1; \\ \left(\frac{IR^{0,4}}{28}\right)^5 & \text{для } R' < 1, \end{cases}$$

где импульс выражен в кг·с/м², расстояние — в метрах, масса — в килограммах, а R' — приведенный радиус.

Литература

1. Садовский М. А. Механическое действие воздушных ударных волн взрыва по данным экспериментальных исследований // В сб. Физика взрыва. — Изд. АН СССР, 1952. № 1.
2. Адушкин В. В., Коротков А. И. Параметры ударной волны вблизи от заряда ВВ при взрыве в воздухе // ПМТФ, 1961. № 5. С. 107.
3. Strehlow, R. A., and W. E. Baker. 1975. The characterization and evaluation of accidental explosions. NASA CR-134779.
4. Гельфанд Б. Е., Сильников М. В. Баротермическое действие взрывов. — СПб: Астерион, 2006.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ВОЗДУШНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ВЗРЫВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЗАРЯДОВ,
С УЧЕТОМ ТУРБУЛЕНТНОГО ПОДМЕШИВАНИЯ
ВОЗДУХА В ПРОДУКТЫ ВЗРЫВА

И. О. Шамшин

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

В одномерной постановке в предположении сферической симметрии проведено математическое моделирование взрыва смесевых зарядов, состоящих из инициирующего взрывчатого вещества (тротила), горючего (алюминия), окислителя (нитрата аммония) и газ-провайдера (гептана). Определено влияние скорости перемешивания продуктов на параметры воздушных ударных волн (УВ). Построены зависимости тротилового эквивалента (ТЭ) взрыва от амплитуды ударной волны для различных составов исходного заряда и эффективных коэффициентов турбулентной диффузии.

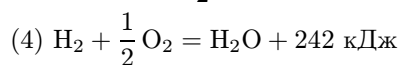
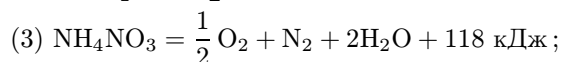
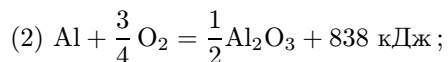
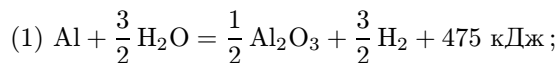
Для повышения фугасного действия взрыва гетерогенных зарядов горючее в них вводят с избытком по отношению к стехиометрическому соотношению горючего и окислителя. Так, алюминий, который часто используется в зарядах в силу своей высокой реакционной способности, вступает во взаимодействие с такими продуктами взрыва, как пары воды, углекислый газ и азот. Однако при этом образуются продукты неполного окисления, такие как водород и оксид углерода. Представляется интересным оценить влияние догорания исходного горючего (частиц металла) и образующихся неполных оксидов при смешении продуктов с воздухом на параметры воздушных УВ.

Задача работы — оценить возможность усиления воздушных УВ за счет турбулентного подмешивания воздуха в продукты взрыва гетерогенных зарядов, содержащих избыток горючего, а также

определить влияние скорости подмешивания воздуха на параметры генерируемых взрывом воздушных УВ. Для решения задачи проведено математическое моделирование подмешивания воздуха в продукты взрыва в предположении сферической симметрии заряда.

Математическая модель основана на уравнениях сохранения массы, количества движения и энергии для двухфазной смеси газа и частиц, дополненных уравнениями химической кинетики, а также моделями горения частиц алюминия и термического разложения частиц нитрата аммония [1]. Турбулентное перемешивание воздуха и продуктов взрыва на контактной поверхности моделировалось диффузионным переносом с коэффициентом диффузии, определяемым степенью турбулентности. Коэффициент турбулентной диффузии (D_T) обычно определяют как произведение пульсационной скорости и интегрального масштаба длины. Однако, принимая во внимание тот факт, что перемешивание наиболее быстро происходит при истечении в виде струй, можно приближенно оценить значение коэффициента D_T по начальной скорости струи и размеру заряда. Типичная скорость разлета продуктов — величина порядка 1 км/с, а размер заряда $\sim 0,1$ м. В этом случае $D_T \sim 100$ м²/с, что в 10^6 раз больше типичного значения коэффициента молекулярной диффузии. В расчетах действие турбулентного перемешивания распространялось на газовую и конденсированную фазы, но ограничивалось в пространстве сферой, содержащей количество воздуха, требуемого для полного окисления избыточного горючего. Это было сделано, чтобы избежать нежелательного численного размазывания профилей давления и плотности во фронте ударной волны.

В расчетах использовали следующую глобально-кинетическую схему:



$$(A = 7,55 \cdot 10^7, E = 75,6 \text{ кДж/моль});$$

- (5) $C_7H_{16} + 11O_2 = 7CO_2 + 8H_2O + 4,5 \text{ МДж}$
 ($A = 2,1 \cdot 10^{15}$, $E = 190 \text{ кДж/моль}$)
- (6) Тротил = Продукты + 112 кДж ($A = 1 \cdot 10^7$, $E = 0$).

Первые две реакции описывали окисление частиц алюминия, третья — разложение частиц нитрата аммония, четвертая — реакцию окисления водорода, образующегося при горении алюминия, пятая — окисление гептана, а последняя реакция моделировала разложение взрывчатого вещества с тепловым эффектом 4 МДж/кг. Зависимость констант скоростей гомогенных реакций от температуры определялась законом Аррениуса $k = A \exp(-E/(RT))$. Используемые в расчетах значения предэкспоненциального множителя и энергии активации приведены в скобках.

При численном решении задачи использовали принцип расщепления по физическим процессам [2]. В соответствии с этим принципом последовательно решали систему уравнений сохранения (методом Годунова–Колгана 2-го порядка точности [3]), систему обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих химические превращения и межфазный обмен (явным методом Рунге–Кутты 4-го порядка точности [4]), и систему уравнений, описывающих диффузионный перенос (методом прогонки [5]).

Расчеты проведены для зарядов, состоящих из стехиометрической смеси алюминия и нитрата аммония (18,4/81,6), взрывчатого вещества (тротила) и газ-провайдера (гептана). Доля гептана (избыток окислителя) в заряде № 1 — 0%, № 2 — 10% и № 3 — 20%. Массовая доля тротила во всех зарядах — 20%. Начальная плотность зарядов — 1600 кг/м³. Для изучения эффекта масштабирования проведены расчеты с зарядами массой 1, 10 и 100 кг. Во всех расчетах на заряд приходилось 53 разностных ячейки, размер которых составлял 1, 2,15 и 4,64 мм для зарядов массой 1, 10 и 100 кг соответственно.

Расчеты проводили в два этапа. На первом этапе рассчитывали взрыв при постоянном объеме — разложение тротила и нитрата аммония, а также окисление алюминия и гептана продуктами разложения нитрата аммония. На втором этапе рассчитывали процесс разлета продуктов с учетом турбулентного подмешивания воздуха в продукты. По полученным из расчетов зависимостям давления

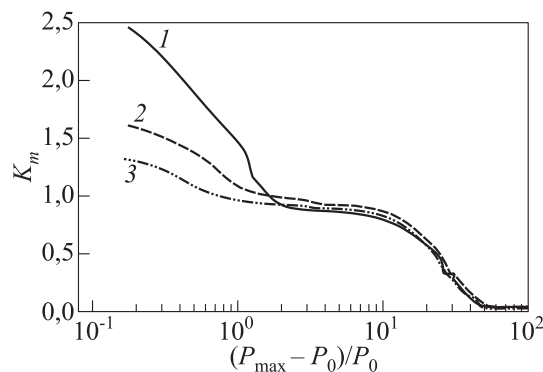


Рис. 1 Зависимость относительного ТЭ от амплитуды УВ с турбулентным перемешиванием ($D_T = 300 \text{ м}^2/\text{с}$) для заряда № 3 массой: 1 — 1 кг; 2 — 10 кг; 3 — 100 кг

во фронте УВ определили относительный ТЭ взрыва как отношение массы эквивалентного заряда тротила к массе гетерогенного заряда. Массу эквивалентного заряда тротила на заданном удалении от заряда определяли как массу тротила, взрыв которого на заданном расстоянии формирует УВ такой же амплитуды, что и взрыв гетерогенного заряда.

Результаты расчетов для заряда № 3 массой 1, 10 и 100 кг в виде зависимостей относительного ТЭ от амплитуды УВ без турбулентного перемешивания показали, что независимо от массы заряда относительный ТЭ примерно равен 0,9–1 при амплитуде УВ меньше 10 атм. На рис. 1 приведены зависимости относительного ТЭ от амплитуды УВ с учетом турбулентного перемешивания при $D_T = 300 \text{ м}^2/\text{с}$. Заметное увеличение ТЭ наблюдается при амплитуде УВ меньше 1–2 атм, т. е. на (достаточно большом) расстоянии 40–60 радиусов исходного заряда (R_0). На рис. 2 представлены данные для заряда № 3 массой 100 кг. Кривые 1–3 — расчеты с $D_T = 0, 100$ и $300 \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно. Различие в поведении относительного ТЭ наблюдается при уменьшении амплитуды воздушной УВ до 3–4 атм. Для большей скорости смещения наблюдается более крутой подъем зависимости по мере уменьшения амплитуды УВ или увеличения расстояния до места взрыва. На рис. 3 показана зави-

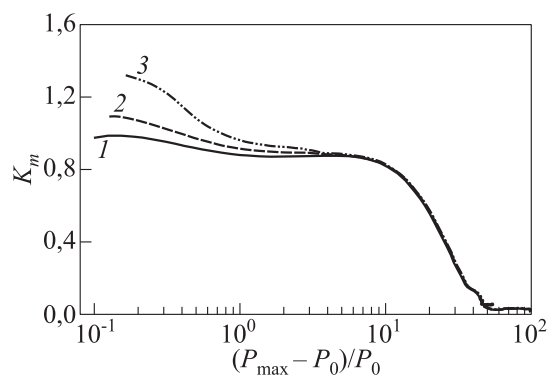


Рис. 2 Зависимость относительного ТЭ от амплитуды УВ с турбулентным перемешиванием для заряда № 3 массой 100 кг: 1 — $D_T = 0 \text{ м}^2/\text{с}$; 2 — 100; 3 — $D_T = 300 \text{ м}^2/\text{с}$

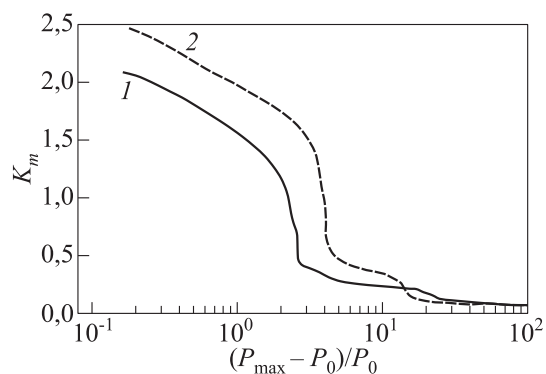


Рис. 3 Зависимость относительного ТЭ от амплитуды УВ с турбулентным перемешиванием ($D_T = 300 \text{ м}^2/\text{с}$) для заряда массой 1 кг: 1 — заряд № 2; 2 — заряд № 3

симость относительного ТЭ от амплитуды УВ для зарядов № 2 (1) и № 3 (2) при $D_T = 300 \text{ м}^2/\text{с}$ и массе заряда 1 кг. Увеличение избытка горючего на 10% привело к увеличению относительного ТЭ на 25% в области умеренных амплитуд (менее 1 атм) и более чем в 4 раза для УВ амплитудой 3–5 атм.

При уменьшении начальной плотности зарядов в расчетах наблюдалось повышение относительного ТЭ при умеренных значениях амплитуды УВ (от 1 до 10 атм). Так, при уменьшении начальной плотности заряда в 10 раз относительный ТЭ увеличился на 10%.

Обобщая результаты расчетов, можно сделать следующие выводы. Заметное усиление воздушных УВ наблюдается лишь при значениях коэффициента турбулентной диффузии, которые в миллионы раз превосходят значения коэффициента молекулярной диффузии. Для рассмотренных зарядов за счет подмешивания воздуха в продукты взрыва удалось увеличить относительный ТЭ в 2,5 раза¹. Для достижения необходимой интенсивности подмешивания воздуха требуется создание очень развитой поверхности смешения. На практике это означает необходимость модификации не только состава зарядов, но и их формы с целью создания струйных течений на ранней стадии разлета продуктов.

Литература

1. Шамшин И. О. Моделирование течений при взрывах многофазных сред / Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — М.: МИФИ, 2003.
2. Ковеня В. М. Метод расщепления в задачах газовой динамики / Под ред. В. М. Ковени, Н. Н. Яненко. — Новосибирск: Наука, 1981. 304 с.
3. Колган В. П. Применение принципа минимальных значений производной к построению конечно-разностных схем для расчета разрывных решений газовой динамики // Ученые записки ЦАГИ. 1972. Т. 3. № 6. С. 68–77.
4. Хайрер Э. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Не жесткие задачи / Под ред. Э. Хайрера, С. Нёрсетта, Г. Ваннера. Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. 512 с.
5. Федоренко Р. П. Введение в вычислительную физику. — М.: Изд-во МФТИ, 1994. 528 с.

¹В задачах с турбулентными химически реагирующими течениями следует различать «черно-белое» и «серое» смешение. Коэффициент D_T , используемый автором, описывает «черно-белое» смешение, тогда как для химических превращений важны характеристики «серого» (молекулярного) смешения. В связи с этим полученный результат следует рассматривать как весьма завышенную оценку. (Прим. ред.)

ЧАСТЬ 3

**ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СИСТЕМ**

СТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ЗАРЯДА
В МОДЕЛЬНОМ РАКЕТНОМ ДВИГАТЕЛЕ
НА ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ

В. Н. Маршаков, Г. В. Мелик-Гайказов, В. М. Пучков

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Исследовались стационарные режимы горения заряда твердого топлива в модельном ракетном двигателе с узлом сброса давления для перехода на более низкий уровень давления. Цель работы — определение параметров, характеризующих горение пороха и работу камеры двигателя, расчет стационарных уровней давления в двигателе и сопоставление их с экспериментом.

Заряд представлял собой пороховую трубку из нитроглицеринового пороха с добавкой 2% MgO с размерами: наружный диаметр $D = 4,0$ см, диаметр канала $d = 0,8$ см, длина $L = 14,8$ см, начальная поверхность горения (полная) $S_0 = 247,3$ см². Камера сгорания имела размеры: внутренний диаметр — 4,4 см, длина — 17 см, объем $V_c = 258,5$ см³, начальный свободный объем камеры с зарядом $V_c^0 = 80$ см³ (рис. 1). В передней крышке камеры помещалось основное очковое сопло с варьируемым проходным сечением от 0,466 до 0,632 см², в задней — дополнительное очковое сопло с сечениями от 0,035 до 2,01 см². Дополнительное сопло включалось в заданный момент времени после установления стационарного режима, определяемого основным соплом, путем прорыва мембраны пороховым зарядом и вылета пробки. Включение дополнительного сопла вызывало спад давления в камере и переход на новый стационарный уровень.

Были получены стационарные режимы сгорания заряда при соплах с сечением, меньшим 0,65 см², при этом диаграммы давление–время $p(t)$ имели дегрессивный вид из-за уменьшения поверхности горения (торцы шашки не бронировались). На рис. 2 пред-

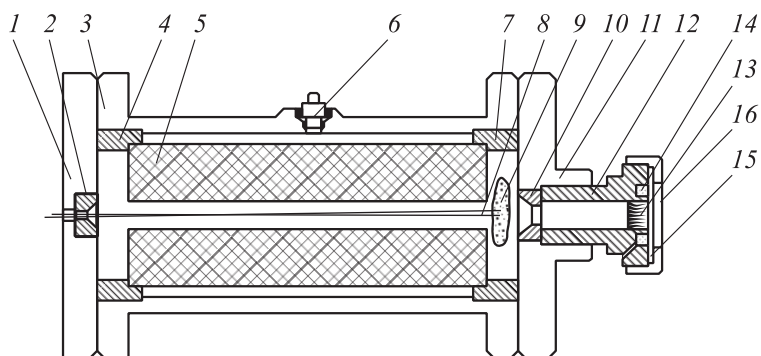


Рис. 1 Схема модельного двигателя: 1 — передняя крышка; 2 — основное сопло; 3 — корпус камеры; 4 — переднее фиксирующее кольцо с зубцами; 5 — пороховая трубка; 6 — датчик давления; 7 — заднее фиксирующее кольцо с зубцами; 8 — воспламенитель МБ-2; 9 — навеска дымного пороха (ДРП); 10 — дополнительное сопло; 11 — задняя крышка; 12 — корпус вышибного устройства; 13 — пробка; 14 — кольцевая проточка с ДРП и МБ-2; 15 — мембрана; 16 — крышка вышибного устройства

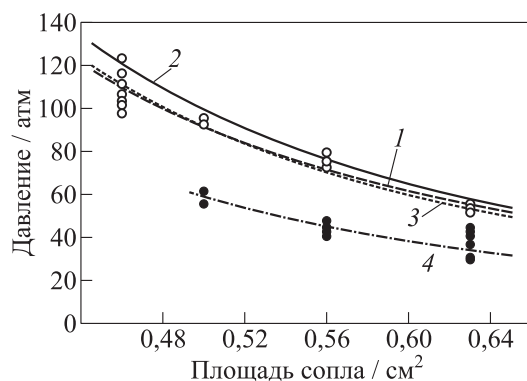


Рис. 2 Зависимость давления в камере от площади сопла: пустые символы — σ_0 ; черные символы — $\sigma_0 + \sigma_i$

ставлены зависимости максимального давления в камере p_m при работе основного сопла (первый стационарный режим, пустые символы) и давления p_2 при совместной работе основного и дополнительного сопел (второй стационарный режим после спада давления, черные символы) в зависимости от их сечений. Из рисунка видно, что зависимости $p_m(\sigma)$ и $p_2(\sigma)$ могут быть описаны степенными законами: кривая 1 — $p_m = 20,74\sigma^{-2,15}$, $n = -2,15$, $[p] = \text{атм}$, $[\sigma] = \text{см}^2$ — получена при использовании метода наименьших квадратов, а кривые 2–4 — степенными законами вида $p_m = [(\rho u_0 S_0)/(A\sigma)]^{2,34} = N\sigma^{-2,34}$. Показатель степени 2,34 был взят, исходя из того, что по закону Бори показатель степени определяется как $n = 1/(1 - \nu) = 1/(1 - 0,573) = 2,34$. Для данного пороха был определен закон горения $u = u_0 p^\nu = 0,067 p^{0,573}$ см/с ($T_0 = 20$ °С). Плотность пороха $\rho = 1,6$ г/см³.

Для определения коэффициента N при расчетах давления в камере нашли силу пороха $f = RT_B/\mu$ и коэффициент истечения A . При температуре и молекулярном весе продуктов сгорания $T_B = 2260$ К и $\mu = 23,65$ г/моль сила пороха $f = 7,94 \cdot 10^9$ см²/с² = $7,84 \cdot 10^3$ см³·атм/г. Коэффициент истечения определяли как $A = B(\gamma)/f^{0,5}$; $B(\gamma)$ слабо зависит от γ и при $\gamma = 1,2$ – $1,25$ $B(\gamma) \approx 0,65$. Тогда $A = 7,3 \cdot 10^{-6}$ см/с = $7,4$ г/(см²·с·атм). С этими параметрами расчетная зависимость $p_m(\sigma)$ будет иметь вид: $p_m = [(\rho u_0 S_0)/(A\sigma)]^{2,34} = 19,7\sigma^{-2,34}$ (см. рис. 2, кривая 2).

Наилучшее описание эксперимента дает зависимость $p_m = 18,2\sigma^{-2,34}$ (кривая 3). Коэффициент $N = 18,2$ может быть получен при $A = 7,68$ г/(см²·с·атм), который на $\sim 4\%$ больше расчетного (что можно объяснить теплопотерями).

Второй стационарный уровень давления описывается зависимостью $p_2 = 11,7\sigma^{-2,34}$ (кривая 4). Показатель степени сохраняется, а постоянный коэффициент N уменьшается вследствие уменьшения поверхности горения к моменту спада давления и выходу на новый режим работы камеры. Значение $N = 11,7$ было получено при величине поверхности горения $S_2 = 205$ см².

Расчет давлений по зависимости $p_m = 18,2\sigma^{-2,34}$ дает: стационарные режимы при $\sigma_0 = 0,466$ см² с $p_m = 108,4$ атм и при $\sigma_0 = 0,63$ см² с $p_m = 53,2$ атм. Расчетное давление в камере перед спадом давления $p_1 = 84,6$ атм при $\sigma_0 = 0,466$ см² и $S_1 = 222,4$ см² (поверхность уменьшилась по сравнению с S_0 за $\sim 0,4$ с горения

пашки) согласуется с опытным значением $p_1 = 82\text{--}88$ атм (на рис. 2 не показано). После спада давления расчет дает $p_2 = 34,2$ атм при $\sigma_0 + \sigma_i = 0,632$ см² и $S = 205$ см², тогда как в опытах $p_2 = 30\text{--}56$ атм. Разброс значений p_2 велик и требует дополнительного анализа. Таким образом, принятые параметры позволяют получать расчетные давления в камере, которые согласуются с данными, полученными в эксперименте.

Определим теперь аппаратную константу χ , позволяющую судить о стационарности процесса. Константа $\chi = \tau_k / \tau_{\Pi}$, где $\tau_k = V / (Af\sigma)$ — время релаксации камеры, а $\tau_{\Pi} = \varkappa / u^2$ — время релаксации прогретого слоя к-фазы пороха. Определим ее величину при рассчитанных выше давлениях:

- (1) $p_m = 108$ атм, $u = 0,98$ см/с, $\sigma_0 = 0,466$ см², $V_c^0 = 80$ см³,
 $\varkappa = 1,0 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $\chi = 2,74$;
- (2) $p_m = 53$ атм, $u = 0,65$ см/с, $V_c^0 = 0,63$ см², $V_c^0 = 80$ см³,
 $\chi = 0,89$;
- (3) $p_1 = 85$ атм, $u = 0,85$ см/с, $V_c^0 = 0,466$ см², $V_1 = 188$ см³,
 $\chi = 4,84$;
- (4) $p_2 = 34$ атм, $u = 0,51$ см/с, $V_c^0 = 0,63$ см², $V_2 = 188$ см³,
 $\chi = 1,26$.

Заметим, что взятое при расчетах $\varkappa = 1,0 \cdot 10^{-3}$ см²/с отличается от его экспериментальных значений для нитроглицериновых порохов [1]: при изменении скорости горения от 0,15 до 1,2 см/с \varkappa возрастает от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $\sim 2,3 \cdot 10^{-3}$ см²/с при разбросе значений $\pm 10\% \dots \pm 20\%$. Поэтому полученные значения χ могут служить лишь в качестве некоторого ориентира при сравнении различных режимов работы камеры.

Выше при расчете давления в камере не учитывалось явление раздувания (эрозионное горение), что следует обосновать. Явление раздувания возникает в ракетном двигателе при наличии потока продуктов сгорания (тангенциального потока), обдувающего поверхности горения. Количественно эффект раздувания характеризуют отношением скорости горения топлива u_ε при наличии потока газов к скорости горения без него u . Величина $\varepsilon = u_\varepsilon / u$ называется эрозионным коэффициентом или эрозионным отношением.

В работах [2–5] увеличение скорости горения пороха при наличии потока связывается с турбулизацией пограничного слоя, прилегающего к границе раздела фаз. Турбулентность увеличивает эффективную теплопроводность газа, что приводит к увеличению теплового потока от продуктов сгорания в зоны горения, и скорость горения пороха возрастает. Используя представления работ [3, 4] и внося исправления в решение задачи [3] в нашей работе [6], была решена задача для цилиндрического канала, горящего по внутренней поверхности. Зависимость коэффициента эрозии от параметра Победоносцева κ (отношения поверхности горения к площади проходного сечения) была получена в виде $\varepsilon = \text{ch}(\alpha\kappa)$.

Неравномерность выгорания канала по его длине позволяет экспериментально найти зависимость эрозионного отношения от координаты или параметра κ . Такие опыты были представлены в [2, 5] и показали следующее:

- (1) в экспериментах О. И. Лейпунского с канальной шашкой 24/6 \sim 435 мм из пороха ПС в реактивной камере соответствие экспериментальной зависимости $\varepsilon(\kappa)$ с теоретической достигалось при $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-3}$;
- (2) данные Г. А. Барского для шашки 24/8 \sim 400 мм из нитроглицеринового пороха соответствовали теоретической зависимости $\varepsilon(\kappa)$ при $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-3}$;
- (3) данные Б. В. Айвазова на шашке 40/8 \sim 500 мм из того же пороха, но при $T_0 = -55$ °С согласуются с теорией при $\alpha = 5,0 \cdot 10^{-3}$;
- (4) наши данные, полученные на трубках 5,4/3,7 — 110 мм из пироксилинового пороха хорошо описываются теоретической кривой, построенной при $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, показано, что зависимость $\varepsilon = \text{ch}(\alpha\kappa)$ хорошо описывает известные экспериментальные результаты при значениях $\alpha \approx (5,0 \div 6,5) \cdot 10^{-3}$ при теоретическом его значении $\alpha \approx 7 \cdot 10^{-3}$. Оценка $\varepsilon(\kappa)$ для нашего случая при $\alpha = 6,0 \cdot 10^{-3}$ и максимально возможном $\kappa_0 = 78$ дает $\varepsilon = \text{ch}(0,47) = 1,11$. Этот результат относится к начальному моменту работы камеры. По мере работы камеры значение ε быстро падает. Отличие u_ε до 10% от u нахо-

дится в пределах разброса экспериментально измеренных скоростей и в нашем случае может не учитываться.

В настоящей работе была определена температурная чувствительность скорости горения использовавшегося нами пороха. Располагая лишь зависимостью $u(p)$, мы предприняли поиск универсальной интерполяционной зависимости, описывающей хорошо исследованный порох Н (подробнее см. в [7]). Анализ экспериментальных данных для пороха Н показал, что удовлетворительное описание эксперимента при давлениях 1–50 атм может быть получено в виде $u(p, T_0) = K f(p) \exp(\beta T_0)$:

– при $T_0 < -40$ °С

$$u = K p^\nu \exp(\beta T_0) = 0,04 p^{0,64} \exp(2,2 \cdot 10^{-3} T_0) ;$$

– при $-40 < T_0 < +80$ °С

$$u = 0,047 p^{0,64} \exp[(8,3 - 0,27 p^{0,64}) \cdot 10^{-3} T_0] ,$$

где $[u] = \text{см/с}$, $[T_0] = \text{°С}$. Точность определения скорости при этом не хуже $\pm 10\%$.

Для нитроглицеринового пороха с 2% MgO зависимость $u(p)$ при начальных температурах $-50 < T_0 < +50$ °С может быть представлена так:

$$u = 0,062 p^{0,57} \exp[(8,3 - 0,27 p^{0,57}) \cdot 10^{-3} T_0] .$$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-03-00405-а).

Литература

1. Зенин А. А. Процессы в зонах горения баллистических порохов // Физические процессы при горении и взрыве. — М.: Атомиздат, 1980. С. 68–104.
2. Лейпунский О. И. К вопросу о физических основах внутренней баллистики реактивных снарядов. Дис. . . д-ра физ.-мат. наук. — М.: ИХФ АН СССР, 1945.
3. Вилюнов В. Н. К теории эрозийного горения порохов // ДАН, 1961. Т. 136. №2. С. 381–383.

4. Зельдович Я. Б. К теории горения пороха в потоке газа // Физика горения и взрыва, 1971. Т. 7. № 4. С. 463–476.
5. Лейпунский О. И. Теория горения порохов и взрывчатых веществ / Под ред. О. И. Лейпунского, Ю. В. Фролова. — М.: Наука, 1982. 335 с.
6. Маршаков В. Н., Новожилов Б. В. Эрозионное горение порохов // Сб. Современные проблемы химической и радиационной физики. — Черноголовка: ОИХФ РАН, 2009. С. 250–254.
7. Маршаков В. Н., Пучков В. М., Финяков С. В. О температурной чувствительности скорости горения баллистических порохов // Сб. Современные проблемы химической и радиационной физики. — Черноголовка: ОИХФ РАН, 2009. С. 255–257.

АНОМАЛЬНОЕ ГОРЕНИЕ ТОПЛИВ, СОДЕРЖАЩИХ
БЫСТРОГОРЯЩИЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

С. В. Чуйко, Ф. С. Соколовский

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Аномальное взрывное горение зарядов смесевых твердых топлив, содержащих быстрогорящие вещества (БГВ), с переходом горения во взрыв было обнаружено авторами совместно с Н. А. Егоровой (НИИПМ, г. Пермь) в 1980 г. Представим описание картины явления и оценки условий его возникновения.

Выгорание одиночных частиц БГВ. Аномальное горение одиночных частиц БГВ опишем по результатам опытов, в которых частицы — кристаллы ряда БГВ с размерами от 300 до 1000 мкм — сжигали в составе базовых топлив с различной (от 1 до 20 мм/с) скоростью горения. Регистрация процессов проводилась с помощью скоростной (3000 кадров/с) киносъемки.

При высокой (20 мм/с) скорости горения базового топлива частица наиболее быстрогорящего вещества типа «А» выгорала равномерно, и в начальной стадии (стадия I для кривой 1 на рис. 1) ее видимый размер был очень мал. Более того, перед воспламенением частицы наблюдалось некоторое ее обнажение. После выгорания кристалла, на второй стадии (стадия II для кривой 1 на рис. 1), возникало нестационарное разгорание лунки со скоростью примерно втрое выше скорости базовой подсистемы (~ 50 мм/с). Размер этого участка по величине зависел от геометрии и размеров кристалла и достигал радиуса частицы. Затем скорость горения топлива падала до уровня нормальной для базовой подсистемы (стадия III для кривой 1 на рис. 1). В случае менее быстрогорящих гранул БГВ типа «В» вначале наблюдался выход всей гранулы в газовую фазу, и лишь там происходило воспламенение.

Существенно отличалось поведение частицы БГВ типа «Б» с наибольшей скоростью сгорания (см. кривую 2 на рис. 1). Во-пер-

вых, процесс горения частицы начинался до ее обнажения; во-вторых, скорость «выгорания» составляла 400 мм/с (в 20 раз выше скорости горения базовой подсистемы); в-третьих, за единицы миллисекунд на поверхности образовывалась лунка, диаметр которой был в 3–4 раза больше размеров кристалла. Здесь тоже наблюдался небольшой участок нестационарной скорости горения базового топлива с последующим выходом на нормальное горение.

Аномальное (взрывное) выгорание частиц БГВ типа «Б» в медленных базовых подсистемах наблюдалось и при использовании в качестве базовой подсистемы баллиститного пороха ($\sim 0,3$ мм/с), причем скорости выгорания также составили ~ 400 мм/с. Киносъемка горения топлива показала, что в момент «взрыва» частицы происходил срыв газового пламени, которое затем (на стадии *III*) восстанавливалось.

Исследование поведения ряда веществ с существенно отличающимися скоростями горения при сопоставимых размерах частиц и одинаковых базовых подсистемах показало, что наиболее ярко аномалия проявлялась при вводе веществ, скорости сгорания которых не менее чем в 10–15 раз выше скорости горения базовой подсистемы.

Схема процесса. Как известно, для поддержания самораспространяющегося стационарного горения взрывчатого вещества (ВВ) на горящей поверхности заряда должен быть образован прогретый слой толщиной $\sim \lambda/U_0$, а на поверхности достигнута температура T_* , где U_0 — скорость горения, а λ — коэффициент температуропроводности ВВ. В этом режиме превращение происходит с поверхности и в первом приближении распространяется плоским

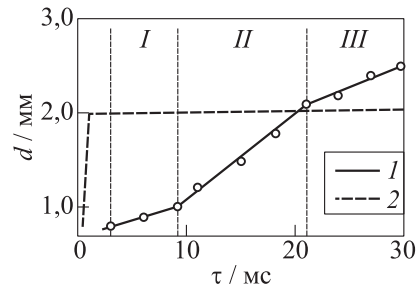


Рис. 1 Зависимость размеров «лунки» от времени для медленно- (1) и быстрогорящего (2) кристаллов взрывчатого вещества

фронтом. Второй режим — объемное превращение, возникающее при выполнении условий теплового взрыва: превышение в объеме частицы теплоприхода от реакций разложения над теплоотводом. При высоких энергиях активации распада ВВ этот режим протекает в виде взрыва. Для его осуществления достаточны температуры даже ниже T_* ; важными параметрами является период индукции теплового взрыва и размер заряда.

Явление аномального горения топливных систем с БГВ можно интерпретировать в рамках следующих представлений [1]. При включении БГВ в *быстрогоорящую* матрицу-топливо волна горения базового топлива имеет размер прогретого слоя, который оказывается меньше критического размера d_* теплового взрыва кристалла БГВ.

Если же базовая подсистема *медленногорящая*, толщина прогретого слоя сравнима с размером кристалла БГВ, а температура T_* , необходимая для поджигания кристалла, достигается вблизи поверхности, и кристалл может попасть в область критических температур, если его размер D больше расстояния до слоя с $T = T_*$.

Эксперимент показал, что кристаллы БГВ типа «Б» при $D = 300$ мкм в составе базовых топлив, обеспечивающих $U_0 \geq 3,5$ мм/с, воспламеняются и сгорают со скоростями порядка 100–200 мм/с, а при $U_0 \leq 2$ мм/с эти частицы взрываются объемно, т. е. происходят их прогрев на толщину более d_* — критического размера их теплового взрыва — и развитие последнего.

Горение зарядов с БГВ. Как было отмечено выше, при взрыве частицы БГВ происходит срыв газового пламени в некоторой области заряда вокруг частицы. Опыт показывает: чем меньше скорость горения базового топлива U , тем сильнее выражен эффект сдува пламени. Если частицы одиночные и взрывы затрагивают малую часть поверхности заряда, то пламя быстро (за 3–10 мс) восстанавливается и горение продолжается. Если концентрация частиц БГВ велика или размер образца мал, то пламя полностью сдувается. Горение продолжается лишь за счет низкотемпературных к-фазных реакций; очень важно, что скорость горения базовой подсистемы при этом существенно, в 1,5–3 раза, снижается. Если же система не способна в данных условиях к к-фазному самоподдерживающемуся горению в отсутствие газового пламени, то взрыв

частиц БГВ приводит к затуханию горения заряда, что легко наблюдается в опытах с образцами малого сечения. Типичные смеси базовые подсистемы обладают способностью к беспламенному медленному горению, что доказывают прямые опыты. Ясно, что при этом ширина зоны прогрева к-фазы возрастает во столько раз, во сколько медленнее горит система в к-фазном режиме. При этом существенно облегчаются условия для объемного прогрева кристаллов БГВ до критического состояния ($\ell \sim \alpha/U_0 \geq d_*$) и возникновения их теплового взрыва.

Тепловой взрыв частиц БГВ может возникнуть под видимой поверхностью топлива, если волна прогрева достаточно длинная, что реально наблюдалось нами в опытах. Помимо сдува газового пламени взрыв частицы приводил к разрушению части заряда, прилегающей к частице, и выбросу ее в газовую фазу. В пределе при повышенной концентрации частиц (экспериментально для БГВ типа «Б» выше 7%–10%) горение практически распространялось по «мостикам» из частиц БГВ, а базовое топливо диспергировалось в газовую фазу. В качестве характерного размера диспергируемого фрагмента базового топлива выступает размер «карманов» между частицами БГВ. В опытах наблюдались как более крупные, так и более мелкие фрагменты. Диспергированные фрагменты топлива образуют в факеле пламени пылегазовую систему, которая содержит как окислитель, так и горючие, т. е. принципиально способна к горению и взрыву. Имеется достаточное количество плохо контролируемых причин, способных вызвать инициирование взрыва такой двухфазной смеси, в частности причиной может быть взрыв случайного скопления частиц БГВ и др.

Условия возникновения теплового взрыва частицы БГВ. В волне прогрева, идущей со скоростью U_0 , для образования прогретого слоя с размером $\geq d_*$ за время прохождения фронта вдоль частицы размером D_0 необходимо выполнение неравенства

$$\frac{d_*^2}{\alpha} < \frac{D_0}{U_0}, \quad (1)$$

где α — коэффициент температуропроводности частицы БГВ. Это условие можно использовать для нахождения d_* . Например, для частиц типа «Б» при $D_0 = 300$ мкм найдено, что критическая скорость горения лежит между 1,5 и 3,0 мм/с. При верхнем значении

скорости получим: $d_* = (10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-2} / 0,3) = 10^{-2}$ см. Следовательно, если размер частиц этого ВВ будет менее ~ 100 мкм, то в топливе-матрице они не будут взрываться. Если d_* найдено из независимого эксперимента, то соотношение (1) позволяет найти критическую скорость волны горения базового топлива для заданных D_3 и d_* :

$$U_* \approx \frac{\alpha D_3}{d_*^2}. \quad (2)$$

Как было отмечено, для воспламенения частицы БГВ нужна температура T_* , причем на расстоянии от поверхности $x < D_3$. Если этого не будет, то частица может быть выброшена в газовую фазу. Так, экспериментально зафиксирован факт выхода над поверхностью части крупных ($\sim 1,5$ мм) гранул топлива, которые воспламенялись лишь после выброса, т. е. в зоне достаточно высоких температур.

Ввиду отсутствия детальной информации по термохимическим характеристикам БГВ, критические размеры d_* целесообразно определять экспериментально, например сжиганием частиц в базовых топливах с различной скоростью горения.

Итак, аномальное (взрывное) горение зарядов медленно горящих топлив обусловлено диспергированием топлива-матрицы в газовую фазу. Само диспергирование возникает при создании условий для взрывного превращения частиц БГВ (условие (1)), связанного с перегревом без поджигания частиц БГВ волной медленного горения базового топлива, чему способствует срыв газового пламени взрывами частиц БГВ, переводящий горение базового топлива в медленный низкотемпературный к-фазный режим. Для исключения истоков явления скорость горения базового топлива должна быть выше U_* , вычисляемой из (2). Снижение концентрации БГВ хотя и способствует уменьшению масштаба эффекта, но не исключает его причин полностью.

Литература

1. Соколовский Ф. С., Нечай Г. В., Чуйко С. В. Взаимодействие компонентов смесового топлива с фронтом горения // Химическая физика, 2007. Т. 26. № 1. С. 22–34.

КОНВЕКТИВНОЕ ГОРЕНИЕ И ВНУТРЕННЯЯ
БАЛЛИСТИКА МОНОБЛОЧНЫХ ЗАРЯДОВ
ИЗ КРУПНЫХ ЗЕРЕН ПОРОХА,
ИНГИБИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕМ

Б. С. Ермолаев¹, А. А. Сулимов¹, А. В. Романьков¹,
М. К. Сукоян¹, А. А. Беляев¹, И. П. Башилов²

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²ИФЗ РАН

г. Москва, Россия

Работа посвящена изучению горения так называемого высокоплотного заряда конвективного горения (ВЗКГ) — новой разновидности прогрессивно-горящего метательного заряда повышенной плотности. Высокоплотные заряды конвективного горения изготавливают в виде одной или нескольких шашек нужной конфигурации путем прессования из пороховых гранул, покрытых с наружной поверхности тонкой пленкой полимерного материала. Такие заряды были предложены проф. А. А. Сулимовым в начале 1980-х гг. на основе исследований стабилизации конвективного горения, которые были выполнены к тому времени в ИХФ РАН, а затем интенсивно продолжались в кооперации с ЦНИИТОЧМАШ и ИПХФ РАН, главным образом, применительно к унитарным патронам стрелкового оружия [1–3]. Сейчас в ИХФ РАН эти исследования продолжаются, но уже без кооперации, с целью добиться более полного понимания закономерностей воспламенения и горения ВЗКГ и научиться их моделировать.

Исследование, представленное в данном сообщении, состоит из трех частей.

Эксперименты по горению моноблочных зарядов из крупных, одно- или семиканальных пороховых зерен. Ранее исследовались ВЗКГ, изготовленные, главным образом, из тонко-

сводных бесканальных или одноканальных зерен. Поэтому важно было развеять сомнения, что при увеличении размера зерен и, в частности, при использовании 7-канальных зерен, которые в традиционном заряде сами горят прогрессивно, преимущества моноблочного заряда сохраняются и обеспечивают достаточный прирост дульной скорости.

Для исследования были выбраны пироксилиновые пороха марок 5/1 и 5/7 с толщиной горящего свода около 0,6 мм при наружном диаметре зерна 1,4 и 3,3 мм и длине зерна 2,9 и 4,7 мм соответственно. Для создания ингибирующего покрытия использовали поливинилбутираль (ПВБ). Опыты проводили в бомбе с дожигательной секцией и в 23-миллиметровой лабораторной ствольной установке. Моноблоки диаметром 20 или 28 мм и длиной до 120 мм запрессовывали порционно прямо в зарядную камеру. Процесс горения регистрировали с помощью набора пьезоэлектрических датчиков. В бомбе четыре датчика размещались вдоль заряда с расстоянием около 20 мм между датчиками. Еще один датчик регистрировал давление в дожигательной камере, где размещался вос-

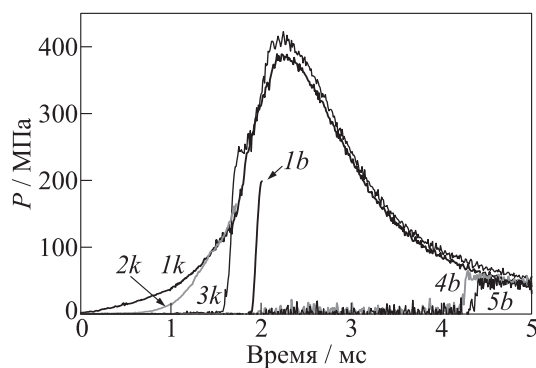


Рис. 1 Записи сигналов 6 датчиков давления, размещенных в камере (1k, 2k и 3k, расстояние от торца заряда 5, 55 и 105 мм) и вдоль ствола (1b, 4b и 5b, расстояние от входа в ствол 75, 1850 и 2060 мм) в 23-миллиметровой лабораторной ствольной установке. Опыт G4 с ВЗКГ из зерен пороха 5/7 + 4% ПВБ, $\rho_0 = 1,2 \text{ г/см}^3$. Стрелками указан момент обрыва записи

пламенитель. В ствольной установке воспламенитель размещался между ВЗКГ и метаемым телом. Три датчика, расположенные по длине зарядной камеры с расстоянием 50 мм между датчиками, давали информацию о стадии конвективного горения моноблока, а датчики, размещенные вдоль ствола (от 3 до 5), служили отметчиками времени движения метаемого тела. Пример регистрации приведен на рис. 1.

В опытах варьировали количество ПВБ (до 8%(вес.)), плотность моноблока (в диапазоне 1,20–1,45 г/см³) и мощность воспламенителя. Различные условия горения, реализуемые в бомбе и ствольной установке, дали возможность оценить влияние темпа роста давления. Результаты исследования показали, что ВЗКГ из крупно-зернистых семиканальных порохов демонстрируют, в целом, те же самые свойства, которые мы наблюдали ранее на зарядах, изготовленных из тонко-сводных пороховых зерен бесканальной или одноканальной формы. Подбирая свойства моноблока, мы получили скорости конвективного горения в интервале от 20 до 100 м/с, желательном для метательного заряда. Наблюдаемый прирост дульной скорости при равном максимальном давлении по сравнению с зарядом из штатного семиканального пороха насыпной плотности превысил 12%.

Численное моделирование. В нашем распоряжении имеются две компьютерные программы, разработанные ранее применительно к горению ВЗКГ: одномерная газодинамическая программа [4] — для анализа распространения конвективного горения вдоль заряда, а упрощенная баллистическая программа [5] — для расчета характеристик выстрела. В обеих программах для описания воспламенения и постепенного охвата горением поверхности пороховых зерен, покрытых пленкой ингибитора — наименее изученной фазы исследуемого процесса — использована полуэмпирическая модель, основные положения которой были развиты по результатам баллистического анализа экспериментальных данных, полученных на ВЗКГ из тонко-сводного пироксилинового пороха в 14,5-миллиметровой ствольной установке. Одной из задач данного исследования было проверить и уточнить значения входных коэффициентов этой модели, сопоставляя расчеты с экспериментом на ВЗКГ из крупных пороховых зерен. Соответствующие примеры даны на рис. 2 и 3.

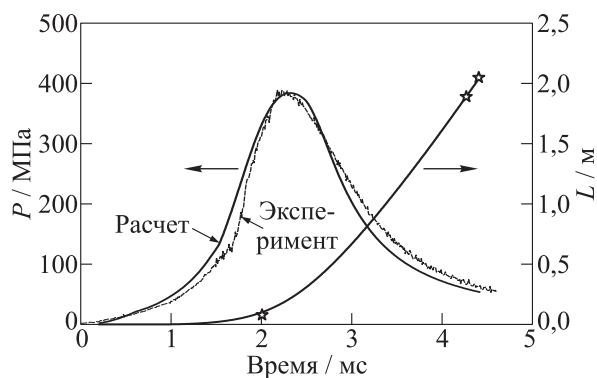


Рис. 2 Сравнение расчета с экспериментом по диаграмме давление–время в камере и траектории движения метаемого тела по стволу. Опыт G4, максимальное давление 384 МПа, дульная скорость 1075 м/с

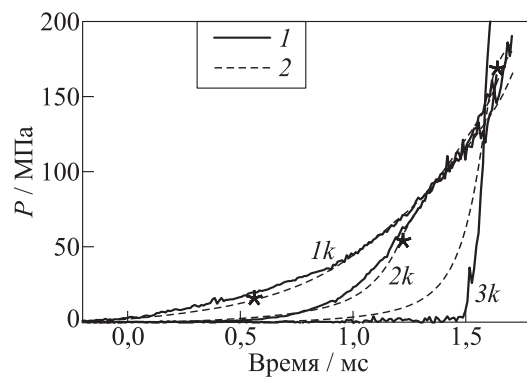


Рис. 3 Сравнение экспериментальных (1) и расчетных (2) диаграмм давление–время для трех датчиков, размещенных вдоль камеры с расстоянием 50 мм, в опыте G4. Звездочкой отмечено положение фронта пламени

В целом, исследование показало, что с помощью численного моделирования можно с достаточной точностью воспроизвести особенности конвективного горения и баллистические характеристики, наблюдаемые в эксперименте. Нами проведен анализ входных параметров задачи, которые позволили достичь наилучшего согласия.

Моноблочные заряды, изготовленные из крупных пороховых зерен, обладают высокой газопроницаемостью. Можно было ожидать, что это вызовет замедление распространения фронта конвективного горения по мере его приближения к закрытому торцу заряда из-за заполнения пор перед фронтом охлажденными продуктами горения пороха и разложения ингибитора. Численное моделирование показало, что этот эффект действительно наблюдается в условиях бомбы с дожигательной секцией, когда давление на внешней границе заряда растет с темпом, не превышающим 10–20 МПа/мс. Однако в условиях ствольной установки, когда давление растет с гораздо более высоким темпом порядка 100 МПа/мс, замедление фронта пламени отсутствует.

Нетрадиционная схема выстрела с присоединенным зарядом. Изложенные выше результаты баллистического исследования соответствовали традиционной схеме выстрела, когда метательный заряд целиком располагался в зарядной камере. Теоретические исследования предсказывают [6], что схема с присоединенным зарядом, при которой метательный заряд разделяется на две части: одна часть заряда сгорает в камере ствольной установки, а другая часть, присоединенная к метаемому телу, движется вместе с ним по стволу, сгорая в процессе движения, — позволяет значительно повысить дульную скорость. Эта схема с использованием блочного заряда была реализована в 23-миллиметровой лабораторной ствольной установке. Обе части заряда изготавливались в виде цилиндрических блоков плотностью около $1,4 \text{ г/см}^3$ из зерен пироксилинового одноканального пороха ВТМ (наружный диаметр зерна 0,9 мм, длина 3,2 мм) с добавкой 4% ПВБ. Присоединенный заряд по боковой поверхности покрывался 1,5-миллиметровым слоем парафина, прикреплялся сзади к метаемому телу и воспламенялся с открытого торца при срабатывании воспламенителя, размещенного в полости между присоединенным и основным зарядом. В опытах варьировали массу присоединенного заряда от 10 до 40 г при суммарной массе метательного заряда 60–70 г. При выстреле с присоединенным зарядом для метаемого тела массой 35 г достигнута скорость 2160 м/с, что почти на 15% выше, чем в случае, когда весь заряд размещался в камере.

Таким образом, проведенное исследование показало, что:

- потенциальные возможности ВЗКГ сохраняются в широком диапазоне размеров порохового зерна: даже 7-канальное зерно, которое само по себе обладает высокой прогрессивностью горения, может быть использовано для изготовления ВЗКГ и дать прирост дульной скорости по сравнению с зарядом насыщенной плотности;
- результаты численного моделирования конвективного горения и баллистических характеристик выстрела с ВЗКГ из крупных зерен хорошо согласуются с результатами измерений. После некоторых улучшений модели численное моделирование может быть использовано для предсказания характеристик горения в устройствах различного типа с ВЗКГ;
- применение ВЗКГ в нетрадиционной схеме выстрела с присоединенным зарядом дает дополнительный прирост дульной скорости на уровне 15%.

Литература

1. Сулимов А. А., Ермолаев Б. С. Квазистационарное конвективное горение в энергетических материалах с низкой пористостью // *Химическая физика*, 1997. Т. 16. № 9. С. 51–72.
2. Сулимов А. А., Королёв В. П., Михайлов Ю. М. и др. Метательный заряд // Патент РФ на изобретение № 2153144 от 20.07.2000.
3. Сулимов А. А., Ермолаев Б. С., Королёв В. П. и др. Исследования конвективного горения и внутрибаллистического процесса высокоплотных пороховых зарядов в ствольных установках // *Материалы 2-й Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы»*. — Черногоровка, 2004. С. 226–228.
4. Ермолаев Б. С., Сулимов А. А., Беляев А. А., Романьков А. В., Посвянский В. С. Моделирование конвективного горения ингибированных энергетических материалов // *Химическая физика*, 2001. Т. 20, № 1. С. 84–93.
5. Ермолаев Б. С., Сулимов А. А., Романьков А. В. Численное моделирование баллистического эксперимента с высокоплотным зарядом конвективного горения // *Химическая физика*, 2002. Т. 21. № 7. С. 79–87.
6. Хоменко Ю. П., Ищенко А. Н., Касимов В. З. Математическое моделирование внутрибаллистических процессов в ствольных системах. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КОНВЕКТИВНОГО
ГОРЕНИЯ В ПЕРХЛОРАТЕ АММОНИЯ
И ЕГО СМЕСЯХ С АЛЮМИНИЕМ

В. Е. Храповский¹, В. Г. Худавердиев², А. А. Сулимов¹

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²НИЯУ МИФИ

г. Москва, Россия

Известна высокая взрывоопасность порошкообразных смесей перхлората аммония (ПХА) с горючей добавкой. Однако систематические данные по исследованию взрывных явлений в таких смесях отсутствовали. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты изучения возникновения и развития конвективного горения (КГ) вплоть до возбуждения низкоскоростной детонации (НСД) в ПХА и его смесях с алюминием насыпной плотности. Применяли мелкодисперсный (~ 20 мкм) ПХА и алюминий АСД-4. Содержание алюминия в смеси варьировалось от 0% до 80%. Эксперименты проводились в манометрической бомбе с записью кривой давление–время $p(t)$ и в целевой оболочке, позволяющей одновременно осуществлять оптическую регистрацию распространения свечения с помощью ждущего фоторегистра ФР-11 и записи давления пьезокварцевыми датчиками Т-6000 в нескольких точках по длине образца. Во всех опытах применяли воспламенитель, состоящий из 0,5 г измельченного дымного ружейного пороха, поджигаемый нихромовой спиралью.

Исследования горения смесей в манометрической бомбе проводились в плексигласовом стаканчике с внутренним диаметром 10 мм и высотой от 20 до 80 мм. В экспериментах с ПХА использовали латунный стаканчик с такими же размерами канала. Заряд воспламеняли с верхнего торца при давлении 2,0–3,0 МПа.

Выявлены два режима быстрого горения. Для первого характерно плавное возрастание давления во времени, а для второго — в

определенный момент времени t_* при давлении P_* регистрировался резкий подъем давления за 15–25 мкс на 30–50 МПа с последующими затухающими колебаниями. Протекание процесса в первом режиме характеризовали как КГ. Определяли параметры его возникновения и окончания (давление и время), среднюю скорость распространения, наибольший градиент нарастания давления, момент достижения максимального давления и времени догорания диспергируемой взвеси. При протекании процесса во втором режиме КГ переходило во взрывной режим с интенсивным разрушением и частичным сгоранием плексигласового стаканчика. Для этого режима наряду с параметрами начала КГ определяли условия возникновения взрывного режима.

Показано существование критических (минимальных) длин образцов, при воспламенении которых развивалось КГ ($L_{\min \text{ КГ}}$) или взрывной режим ($L_{\min \text{ В}}$). Определена зависимость этих длин от содержания алюминия в смеси. Выявлено, что наиболее взрывоопасной является смесь, состоящая из 44% АСД-4 и 56% ПХА. Для нее значения $L_{\min \text{ КГ}} = 18$ мм и $L_{\min \text{ В}} = 20$ мм являются наименьшими. Установлено, что конвективный режим горения может развиваться в ПХА без алюминия.

Для выяснения механизма процессов, протекающих в манометрической бомбе, проведены эксперименты в щелевой оболочке. Смесь размещали в канале прозрачной втулки диаметром 10 мм, которая плотно вставлялась в отверстие металлической оболочки с щелью. Воспламенитель располагался у дна заряда (при открытом противоположном торце) или у его верхней границы (при закрытом дне). Определялись следующие параметры: расстояния от первоначального торца образца, граничащего с воспламенителем, до места возникновения: КГ ($L_{\text{КГ}}$), вторичной волны давления ($L_{\text{В}}$), НСД ($L_{\text{НСД}}$), а также соответствующие давления ($P_{\text{КГ}}$, $P_{\text{В}}$, $P_{\text{НСД}}$) и скорости распространения ($W_{\text{КГ}}$, $D_{\text{НСД}}$). Полученные значения приведены в табл. 1. По записям $p(t)$ несколькими датчиками строились временные и пространственные профили давления.

С поджиганием сверху проведен эксперимент с составом 54% АСД-4 + 46% ПХА. Высота образца L_3 составляла 105 мм, плотность $\rho = 0,86$ г/см³ (см. табл. 1), а размер полости над его верхним торцом — 150 мм. Показано, что сначала под действием продуктов сгорания воспламенителя происходило уплотнение смеси, сопровож-

Таблица 1 Параметры возникновения КГ, вторичной волны и НСД в ПХА и его смесях с алюминием и полистиролом

Состав	L_3 , мм	ρ , г/см ³	Место воспламенения	$L_{кг}$, мм	$P_{кг}$, МПа	$L_в$, мм	$P_в$, МПа	$L_{нсд}$, мм	$D_{нсд}$, м/с	$P_{нсд}$, ($P_{мд}$), МПа	Тип ПГД
ПХА	251	0,83	снизу	60	27	—	—	195	1700	170	1
5% АСД-4 95% ПХА	184	0,81	снизу	82	22	90	24	150	1900	260	2
10% АСД-4 90% ПХА	179	0,75	снизу	62	20	85	25	170	1260	(580)	2
54% АСД-4 46% ПХА	105	0,86	сверху	38	15	75	320	—	—	(600)	2
10% полистирол 90% ПХА	150	0,66	сверху	~ 30	0,01	40	20	100	1000	320	2

дающееся послойным горением. Давление на этой стадии медленно возрастало до ~ 15 МПа. При этом давлении ($P_{кг}$) в уплотненном образце на расстоянии $L_{кг} = 38$ мм (67 мм от дна) начиналось КГ, распространяющееся с возрастающей по длине скоростью. В дальнейшем на расстоянии $L_в = 75$ мм (30 мм от дна) возникала яркосветящаяся и быстро расширяющаяся вверх и вниз вторичная волна с интенсивным подъемом давления до максимального значения у дна $P_{мд} = 600$ МПа. Вследствие недостаточной длины образца вторичная волна не достигала фронта КГ.

С учетом результатов этого эксперимента развитие горения в манометрической бомбе при разных длинах образцов представляется следующим образом. На коротких образцах происходит уплотнение смеси, сопровождающееся послойным горением. При длине $L_{\min кг}$ и более возникает и развивается КГ. Начиная с $L_{\min в}$, распространение КГ сопровождается интенсивным воспламенением образовавшейся за его фронтом взвеси с резким подъемом давления. Этот режим классифицировали как взрывной процесс.

Проведена серия опытов по переходу КГ в НСД при поджигании образцов у дна.

Впервые показана возможность и определены параметры (см. табл. 1) перехода КГ в НСД в ПХА без горючей добавки с

плотностью $0,83 \text{ г/см}^3$. На оптической записи сначала наблюдалось движение со скоростью 20 м/с границы раздела между продуктами сгорания воспламенителя и нижним торцом образца с образованием полости [2, 1]. На высоте $L_{\text{кг}} = 60 \text{ мм}$ от воспламенителя возникало КГ с характерным рваным фронтом свечения и возрастающей по длине скоростью. Начиная с расстояния 195 мм ($L_{\text{нсд}}$), регистрировалось распространение ровного фронта свечения со скоростью $D_{\text{нсд}} = 1700 \text{ м/с}$, соответствующей процессу НСД [1–4], который развивается за счет сильной волны сжатия, формирующейся перед фронтом КГ. Ее амплитуда ($P_{\text{нсд}}$) на расстоянии 225 мм равнялась 170 МПа . Время от начала КГ до возникновения НСД составило $0,5 \text{ мс}$. Вышеописанное развитие процесса классифицировали как переход горения в детонацию (ПГД) по традиционному первому типу.

Добавление к ПХА небольшого количества алюминия (5%) изменяло характер перехода КГ в НСД. При воспламенении смеси плотностью $0,81 \text{ г/см}^3$ снизу начальная стадия протекала аналогично предыдущим экспериментам. Конвективное горение возникло на расстоянии $L_{\text{кг}} = 82 \text{ мм}$. Скорость его увеличивалась от 130 (82 мм) до 250 м/с (140 мм). В дальнейшем на расстоянии 90 мм через $\sim 300 \text{ мкс}$ после прохождения фронта КГ регистрировалась интенсивно расширяющаяся вверх и вниз область с повышенной яркостью свечения (вторичная волна), сопровождающаяся резким подъемом давления с 24 до 170 МПа , связанным с воспламенением за фронтом КГ диспергируемой взвеси. После достижения вторичной волной первичного фронта КГ на расстоянии 150 мм возникала НСД, распространяющаяся со скоростью 1900 м/с и давлением во фронте около 260 МПа . Анализ временных и пространственных профилей давления дает представление о динамике развития процесса КГ и его перехода в НСД.

При увеличении содержания АСД-4 в смеси до 10% возникновение КГ, вторичной волны и НСД происходило быстрее и примерно на таких же расстояниях от воспламенителя (см. табл. 1). При этом давление во вторичной волне достигало 580 МПа . Вследствие разрушения плексигласовой трубки величину давления во фронте НСД определить не удалось.

Переход КГ в НСД с возникновением и развитием вторичной волны давления за фронтом КГ классифицировали как переход по

второму типу. Итак, в результате проведенных исследований показано, что добавление к ПХА горючей добавки изменяет тип перехода горения в НСД. Ранее [4] переход по второму типу регистрировался нами на стехиометрической смеси мелкодисперсного ПХА с органической добавкой — полистиролом.

Возникновение вторичной волны за фронтом КГ при добавлении к ПХА микронных частиц горючего связано, по-видимому, с их интенсивным воспламенением в зоне догорания и последующим распространением горения по образовавшейся взвеси.

Таким образом, показано существование минимальных длин образцов, при которых возникает КГ или осуществляется его переход во взрывной процесс. Определено наиболее взрывоопасное соотношение АСД-4 с ПХА. Установлена возможность развития КГ и перехода его в НСД с непрерывным возрастанием скорости КГ по длине и давления во фронте пламени на мелкодисперсном ПХА (без добавки алюминия). Показано, что введение алюминия изменяет характер перехода горения во взрывной режим, который происходит с образованием области повышенного давления (вторичной волны) за фронтом КГ. Взаимодействие этой волны с фронтом пламени приводит к возникновению НСД. Рассмотрены и проанализированы возможные механизмы образования вторичной волны.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 06-03-32097, 09-03-00229)

Литература

1. Беляев А. В., Боболев В. К., Коротков А. И., Сулимов А. А., Чуйко С. В. Переход горения конденсированных систем во взрыв. — М.: Наука, 1983.
2. Храповский В. Е., Сулимов А. А., Ермолаев Б. С. Переход горения в детонацию в пористых энергетических материалах, связанный с формированием вторичной волны давления // Химическая физика, 1997. Т. 16. № 11. С. 99.
3. Ермолаев Б. С., Сулимов А. А., Окунев В. А., Храповский В. Е. О механизме перехода горения пористых взрывчатых систем в детонацию // Физика горения и взрыва, 1988. Т. 24. № 1. С. 65.
4. Беликов В. П., Храповский В. Е., Ермолаев Б. С., Сулимов А. А. Особенности развития взрыва в порошкообразной модельной смеси перхлорат аммония — полистирол // Физика горения и взрыва, 1990. Т. 26. № 4. С. 101.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ВНУТРЕННЕЙ БАЛЛИСТИКИ

**И. В. Семёнов¹, И. С. Меньшов², П. С. Уткин¹,
И. Ф. Ахмедьянов¹, В. В. Марков³**

¹ИАП РАН

г. Москва, Россия

²ИПМ РАН

г. Москва, Россия

³МИ РАН

г. Москва, Россия

Для отработки перспективной наукоемкой продукции народно-хозяйственного назначения и образцов вооружения требуется большой объем дорогостоящих и продолжительных стендовых и натурных испытаний. Это обуславливает важность эффективного математического моделирования различных достаточно сложных физико-химических процессов. Основу функционирования всех видов артиллерийского и стрелкового вооружения, ракет и боеприпасов составляет внутрибаллистический процесс. Его моделирование является отправной точкой для всех остальных расчетов процесса выстрела, а точность определяет обоснованность всех технических решений. Основная задача внутренней баллистики заключается в расчете законов изменения давления пороховых газов и скорости снаряда по заданным характеристикам системы «ствол–снаряд–заряд» [1].

Для исследований внутрибаллистических процессов была сформулирована математическая модель движения многофазной, многокомпонентной, двухскоростной гетерогенной газопороховой среды с учетом горения пороховых элементов и силового межфазного взаимодействия, а также модель прогрева порохового элемента на основе решения одномерного уравнения теплопроводности [1, 2]. Течение в канале рассматривается в квазиодномерном приближении, и предполагается, что все переменные параметры процесса зависят только

от одной пространственной переменной. Связь термодинамических параметров состояния газовой фазы описывается уравнениями типа Дюпре с коволюмом. В дисперсной фазе вводится межгранулярное давление, препятствующее чрезмерному уплотнению дисперсной фазы. Зависимость межгранулярного давления от объемной доли пороха строилась на основе аппроксимации экспериментальных данных по определению статической сжимаемости пороха. Модели силового межфазного взаимодействия были верифицированы с помощью экспериментальных данных по ослаблению ударных волн в засыпках гранулированных материалов [3].

Численный метод решения полученной системы дифференциальных уравнений в частных производных основан на методе расщепления по физическим процессам, явной схеме интегрирования по времени и методе конечных объемов для дискретизации по пространственной переменной. Для расчета потоков в газовой фазе используется схема Годунова, в дисперсной фазе — также схема Годунова или более диссипативная схема Русанова. В вычислениях используется подвижная расчетная сетка, один из концов которой связан с движущимся снарядом. Расчетный алгоритм распараллелен для использования на многопроцессорных ЭВМ с распределенной памятью. Для распараллеливания используется динамический метод декомпозиции области с балансировкой нагрузки между процессорными ядрами в процессе вычислений, оказавшийся существенно эффективнее статического (рис. 1). Расчеты проводятся на СК МВС-100k Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и СК СКИФ МГУ «Чебышев».

Для сравнения разработанного программного комплекса с зарубежными аналогами был рассчитан тест, предложенный совместно

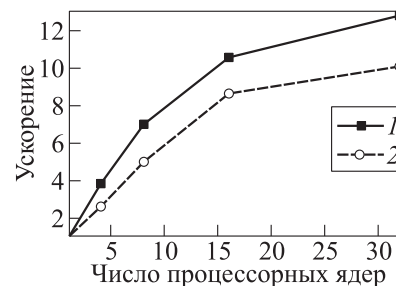


Рис. 1 Зависимость ускорения (отношения времени расчета на одном процессорном ядре ко времени расчета на нескольких ядрах) вычислительного алгоритма от числа используемых ядер: 1 — динамическое, 2 — статическое

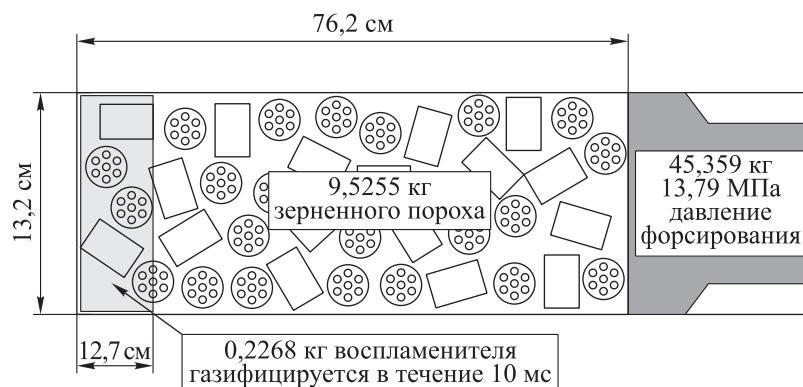


Рис. 2 Схема модельного выстрела из орудия AGARD

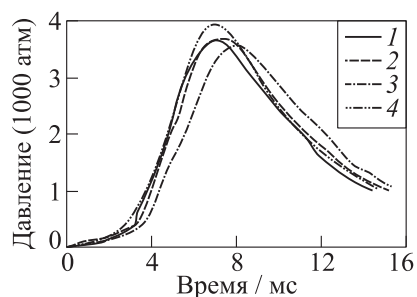


Рис. 3 Сравнение рассчитанных кривых давления на дно камеры: 1 — расчет авторов; 2 — код STA1 (Великобритания); 3 — код Mobic-NG (Франция); 4 — код IBHVG2 (США)

рассчитанных различными внутрибаллистическими кодами кривых давления на заднюю стенку камеры. Отметим, что полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными с помощью других кодов, как качественно, что видно из рис. 3, так и количественно по величинам максимального давления на заднюю стенку

рядом ведущих западных фирм, занимающихся созданием пакетов прикладных программ для решения задач внутренней баллистики, — выстрел из модельного орудия AGARD [4].

На рис. 2 представлена постановка задачи с основными геометрическими характеристиками. Заряд, заполняющий всю камеру, состоит из 7-канального зерненого пороха, теплофизические и химические свойства которого приведены в [4]. На рис. 3 представлено сравнение рас-

Таблица 1 Сравнение интегральных характеристик в тесте AGARD

Программа	p_1 , МПа	p_2 , МПа	v , м/с	τ , мс
Программный комплекс авторов	366	330	702	14,44
Код СТА1	373	343	681	14,94
Код Mobidic-NG	360	328	687	15,34
Код IBHVG2	395	358	689	14,66

камеры (p_1), на дно снаряда (p_2), а также по скорости (v) и времени (τ) вылета снаряда (табл. 1).

Таким образом, разработан программный комплекс для решения задач внутренней баллистики в квазиодномерном приближении на многопроцессорных ЭВМ. С помощью теста AGARD проведено сравнение программного комплекса с зарубежными пакетами прикладных программ для решения задач внутренней баллистики. Разработанный программный комплекс используется для моделирования внутрибаллистического процесса в крупнокалиберных баллистических установках.

Авторы выражают глубокую признательность С. М. Фролову, Б. С. Ермолаеву, В. С. Посвянскому (ИХФ РАН), а также В. В. Чернову (ОАО «ЦНИИ «Буревестник») за помощь в работе. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-01-12073-офи.м).

Литература

1. Хоменко Ю. П., Ищенко А. Н., Касимов В. З. Математическое моделирование внутрибаллистических процессов в ствольных системах. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 256 с.
2. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Т. 1. — М.: Наука, 1987.
3. Медведев С. П., Фролов С. М., Гельфанд Б. Е. Ослабление ударных волн насадками из гранулированных материалов // Инженерно-физический журнал, 1990. Т. 58. № 6. С. 924–928.
4. Woodley, C., A. Carriere, P. Franco, T. Groger, D. Hensel, J. Nussbaum, S. Kelzenberg, and B. Longuet. 2005. Comparisons of internal ballistics simulations of the AGARD gun. *22nd Symposium (International) on Ballistics Proceedings*. Vancouver, Canada.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ
НА ГОРЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКИХ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ ОКТОГЕНА И АЛЮМИНИЯ

Н. В. Муравьев¹, А. Н. Пивкина¹, К. А. Моногаров¹,
Д. Б. Мееров¹, Д. А. Иванов¹, О. С. Орджоникидзе²,
Ю. В. Фролов¹

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²НИЯУ МИФИ

г. Москва, Россия

Октоген и алюминий — одни из основных компонентов современных энергоемких конденсированных систем (ЭКС). Составы на основе октогена, наряду с высоким теоретическим удельным импульсом, имеют и недостатки: высокий показатель степени в законе горения (ν) и сложность регулирования параметров горения [1].

В работе исследуются структура, термическое поведение и параметры горения монотоплив из октогена, а также бинарных ЭКС октоген–алюминий. В качестве исходных компонентов модельных составов использованы следующие материалы: ультрадисперсный октоген, полученный методом криохимического синтеза [2] (обозначение — μ -НМХ), микроразмерный октоген (m -НМХ), порошки алюминия АСД-4 (M -Al) и АСД-6 (m -Al), а также ультрадисперсный алюминий марки ALEXTM (μ -Al). Для сравнительных экспериментов применялась композиция октогена с оксидом алюминия («ЧДА», ТУ 6-09-426-75). Весовая доля алюминия во всех бинарных ЭКС составляла 25%.

Структуру материалов исследовали методами атомно-силовой (АСМ) (NTEGRA Prima, НТ-МДТ, Россия), растровой электронной (РЭМ) (Phenom и Quanta 200 3D, FEI, Нидерланды) микроско-

пии и газовой адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) (Flow-Sorb III 2305, Micromeritics, США). Анализ дисперсного состава порошков проводили с помощью лазерных дифрактометров ЛАСКА-1К (Люмэкс, Россия) и Mastersizer 2000 (Malvern, Великобритания). Термическое поведение образцов октогена определяли с помощью синхронного термического анализа (СТА) (STA 449F3, NETZSCH, Германия) в потоке аргона. Содержание активного алюминия в исходных порошках и конденсированных продуктах горения (КПГ), отобранных методом вращающегося барабана, определяли методом СТА по приросту массы в потоке воздуха. Рентгенофазовый анализ образцов октогена проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

Структура, фазовый состав. В табл. 1 приведены параметры исследованных порошков алюминия: средние линейные $\langle D \rangle$, поверхностные D_{32} и массовые диаметры D_{43} ; D_{10} (D_{90}) — максимальные характерные размеры частиц, число которых составляет соответственно 10% (90%) от общего числа частиц в порошке; значения удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, а также содержание активного алюминия в исследуемых порошках.

Частицы штатного микродисперсного октогена представляли собой крупнопризматические кристаллы со среднемассовым диаметром 39 мкм. На основе данных лазерной дифрактометрии, АСМ, РЭМ и величины удельной поверхности порошка (БЭТ) показано, что ультрадисперсный порошок u-НМХ имеет сложную иерархическую структуру. Наиболее мелкие частицы размером 20–50 нм (рис. 1) и фракция размером ~ 300 нм, составляющие первую моду на кривой плотности объемного распределения, объединены в капиллярно-пористые тела размером около 10 мкм, в свою очередь формирующие вторую моду этого распределения.

Таблица 1 Параметры исследованных порошков алюминия

Марка порошка	$D_{10}-D_{90}$, мкм	$\langle D \rangle$, мкм	D_{43} , мкм	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г (D_{32} , мкм)	C_{Al} , %
M-Al (АСД-4)	0,5–5,5	2,8	8,5	4,4	98
m-Al (АСД-6)	0,3–2,6	1,4	3,3	1,4 (1,6)	94,7
u-Al (ALEXTM)	0,05–0,18	0,12	0,18	11,9 (0,19)	84

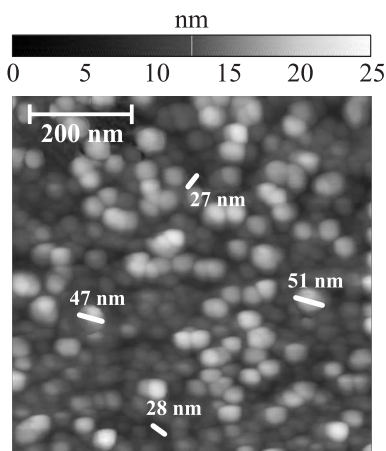


Рис. 1 Изображения АСМ частиц ультрадисперсного октогена

Рентгенофазовый анализ порошка *m*-НМХ определил 100-процентное содержание β -фазы. Для ультрадисперсного октогена (рис. 2, *A*) обнаружено наличие двух кристаллических модификаций: α (40%(вес.)) и β (60%(вес.)), при этом средний размер кри-

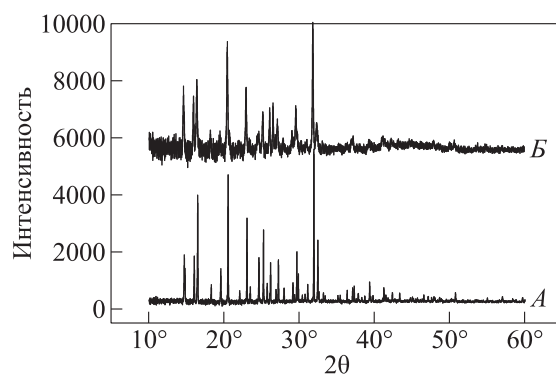


Рис. 2 Дифракционные спектры порошка (*A*) и прессованного (*B*) образцов *u*-НМХ

таллитов обеих фаз превышал 400 нм. В работе [3] сообщается о переходе ультрадисперсного γ -октогена в β -фазу в процессе прессования. Для проверки этого эффекта получены рентгеновские спектры прессованного образца исследуемого ультрадисперсного октогена (рис. 2, Б): содержание α -фазы снизилось до 31%, а доля β -НМХ возросла до 69%. Размер кристаллитов для обеих фаз снизился на порядок — до 53 нм для α -НМХ и 77 нм для β -НМХ. Таким образом, механическое нагружение ультрадисперсного октогена приводит как к изменению фазового состава, так и к значительному снижению размеров частиц.

Термический анализ. Синхронный термический анализ ТГ/ДСК (термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии) показал отсутствие существенных различий в величинах температуры плавления и разложения ультрадисперсного и микронного октогена, однако температура фазового перехода для порошка α -НМХ смещена на 11 °С в сторону более высоких температур. Это смещение, возможно, связано с двумя причинами: (1) влиянием дисперсности частиц октогена и (2) наличием α -фазы октогена в составе α -НМХ. Так, в работе [4] сообщается о возрастании температуры фазового перехода $\beta \rightarrow \delta$ при уменьшении размера частиц для октогена размером более 74 мкм. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \delta$, согласно данным работы [5], наблюдается при 188–200 °С, переход $\beta \rightarrow \delta$ — в интервале 166–194 °С. Тепловые эффекты разложения при скорости нагрева 5 °С/мин достаточно близки: 1440 Дж/г — для ультрадисперсного и 1520 Дж/г — для микропорошков (среднее по трем измерениям).

Скорость горения. Величины скорости горения монотоплив из спрессованных частиц микро- и ультрадисперсного октогена практически совпадают ($P_0 = 20$ –100 ат) и близки к данным [6]. Наибольшей скоростью горения обладает состав α -Al/m-НМХ — на 30% выше, чем для системы из ультрадисперсных компонентов, и приблизительно в 2,5 раза выше, чем для монотоплива (рис. 3). У бинарной композиции из микродисперсных компонентов скорость горения ниже, чем у монотоплива, и с ростом давления различие увеличивается. Независимо от дисперсности компонентов прессованные бинарные композиции имеют показатель в законе горения $\nu \approx 0,83$; это ниже, чем у чистого октогена. Добавка Al_2O_3 не при-

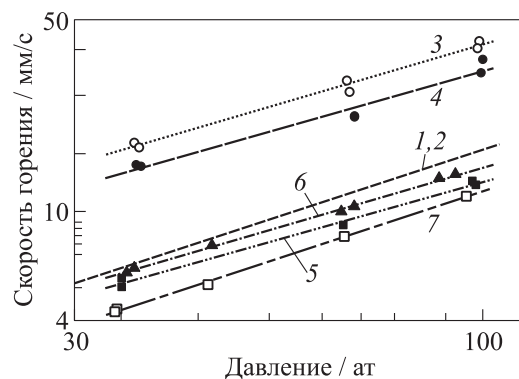


Рис. 3 Зависимость скорости горения от давления для двойных систем: 1, 2 — m-HMX, u-HMX $U = 0,23P^{0,93}$ ($R^2 = 0,983$); 3 — u-Al/m-HMX $U = 0,88P^{0,83}$ ($R^2 = 0,987$); 4 — u-Al/u-HMX $U = 0,79P^{0,81}$ ($R^2 = 0,967$); 5 — m-Al/m-HMX $U = 0,32P^{0,80}$ ($R^2 = 0,993$); 6 — M-Al/m-HMX $U = 0,31P^{0,83}$ ($R^2 = 0,998$); 7 — Al_2O_3 /m-HMX $U = 0,16P^{0,93}$ ($R^2 = 0,999$)

водит к изменению показателя ν монотоплива, а лишь уменьшает уровень скорости. Введение в состав ультрадисперсного алюминия приводит к повышению скорости горения. Частицы металла сгорают в пределах зоны влияния октогена, приближая максимум температуры к поверхности горения, тем самым увеличивая тепловой поток в конденсированную фазу [7]. Большая скорость горения состава с крупными частицами октогена, по-видимому, связана с увеличением поверхности горения вследствие ее искривления.

Конденсированные продукты горения, определяющие эффективность работы двигательных установок, содержат две группы частиц ($P_0 = 61$ атм, $h = 23$ мм): первая характеризуется размерами в десятки микрон, а вторая представляет собой субмикронные частицы. Установлено, что для состава m-Al/m-HMX средний линейный диаметр агломератов ~ 84 мкм и содержание металлического алюминия в пробе равно 20,6%, для u-Al/m-HMX — 70 мкм и 5,8%, а для u-Al/u-HMX — 66 мкм и 5,0%.

Для улучшения гомогенности смесей использован метод смешения в жидкости (диэтиловый эфир) при помощи ультразвукового гомогенизатора. При использовании «ультразвукового» смешения

скорость горения при $P_0 = 61$ атм увеличивается на 18% по сравнению с составами, приготовленными методом «сухого» смешения.

Таким образом, установлено, что частицы ультрадисперсного октогена содержат значительное (40%) количество α -фазы, снижающееся при прессовании. Обнаружено снижение размеров частиц ультрадисперсного октогена практически на порядок при прессовании. Показано, что замена микроалюминия на ультрадисперсный в бинарных ЭКС с октогеном приводит к значительному увеличению скорости горения и полноты реагирования металла. Применение ультрадисперсного октогена позволяет дополнительно повысить полноту сгорания и уменьшить дисперсность агломератов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00894а).

Литература

1. Lengelle, G., J. Duterque, and J.F. Trubert. 2002. Combustion of solid propellants. RTO-EN-023.
2. Генералов М. Б. Криохимическая нанотехнология. — М.: ИКЦ Академкнига, 2006.
3. Moore, D.S., K.-Y. Lee, S.I. Hagelberg. 2008. Submicron-sized gamma-HMX: II. Effect of pressing on phase transition. *J. Energetic Mater.* 26(1):70–78.
4. Lourenco, V.L., E.D. Moreira, N.M.N. Oliveira, and Y.Y. Imamura. 2003. Study of the particle size and crystal shape over b-d HMX transition by DSC and SEM. *34th Annual Conference (International) of ICT Proceedings*. Karlsruhe: Fraunhofer Institut Chemische Technologie. 1:154-1.
5. Brill, T.B., and R.J. Karpowicz. 1982. Solid phase transition kinetics. The role of intermolecular forces in the condensed phase decomposition of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX). *J. Phys. Chem.* 86(21):4260–65.
6. Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В. Исследование горения энергоемких циклических нитраминов // Химическая физика, 2003. Т. 22. № 4. С. 53–60.
7. Teipel, U., ed. 2005. *Energetic materials: Particle processing and characterization*. WILEY-VCH.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ — СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГОЕМКИХ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

**Д. Б. Мееров, Д. А. Иванов, К. А. Моногаров,
Н. В. Муравьев, О. С. Орджоникидзе, А. Н. Пивкина,
Ю. В. Фролов**

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

В настоящее время одной из центральных задач остается задача о повышении эффективности энергоемких конденсированных систем (ЭКС). Одним из способов повышения эффективности ЭКС является увеличение площади контакта между компонентами твердого горючего и окислителя для достижения во фронте горения полноты гетерогенной реакции. Этого можно добиться за счет совместного измельчения исходных компонентов (механоактивации) [1, 2].

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

Объектами исследования являются:

1. Стехиометрическая смесь MoO_3/Al (ПАП-1) [3, 4]
 - на основе исходных компонентов;
 - с предварительно измельченным MoO_3 ;
 - механоактивированная смесь.
2. Многокомпонентный состав $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{KClO}_4/(\text{C}_2\text{F}_4)_n$
 - на основе исходных компонентов ;
 - с предварительно измельченным MoO_3 ;
 - на основе механоактивированной смеси MoO_3/Al .

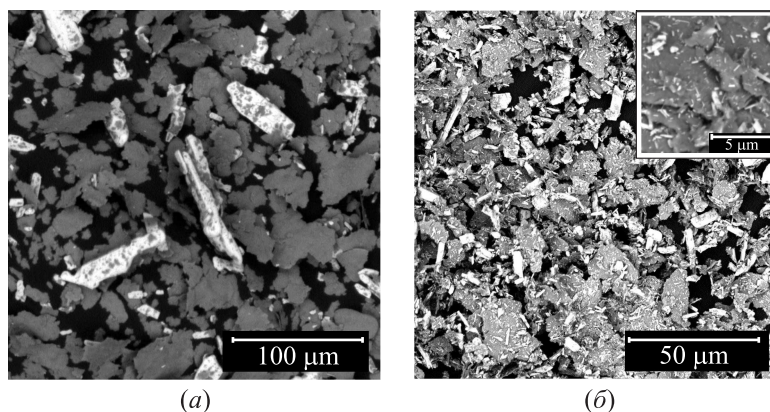


Рис. 1 Результаты РЭМ исходного (а) и механоактивированного (б) состава MoO_3/Al

Активация и измельчение компонентов проводились в шаровой вибромельнице. Морфология, размер частиц и удельная поверхность составов оценены по результатам лазерной дифрактометрии («Ласка», Россия), растровой электронной микроскопии (РЭМ) («PHENOM», FEI, Нидерланды), а также анализа Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) («FlowSorb», Micrometritics, USA). Совмещенный термический анализ выполнен на приборе STA NETZSCH 409 PC.

Лазерная дифрактометрия показала, что средний размер частиц исходного оксида молибдена составил 16,5 мкм, а измельченного в шаровой вибромельнице — 1,5 мкм. Методом термического анализа установлено, что плавление порошка исходного MoO_3 начиналось при температуре 800 °С, а измельченного — при 790 °С. Из результатов РЭМ можно сделать вывод, что механоактивация приводит к повышению гомогенности смеси MoO_3/Al (рис. 1). По данным БЭТ анализа можно заключить, что во время механоактивации измельчается не только MoO_3 , но и Al.

В диапазоне давлений $P_0 = 10\text{--}60$ атм образец из механоактивированной смеси MoO_3/Al горит на $\sim 20\%$ быстрее, чем образец из исходных компонентов (рис. 2, а). Отметим, что образцы

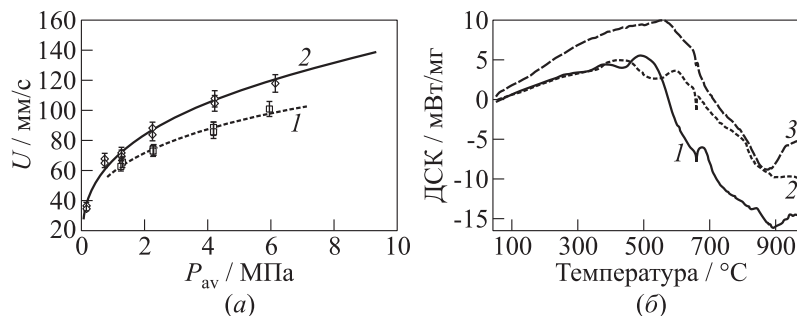


Рис. 2 (а) Зависимость скорости горения исходной (1) и механоактивированной смеси (2); б) кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для исходной смеси (1), смеси с предварительно измельченным MoO_3 (2) и механоактивированной смеси (3)

имели одинаковую пористость 28%. По данным термического анализа содержание не прореагировавшего алюминия в механоактивированной смеси было в 2 раза меньше, чем в смеси с предварительно измельченным MoO_3 и в 6 раз меньше, чем в исходной смеси (рис. 2, б).

Использование механоактивированной смеси MoO_3/Al в многокомпонентной ЭКС ($MoO_3/Al/KClO_4/(C_2F_4)_n$), применяемой в пиротехнических резаках, также приводило к повышению скорости горения. В диапазоне давлений $P_0 = 10-40$ атм скорость горения ЭКС на основе механоактивированной смеси в 1,5 раза превышала скорость горения ЭКС с предварительно измельченным MoO_3 и в 2 раза превышала скорость горения ЭКС из исходных компонентов.

Таким образом, использование механоактивированных компонентов может повышать скорость и полноту горения ЭКС.

Литература

1. Стрелецкий А. Н., Пивкина А. Н., Колбанёв 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.

2. Umbrajkar, S., S. Seshadri, M. Schoenitz, V. Hoffmann, and E. Dreizin. 2008. Aluminum-rich Al–MoO₃ nanocomposite powders prepared by arrested reactive milling // *J. Propul. Power* 24(2):192–99.
3. Fischer, S. H., and M. C. Grubelich. 1998. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals. *24th Pyrotechnics Seminar (International) Proceedings*.
4. Son, S. F., B. Asay, J. R. Busse, B. S. Jorgensen, B. Bockmon, and M. Pantoya. 2001. Reaction propagation physics of Al/MoO₃ nanocomposite thermites. *28th Pyrotechnic International Seminar (IPS) Proceedings*. Adelaide, Australia.

НАНОТЕРМИТЫ В ПИРОНАГРЕВАТЕЛЯХ

**К. А. Моногаров, Д. Б. Мееров, Н. В. Муравьев,
О. С. Орджоникидзе, А. Н. Пивкина, Ю. В. Фролов**

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Малогозовые термитные составы применяются в пиротехнических устройствах, в которых требуется высокое удельное тепловыделение и малое количество газофазных продуктов. По сравнению с горением углеводородных топлив в кислороде, при котором образуется большое количество высокотемпературной газовой фазы, «безгазовое» горение может безопасно использоваться на борту космических аппаратов [1]. Выбор термитных составов для пироногревателей детально описан в работе [2], где показано, что композиции Mg/Fe_2O_3 и Al/Fe_2O_3 с компонентами микронного размера устойчиво горят внутри герметичного модельного пироногревателя. Исследование продуктов реакции показало, что при горении они находятся в жидком состоянии и хорошо смачивают внутренние стенки устройства. В этом случае улучшается тепловой контакт, а температура на внешней поверхности пироногревателя достигает 700–1000 °С.

Как известно, использование нанотермитов (термитных композиций с наноразмерными компонентами) может значительно повысить скорость горения и чувствительность составов к воспламенению [3–5]. Для регулирования скорости горения и температуры на поверхности пироногревателя проведено исследование термитных составов Mg/Fe_2O_3 и Al/Fe_2O_3 с ультра- и наноразмерными компонентами.

В работе проведено сравнительное исследование термитных композиций из микродисперсных, ультра- и наноразмерных порошков (табл. 1). В составе микронных термитов использованы алюминий ПАП-2, магний МПФ-4 и оксид железа типа «К». Для изготовления нанотермитов применен алюминий марки ALEX™, ультрадисперсный магний и наноразмерный оксид железа.

Таблица 1 Результаты по горению термитов в модельном пиронагревателе (α — пористость; u — скорость горения; p_m — пиковое давление; T_m — пиковая температура на поверхности; \dot{T}_s — скорость разогрева поверхности)

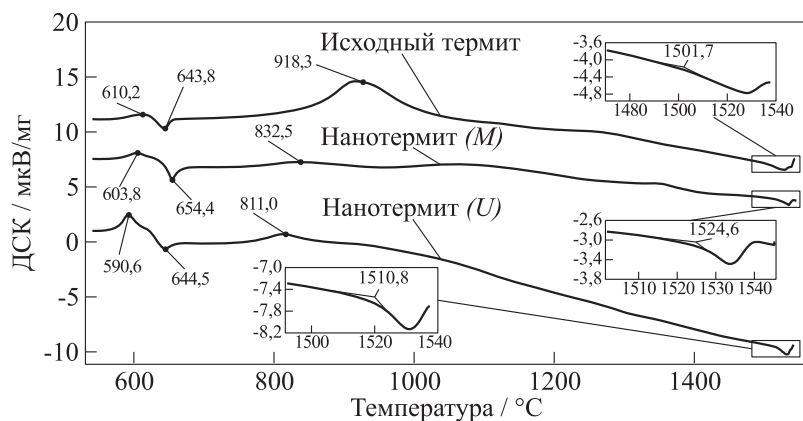
Состав	α , %	u , мм/с	p_m , МПа	T_m , °С	\dot{T}_s , °С/с
Исходный Al/Fe ₂ O ₃	36	36	89,8	774	57
Нанотермит Al/Fe ₂ O ₃ (M)	32	140	37,3	722	68
Нанотермит Al/Fe ₂ O ₃ (U)*	33	210	61,9	—	—
Исходный Mg/Fe ₂ O ₃	35	33	46,4	742	57
Нанотермит Mg/Fe ₂ O ₃ (M)	15	5,2	5,2	748	37
Нанотермит Mg/Fe ₂ O ₃ (U)	18	7,7	7,0	762	44

*Взрыв трубки.

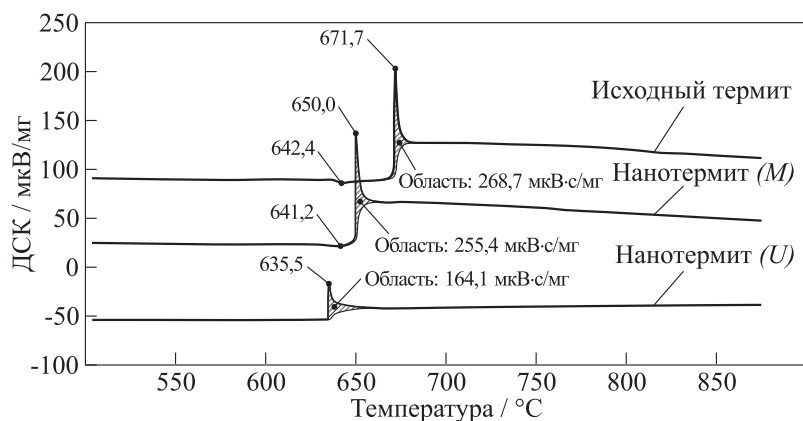
Составы с микропорошками приготавливались в механическом смесителе типа «турбула», а с ультра- и нанодисперсными компонентами смешивались как механически, так и с помощью ультразвукового гомогенизатора в бензине. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) нанотермиты после механического смешения в бензине состоят из конгломератов магния или алюминия размерами до 30 мкм, однако после ультразвуковой обработки размер этих конгломератов не превышал 1–2 мкм.

Синхронный термический анализ (рис. 1) показал, что при скорости нагрева 50 °С/мин в термитных смесях с наноконпонентами реакция начинается при меньшей температуре, чем в смесях с микрокомпонентами, а при использовании ультразвукового смешения температура начала реакции в нанотермитах еще более снижается. Независимо от дисперсности компонентов для составов Al/Fe₂O₃ отмечено наличие пиков плавления железа (врезки на рис. 1) — одного из основных, наряду с оксидом алюминия, продуктов реакции. Это доказывает протекание термитной реакции, а отсутствие потери массы при нагревании в диапазоне 20–1550 °С свидетельствует о протекании реакции в конденсированной фазе.

Критический диаметр $d_{кр}$ горения — важный параметр для пиронагревателей. Он определяет минимальный размер пиротехнического устройства, что важно для различных технических применений. Критический диаметр измерялся в стальных трубках с



(a)



(б)

Рис. 1 Кривые ДСК, полученные при нагреве смеси $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a) и $\text{Mg}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (б) с микро- и наноразмерными компонентами со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке аргона. Механическое смешение (M), ультразвуковое смешение (U). На врезках показаны пики плавления железа

внутренними диаметрами 1–10 мм и толщиной стенок 2 мм, в которые запрессовывался термитный состав. Шаг изменения диаметра трубки составлял 0,5 мм. Трубки размещались в бомбе постоянного давления под начальным давлением азота 5 МПа (давление, созда-

ваемое системой воспламенения в герметичном модельном пироагревателе). Для всех составов с микрокомпонентами критический диаметр горения составил 2,5 мм. Для нанотермита Al/Fe₂O₃, перемешанного механически, — 2,0 мм, а для состава, смешанного с помощью ультразвука, — 1,5 мм. Для нанотермита Mg/Fe₂O₃ критический диаметр горения равен 3,0 мм, причем эта величина не зависела от способа смешения компонентов.

Горение нанотермитов изучалось в модельном пироагревателе, подробное описание которого приведено в [2]. Заполнение трубки составом производилось методом холодного порционного прессования при давлении 300 МПа. Для композиции Al/Fe₂O₃ пористость образцов не зависела от дисперсности компонентов, а для Mg/Fe₂O₃ при замене микродисперсных компонентов на ультра- и наноразмерные пористость уменьшалась примерно в 2 раза.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по горению нанотермитов внутри горизонтально расположенного модельного пироагревателя. Пористость α , скорость горения u , пиковые значения давления p_m и температуры поверхности T_m трубки, скорость разогрева поверхности \dot{T}_s для нанотермитов приведены в сравнении с данными для исходных термитов с микродисперсными компонентами.

Скорость горения нанотермита Al/Fe₂O₃ оказалась в 4 раза выше, чем термита из микроразмерных компонентов. Повышение однородности смеси за счет ультразвукового перемешивания приводило к дополнительному росту скорости горения в 1,5 раза. Напротив, для нанотермита Mg/Fe₂O₃ скорость горения снижалась в 6 раз по сравнению с составом с микродисперсными компонентами, что приводило к значительному снижению пикового давления. Возможно, падение скорости связано с уменьшением пористости прессованной композиции. Перемешивание ультразвуковым гоменизатором давало прирост скорости горения в 1,5 раза. После обработки ультразвуком возрастала и скорость разогрева поверхности пироагревателя. Для нанотермита Al/Fe₂O₃ после ультразвукового перемешивания скорость разогрева была настолько высокой, что приводила к резкому локальному прогреву стальной трубки, ее плавлению и разрушению. Меньшая пиковая температура на поверхности трубки для этого нанотермита связана с меньшей активностью ультрадисперсного алюминия ALEXTM (84%) по сравнению

с алюминием ПАП-2 (97%), что приводит к снижению тепловыделения при горении смеси из нано- и ультрадисперсных компонентов.

Таким образом, при небольших скоростях нагрева (50 °С/мин) термитные реакции протекают без существенного выделения газофазных продуктов, что подтверждается сохранением веса образцов во время эксперимента. При высоких скоростях нагрева (в режиме горения) термитная реакция происходит со значительным газовыделением, причем пиковое давление внутри герметичного пиронагревателя может достигать 90 МПа, что весьма опасно при их использовании. Замена микрокомпонентов на наноразмерные снижает опасность ввиду того, что пиковое давление уменьшается в 2–10 раз, хотя скорость горения для термитных составов Al/Fe₂O₃ возрастает в 4 раза.

Увеличение гомогенности наноконпонентов в композициях за счет перемешивания ультразвуковым гомогенизатором приводит к росту скорости горения в 1,5 раза. Температура поверхности пиронагревателя при использовании указанных термитов находится на уровне 720–760 °С. Таким образом, использование ультра- и наноразмерных компонентов может повысить эффективность работы пиронагревателей.

Литература

1. Goroshin S., Higgins A. J., Jiang L., MacKay K., and Ashrit P. V. 2005. Gasless combustion-driven heating elements for materials experiments in space. *Microgravity Sci. Technol.* 16(1–4):322–27.
2. Frolov, Yu., A. Pivkina, D. Ivanov, D. Meerov, K. Monogarov, N. Muravyev, D. Dilhan, and S. Mudretzova. 2007. Selection and testing of thermitic compositions for pyrotechnic devices. *34th Pyrotechnic Seminar (International) Proceedings*. Beaune, France. 711–24.
3. Pantoya, M. L., and J. J. Granier. 2005. Combustion behavior of highly energetic thermites: Nano versus micron composites. *Propellants Explosives Pyrotechnics* 30(1):53–62.
4. Bockmon, B. S., M. L. Pantoya, S. F. Son, B. W. Asay, and J. T. Mang. 2005. Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites. *J. Appl. Phys.* 98:064903.
5. Plantier, K. B., M. L. Pantoya, and A. E. Gash. 2005. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: The effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique. *Combust. Flame* 140(4):299–309.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРЕМНИЯ

А. Ю. Долгобородов, М. Н. Махов, А. Н. Стрелецкий

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Кремний достаточно давно используется в пиротехнических составах, однако в последнее время он вновь стал привлекать внимание исследователей в связи с появлением наноразмерных частиц. В начале 90-х гг. прошлого века была показана высокая реакционная способность наноструктурного пористого кремния, а опубликованные в 2001 г. данные по взрывному окислению пористого кремния, пропитанного жидким кислородом, вызвали новую волну интереса к кремнию как возможному компоненту энергетических материалов. Результаты изучения пиротехнических смесей пористого кремния с различными окислителями (нитратами, перхлоратами, серой) показали высокую эффективность таких систем [1].

В настоящее время, наряду с пористым кремнием, значительный интерес вызывает наноразмерный порошкообразный кремний (nSi). В [2] приведено описание методики получения и представлены результаты дериватографических исследований nSi в сравнении с микронным кремнием. Были измерены также скорости горения, тепловые эффекты реакции и чувствительность смесей кремния с оксидом свинца. Результаты показали, что nSi значительно превосходит микронный кремний по реакционной способности, однако даже nSi при горении в смеси с избытком оксида свинца окисляется не полностью. Авторы работы [2] объясняют полученный результат наличием весьма плотной окисной пленки на поверхности частиц. Следует отметить, что работы, связанные с исследованием влияния кремния на характеристики взрывчатых составов, содержащих бризантные взрывчатые вещества (ВВ), в литературе отсутствуют. Данная работа посвящена изучению возможностей использования кремния в механоактивированных смесях типа окислитель/горючее и во взрывчатых композициях на основе октогена.

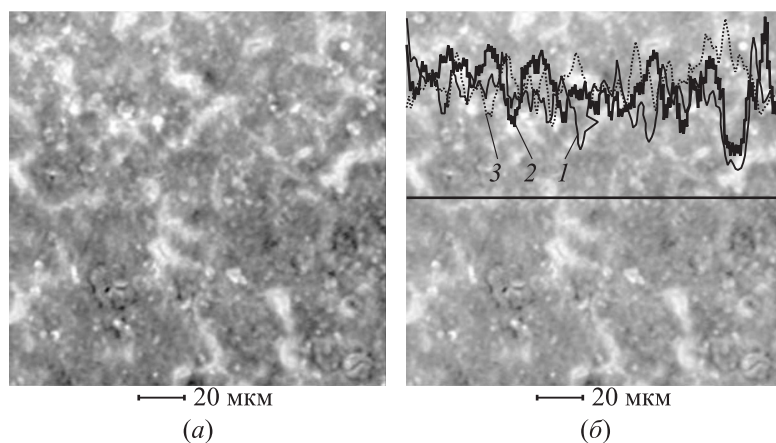


Рис. 1 Электронномикроскопические изображения композита nSi/KClO₄: (а) SEM; (б) распределение элементов в композите Si (1), Cl (2) и K (3)

Метод механоактивации позволяет получать энергетические композиты, компоненты которых перемешаны на наноуровне. В [3] показано, что механоактивированные смеси металл/окислитель обладают высокими скоростями распространения химической реакции в режимах горения и детонации. Для выполнения первой части работы была отлажена методика и проведена отработка режимов получения механоактивированной смеси Si с перхлоратом калия (ПХК). При этом использовались штатный порошок ПХК и порошки Si с различным размером частиц. Для измерения скоростей горения составы засыпались в пластиковые трубки, а скорость измерялась по началу интенсивного свечения, регистрируемого фотодиодами с помощью световодов. Наиболее высокие скорости горения наблюдались при использовании nSi, полученного в ГНИХТЭОС и обладающего удельной поверхностью 44 м²/г и содержанием несвязанного Si 90%. Результаты микроскопических исследований механоактивированного композита nSi/KClO₄ представлены на рис. 1. Анализ распределения элементов Si, Cl и K в композите вдоль центральной линии изображения образца показывает достаточно однородное распределение компонентов на субмикронном уровне.

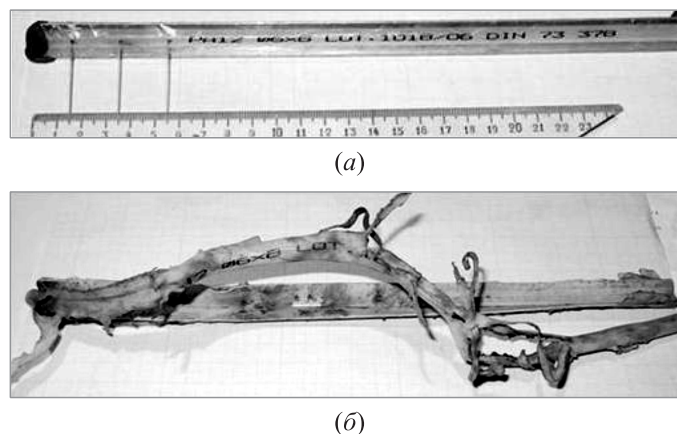


Рис. 2 Вид пластиковой трубки до (а) и после (б) эксперимента по взрывному горению композита $n\text{Si}/\text{KClO}_4$; $u = 450$ м/с

Исследование горения смеси Si/KClO_4 показало, что составы с микронным кремнием горят со скоростями менее 5 м/с, в то время как механоактивированные композиты с нанокремнием обладают уникально высокими скоростями взрывного горения — 180–640 м/с (в зависимости от плотности и соотношения компонентов). Измерения скоростей горения проводились в пластиковых трубках внутренним диаметром 6 мм при плотности образцов 0,5–0,6 г/см³. Фотографии одной из трубок до и после опыта показаны на рис. 2. Горение прошло со скоростью 450 м/с. Трубка получила значительные разрушения, свидетельствующие о взрывном характере процесса.

При выполнении второй части исследования, прежде всего, проводилось сравнение смесей октогена с кремнием и алюминием по потенциальному запасу энергии. Для этого использовался метод расчета теплового эффекта взрыва, разработанный для смесей ВВ с алюминием [4]. При расчете допускалось, что вся добавка состоит из чистого вещества. Предполагалось также, что последовательность образования продуктов, содержащих вещество добавки, подчиняется правилу: оксид–нитрид–карбид. Результаты расчета представлены на рис. 3 в виде ломаных линий. Значения теплоты

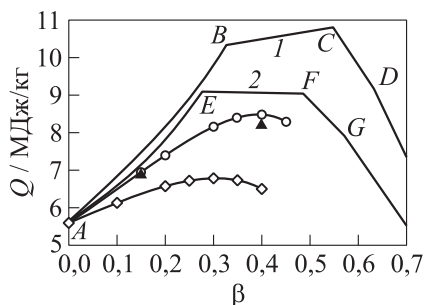


Рис. 3 Потенциальный запас энергии смесей с октогеном в зависимости от содержания добавки β : 1 — Al, 2 — Si. Экспериментальная ТВ: \circ — n -Al, \blacktriangle — Al(15), \diamond — n -Si

Si_3N_4 , SiC и Si. Как следует из рис. 3, смесь октогена с кремнием уступает составу с алюминием по потенциальному запасу энергии на всем диапазоне изменения концентрации добавки.

Параметром, характеризующим энергосодержание ВВ, является ТВ. Измерения ТВ смесей были выполнены с использованием калориметрической установки с бомбой внутренним объемом 2 л. Наноалюминий, полученный методом Гена–Миллера в ИНЭП ХФ РАН, имел средний размер частиц порядка 0,1 мкм и содержание несвязанного алюминия 87%. Средний размер частиц порошка Al(15) составлял 15 мкм при содержании несвязанного алюминия 98%. Результаты представлены на рис. 3.

Как следует из рис. 3, добавление алюминия и кремния существенно повышает ТВ октогена. Экспериментально измеренная ТВ оказалась ниже полного энергозапаса рассматриваемых систем. При этом композиция с кремнием уступает составу с алюминием не только по потенциальному запасу энергии, но и по калориметрической ТВ. Обращает на себя внимание тот факт, что энергозапас смеси с кремнием выше экспериментально измеренной ТВ композиции с алюминием. Другими словами, состав с кремнием может превосходить по ТВ композицию с Al. Это может иметь место при создании условий, обеспечивающих более глубокое окис-

взрыва (ТВ) соответствуют условию H_2O –газ. Разные участки кривых отвечают различному набору продуктов, содержащих вещество добавки. Участок AB на зависимости для состава с алюминием соответствует образованию Al_2O_3 ; на отрезке BC образуются Al_2O_3 и AlN; CD — Al_2O_3 , AlN и Al_4C_3 ; $D\dots$ — Al_2O_3 , AlN, Al_4C_3 и Al. Для смеси с кремнием на участке AE образуется SiO_2 ; EF — SiO_2 и Si_3N_4 ; FG — SiO_2 , Si_3N_4 и SiC; $G\dots$ — SiO_2 ,

ление кремния по сравнению с алюминием в рассматриваемом процессе.

Одним из путей повышения степени окисления горючей добавки (металлы, кремний) при распространении химических реакций в энергетических материалах является сведение до минимума содержания окисной пленки в нанопорошке добавки. Это может быть достигнуто использованием защитного покрытия, в частности состоящего из активного вещества. К другому направлению относится разработка нанокompозитов.

Результаты, представленные в данном сообщении, позволяют рассматривать механоактивацию как перспективный метод создания наноструктурных энергетических материалов, а уникально высокие скорости горения механоактивированных композитов на основе нанокремния и ПХК свидетельствуют о необходимости продолжения исследований таких систем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00409) и программы Президиума РАН № 12 «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества».

Литература

1. Clément, D., J. Diener, and D. Kovalev. 2004. Explosive porous silicon — from laboratory accident to industrial application. *35th Annual Conference (Internatioanl) of ICT Proceedings*. Karlsruhe, FRG. 5:1–11.
2. Berger, B. P., B. Haas, P. Folly, J. Mathieu, T. Vine, T. T. Griffiths, and M. Wasko. 2006. Pyrotechnic composition containing nanometric silicon. *33rd Pyrotechnics Seminar (International) Proceedings*. 81–91.
3. Долгобородов А. Ю., Стрелецкий А. Н., Махов М. Н., Колбанёв И. В., Фортвов В. Е. Взрывчатые составы на основе механоактивированных смесей металл-окислитель // *Химическая физика*, 2007. Т. 26. № 12. С. 40–45.
4. Махов М. Н. Метод оценки теплоты взрыва алюминизированных ВВ // *Труды Международной конференции «VII Харитоновские тематические научные чтения»*. РФЯЦ — ВНИИЭФ. Саров, 2005. С. 53–58.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ
ФУРАЗАНИЛПИРИДИНОВ

Ю. Н. Матюшин, Т. С. Конькова, Е. А. Мирошниченко,
А. Б. Воробьев, А. В. Иноземцев

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Цель настоящего исследования — получить количественное описание влияния структурных изменений на энтальпию образования изомеров (фуразанил)пиридина. Наличие заместителей, способных к взаимодействию, может значительно воздействовать на энергию молекулы.

Методом калориметрии сжигания в атмосфере кислорода измерены энергии сгорания ΔU^0 и рассчитаны стандартные энтальпии образования ΔH_f^0 для *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров (3-аминофуразан-4-ил)пиридина. Рассчитаны стандартные энтальпии образования изомеров. Оценены энергии изомеризации в исследованных соединениях и влияние положения заместителей на энтальпии образования изомеров. Для этой группы соединений методом групповых вкладов рассчитаны значения ΔH_f^0 , удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными величинами.

Значение новых сведений о термохимических свойствах веществ для решения задач прикладной, экспериментальной и теоретической химии неуклонно возрастает. Широкое использование термохимических констант для выявления наиболее оптимальных и энергетически выгодных структур со всей остротой ставит задачу точного определения термодинамических величин и совершенствования методов их прогнозирования, а также анализа достоверности.

В продолжение нашего интереса к азотсодержащим органическим соединениям [1–3] в настоящей работе представлены данные по изучению влияния позиционной изомерии на энтальпию образования. В качестве объектов исследования были выбраны три изомерных (3-аминофуразан-4-ил)пиридина.

Термохимические данные по производным фуразана и их N-оксидам (фуроксанам) имеются в литературе [4–7], что позволяет оценивать вклад этого цикла в общую энергетику молекулы (энтальпии сгорания и образования) по различным расчетным схемам.

Следует отметить, что имеются достоверные данные по теплотам сгорания и образования изомерных (метил)пиридинов [8]. Заметим, однако, что метильная группа не участвует в сопряжении с гетероциклом и не образует сколько-нибудь заметных (в энергетическом плане) водородных и других невалентных связей или взаимодействий.

Цель настоящего исследования — получить количественное описание влияния структурных изменений на энтальпию образования соответственно *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров (фуразанил)пиридина (рис. 1).

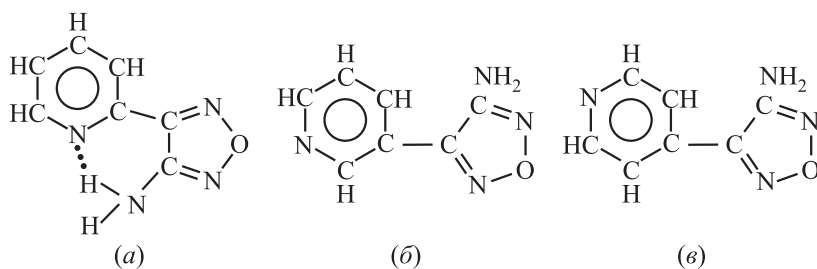


Рис. 1 *Орто*- (а); *мета*- (б); *пара*- (фуразанил)пиридин (в)

Чистота образцов подтверждена результатами элементного анализа, спектральными и хроматографическими исследованиями (на пластинках Silufol UV-254, в качестве элюента использовали смесь CCl_4/MeCN 3/1). Температуры плавления определены в плавильном блоке Gallenkamp, инфракрасные (ИК) спектры записаны на спектрометре Perkin-Elmer Model 577 в таблетках KBr. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H и ^{13}C на естественном содержании изотопов получены на спектрометре Bruker AM-300 с рабочими частотами 300,13 и 75,7 МГц соответственно.

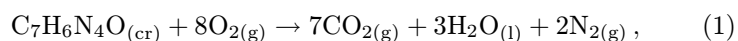
В табл. 1 представлены полученные термохимические характеристики для исследованных изомеров. В таблице приняты следу-

Таблица 1 Термохимические свойства исследованных соединений

Изомер	$-\Delta U'_B$, кал/г	$-\Delta H_c^0$, ккал/моль	ΔH_f^0 , ккал/моль	ΔE , ккал/моль
<i>Орто</i>	$5695,2 \pm 0,7$	$922,1 \pm 0,1$	$59,3 \pm 0,1$	—
<i>Мета</i>	$5723,1 \pm 1,2$	$926,6 \pm 0,2$	$63,8 \pm 0,2$	4,5
<i>Пара</i>	$5729,4 \pm 1,2$	$926,8 \pm 0,2$	$64,0 \pm 0,2$	4,7

ющие обозначения: $\Delta U'_B$ — энергия сгорания в условиях бомбы; ΔH_c^0 — стандартная энтальпия сгорания; ΔH_f^0 — энтальпия образования; ΔE — энергия изомеризации.

Реакция сгорания изомерных (3-аминофуразан-4-ил)пиридинов протекает согласно следующему уравнению:



где cr, l и g отвечают кристаллическому, жидкому и газообразному состояниям, соответственно. Согласно стехиометрии реакции (1), энтальпию образования (ΔH_f^0) каждого изомера рассчитывали по полученной энергии сгорания согласно уравнению

$$\Delta H_f^0[C_7H_6N_4O]_{(cr)} = 7\Delta H_f^0[CO_2]_{(g)} + 3\Delta H_f^0[H_2O]_{(l)} - \Delta H_c^0$$

При расчете стандартных энтальпий образования исследуемых соединений были использованы эталонные величины энтальпий образования продуктов сгорания [9]:

$$\Delta H_f^0[CO_2]_{(g)} = -94,051 \pm 0,031 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0[H_2O]_{(l)} = -68,315 \pm 0,009 \text{ ккал/моль}.$$

Представленные в таблице данные ясно демонстрируют различия в свойствах изученных изомеров.

В ИК спектрах всех изомеров имеются две характеристичные для аминогруппы полосы поглощения в области 3180–3420 см^{-1} . При этом положение этих полос для *мета*-изомера (3192 и 3344 см^{-1} ; $\Delta\nu = 152 \text{ см}^{-1}$) и *пара*-изомера (3184 и 3348 см^{-1} ; $\Delta\nu = 164 \text{ см}^{-1}$) практически совпадают. Для *орто*-изомера эти

полосы значительно смещены в длинноволновую область (3312 и 3420 см^{-1} ; $\Delta\nu = 108 \text{ см}^{-1}$). Сужение интервала ($\Delta\nu$) между этой парой полос для *орто*-изомера на треть по сравнению с другими изомерами, вероятно, обусловлено участием аминогруппы во внутримолекулярной водородной связи.

В спектрах ЯМР ^1H *мета*- и *пара*-изомеров положение сигнала протонов аминогруппы очень близко (δ 6,3 и 6,4 м.д. соответственно), тогда как сигнал *орто*-изомера заметно смещен в слабое поле (δ 6,7 м.д.). Это отличие, очевидно, также обусловлено *орто*-взаимодействием, благоприятным для внутримолекулярного образования водородных связей между аминогруппой и пиридиновым атомом азота.

В спектрах ^{13}C ЯМР имеются сигналы атомов углерода пиридинового цикла, к которым присоединяется фуразановый цикл. Так, если фуразановый цикл присоединен к *мета*-положению пиридина, сдвиг, соответствующий атому углерода 3 положения пиридина, практически не отличается от сдвига незамещенного пиридина. В случае *пара*- и, особенно, *орто*-положения происходит заметный сдвиг соответствующих сигналов в более сильное поле, что, вероятно, связано с возникающим сопряжением в молекуле.

Значительное отличие в хроматографической подвижности *орто*-изомера ($R_f = 0,80$) указывает на то, что полярность его ниже, чем у *мета*- и *пара*-изомеров, водородные связи которых реализуются в межмолекулярных взаимодействиях.

Примечательно различие в температурах плавления изомеров. При этом переход от *орто*-изомера ($T_{\text{пл}} = 128 \text{ }^\circ\text{C}$) к *мета*-изомеру ($T_{\text{пл}} = 161 \text{ }^\circ\text{C}$) и далее к *пара*-изомеру ($T_{\text{пл}} = 207 \text{ }^\circ\text{C}$) сопровождается увеличением температуры плавления на 33 и 46 $^\circ\text{C}$. Вероятно, это обусловлено различиями как в системе водородных связей, так и в степени сопряжения пиридинового и фуразанового циклов.

Энергия изомеризации положения заместителей от *орто*- к *мета*- и *пара*-изомерам составила 4,5 и 4,7 ккал/моль соответственно. Исходя из энтальпий образования 2-метилпиридина (13,55 ккал/моль), 3-метилпиридина (14,60 ккал/моль) и 4-метилпиридинов (13,58 ккал/моль) [8], можно ожидать, что величины энтальпий образования *орто*- и *пара*- производных будут близки между собой, а энтальпия образования *мета*-изомера будет несколько ниже вследствие образования внутримолекулярной водородной

связи N...H. Анализ полученных величин подтверждает это предположение. При возникновении водородной связи N...H образуется шестичленный цикл между двумя кольцами, стабилизирующий молекулу *орто*-изомера, снижая его энтальпию образования. Таким образом, энергия внутримолекулярной водородной связи N...H может быть оценена, в данном случае, величиной 4,6 ккал/моль.

Литература

1. Мирошниченко Е. А., Лебедев В. П., Матюшин Ю. Н. Энергетические свойства производных адамантана // ДАН, 2002. Т. 382. № 4. С. 497–499.
2. Мирошниченко Е. А., Лебедев В. П., Матюшин Ю. Н., Воробьев А. Б., Воробьева В. П., Иноземцев Я. О. Термодинамические свойства замещенных полициклических углеводородов // Химическая физика, 2002. Т. 21. № 6. С. 8–13.
3. Мирошниченко Е. А., Конькова Т. С., Матюшин Ю. Н. Термохимия первичных нитроаминов // Докл. РАН, 2003. Т. 392. № 4. С. 494–496.
4. Матюшин Ю. Н., Пепекин В. И., Голова С. П., Годовикова Т. И., Хмельницкий Л. И. Энтальпия образования диметилфуроксана и диметилфуразана // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971. № 1. С. 181–183.
5. Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Фещенко А. Г., Смирнов С. П., Апин А. Я. Энергия диссоциации N → O связи в бензофуроксане // ДАН, 1972. Т. 202. № 1. С. 91–92.
6. Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Николаева А. Д., Кирсанов А. П., Платонова Л. В., Лебедев Ю. А. Энергия диссоциации N → O связи в динитратдиметилфуроксане // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975. № 8. С. 1870–1872.
7. Матюшин Ю. Н., Лебедев В. П., Чиронов В. В., Пепекин В. И. Энергии связи N → O в бензофуроксанах // Химическая физика, 2002. Т. 21. № 7. С. 58–61.
8. Pedley, J., R. Nailor, and C. Kirby. 1986. Thermochemical data of organic compounds. London–New York: Chapman and Hall. 792 p.
9. Cox J. D., D. D. Wagman, and V. A. Medvedev, eds. 1989. CODATA key values for thermodynamics. Final Report of the CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics. New York–Washington–Philadelphia–London.

ТЕРМОХИМИЯ
МЕТИЛАЗИДО-N-НИТРООКСАЗОЛИДИНОВ

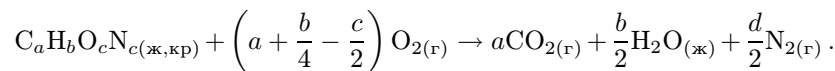
Т. С. Конькова, А. В. Иноземцев, Е. А. Мирошниченко,
А. Б. Воробьев

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

В плане исследования энергий диссоциации связей и энтальпий образования радикалов С, Н, N, O-соединений были определены энергии сгорания и энтальпии образования в стандартном состоянии и в газовой фазе ряда метилазидо-N-нитрооксазолидинов: 2- и 5-метилазид-N-нитрооксазолидина, **I** и **II**, соответственно, $C_4H_7N_5O_3(ж)$ и 2,5-диметилазид-N-нитрооксазолидина **III**, $C_5H_8N_8O_3(кр)$. С использованием данных по кинетике термораспада соединений **I–III** определены энтальпии образования моно- и бирадикалов, которые могут образоваться из этих соединений (рис. 1).

Энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) соединений **I** и **II** в стандартном (жидком) состоянии и энтальпия образования соединения **III** в стандартном (кристаллическом) состоянии были определены из энергий сгорания, измеренных на прецизионном калориметре конструкции ИХФ РАН [1].

В общем виде уравнение реакции горения вещества $C_aH_bO_cN_d$ можно представить следующим уравнением:



Результаты измерения энергии сгорания соединений **I–III** из 5 опытов на хроматографически чистых образцах приведены в табл. 1–3. В таблицах приняты следующие обозначения: m — масса навески исследуемого вещества, приведенная к вакууму; ΔT — исправленный подъем температуры калориметра в опыте; Q — полное тепловыделение в опыте; $q_{ВВ}$ — тепловыделение от вспомогательного вещества — бензойной кислоты; q_N — поправка на образование

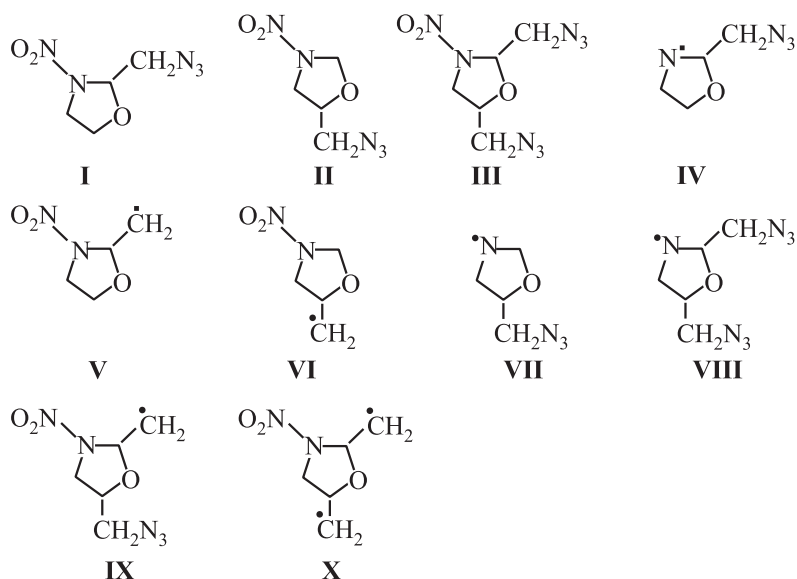


Рис. 1 Радикалы метилазидо-N-нитрооксазолидинов

азотной кислоты; $q_{\text{п}}$ — энергия поджига; $\Delta U'_{\text{В}}$ — энергия сгорания вещества в условиях бомбы, кал/г; $\Delta_c H^0$ — стандартная энтальпия сгорания соединения, ккал/моль; $\Delta_f H^0$ — стандартная энтальпия образования соединения, ккал/моль. Чтобы от изменения внутренней энергии вещества для процесса горения в условиях бомбы ($\Delta U'_{\text{В}}$) при давлении 30 атм перейти к изменению внутренней энергии при стандартных условиях (1 атм, 298,15 К), вводили поправку Уошборна R_u .

Погрешность калибровочных измерений по стандартной бензойной кислоте из 5–6 опытов составила $(3 \dots 5) \cdot 10^{-3}\%$, а расширенная погрешность при 95-процентной вероятности равна $(2 \dots 3) \cdot 10^{-2}\%$. В табл. 4 приведены термохимические данные исследованных соединений.

Энтальпии парообразования ($\Delta_v H^0$) измерены на микрокалориметре Кальве по методикам [2]. В этой же таблице приведены энтальпии образования соединений в газовой фазе ($\Delta_f H_g^0$).

Таблица 1 Энергия сгорания **I** ($C_4H_7N_5O_{3(ж)}$)

№	m , г	ΔT , усл. град	Q , кал	$q_{ВВ}$, кал	q_N , кал	$q_{п}$, кал	$q_{н}$, кал	$-\Delta U'_B$, кал/г
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

$$-\Delta U'_B = 3813,5 \pm 1,3 \text{ кал/г}$$

Таблица 2 Энергия сгорания **II** ($C_4H_7N_5O_{3(ж)}$)

№	m , г	ΔT , усл. град	Q , кал	$q_{ВВ}$, кал	q_N , кал	$q_{п}$, кал	$q_{н}$, кал	$-\Delta U'_B$, кал/г
1	0,122379	3,02773	1608,15	125,56	4,82	1,43	6,39	3840,1
2	0,126693	2,42949	1290,40	793,19	4,14	1,43	6,58	3828,6
3	0,095144	1,92079	1020,21	643,84	2,97	1,43	7,07	3835,2
4	0,107162	2,31500	1229,59	806,77	4,21	1,43	7,15	3826,3
5	0,102357	2,25408	1197,23	791,89	4,08	1,43	6,82	3839,6

$$-\Delta U'_B = 3834,0 \pm 2,5 \text{ кал/г}$$

Таблица 3 Энергия сгорания **III** ($C_5H_8N_8O_{3(кр)}$)

№	m , г	ΔT , усл. град	Q , кал	$q_{ВВ}$, кал	q_N , кал	$q_{п}$, кал	$q_{н}$, кал	$-\Delta U'_B$, кал/г
1	0,112054	2,56000	1359,72	939,84	4,53	1,43	7,04	3799,5
2	0,107089	3,11669	1655,40	1216,95	4,90	1,43	6,74	3796,2
3	0,116988	2,45879	1305,96	847,46	5,41	1,43	7,41	3797,4
4	0,110243	2,43561	1293,65	682,17	4,45	1,43	6,89	3798,1
5	0,111822	2,50801	1332,10	894,32	4,53	1,43	7,12	3798,0

$$-\Delta U'_B = 3797,8 \pm 0,5 \text{ кал/г}$$

Энергия активации термического распада вещества **II**, в котором метилазидная группа находится в положении 5, составляет 39,6 ккал/моль по данным [3]. Эта величина энергии активации характерна как для термораспада алифатических азидов, так и для термического распада по связи N-NO₂ вторичных нитраминонов [4].

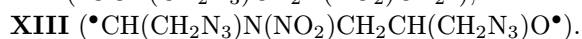
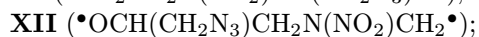
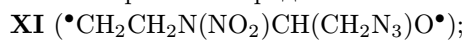
Таблица 4 Термохимические свойства метилазидо-N-нитрооксазолидинов (ккал/моль)

Соединение	$\Delta_c H^0$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_\nu H^0$	$\Delta_f H_g^0$
I	$-658,3 \pm 0,2$	$43,0 \pm 0,2$	$18,3 \pm 0,1$	$61,3 \pm 0,3$
II	$-661,9 \pm 0,4$	$46,6 \pm 0,4$	$16,2 \pm 0,5$	$62,8 \pm 0,9$
III	$-863,7 \pm 0,1$	$120,2 \pm 0,1$	$25,0 \pm 0,5$	$145,2 \pm 0,6$

Таблица 5 Энтальпии образования радикалов (ккал/моль)

Радикал	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
$\Delta_f H_g^0$	94,0	21,3	22,8	95,5	177,3	105,2	65,2	134,1	135,6	193,0

Для энергии диссоциации связи C–N₃ в алифатических азидах в нашей работе была рекомендована величина 65 ккал/моль [5]. Поэтому значение 40,6 ккал/моль, наиболее достоверное для энергии активации распада исследованных к настоящему времени вторичных нитраминнов различной структуры [5], можно принять и для термораспада соединений **I**, **II** и **III** по связи N–NO₂. Используя указанные энергии активации термораспада, диссоциации связи C–N₃ и разрыва пятичленных колец по связи C–O [6], нами определены энтальпии образования радикалов: **IV–X** и бирадикалов:



В табл. 5 приведены полученные энтальпии образования всех указанных радикалов.

Литература

1. Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Матюшин Ю. Н., Жильцов И. А., Кошманов Д. Е. Бомбовый калориметр для определения теплоты сгорания топлива (варианты). Патент РФ № 23334961 от 27 сентября 2008 г.
2. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования. — М.: Наука, 1981.

3. Неделько В. В., Ганина Л. В., Тартаковский В. А., Михайлов Ю. М. Термическая стабильность 5-азидометил-N-нитрооксазолидина // III Всероссийская конференция «Энергетические конденсированные системы». Черноголовка–Москва, 2006. С. 191.
4. Шу Ю., Корсунский Б. Л., Назин Г. М. Механизм термического разложения вторичных нитраминнов // Успехи химии, 2004. № 3. С. 320–335.
5. Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Хисамутдинов Г. Х., Словецкий В. И., Файнзильберг А. А. Термохимические свойства α -азидополинитроалканов и энергии диссоциации связи C–N₃ в органических азидах // Химическая физика, 1993. № 10. С. 1399–1403.
6. Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А., Сайфуллин И. Ш. Термохимия органических свободных радикалов. — М.: Наука, 2001. 304 с.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ C₄–C₇

**Е. А. Мирошниченко, Т. С. Конькова, Я. О. Иноземцев,
А. Б. Воробьев**

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Выполнены дополнительные измерения для нитропроизводных C₄–C₇. Общее содержание примесей в образцах составило не более 0,05 % (мол.) по данным криометрического анализа по методике [1]. Из совместной обработки полученных в этой работе и имеющихся в литературе данных [1] рекомендованы средневзвешенные величины энтальпий образования в стандартном состоянии и в газовой фазе. Энтальпии образования в газовой фазе, необходимые для расчета энергий диссоциации связей, составили (ккал/моль):

1-нитробутан	$-34,6 \pm 0,2$;
2-нитробутан	$-38,6 \pm 0,4$;
2-нитро-2-метилпропан	$-41,9 \pm 0,5$;
1.1-динитробутан	$-31,5 \pm 0,3$;
1.4-динитробутан	$-38,1 \pm 0,5$;
1.1.1-тринитробутан	$-19,3 \pm 0,4$;
1.1.1.4-тетранитробутан	$-21,2 \pm 0,5$;
1.1.1.3-тетранитро-2-метилпропан	$-19,6 \pm 0,5$;
1.1.3.3-тетранитробутан	$-30,4 \pm 0,5$;
2.2.3.3-тетранитробутан	$-24,6 \pm 0,4$;
1-нитропентан	$-39,2 \pm 0,3$;
1.1-динитропентан	$-36,2 \pm 0,4$;
1.1.1-тринитропентан	$-24,0 \pm 0,5$;
1.1.1.3.5.5-гептанитропентан	$10,4 \pm 0,5$;
2.3-динитро-2.3-диметилбутан	$-57,0 \pm 0,4$;
2.3.3-тринитро-2-метилпентан	$-7,6 \pm 0,4$;
1.1.1.4.4-пентанитро-2.2-диметилпентан	$-40,9 \pm 0,4$.

Энергию диссоциации связей C–NO₂ в полинитроалканах (радикалах) рассчитывали относительно энергий диссоциации этих связей в моонитроалканах (моонитрорадикалах) на основе различия между энергиями замещения атома водорода на нитрогруппу в моно- и полинитроалканах и энергий невалентного взаимодействия нитрогрупп.

Энергию замещения атома водорода на нитрогруппу, например в пентане, рассчитывали из уравнения типа:

$$P_1(1) = \Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2) - \Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{12}),$$

где $P_1(1)$ — энергия замещения атома водорода на нитрогруппу в пентане, $\Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)$ и $\Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{12})$ — энтальпии атомизации нитропентана и пентана.

Энергии невалентного взаимодействия функциональных групп получали из сопоставления энергии замещения атома водорода на нитрогруппу в моонитроалкане с этой величиной в полинитроалкане по уравнениям типа:

$$P_1(2) = \Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2) - \Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{12}),$$

где $P_1(2)$ — энергия замещения двух атомов водорода на две нитрогруппы в пентане, $\Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2)$ и $\Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{12})$ — энтальпии атомизации динитропентана и пентана.

Энергии замещения атомов водорода на нитрогруппы в нитроалкильных радикалах рассчитывали по уравнениям типа:

$$P_1(1)^\bullet = \Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2^\bullet) - \Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{11}^\bullet), \quad (1)$$

а энергии невалентного взаимодействия нитрогрупп в полинитроалкильных радикалах из сопоставления (1) и

$$P_1(2)^\bullet = \Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_9(\text{NO}_2)_2^\bullet) - \Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{11}^\bullet),$$

где $P_1(1)^\bullet$ и $P_1(2)^\bullet$ — энергии замещения одного и двух атомов водорода на нитрогруппы в радикалах; $\Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2^\bullet)$, $\Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{11}^\bullet)$ и $\Delta_{\text{at}}\text{H}(\text{C}_5\text{H}_9(\text{NO}_2)_2^\bullet)$ — энтальпии атомизации радикалов.

В табл. 1 приведены энергии диссоциации связей C–NO₂, полученные предложенным методом расчета. Погрешности приведены

Таблица 1 Энергии диссоциации связей C-NO₂ в нитроалканах C₄-C₇ и их радикалах

Соединение	<i>D</i> , ккал/моль
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ -NO ₂	58,6 ± 2,1
(CH ₃) ₃ C-NO ₂	59,3 ± 3,0
(NO ₂)CH ₂ (CH ₂) ₂ -NO ₂	58,1
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHNO ₂ -NO ₂	50,9(48,1)
CH ₃ (CH ₂) ₂ C(NO ₂) ₂ -NO ₂	42,2(43,6)
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ -NO ₂	58,6 ± 2,1
CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CH-NO ₂	60,9 ± 3,2
(CH ₃) ₃ C-NO ₂	59,3 ± 3,0
CH ₃ (CH ₃)CHCH ₂ -NO ₂	58,5 ± 2,1
(NO ₂)CH ₂ (CH ₂) ₂ -NO ₂	58,1
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHNO ₂ -NO ₂	50,9(48,1)
CH ₃ (CH ₂) ₂ C(NO ₂) ₂ -NO ₂	42,2(43,6)
CH ₃ (CH ₂) ₃ C(NO ₂) ₂ -NO ₂	42,5
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHNO ₂ -NO ₂	50,9
(C(NO ₂) ₃ CH ₂) ₂ CH-NO ₂	48,6
CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CH-NO ₂	60,9 ± 3,2
CH ₃ (CH ₃)CHCH ₂ -NO ₂	58,5 ± 2,1
CH ₃ (CH ₂) ₂ C [•] H-NO ₂	73,0
CH ₃ (CH ₂) ₂ C [•] NO ₂ -NO ₂	64,8
CH ₃ (CH ₂) ₂ C ^{••} -NO ₂	63,0
CH ₃ (CH ₂) ₃ C [•] H-NO ₂	75,4
CH ₃ (CH ₂) ₃ C [•] NO ₂ -NO ₂	67,5
CH ₃ (CH ₂) ₃ C ^{••} -NO ₂	59,6
CH ₃ C [•] NO ₂ CH ₂ C [•] H-NO ₂	52,9
(CH ₃) ₂ C [•] (CH ₃) ₂ C-NO ₂	55,8
NO ₂ CH ₂ (CH ₃)CHC [•] NO ₂ -NO ₂	46,2
CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ C [•] NO ₂ -NO ₂	65,6
NO ₂ CH ₂ (CH ₃)CHC ^{••} -NO ₂	56,3
CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ C ^{••} -NO ₂	57,7
C ^{•••} (CH ₃) ₂ CCH ₂ (CH ₃)CNO ₂ -NO ₂	50,8

для энергий, определенных из экспериментальных величин и табличных данных. В скобках даны энергии активации мономолекулярного термораспада с отрывом группы NO₂ [2].

В табл. 2 приведены энтальпии образования нитроалкильных радикалов C₄-C₇, рассчитанные из уравнения, связывающего энер-

Таблица 2 Энтальпии образования нитроалкильных радикалов C₄-C₇

Радикал	$\Delta_f H^0$, ккал/моль
NO ₂ CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ [•]	11,4
CH ₃ C [•] NO ₂ CH ₂ CH(NO ₂) ₂	13,3
CH ₃ C [•] NO ₂ CH ₂ C [•] HNO ₂	51,4
CH ₃ C [•] NO ₂ C [•] NO ₂ CH ₃	46,6
(NO ₂) ₃ C(CH ₂) ₂ C [•] H ₂	26,7
NO ₂ CH ₂ (CH ₃)CHC [•] H ₂	9,5
NO ₂ CH ₂ (CH ₃)CHC [•] HNO ₂	7,1
CH ₃ (CH ₂) ₂ C ^{••} NO ₂	71,9
NO ₂ CH ₂ (CH ₂) ₂ C ^{••} H	71,8
NO ₂ CH ₂ (CH ₂) ₂ C ^{••} NO ₂	68,4
CH ₃ C(NO ₂) ₂ C ^{••} CH ₃	64,9
CH ₃ C [•] NO ₂ C ^{••} CH ₃	107,8
NO ₂ CH ₂ (CH ₂) ₂ C ^{•••}	123,7
CH ₃ (CH ₂) ₃ [•] HNO ₂	6,8
CH ₃ (CH ₂) ₃ C ^{••} NO ₂	70,2
(CH ₃) ₂ CNO ₂ C [•] (CH ₃) ₂	-10,4
C ₂ H ₅ C(NO ₂) ₂ C [•] (CH ₃) ₂	-0,4
CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ C [•] (NO ₂) ₂	-8,2
CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ C ^{•••}	99,3
CH ₃ (CH ₂) ₂ C [•] (NO ₂) ₂	15,0
NO ₂ CH ₂ (CH ₂) ₂ C [•] HNO ₂	7,9
CH ₃ C [•] NO ₂ CH ₂ CH ₃	5,2
CH ₃ (CH ₂) ₂ C [•] HNO ₂	11,4
NO ₂ CH ₂ (CH ₂) ₂ C [•] (NO ₂) ₂	12,4
NO ₂ CH ₂ (CH ₃)CHC [•] (NO ₂) ₂	12,7
CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ C [•] H ₂	11,8
CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ C [•] HNO ₂	11,2
CH ₃ C(NO ₂) ₂ C [•] NO ₂ CH ₃	8,2
NO ₂ CH ₂ (CH ₃)CHC ^{••} H	69,9
NO ₂ CH ₂ (CH ₃)CHC ^{••} NO ₂	67,6
CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ C ^{••} H	72,3
NO ₂ CH ₂ (CH ₃)CHC ^{•••}	120,4
CH ₃ (CH ₂) ₃ C [•] (NO ₂) ₂	10,6
(NO ₂) ₃ CCH ₂ C [•] HCH ₂ C(NO ₂) ₃	30,3
(NO ₂) ₃ CCH ₂ CHNO ₂ CH ₂ C [•] (NO ₂) ₂	22,2
C ₂ H ₅ C [•] NO ₂ C(CH ₃) ₂ NO ₂	-6,5
CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ C ^{••} NO ₂	49,5
CH ₃ C [•] NO ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ C ^{•••}	142,2

Таблица 3 Энергии диссоциации связей С–С в нитроалканах С₄–С₇ и их радикалах (ккал/моль)

Соединение	<i>D</i>	Радикал	<i>D</i>
C ₄ H ₉ –CH ₃	86,0	CH ₃ CNO ₂ –CH ₂ C•H ₂	86,0
C ₃ H ₇ –C ₂ H ₅	83,1	C ₄ H ₉ –C•HNO ₂	88,8
C ₄ H ₉ –CH ₂ NO ₂	90,1	C ₄ H ₉ –C•(NO ₂) ₂	105,0
C ₄ H ₉ –CH(NO ₂) ₂	95,0	C ₄ H ₉ –C••H	86,6
C ₄ H ₉ –C(NO ₂) ₃	93,7	C ₄ H ₉ –C••NO ₂	87,8
NO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ –C(NO ₂) ₃	91,2	C ₃ H ₇ –C•HNO ₂	102,9
(CH ₃) ₂ CNO ₂ –CNO ₂ (CH ₃) ₂	78,6	C ₃ H ₇ –C•(NO ₂) ₂	105,6

гии диссоциации связей с энтальпиями образования радикалов и веществ:

$$D(R_1 - R_2) = \Delta H_f^0(R_1) + \Delta H_f^0(R_2) - \Delta H_f^0(R_1R_2)_{(g)},$$

где $D(R_1 - R_2)$ — энергия диссоциации соединения R_1R_2 на радикалы R_1 и R_2 ; $\Delta H_f^0(R_1)$, $\Delta H_f^0(R_2)$ и $\Delta H_f^0(R_1R_2)_{(g)}$ — энтальпии образования радикалов R_1 и R_2 и соединения R_1R_2 в газовой фазе при стандартных условиях.

Из энтальпий образования нитроалканов и их радикалов, полученных в этой и в предыдущих наших работах и из справочных данных, легко рассчитать энергии диссоциации связей С–С (табл. 3) и С–Н в нитроалканах и их радикалах.

Исследование связей С–NO₂ в нитропроизводных алканов показало, что величины энергий диссоциации связей, полученные из термохимического расчета на основе энергий невалентных взаимодействий нитрогрупп, удовлетворительно согласуются со значениями энергий активации радикального термораспада с отщеплением группы NO₂, что подтверждает достоверность предложенного метода расчета. Величины D для связей С–NO₂ в нитрорадикалах значительно выше, чем в соответствующих молекулярных структурах. Введение нитрогрупп к атому углерода существенно упрочняет соседнюю связь С–С в молекулах и радикалах, а дальние взаимодействия нитрогрупп ослабляют эту связь. Энергии диссоциации связей С–Н в молекулах и радикалах, содержащих нитрогруппы, совпадают с величинами этих связей в соответствующих молекулах и радикалах без нитрогрупп.

Литература

1. Мирошниченко Е. А., Воробьёва В. П. Термохимические характеристики нитроалканов // Журнал физической химии, 1999. Т. 73. № 3. С. 419.
2. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКТОГЕНА И СL-20
НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**О. С. Орджоникидзе, Н. В. Муравьев, К. А. Моногаров,
А. Н. Пивкина, Ю. В. Фролов**

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Среди циклических нитраминов октоген (НМХ, октагидро-1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразол) является одним из наиболее широко используемых и изучаемых энергетических материалов. С появлением СL-20 (гексанитрогексаазаизовюрцитан), имеющего в отличие от других циклических нитраминов каркасную, объемную структуру, к нему проявляется большой интерес, как к возможному энергоемкому компоненту твердых ракетных топлив (ТРТ) [1]. Он обладает высокой плотностью ($\rho = 2,04 \text{ г/см}^3$) и энтальпией образования ($\Delta H_f^0 = 99,9 \text{ ккал/моль}$) [2].

Один из методов исследования термического разложения энергоемких веществ — синхронный термический анализ (СТА), результаты которого используются для разработки глобальных кинетических моделей разложения как индивидуальных веществ, так и энергетических конденсированных систем (ЭКС) на их основе.

Согласно литературным данным экспериментально определенная величина энергии активации термического разложения октогена E_a находится в пределах от 42 до 1070 кДж/моль [3, 4], а ее зависимость от логарифма предэкспоненциального множителя A описывается «законом компенсации» Бриля [4]. В работе [5] указывается, что для предотвращения неконтролируемых тепловых потерь в процессе СТА-эксперимента с октогеном необходимо использовать образцы минимальной массы, нагреваемые с низкой скоростью (около 1 К/мин). Цель данной работы — определение условий исследования разложения октогена и СL-20 методом СТА и

получение достоверных величин кинетических параметров для построения моделей горения ЭКС.

Работа выполнена на приборе STA 449 F3 (Netzsch, Германия) при скоростях нагрева 0,5, 1, 2, 5, 10 и 20 К/мин в диапазоне температур 30–400 °С. Измерения проводились на порошкообразных образцах октогена и CL-20 массой около 2 мг в корундовых тиглях с пробитой крышкой в потоке аргона (70 мл/мин). Для каждой скорости нагрева проведено не менее трех экспериментов. Обработку результатов проводили с помощью прикладного программного пакета Netzsch Proteus-Thermokinetics (Netzsch, Германия).

Термический анализ октогена (рис. 1, *a*) выявил наличие двух эндотермических процессов — фазового перехода $\beta \rightarrow \delta$ -НМХ (температура начала пика 188 °С) и плавления (278,5 °С) с последующим экзотермическим разложением (279 °С). В отличие от НМХ, термический анализ CL-20 не обнаруживает процесса плавления вещества (рис. 1, *b*). На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдаются эндотермический пик (167 °С), соответствующий фазовому переходу $\varepsilon \rightarrow \gamma$ -CL-20 и экзотермический пик термического разложения CL-20 (243 °С).

Согласно квантово-химическим расчетам, энергия связи N–NO₂ в молекуле октогена составляет 200,9 кДж/моль [6]. Большинство исследователей полагает, что процесс термического разложения как октогена, так и CL-20, начинается с гомолиза этой самой слабой связи в молекуле [7, 8].

Кинетические параметры E_a и A определены модель-независимым анализом по методу Киссинджера (ASTM E698) [9] (табл. 1). По результатам обработки экспериментов во всем исследованном диапазоне скоростей нагрева эти параметры равны 354 кДж/моль и 10^{32} с⁻¹ соответственно. Отметим, что полученные значения являются завышенными, причем очевидна высокая погрешность описания экспериментальных точек линейной зависимостью (рис. 2, табл. 1). Для повышения точности результатов весь массив термогравиметрических (ТГ) данных был разделен на два диапазона: низкие (0,5, 1 и 2 К/мин) и высокие скорости нагрева (5, 10 и 20 К/мин), и каждый из них был аппроксимирован своей линейной зависимостью.

Аналогичная процедура проведена и с ТГ-данными для CL-20. Характерно, что при низких скоростях нагрева как для октогена,

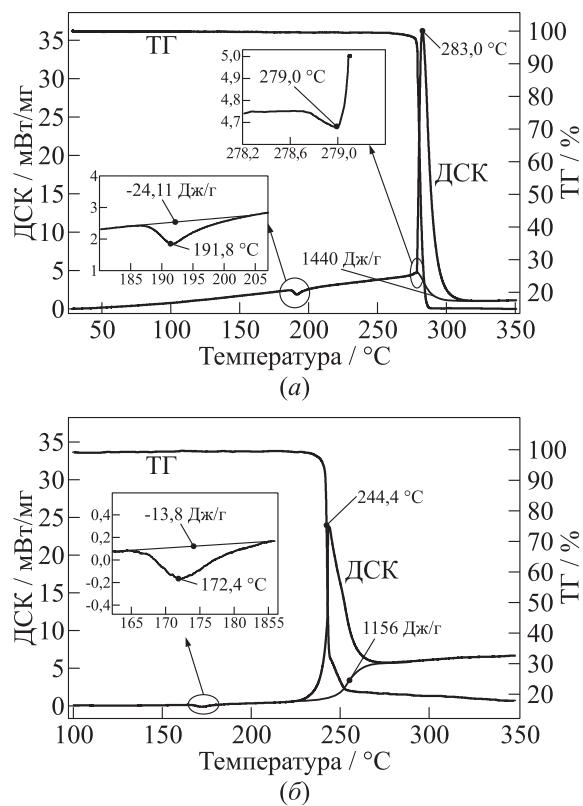


Рис. 1 Кривые изменения массы (ТГ) и изменения теплового состояния образца (ДСК) для октогена (а) и CL-20 (б). Скорость нагрева 10 К/мин, скорость потока аргона 50 мл/мин

так и для CL-20 величина энергии активации оказалась близкой к величине энергии разрыва связи N-NO₂ [12].

Термокинетическое моделирование процессов термического разложения октогена и CL-20, проведенное на основании ТГ-данных, полученных при нагревании со скоростями 0,5, 1 и 2 К/мин, показало, что оба процесса термолитического разложения адекватно описываются автокаталитическими реакциями 1-го порядка.

Таблица 1 Кинетические параметры термического разложения НМХ и СL-20

Исследуемое вещество	Скорости нагрева, К/мин	Кинетические параметры		
		E_a , кДж/моль	$\log(A)$, с^{-1}	
НМХ	1a	5, 10, 20	588 ± 51	54
	2a	0,5–20	354 ± 18	32
	3a	0,5, 1, 2	175 ± 3	14
	[10]		184	16
СL-20	1б	5, 10, 20	302 ± 46	29
	2б	0,5–20	252 ± 12	24
	3б	0,5, 1, 2	190 ± 5	17
	[11]		189 ± 11	18

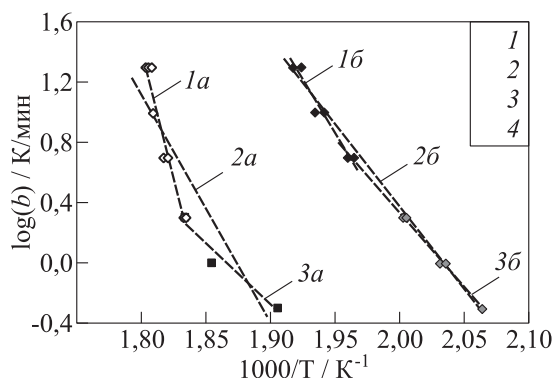


Рис. 2 Зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры (график Киссинджера) для октогена (a) и СL-20 (б): 1 — 5–20 К/мин; 2 — 0,5–20 К/мин; 3 — 0,5–2 К/мин

Таким образом, в работе рассмотрены два различных подхода к кинетическому моделированию массива ТГ-данных для октогена и СL-20: (1) анализ данных, полученных во всем диапазоне скоростей нагрева и (2) проведение отдельного моделирования для низко- и высокоскоростного диапазонов. Величина энергии активации, полученная при низких скоростях нагрева, соответствует энергии

разрыва связи N-NO₂, постулируемой в качестве первой стадии реакции для обоих веществ. Кинетические параметры, определенные при высоких скоростях нагрева, отражают наличие физических процессов (плавление и локальный перегрев образца). Термокинетическое моделирование показывает, что процесс термического разложения CL-20, так же как и октогена, достоверно описывается реакцией 1-го порядка с автокатализом.

Литература

1. Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В., Милёхин Ю. М., Гусев С. А., Матвеев А. А. Закономерности и механизм горения высокоэнергетического каркасного нитрамина гексанитрогексаазаизовюрцитана // *Химическая физика*, 2003. Т. 22. № 7. С. 64–69.
2. Nielsen, A. T. 1987. Synthesis of polynitropolyaza caged nitramines. Chemical Propulsion Information Agency. Publication 473.
3. Kimura, J., and N. Kubota. 1980. Thermal decomposition process of HMX. *Propellants Explos. Pyrotech.* 5(1):1–8.
4. Brill T. B., P. E. Gongwer, and G. K. Williams. 1994. Thermal decomposition of energetic materials. 66. Kinetic compensation effects in HMX, RDX, and NTOT. *J. Phys. Chem.* 98(47):12242–47.
5. Vyazovkin, S., and C. A. Wight. 1997. Kinetics in solids. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 48:125–149.
6. Melius, S. F. 1990. Thermochemical modeling. In: *Chemistry and physics of energetic materials*. Ed. S. Bulusu. Dordrecht: Kluwer Academic Publ. 21–78.
7. Behrens, R. 1998. Thermal decomposition of energetic materials: TNCHP, TNAZ, 24DNI, ANTA, DNBТ and HMX. Sandia Technical Report 33655-CH. Livermore.
8. Geetha, M., U. R. Nair, D. B. Sarwade, G. M. Gore, S. N. Asthana, and H. Singh. 2003. Studies on CL-20: The most powerful high energy material. *J. Therm. Anal. Calorim.* 73:913–22.
9. Kissinger, H. E. 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *J. Anal. Chem.* 29(11):1702–6.
10. Tarver, C. M., and T. D. Tran. 2004. Thermal decomposition models for HMX-based plastic bonded explosives. *Combust. Flame* 137(1–2):50–62.
11. Korsounskii, B. L., V. V. Nedelko, N. V. Chukanov, T. S. Larikova, and F. Volk. 1998. Kinetics of thermal decomposition of hexanitrohexaaza-

- isowurtzitane. *30th Annual Conference (International) of ICT Proceedings*. Karlsruhe, FRG. 64.
12. Brill, T. B., and R. J. Karpowicz. 1982. Solid phase transition kinetics. The role of intermolecular forces in the condensed phase decomposition of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX). *J. Phys. Chem.* 86(21):4260–65.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ СВОЙСТВ,
ДРОБЯЩЕГО И МЕТАТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ
СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ
КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

**А. Н. Осавчук¹, В. М. Меркулов¹, Ю. Е. Зайчиков¹,
В. Н. Куликов¹, Н. И. Шишов¹, Н. А. Имховик²,
В. А. Одинцов²**

¹Федеральный центр двойных технологий «Союз»
г. Дзержинский, Московская обл., Россия

²МГТУ им. Н.Э. Баумана
г. Москва, Россия

Исследования по разработке многокомпонентных взрывчатых составов (ВС) на основе мощного бризантного взрывчатого вещества (ВВ), окислителя, металлического горючего и активных связующего и пластификатора (по сути — модифицированные смесевые твердые ракетные топлива (ТРТ)) с целью их применения в качестве разрывных зарядов для изделий различного назначения хотя и проводятся за рубежом уже многие десятилетия, но особенно активно (и продуктивно) — в последний период [1]. При этом в отечественной практике этому направлению исследований уделялось явно недостаточное внимание. Предварительный анализ состояния проблемы разработки ВС повышенной эффективности действия и эксплуатационной безопасности на основе компонентов и технологии отечественных высокоэнергетических ТРТ показывает перспективность этого направления разработок, в том числе и для создания изделий повышенной стойкости к опасным внешним воздействиям (так называемых изделий «пониженного риска»). Кроме того, детонационноспособные баллиститные и смесевые ТРТ, обладающие не только высоким удельным импульсом ($I_{уд} = 2300\text{--}2600$ м/с), но

и приемлемыми характеристиками дробления осколочных оболочек (патенты РФ №№ 2326335 и 2363915), оказались востребованы и для ряда перспективных конструкций осколочных, осколочно-кинетических и осколочно-фугасных боеприпасов (ОФ БП) с адаптивными зарядами двойного назначения ВВ–ТРТ (патенты РФ №№ 2082943, 2095739, 2282821 и др.).

Как известно, модифицированные смесевые ТРТ, содержащие дисперсный алюминий и перхлорат аммония (ПХА), обладают не только высоким удельным импульсом, но и повышенным фугасным действием [1]. С другой стороны, добавки Al и неорганических окислителей к мощным ВВ (типа гексогена, октогена, CL-20 и др.), снижая скорость детонации D , оказывают сложное многоплановое влияние на их метательную способность и, как правило, снижают бризантно-дробящее действие взрыва. В совокупности, это приводит к значительному отклонению от известной линейной зависимости [2]:

$$N_{0,25} = f(\rho_0 D^2),$$

где $N_{0,25}$ — число осколков цилиндра №12 с массой $m > 0,25$ г; ρ_0 — плотность ВВ.

В связи с этим задача исследования состояла в комплексном изучении взрывчатых, технологических и эксплуатационных характеристик модельных ВС на основе ТРТ (заряды в виде пашек и масс без отвердителя) и определении диапазона соотношений компонентов (в первую очередь, Al и октогена) и плотностей (пористости) зарядов, обеспечивающих требуемые детонационные и энергетические характеристики, в сочетании с приемлемым для ОФ БП метательным и осколочно-дробящим действием (на уровне не ниже мощных штатных составов).

В настоящей работе, являющейся частью комплексных исследований, в продолжение работ [3, 4] приводятся результаты сравнительного экспериментального изучения и численного термодинамического моделирования для 5 предварительно отобранных модельных ВС, отличающихся различным содержанием Al — 0%, 10%, 20% (индексы ВСА-0, ВСА-10 и ВСА-20 соответственно) и различным содержанием октогена — 36% и 75% (индексы ВСО-36 и ВСО-75). Изменение содержания Al в составах типа ВСА осуществлялось за счет октогена (содержание связующего и окислителя

было постоянным), а изменение содержания октогена в последних двух составах — за счет Al и окислителя (содержание активного связующего было постоянным $\approx 17\%$).

Детонационные характеристики. Скорость детонации D модельных ВС определяли методом непрерывной фоторегистрации на открытых зарядах диаметром d от 20 до 40 мм и длиной до 300 мм. С увеличением d скорость детонации возрастала, что позволило по зависимостям $D = f(1/d)$ оценить предельные диаметры ВС, которые составили более 30 мм для ВС без Al и более 40 мм для смесей с 20% Al. Опытные данные по D , отвечающие максимальным в проведенных экспериментах значениям d при пористости $\Pi \approx 0\%$, $\approx 5\%$ и $8\% \dots 10\%$, и значения D , экстраполированные на $d \rightarrow \infty$, представлены на рис. 1, *a*. Для сравнения на рис. 1, *a* и 1, *б* (для составов октоген/Al из [5, 6] при $\Pi = 5\% \dots 7\%$) приведены значения D , вычисленные по термодинамической методике МГТУ им. Баумана [2] в предположениях: (1) идеальная детонация (с полным химическим и тепловым равновесием в продуктах детонации (ПД)); (2) неидеальная детонация с заданным химическим и тепловым неравновесием Al в смеси с ПД (Al рассматривался как химически инертная ударно-сжимаемая добавка).

Результаты термодинамического расчета, выполненного с использованием уравнения состояния ПД в форме ВКВ (Becker–Kistiakowsky–Wilson), с достаточно хорошей для инженерных задач точностью коррелируют с экспериментальными значениями D для мощных индивидуальных ВВ (и их смесей) [2] и ряда баллистических ТРТ [3], детонирующих в идеальной режиме, а также для двух- (трех-)компонентных смесей типа ВВ–Al (ВВ–Al–флегматизатор) при их расчете в режиме неидеальной детонации с инертным поведением Al во фронте детонационной волны (ДВ) (см. [2, 7] и рис. 1, *б*). Однако для ВС, содержащих в качестве добавок к октогену помимо Al еще и неорганический окислитель, значения $D_{\text{эксп}}(d \rightarrow \infty)$ (см. рис. 1, *a*) оказались не столь однозначны (в плане идентификации степени неидеальности режима детонации), что обусловлено взаимозависимым влиянием на экспериментальные скорости D сразу двух факторов: ограниченного диаметра заряда и «немонотонного» характера энерговыделения в ДВ [7, 8]. При этом снижение расчетных значений скорости детонации и давления Чепмена–Жуге

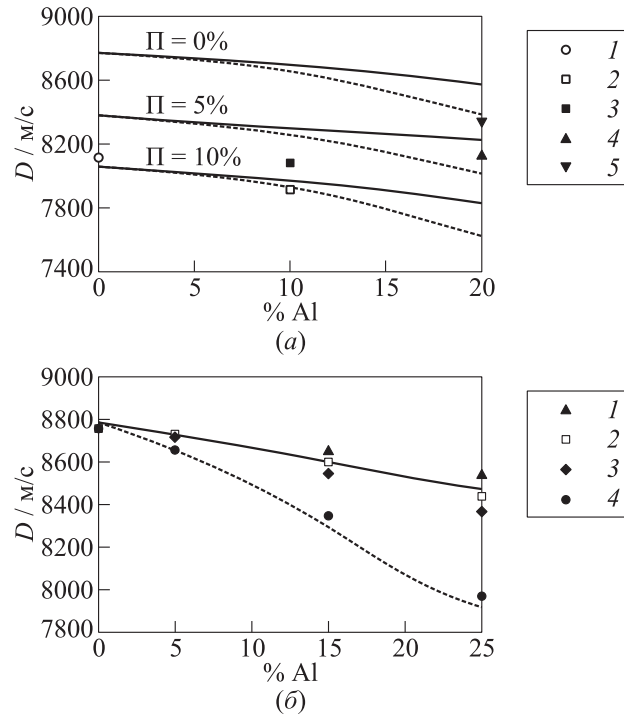


Рис. 1 Зависимости скорости детонации составов типа ВСА (а) и октогена (б) от содержания Al. Сплошные кривые — неидеальная детонация; пунктирные кривые — идеальная детонация; (а) эксперимент: 1 — $\Pi = 10\%$, $d = 30$ мм; 2 — $\Pi = 8\%$, $d = 30$ мм; 3 — $\Pi = 8\%$, $d \rightarrow \infty$; 4 — $\Pi = 5\%$, $d = 40$ мм; 5 — $\Pi = 0\%$, $d \rightarrow \infty$; (б) эксперимент [5] (дисперсность Al): 1 — 150 мкм; 2 — 15; 3 — 5–7; 4 — 0,5 мкм

(вопреки ожидаемому из классических представлений: $D \sim Q^{1/2}$ и $p \sim Q$ — повышению), имеющее место при идеальном режиме по сравнению с неидеальным, вследствие «аномальности» термодинамических свойств ПД алюминизированных ВВ [2, 7], для составов типа ВСА, содержащих окислитель, заметно меньше, чем для смесей октоген–Al ($\Delta D \approx 200$ и ≈ 400 м/с соответственно при 20% Al).

Отметим, что данные факторы — аномальность свойств ПД и немонотонность энерговыделения (вследствие вторичных реакций)

вливают не только на параметры фронта ДВ [2], но и на весь профиль давления в зафронтной области течения в зарядах смесевых ВС и, как следствие, на их метательное и бризантно-дробящее действие [6–8]. Однако отмеченные макрокинетические и газодинамические факторы не могут быть непосредственно учтены в рамках «классического» термодинамического подхода, использующего в качестве исходных данных лишь элементарный химический состав, энтальпию образования и плотность ВВ (или ВС). В то же время комбинированные термогазодинамические подходы, например [7, 8], апробированные на двойных системах ВВ–Al, применительно к более сложным, многокомпонентным металлизированным ВС типа ТРТ, термобарических составов (ТБС) и пластизольных ВС на сегодняшний день еще недостаточно совершенны и продолжают активно развиваться.

Бризантно-дробящее действие. Оценка эффективности бризантно-дробящего действия ВС проводилась с помощью подрывов в стандартных осколочных цилиндрах RSFC (Russian Standard Fragmenting Cylinder) закрытого типа № 12 [2, 5], изготовленных из стали марки С-60 по технологии горячей штамповки. Определялись следующие основные характеристики осколочных масс: числа осколков с массой $m > 0,25, 0,5$ и $1,0$ г ($N_{0,25}, N_{0,5}$ и $N_{1,0}$ соответственно); μ_m, μ_c, μ_k — относительные содержания мелкой ($m \leq 1$ г), средней ($1 < m \leq 4$ г) и крупной ($m > 4$ г) фракций осколков. Результаты исследований осколочной эффективности ВС в сравнении с данными для штатных ВВ (ТНТ, А-IX-2 и окфол) приведены на диаграмме рис. 2, а более подробно — в работах [3, 4].

Краткий анализ данных рис. 2 показывает, что по основным осколочным характеристикам ($N_{0,25}, \mu_c$) дробящее действие исследованных образцов ВСА-10 и ВСА-20 соответствует уровню такого мощного ВВ, как окфол. Осколочные характеристики составов ВСА-0, ВСО-36 и ВСО-75 выше, чем у окфола, и располагаются в области качественного дробления II. Увеличение содержания октогена в ВС, как и следовало ожидать, приводит к возрастанию значений D и осколочных характеристик $N_{0,25}$ и μ_c . При этом все изученные ВС на основе ТРТ обеспечивают высокое содержание средней фракции μ_c , являющейся наиболее продуктивной частью осколочной массы.

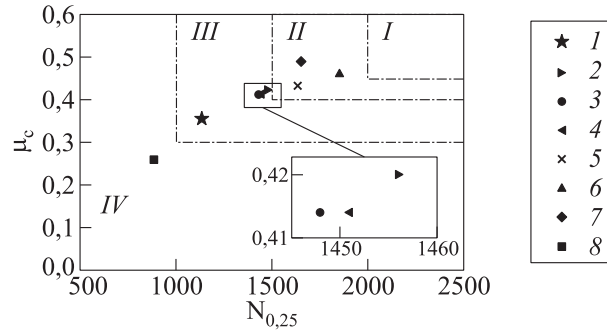


Рис. 2 Классификационная диаграмма ВС: *I, II, III, IV* — области высококачественного, качественного, удовлетворительного и неудовлетворительного дробления. 1 — А-IX-2; 2 — окфол; 3 — ВСА-20; 4 — ВСА-10; 5 — ВСА-0; 6 — ВСО-75; 7 — ВСО-36; 8 — ТНТ

Метательная способность (МС). Экспериментальные исследования МС составов на основе ТРТ проводились по методике Т-20 (аналог «цилиндр-теста») с одновременной фоторегистрацией двух процессов — скорости детонации исследуемого ВС и скорости разлета оболочки V . На рис. 3 приведены полученные зависимости

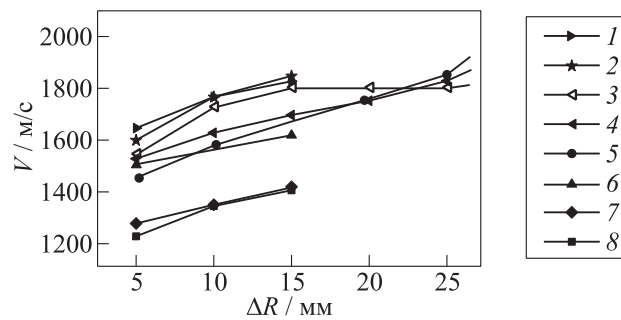


Рис. 3 Зависимости скорости разлета оболочки Т-20 от расстояния ΔR для ВС на основе ТРТ в сравнении с базовыми ВВ: 1 — октоген; 2 — октоген + Al (15%); 3 — ВСА-10 ($\Pi = 2\%$); 4 — ВСА-10 ($\Pi = 4\%$); 5 — ВСА-20; 6 — ВСО-75; 7 — ВСО-36; 8 — ТНТ

сти V от приращения радиуса $\Delta R = R - R_0$ для четырех модельных ВС (с пористостью образцов 2%–5%) в сравнении с базовыми ВВ (данные для ТНТ, октогена и смеси октогена с 15% Al брались по [2, 6]). Из анализа рис. 3 следует, что МС исследованных образцов ВС зависит от их рецептурного состава, пористости заряда и базы разгона. Непосредственное сравнение показывает, что в начале процесса ($\Delta R = 5$ мм) скорость оболочки для модельных ВС на 5%–10% ниже, чем для октогена и его смеси с 15% Al [6]. Однако на более поздних стадиях ($\Delta R > 20$ мм) различие в скоростях метания заметно уменьшается, при этом максимальные зарегистрированные значения V для ВСА-10 и ВСА-20 достигают 1800–1900 м/с, приближаясь и даже несколько превышая уровень для чистого октогена, что качественно согласуется с результатами проведенной термодинамической оценки МС по энергии Гарни расширяющихся ПД.

Литература

1. Талавар М. Б., Сивабалан Р., Аннияшпан М., Горе Г. М., Астана С. Н., Гандхе Б. Р. Новые тенденции в области создания перспективных высокоэнергетических материалов // ФГВ, 2007. Т. 43. № 1. С. 72–85.
2. Физика взрыва / Под ред. Л. П. Орленко. 3-е изд. В 2 т. — М.: Физматлит, 2002.
3. Одинцов В. А., Имховик Н. А., Меркулов В. М., Зайчиков Ю. Е., Осавчук А. Н., Куликов В. Н., Якимцев И. В. Дробящее действие баллистических и смесевых ракетных топлив в стандартных осколочных цилиндрах RSFC // Оборонная техника, 2008. № 1. С. 30–41.
4. Имховик Н. А., Одинцов В. А., Осавчук А. Н., Меркулов В. М., Зайчиков Ю. Е., Куликов В. Н., Якимцев И. В. Влияние добавок алюминия на детонационные характеристики, дробящее и метательное действие составов на основе СТРТ // XIV Симпозиум по горению и взрыву: Тезисы докладов. — Черногоровка, 2008. С. 260.
5. Gogulya, M. F., A. Yu. Dolgoborodov, M. A. Brazhnikov, and G. Baudin. 1998. Detonation waves in HMX/Al mixtures (Pressure and temperature measurements). *XI Detonation Symposium (International)*. Colorado. 127–33.
6. Махов М. Н., Гоголю М. Ф., Долгобородов А. Ю., Бражников М. А., Архипов В. И., Пепекин В. И. Метательная способность и теплота взрывчатого разложения алюминизированных ВВ // ФГВ, 2004. Т. 40. № 4. С. 96–105.

7. Имховик Н. А. Об особенностях влияния добавок высокодисперсных металлов на структуру течения и режим распространения детонационных волн в смесевых ВВ // *Химическая физика*, 2005. Т. 24. № 11. С. 3–10.
8. Имховик Н. А. Моделирование детонационных свойств и особенностей метательного действия металлизированных ВВ, как систем с немонотонным энерговыделением // *Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны: Труды международной конференции XI Харитоновские тематические научные чтения.* — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 182–188.

АДЕКВАТНОСТЬ МОДЕЛЕЙ ЧЕПМЕНА–ЖУГЕ
И ЗЕЛЬДОВИЧА–НЕЙМАНА–ДЁРИНГА
РЕАЛЬНЫМ ПРОЦЕССАМ ДЕТОНАЦИИ

Г. Т. Афанасьев

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Точной теории детонации до сих пор не создано!

Я. Б. Зельдович, из предисловия к [1]

Детонация, проявляя себя издавна и до сих пор как вредное явление при взрыве газов в угольных шахтах, за последние полвека стала основным инструментом добычи полезных ископаемых в горной промышленности. Противоречия свойственны также и самим представлениям о процессах детонации, различающимся для разных сред: газов, жидких взрывчатых веществ (ВВ) и порошков.

Общим является сверхзвуковая скорость перехода исходного вещества в продукты реакции, описываемая моделями Чепмена–Жуге (ЧЖ) и Зельдовича–Неймана–Дёринга (ЗНД). Эти модели замкнуты термодинамически и газодинамически — выбором начального и конечного состояний равновесными и условием ЧЖ для отбора скорости. Вторая модель расшифровывает первую введением промежуточного ударно-сжатого (тоже равновесного) состояния с давлением, приблизительно в 2 раза превышающем конечное (для газа), и зоны реакции между ними, называемой химпиком. Одномерные модели ЧЖ и ЗНД не объясняют ни возбуждение, ни протекание реакции в детонационных волнах. Для всех газов это стало фактом в 1960-е гг., а для конденсированных систем с гетерогенным механизмом инициирования и превращения — только теперь. Кроме того, из названных моделей не вытекают пределы стационарной детонации и кривизна фронта в гетерогенных системах.

Вместо постулируемого схемой ЗНД гомогенного хода реакции в газовых смесях имеет место многофронтная детонация, разгадку которой искали в кинетической неустойчивости. Однако упорядоченность структуры многофронтной детонации свидетельствует о другом механизме превращения, где решающую роль играют поперечные ударные и детонационные нестационарные волны. При недостаточности адиабатического сжатия для инициирования в прямой волне требуется многократное сжатие. Столкновение волн образует «сгустки» энергии и вещества; их взрыв порождает поперечные (сначала пересжатые) затухающие детонационные волны, в которых перерабатывается значительная доля смеси. Также отличающийся от модели ЗНД механизм предложил Дрёмин для «ячеистой» детонации в жидких ВВ [2]. Можно полагать, что условия инициирования могут стать заменой правила отбора ЧЖ, так как единой связной звуковой плоскости в многомерном процессе не существует. Попытки моделирования зафронтных течений изотропной турбулентностью и их усреднение дают сильное отличие по скорости от модели ЗНД для крупных пульсаций [3].

Если многофронтную детонацию в исходно гомогенных газах и жидкостях следует рассматривать как диссипативный самоорганизующийся процесс, то очаги реакции в порошках задаются начальными неоднородностями. Отклонения от моделей ЧЖ и ЗНД всегда квалифицировались как проявление недосжатого режима детонации. При двойном толковании использовался также термин «псевдонедосжатая» детонация [4]. В конце 1940-х гг. в ИХФ активно обсуждалось наблюдаемое в опытах существенное превышение скорости детонации в малоплотных образцах азида свинца, что было признано примером недосжатого режима с эстафетной передачей детонации от частицы к частице, когда размер частиц $\mu > d_{SC}$, где d_{SC} — критический диаметр детонации монокристалла [5]. Это явление было убедительно продемонстрировано на зарядах ТГ (смесь тротила с гексогеном) с монодисперсными «частицами» из литых кубиков с ребрами 3, 6 и 7 мм [6], а для азида свинца сделана приближенная оценка величины $d_{SC} \approx 10\text{--}20$ мкм. Представим заряд в виде пучка стержней, способных к самостоятельной детонации. На PV -диаграмме в пренебрежении различием адиабат сплошного и пористого ВВ в конечной стадии сжатия процесс представлен на рис. 1. Скорость режима задается скоростью дето-

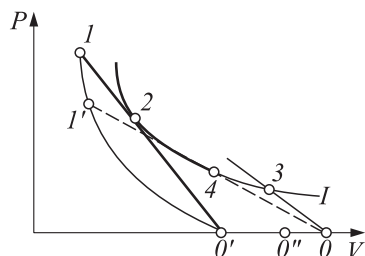


Рис. 1 Пример недосжатого режима (точка 3) с эстафетной передачей детонации от частицы к частице в пористом ВВ при $\mu > \partial_{SC}$

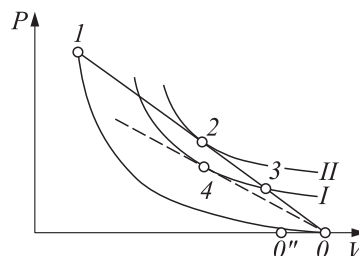


Рис. 2 Пример недосжатого режима детонации (точка 3) в ВВ с инертными добавками при $\mu < \partial_{SC}$

нации в стержнях или наклоном волнового луча $0'-2-1$, а давление $P_{ЧЖ}$, конечное в зоне реакции и соответствующее средней начальной плотности 0, — точкой 3, вместо ожидаемой для режима нормальной детонации точки 4. Во фронте детонации каждого стержня давления являются пересжатыми по отношению к общему сечению пучка, а процесс в целом является недосжатым. Еще более сложным примером недосжатого режима могут служить удлиненные скважинные заряды с осевым каналом, моделируя которые зарядом из азида свинца с каналом, заполненным гелием, была получена скорость 14 км/с [4]. Тот же тип процесса — в передаче детонации через влияние или при взрыве-аварии склада боеприпасов. Сам же термин «недосжатые режимы» законен только в пределах одномерных моделей ЧЖ и ЗНД.

Обратимся к более привычной ситуации, когда $\mu < \partial_{SC}$. С улучшением разрешения измерений в последние 30 лет появилось немало работ, обнаруживших режим недосжатой детонации в ряде твердых ВВ с инертными добавками: легкими и тяжелыми (флегматизаторы, кремний, вольфрам). Объяснение режима дается через затраты энергии на прогрев или ускорение добавок (рис. 2). Скорость режима задается наклоном волнового луча $0-2$ к адиабате промежуточного состава II , а давление — точкой 3, где этот луч пересекает адиабату конечного состава I . Адиабаты I и II разделены затратами на медленные релаксационные процессы. Недосжатый

режим отличается от нормального (точка 4) большей скоростью, меньшим давлением и растущим плато на профиле. Этот режим, по-видимому, присущ всем смесевым ВВ, так как продукты взрыва компонентов не успевают перемещаться и обмениваться теплом.

Подлинной сенсацией стала публикация группой авторов из ИИХФ РАН, начиная с 2000 г. [7], около двух десятков статей с профилем давления в волнах стационарной детонации в

прессованных зарядах мощных ВВ, не имеющих химпика и несовместимым с моделью ЗНД. Такой профиль был получен в широком диапазоне плотностей зарядов с помощью интерферометра VISAR. В одной из последних статей [8] недосжатость режима в том же диапазоне была подтверждена измерениями повышенной скорости детонации, правда, всего лишь на ≈ 100 м/с. Диаграмма PV такого режима должна иметь в терминах модели ЧЖ вид, приведенный на рис. 3, с такими же обозначениями точек и адиабат, как на рис. 2. В конечное состояние 2 (или 4) система приходит снизу через точку $1''$ на адиабате I без химпика (см. точки 1 на рис. 1 и 2).

Форма вновь открытых профилей с ростом давления при развитии реакции напоминает подъем давления при ударно-волновом инициировании. Используем предложенный ранее [9] кинетический мезомеханизм такого инициирования с зажиганием ударно-сжатого ВВ от перегретых очагов, образующихся из кумулятивных струй дисперсной среды в поровом пространстве. В стационарном процессе основному сжатию подвергается уже двухфазная система, состоящая из исходного вещества и нагретой среды проникших струй. Она плотнее исходного вещества (точки $0''$ на рис. 1–3), и скорость ее детонации должна быть выше. Многократное нагружение материала струй (при истечении, отражении и основном сжатии) и соответственно его разогрев и термоллиз приводят к экстремально

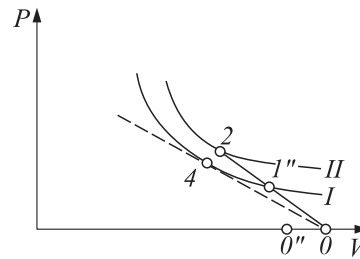


Рис. 3 PV -диаграммы режимов детонации без химпика с промежуточным состоянием $1''$ (доля разложения ВВ $0 < \eta_{\Phi} < 1$)

перегретым очагам продуктов взрыва, обеспечивающим зажигание основного (уже сжатого) ВВ. Тепловые теории зажигания и горения приводят к критерию $P^{2\nu}t = const$ [9], совпадающему при $\nu = 1$ с критерием, хорошо известным из экспериментов с высокоплотными составами: $P^2t = const$.

Если изложенный сценарий действует всегда, то, оперируя категориями моделей ЧЖ и ЗНД, а также ударного фронта, т. е. усредняя среду и процесс в поперечном измерении, мы будем находить те или иные свойства недосжатого режима. Это относится ко всем ВВ с гетерогенным механизмом превращения, даже неполного. Как известный пример можно привести детонацию смесей ВВ с активными металлами (Al, Mg), которые не успевают сгореть в зоне реакции, не приходят к равновесию и снижают скорость детонации. Однако расчет их частичного реагирования дает немонотонное энерго- и газовыделение в зоне, образуя недосжатый режим [10]. Известно также неполное сгорание ВВ при детонации с малой скоростью. В насыпных порошках при этом фронт размыт на несколько частиц и химпик отсутствует [11]. В жидких ВВ детонация с малой скоростью самоподдерживается благодаря кавитации жидкости за счет обгоняющих возмущений по оболочке. Взаимодействия с оболочками и контактирующими средами многообразны — от преломления и отражения ударных волн до срыва с них материала и образования взрывчатых смесей. В первом случае получается либо сочетание детонационноспособных зарядов и определяющей станет возможность передачи детонации между ними, либо смесь с измененной способностью к детонации, т. е. уже рассмотренные варианты, не соответствующие определенному вначале содержанию моделей ЧЖ и ЗНД. Второй случай (например, трубу с горючим на стенке) называют гетерогенной детонацией, где головная ударная волна подпитывается энергией сгорания взвеси сорванных капель или пыли. Он требует учета механических потерь вдоль всей зоны и видоизменения схемы ЗНД. Итак, проведенный анализ сильно сузил поле адекватности моделей ЧЖ и ЗНД.

Противоречия более всего касаются высокоплотных прессованных и сплошных мощных ВВ. К ним относится наиболее обширная литература, особенно по спецсоставам. Несмотря на применение высокоточных методов с временным разрешением $\sim 1\text{--}100$ нс, выводы об отсутствии или наличии химпика в близких по составу и

даже идентичных ВВ бывают противоположными, а выбор давления $P_{\text{ЧЖ}}$ затруднительным. Соответственно, величина κ в соотношении $P_{\text{Н}} = \kappa P_{\text{ЧЖ}}$, где $P_{\text{Н}}$ — давление в химпике (пике Неймана), принимает значения от 1 до 2. Химическое разложение в ударном скачке явно или неявно входит в большинство эвристических «реакционных моделей» макрокинетики превращения (Ignition & Growth, Forest Fire и др.) с 10–20 подгоночными параметрами, отградуированными по Wedge Test. В работе [12] на основе собственных и чужих данных приводится значение $1,30 \leq \kappa \leq 1,35$ для разных ВВ (включая порэмит и жидкие ВВ с гладким фронтом) и делается вывод об отсутствии разложения вещества в ударном скачке. Там же для октогена с флегматизатором приводится пересечение продолжений изэнтропы, исходящей из точки ЧЖ, и ударной адиабаты якобы неореагировавшего состава практически при том же значении κ , что равносильно утверждению полного разложения вещества в ударном скачке. Сторонников идеи об интенсификации процесса разложения в ударном скачке с ростом давления столько же, сколько и противников. Если правы первые, то модель ЗНД в отличие от модели ЧЖ окажется не адекватной наблюдавшимся до сих пор процессам детонации в сплошных и сильно спрессованных ВВ. При использовании понятия доли разложения в ударном скачке $\eta_{\text{Ф}}$ получим, что модели ЧЖ и ЗНД представляют лишь предельные случаи: $\eta_{\text{Ф}} = 1$ и $\eta_{\text{Ф}} = 0$ соответственно. Заметим, что лучшие диагностические методы имеют разрешение хуже, чем предполагается, что связано с сильным пристенным дроблением ВВ при прессовании, охватывающем 3 размера исходных частиц [9].

Литература

1. Nettleton, M. A. 1987. *Gaseous detonations: Their nature, effects and control*. London–New York.
2. Дрёмин А. Н. Особенности изменения размера поверхности фронта детонации раствора ДИНА/ацетонитрил в зарядах околокритического диаметра // *Химическая физика*, 2009. Т. 28. № 1. С. 46–53.
3. Николаев Ю. А., Топчий М. Е. К правилу отбора скорости детонационной волны с учетом турбулентных пульсаций // *Горение и взрыв*. — М.: Наука, 1977. С. 461–463.
4. Митрофанов В. В. *Теория детонации*. — Новосибирск: Наука, 1982.

5. Зельдович Я. Б., Компанец А. С. Детонация. — М.: ММИ, 1952.
6. Беляев А. Ф., Азбукина Л. Н., Стесик Л. Н. Оценка времени реакции в детонационной волне в случае азид свинца // Сб. «Физика взрыва». — М.: АН СССР, 1955. № 3. С. 135–140.
7. Першин С. В., Уткин А. В. Эволюция профиля стационарной зоны детонационной волны с ростом начальной плотности 2',2',2'-тринитроэтил-4,4,4-тринитробутирата // XII Симпозиум по горению и взрыву. — Черногоровка, 2000. Ч. II. С. 157–159.
8. Мочалова В. М., Уткин А. В., Ананьин А. В. Структура детонационных волн в прессованном 2',2',2'-тринитроэтил-4,4,4-тринитробутирате // Химическая физика, 2007. Т. 26. № 12. С. 8–12.
9. Афанасьев Г. Т. «Недосжатые» режимы детонации в гетерогенных ВВ // Ударные волны в конденсированных средах. — СПб, 2008. С. 126–128.
10. Имховик Н. А. Параметры и особенности режимов детонации металлизированных ВВ // Оборонная техника, 2004. № 1–2. С. 8–17.
11. Дубовик А. В., Боболев В. К. Детонация с малой скоростью в порошкообразных ВВ // Сб. Взрывное дело. — М.: Недра, 1967. № 63/20. С. 72–76.
12. Фёдоров А. В. Параметры пика Неймана и структуры фронта детонационной волны конденсированных ВВ // Ударные волны в конденсированных средах. — СПб, 2008. С. 33–36.

ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКОГО ДИАМЕТРА
НЕИДЕАЛЬНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

С. Г. Андреев¹, И. А. Перевалов¹, М. М. Бойко¹,
В. Ю. Клименко²

¹МГТУ им. Н. Э. Баумана
г. Москва, Россия

²ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Работа основана на аналитическом решении системы уравнений, описывающих известные условия стационарности течения в зоне реакции неидеальной детонационной волны (ДВ) в цилиндрическом заряде. Эта зона ограничена поверхностью « f » (фронт ударной волны, или ФУВ) и «звуковой» поверхностью « s », на которой скорость потока равна местной скорости звука (рис. 1). Разложение взрывчатых веществ (ВВ) в УВ не учитывается.

Первым условием стационарности является существование звукового течения за ФУВ на краю заряда. Второе условие сводится к соотношению скорости разложения ВВ на ФУВ предположительно сферической формы с радиусом R и скоростью падения давления за ним, при которых ускорение ФУВ равно нулю. Эти условия в соответствии с [3, 4], позволяют записать:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi_s &= \frac{b(D \sin \varphi_s)^2}{[(b-1)D \sin \varphi_s + a]\sqrt{D \sin \varphi_s - a}\sqrt{3D \sin \varphi_s - a}}; \\ D &= a + bu_f; \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$R = \frac{d}{2} \cos \varphi_s; \quad (2)$$

$$f_1 \rho_f Q_{pv} \Gamma \eta_f + f_2 \frac{\partial p}{\partial t} \Big|_f + \frac{f_3}{R} = 0, \quad (3)$$

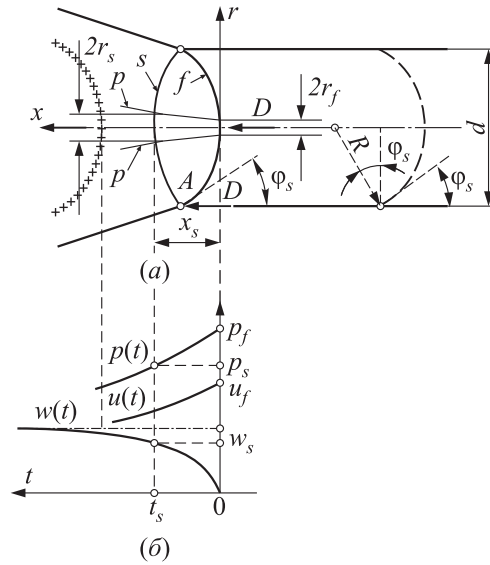


Рис. 1 Схема течения при неидеальной детонации [1, 2] (а) и распределение параметров за ФУВ (б)

где

$$f_1 = \frac{D}{a_r D + (\rho_f c_f)^2 / \rho_0}; \quad f_2 = \frac{1 - f_1(\rho_0 D + a_r)}{a_r};$$

$$f_3 = -2f_1 \rho_f c_f^2 u_f; \quad \rho_f = \frac{\rho_0 D}{D - u_f};$$

$$a_r = \rho_0(a + 2bu_f); \quad c_f = \frac{(a + 2bu_f)\rho_0}{\rho_f}.$$

В этих уравнениях D — скорость детонации (скорость ударного фронта ДВ); u_f — массовая скорость на ФУВ; a и b — коэффициенты ударной адиабаты; ρ_0 и ρ_f — начальная плотность ВВ и плотность ВВ на ФУВ; c_f — скорость звука ВВ на ФУВ; Q_{pv} — удельная теплота взрыва при постоянных давлении и объеме; Γ — коэффициент Грюнайзена; η_f — начальная скорость разложения (на ФУВ); $\partial p / \partial t|_f$ — скорость изменения давления непосредственно за ФУВ.

В отличие от [4] при критическом диаметре заряда ВВ $\partial p/\partial t|_f$ не равно нулю.

Третье условие стационарности течения — правило отбора скорости детонации D на оси заряда: $D = u_s + c_s$, $c_s^2 = k_s p_s / \rho_s$, где u_s , c_s , p_s , ρ_s и k_s — массовая скорость, скорость звука, давление, плотность и показатель адиабаты реагирующей среды (смеси ВВ и газообразных продуктов разложения) на звуковой поверхности. При нахождении параметров состояния и движения на звуковой поверхности использовали подход автора [2], при котором относительное расширение центральной трубки тока $\omega_s = (r_s/r_f)^2$ учитывалось лишь в уравнении неразрывности для потока между поверхностями « f » и « s » (см. рис. 1). С учетом того, что перед поверхностью « s » ВВ успевает разложиться только частично,

$$D^2 = \frac{2Q(k_s^2 - 1)W_s}{1 + k_s^2(\omega_s^2 - 1)}; \quad p_s = \frac{\rho_0 D^2}{k_s + 1},$$

где W_s — степень разложения (тепловыделения) ВВ в потоке до звуковой поверхности (между « f » и « s »); Q — удельная теплота полного превращения, реализуемая при идеальном режиме детонации Чепмена–Жуге.

Величину ω_s можно найти, используя при $r_f \rightarrow 0$ соотношение:

$$r_s = r_f + r_f t_s \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right)_{f_0}; \quad \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right)_{f_0} = \frac{D - u_f}{R},$$

где t_s — время перетекания частиц потока от ФУВ до «звуковой» поверхности; $(\partial u_r / \partial r)_{f_0}$ — градиент радиальной составляющей скорости потока в радиальном направлении на оси симметрии непосредственно за ФУВ.

Для получения аналитической зависимости W_s от t_s $W_s = W_s(t_s)$ использовали трехкомпонентную формулу для скорости разложения ВВ за ФУВ:

$$\eta = \frac{dW}{dt}; \quad \frac{dW}{dt} = \frac{dW_i}{dt} + \sum_{j=1}^2 \frac{dW_{gj}}{dt};$$

$$\frac{dW_j}{dt} = f_m \exp\left(-\frac{W_i}{W_m}\right) f_{BP}^\nu(t);$$

$$\begin{aligned}
 f_m &= I_f K_{fm} (p_f - K_{pf})^n; \\
 \frac{dW_{gj}}{dt} &= I_f G_j^* W_j (W_{gj} - W_{gwj} W_j) f_B p^\nu(t); \\
 I_f &= \begin{cases} 1 & \text{при } p_f > K_{pf}; \\ 0 & \text{при } p_f < K_{pf}; \end{cases} \\
 G_j^* &= \begin{cases} 1 & \text{при } W_j < \frac{W_{gj}}{W_{gwj}}; \\ 0 & \text{при } W_j > \frac{W_{gj}}{W_{gwj}}. \end{cases}
 \end{aligned}$$

В этих выражениях K_{fm} , K_{pf} , n , W_m , W_{gj} , W_{gwj} и f_B — параметры формальной кинетики.

Ограничимся рассмотрением течений с экспоненциальным законом изменения давления за ФУВ на оси симметрии:

$$p(t) = p_f \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Это позволяет записать для центральной трубки тока:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_f = -\frac{p_s}{\tau}; \quad t_s = \tau \ln\left(\frac{p_f}{p_s}\right)$$

и, тем самым, замкнуть систему уравнений для определения основных характеристик неидеальной детонации в зависимости от диаметра заряда. Полученную систему можно привести к виду:

$$\bar{D} = \frac{D}{D_{ks}} = W_s^{0,5} \left(1 + k_s^2 \left[\left(1 + \Delta \frac{t_s}{t_d}\right)^4 - 1\right]\right)^{-0,5} = \chi, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned}
 D &= a + bu_f; \quad D_{ks} = \sqrt{2Q(k_s^2 - 1)}; \quad p_f = \rho_0 u_f D; \\
 t_s &= \frac{f_2 p_f}{f_1 \rho_1 Q_{pv} r \eta_f + f_3 / R} \ln \frac{p_f}{\rho_0 D^2 / (k_s + 1)}; \\
 t_d &= \frac{R}{D - u_f}; \quad W_s = W_s(p_f, t_s).
 \end{aligned}$$

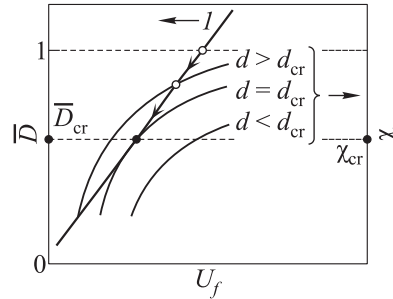


Рис. 2 Влияние интенсивности ударного фронта ДВ на значения левой и правой частей уравнения (4)

Параметры t_s , t_d и W_s — явные функции интенсивности сжатия ВВ на ФУВ и диаметра заряда d (зависимость R от d задана выражениями (1) и (2)). Величина D_{ks} — условная скорость детонации с полным энергосвободением Q в детонационном фронте, которая наблюдалась бы, если бы при идеальном режиме (при $d \rightarrow \infty$) показатель адиабаты был равен k_s , т. е. такой же, как у смеси газов и конденсированных частиц, образовавшейся из ВВ, претерпевшего разложение до степени W_s . Значение k_s зависит от W и может существенно отличаться от $k_i = 3$. Коэффициент $\Delta \leq 1$ отражает тот факт, что реализуемый радиус кривизны ФУВ на оси симметрии больше, чем вычисляемый по (2), а среднее значение градиента радиальной составляющей скорости потока на оси симметрии между « f » и « s » меньше, чем $(D - u_f)/R$.

Линия 1 на рис. 2 соответствует левой части уравнения, а семейство кривых с различными значениями параметра d соответствует правой части уравнения (d_{cr} — критический диаметр заряда ВВ). Влияние интенсивности ФУВ на скорость разложения ВВ и, вследствие этого, на значения W_s приводит, в конечном счете, к появлению зависимости k_s от u_f и, соответственно, к искривлению линии 1. Смещение точки пересечения, выделенной светлым кружком, при уменьшении диаметра заряда вплоть до критического значения отражает соответствующее уменьшение скорости детонации $D = \overline{D}D_{ks}$ до критического значения $D_{cr} = \overline{D}_{cr}D_{ks}$. Касание графиков $\overline{D}(u_f)$ и $\chi(u_f)$ соответствует равенству диаметра заряда

критическому значению d_{cr} . При критическом диаметре d_{cr} величины W_s и χ принимают значения, которые назовем, по аналогии, также критическими — W_s^{cr} и $\chi_{cr} = \overline{D}_{cr}$.

Величину t_s — время выделения детонационной теплоты взрыва ($Q_D = W_s Q$) — будем называть характерным временем детонационной реакции и считать аналогом времени «практического завершения» реакции [1]. Величина $t_d = R/(D - u_f)$ является аналогом времени «рассеяния реагирующего вещества по всем направлениям» [1].

Представления об особенностях процесса неидеальной детонации дают результаты вычислений для модельного вещества со следующими значениями характеристик: $\rho_0 = 1900$ кг/м³; $a = 2000$ м/с; $b = 2,3$; $Q_i = 5 \cdot 10^6$ Дж/кг; $Q_{pv} = 8 \cdot 10^6$ Дж/кг; $k_i = 3$; $k_s = 3,8$; $\Gamma = 0,3$; $f_m = 4,25 \cdot 10^6 (p_f / (20 \cdot 10^9) - 0,1)$ 1/м; $W_m = 0,3$; $W_{g1} = 5,2 \cdot 10^7$ 1/м; $W_{g2} = 4,3 \cdot 10^6$ 1/м; $\nu = 1$; $\Delta = 1$; $W_{gw1} = 5,2 \cdot 10^9$ 1/м; $W_{gw2} = 4,3 \cdot 10^8$ 1/м; $f_B = 1 \cdot 10^{-10}$ м/(с·Па). Критический диаметр и критическая скорость детонации оказались равными 0,065 м и 6490 м/с соответственно ($D_i = 8940$ м/с). Остальные характеристики процесса в критических условиях равны: $W_s = 0,566$; $\omega_s = 1,024$; $\chi = 0,585$; $t_s = 1,16 \cdot 10^{-7}$ с; $t_s/t_d = 0,012$; $\varphi_s = 0,829$ рад; $R = 0,048$ м; $x_s = 5,66 \cdot 10^{-4}$ м (звуковая поверхность на оси симметрии вогнута в ту же сторону, что и ФУВ); $\partial p / \partial t|_{f_0} = -7,108 \cdot 10^{16}$ Па/с; $\eta_f \approx 17,2 \cdot 10^6$ 1/с. Первое слагаемое в уравнении эволюции скорости ФУВ — второе условие стационарности течения в детонационном фронте (3) — равно $+1,928 \cdot 10^9$ м/с²; второе слагаемое, обусловленное $\partial p / \partial t|_{f_0}$, равно $-1,677 \cdot 10^9$; третье, обусловленное кривизной ФУВ, равно $-2,513 \cdot 10^8$. Второе слагаемое по абсолютной величине почти на порядок превышает третье, и им нельзя пренебрегать при анализе критических условий детонации. На оси симметрии течения давление на ФУВ равно 26,78 ГПа (на звуковой поверхности — 18,2 ГПа), а на периферии заряда (у точки A на рис. 1) давление на ФУВ равно 11,04 ГПа.

Анализ решений уравнения (4) приводит к заключению, что необходимым условием распространения детонации в открытом цилиндрическом заряде диаметром d является превышение более чем на порядок характерного времени t_d над характерным временем t_s . На критический диаметр детонации и степень неидеальности ВВ существенно влияет зависимость начальной скорости разложения η_f

от давления на ФУВ и средняя скорость тепловыделения в детонационной зоне реакции (между « f » и « s »). Степень неидеальности ВВ в значительной мере обусловлена особенностями зависимости W_s от интенсивности сжатия ВВ на ФУВ.

Литература

1. Розинг В., Харитон Ю. Прекращение детонации взрывчатых веществ при малых диаметрах заряда // ДАН СССР, 1940. Т. 26. С. 360–361.
2. Болховитинов Л. Г. Неидеальная детонация конденсированных взрывчатых веществ // В сб. Взрывное дело. № 76/13. — М.: Недра, 1976.
3. Дрёмин А. Н., Канель Г. И. Преломление косо́й ударной волны на границе с менее жесткой средой // Прикладная математика и техническая физика, 1970. № 3. С. 140–145.
4. Кобылкин И. Ф., Соловьёв В. С. Критические условия распространения детонационных процессов. — М.: Изд-во МГТУ, 1991. 56 с.

СКОРОСТИ МЕТАНИЯ ПЛАСТИН ПРОДУКТАМИ
ВЗРЫВА УДЛИНЕННЫХ СЛОИСТЫХ ЗАРЯДОВ**И. М. Воскобойников**

ИХФ РАН

г. Москва, Россия

В опубликованных работах скорости метания пластин и оболочек продуктами взрыва с боковой поверхности удлиненных зарядов измерялись при детонации зарядов из однородного взрывчатого вещества (ВВ). Полученные значения, как правило, описывали в рамках инерционного подхода, в котором реальный процесс метания подменяется расширением оболочки при мгновенном переходе ВВ в продукты взрыва при давлении за фронтом детонационной волны («мгновенная» детонация). Основными параметрами являются отношение масс заряда и оболочки и скорость детонации как величина, определяющая внутреннюю энергию продуктов взрыва. Не учитываются направление движения волны относительно пластины и свойства материала пластины, при варьировании которых существенно изменяется скорость метания [1].

Ниже в альтернативном волновом подходе рассматриваются особенности метания пластины с боковой поверхности заряда, состоящего из слоев двух ВВ с заметно отличающимися скоростями детонации, и приводятся экспериментальные данные в подтверждение ожидаемого эффекта.

Зависимость скорости метания пластины от направления движения детонационной волны относительно пластины. Начальное приращение радиальной составляющей массовой скорости контактной границы «продукты взрыва–пластина» для скользящей относительно пластины детонационной волны находится по диаграмме «давление p –массовая скорость u_p » (рис. 1) как точка пересечения изэнтропы продуктов взрыва I , построенной из состояния $p = p_{10}$ и $u_p = 0$ (p_{10} — давление в точке Чепмена–Жуге (ЧЖ)), и адиабаты Гюгонио (ударной адиабаты) материала пласт-

тины 2. Кривые 3 и 5 на рис. 1 — изэнтропы разгрузки продуктов взрыва в тыльной волне, а кривая 6 — изэнтропа продуктов взрыва из разгруженного состояния. Начальное давление на контактной границе $p_{к0}$ ниже давления за фронтом волны при любом соотношении наклонов изэнтропы продуктов взрыва и адиабаты Гюгонно материала пластины. При нормальном падении детонационной волны из слоя ВВ на пластину изэнтропа продуктов взрыва (кривая 4) на диаграмме «давление — массовая скорость» расположена правее и проходит через состояние $p = p_{10}$ и $u_P = u_{10}$, где u_{10} — массовая скорость в точке ЧЖ. Кривая 7 на рис. 1 — изэнтропа продуктов взрыва разгруженного в тыльной волне состояния. Если адиабата Гюгонно материала пластины на диаграмме $p-u_P$ находится левее точки ЧЖ, то начальное давление на контактной границе с пластиной больше, чем давление в точке ЧЖ. Так будет для пластин из меди, железа, алюминия и ряда других металлов.

При нахождении начального значения нормальной составляющей скорости контактной границы «продукты взрыва — среда» в случае скользящей детонационной волны для изэнтропы продуктов используется уравнение

$$\frac{u_{к0}}{u_{10}} = \frac{2n[1 - (p_{к0}/p_{10})^{0,5-0,5/n}]}{n-1},$$

где n — показатель политропы продуктов взрыва. В случае падающей детонационной волны в зависимости от динамической жесткости среды для продуктов взрыва используется либо уравнение изэнтропы

$$\frac{u_{к0}}{u_{10}} = 1 + \frac{2n[1 - (p_{к0}/p_{10})^{0,5-0,5/n}]}{n-1},$$

либо ударной адиабаты

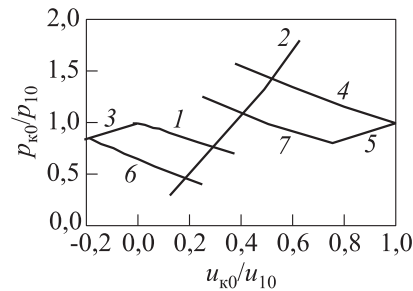


Рис. 1 Диаграмма «давление — массовая скорость»

$$\frac{u_{к0}}{u_{10}} = 1 - \frac{p_{к0}/p_{10} - 1}{\sqrt{(n+1)(p_{к0}/p_{10})/(2n) - (n-1)/(2n)}}.$$

Делая разложение последних выражений по степеням $[(p_{к0}/p_{10}) - 1]$ и пренебрегая вкладом членов со степенью выше 1, получим компактные выражения для начальных скоростей контактной границы в случаях скользящей и падающей детонационной волны $p_{к0}/p_{10} + u_{к0}/u_{10} = 1$ и $p_{к0}/p_{10} + u_{к0}/u_{10} = 2$. Они дают достаточную точность для большинства инженерных расчетов. Давление на жесткой

стенке для скользящей и падающей детонационной волны отличается в два раза.

На графиках рис. 2 сравниваются временные изменения скорости контактной границы продуктов взрыва с медью при скользящей и падающей детонационной волне для зарядов ТГ 40/60 с плотностью $1,65 \text{ г/см}^3$ толщиной 10 мм. Когда детонационная волна падает по нормали на границу со средой, массовая скорость до времени 0,5–0,6 мкс больше.

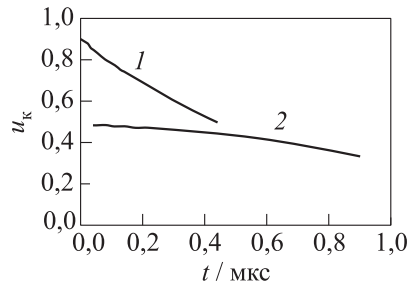


Рис. 2 Затухание скорости контактной границы для падающей (1) и скользящей (2) волны

В табл. 1 приведены результаты расчетов динамики разгона медной и стальной пластин продуктами взрыва заряда ТГ 40/60 ($\rho_0 = 1,68 \text{ г/см}^3$, $D = 7,8 \text{ мм/мкс}$). Соотношение толщины заряда l и пластины δ выбрано равным 1 к 10. Такое соотношение используется в испытаниях на метательную способность в цилиндр-тесте (в случае скользящей детонации для цилиндрических зарядов) и методике М-40. Указаны начальные приращения массовой скорости в каждой циркуляции волн u_m , скорость контактной границы к концу циркуляции w и время к завершению соответствующей циркуляции волн по пластине t .

Основной прирост скорости пластины происходит в первых циркуляциях волн и при выбранном отношении толщин заряда и пластины составляет для падающей волны около 2/3 и для скользящей волны около 1/2 конечной скорости. Различие конечных скоростей

Таблица 1 Динамика разгона пластин продуктами взрыва заряда ТГ 40/60

Падающая волна $l/\delta \text{Fe} = 10/1$			Скользящая волна $l/\delta \text{Cu} = 20/2$		
u_m , мм/мкс	w , мм/мкс	t , мкс	u_m , мм/мкс	w , мм/мкс	t , мкс
0,999	1,40	0,347	0,50	0,839	0,80
0,402	1,70	0,768	0,277	1,044	1,682
0,181	1,96	1,246	0,151	1,360	2,558
0,092	2,10		0,088	1,538	3,40

метания при разном направлении волны определяется вкладом первой циркуляции волн, который ожидаемо больше (см. рис. 2) в случае падающей волны.

Метание пластины с боковой поверхности слоистого заряда. Пусть заряд состоит из двух слоев ВВ с отличающимися скоростями детонации, причем слой с меньшей скоростью детонации расположен в контакте с пластиной. Вследствие различия скоростей детонации в слоях угол между пластиной и фронтом волны в слое, который контактирует с ней, будет со временем уменьшаться. В слое, который контактирует с пластиной, имеем в пределе переход от скользкой волны к падающей волне. При этом можно ожидать увеличения скорости метания, если метательная способность используемых в слоях ВВ близка, а толщина слоя с большей скоростью детонации относительно мала.

Для проверки ожидаемого эффекта были измерены (по фоторазверткам на фоне освещенного экрана с точностью 0,05–01 мм/мкс) скорости метания продуктами взрыва стальных пластин w_1 и w_2 толщиной h_{11} и h_{12} , расположенных на боковых поверхностях удлиненного плоского заряда суммарной толщиной 6 мм. Заряд в разных вариантах изготавливался из слоев h_2 и h_3 флегматизированного тэна 85/15 и тэна, разбавленного наполовину по весу порошком цинка той же дисперсности. Результаты измерений представлены в табл. 2. Введение в состав плотного металла мало снижает его метательную способность [2], но уменьшает скорость детонации (для выбранного разбавления на 15%). При небольшом уменьшении скорости метания для однородного металлизированного заряда с 1,31 до 1,18 мм/мкс, отчасти из-за слегка большей пористости, скорости

Таблица 2 Метание пластин слоистыми зарядами

h_{11} , мм	h_{12} , мм	h_2 , мм	h_3 , мм	w_1 , мм/мкс	w_2 , мм/мкс
2	2	6	—	1,31	1,31
2	2	—	6	1,18	1,18
2	2	2	4	1,25	1,75
1	3	2	4	2,05	1,55
2	4	2	4	1,28	1,00

метания слоистым зарядом пластин толщиной 2 мм со стороны металлизированной смеси были 1,75 мм/мкс, а со стороны исходного ВВ — 1,25 мм/мкс. Скорость метания пластины с металлизированного слоя заряда возросла почти в полтора раза по сравнению с той, которая была для однородного металлизированного заряда, что качественно соответствует ожидаемому эффекту.

Может представлять интерес не только увеличение скорости метания пластины слоистым зарядом, но и увеличение толщины пластины при сохранении достигнутого при детонации однородного заряда значения скорости. Экстраполяция скоростей метания пластин разной толщины на металлизированном слое при одной толщине пластины на слое исходного ВВ к скорости метания однородным зарядом 1,18 мм/мкс дает значение толщины пластины для выбранного слоистого заряда 3,7 мм (для однородного заряда было 2 мм). При использовании слоистых зарядов возможно достижение заданной скорости метания при использовании в качестве основного менее мощного доступного ВВ.

Автор признателен Денисаеву А. А. за помощь в проведении опытов.

Литература

1. Воскобойников И. М. Скорости метания пластин из разных материалов продуктами детонации // ФГВ, 2009. Т. 45. № 3. С. 118–123.
2. Воскобойников И. М., Котомин А. А., Воскобойникова Н. Ф. Влияние инертных добавок на скорость метания пластин смешевыми взрывчатыми веществами // ФГВ, 1982. Т. 28. № 6. С. 108–111.

ИСПЫТАНИЕ ПЛАСТИЗОЛЬНОГО СОСТАВА
В СТАНДАРТНОМ ОСКОЛОЧНОМ ЦИЛИНДРЕ № 12

**А. В. Бармин¹, М. Е. Евстифеев¹, Н. А. Имховик²,
В. А. Одинцов²**

¹ГосНИИ «Кристалл»
г. Дзержинск, Нижегородская обл., Россия

²МГТУ им. Н. Э. Баумана
г. Москва, Россия

В связи с интенсивно проводимыми в последнее время исследованиями по разработке и изучению свойств литевых алюминизированных взрывчатых составов (ВС) различного назначения [1] и, в частности, ВС на активной пластизольной связке [2, 3] представляет интерес определение их бризантно-дробящего действия в сравнении со штатными взрывчатыми веществами (ВВ) (ТНТ, А-IX-2 и окфол). Данное направление представляется актуальным и с точки зрения создания новых ВС с высокой (хотя и не обязательно рекордной) эффективностью и существенно повышенной эксплуатационной безопасностью для так называемых малоуязвимых боеприпасов (БП) или «БП пониженного риска». В сообщении приводятся результаты испытаний пластизольного ВС марки ГЛА-15, содержащего гексоген, алюминий марки АСД-4 (15%) и пластизольную связку на основе смеси ЛД-70, в стандартном осколочном цилиндре RSFC закрытого типа № 12 [4]. Цилиндры были изготовлены из нормализованной снарядной стали С-60 механообработкой (точением). Пропорции цилиндра RSFC, защищенные патентом РФ № 2025646, — внутренний диаметр 40 мм, длина камеры 160 мм, удлинение камеры 4, объем камеры 200 см³, толщина стенки 10 мм, относительная толщина стенки 1/6. Теоретические и методические вопросы применения осколочных макетов изложены в [4]. Масса корпуса $M_0 = 2584$ г, собранная масса 2462,8 г (95,3%), в качестве улавливающей среды использовались опилки. Основные данные произведенных подрывов приведены в табл. 1–3.

Таблица 1 Распределение осколков цилиндра №12 по массовым группам (ВВ — ГЛА-15)

i	m , г	N_i	M_i , г
	< 0,25	1200	135
1	0,25–0,5	435	154,9
2	0,5–1	396	285,6
3	1–2	331	461,3
4	2–3	172	423,6
5	3–4	109	376,6
6	4–5	41	181,8
7	5–6	36	198
8	6–7	14	91,2
9	7–8	6	44,8
10	8–9	4	33,5
11	> 50	1	74,4

Примечание: i — номер массовой группы; N_i — число осколков в массовой группе; M_i — суммарная масса осколков в массовой группе.

Al к мощным ВВ на основе гексогена, октогена и др., снижая скорость и давление детонации, как правило, снижает и бризантно-дробящее действие взрыва [4, 5]. В настоящей работе для ВС, содержащих Al, скорость детонации определялась в отдельной серии экспериментов на зарядах диаметром от 20 до 40 мм. Для состава ГЛА-15 $D = 7900\text{--}7950$ м/с, при этом явной зависимости D от диаметра заряда не выявлено, а некоторый разброс связан, в первую очередь, с влиянием плотности зарядов $\rho_0 = 1,77\text{--}1,79$ г/см³. В табл. 2 приведены значения D для ГЛА-15 при плотности 1,79 г/см³, для которой и проводился термодинамический расчет. Для состава А-IX-2 (содержащего 20% ± 2% Al), детально исследованного и во многих других работах [4, 5], приведены экспериментальные данные для более широкого диапазона плотностей, а расчет (для удобства сравнения с ГЛА-15) проведен при такой же средней плотности 1,79 г/см³. Расчет параметров и состава продуктов детонации в плоскости Чепмена–Жуге (ЧЖ) выполнялся по термодинамической

Результаты исследований осколочной эффективности пластизольного ВС в сравнении с данными [4] для штатных ВВ (ТНТ, А-IX-2 и окфол) приведены в табл. 2. Здесь $N_{0,25}$, $N_{0,5}$ и $N_{1,0}$ — соответственно числа осколков с массой более 0,25, 0,5 и 1,0 г; μ_m , μ_c , μ_k — соответственно массовые содержания мелкой ($m \leq 1$ г), средней ($1 < m \leq 4$ г) и крупной ($m > 4$ г) фракций. Для штатных ВВ в числителе приведены данные, полученные на штампованных осколочных цилиндрах, а в знаменателе — на цилиндрах, изготовленных точением.

Как известно [4], эффективность дробящего действия ВВ зависит от скорости детонации D , в частности $N_{0,25} \sim \rho_0 D^2$, где ρ_0 — плотность ВВ. При этом добавка

Таблица 2 Детонационные свойства и характеристики дробящего действия штатных ВВ и состава ГЛА-15

Наименование-ВС	ρ_0 , г/см ³	D , м/с		Количество осколков, шт.			Относительное содержание фракций осколков		
		Эксп.	Расч.	$N_{0,25}$	$N_{0,5}$	$N_{1,0}$	μ_m	μ_c	μ_k
ТНТ	1,60	6800	6740	$\frac{885}{1260}$	$\frac{684}{990}$	$\frac{511}{655}$	$\frac{0,15}{0,25}$	$\frac{0,26}{0,32}$	$\frac{0,59}{0,43}$
Окфол	1,76	8700	8680	$\frac{1456}{1820}$	$\frac{1072}{1195}$	$\frac{695}{745}$	$\frac{0,24}{0,33}$	$\frac{0,42}{0,49}$	$\frac{0,34}{0,18}$
A-IX-2	от 1,76 до 1,81	от 7900 до 8200	$\frac{7825^{1)}}{8050^{2)}}{8200^{3)}}}$	$\frac{1131}{1555}$	$\frac{867}{1105}$	$\frac{617}{745}$	$\frac{0,18}{0,24}$	$\frac{0,35}{0,47}$	$\frac{0,47}{0,29}$
ГЛА-15	1,79	7950	$\frac{7810^{1)}}{7970^{2)}}{7930^{3)}}}$	1545	1110	714	0,274	0,485	0,241

методике МГТУ им. Н. Э. Баумана [4] в предположении режима идеальной детонации (с полным химическим и тепловым равновесием в продуктах детонации (ПД)) — индекс ¹⁾ и двух режимов неидеальной детонации: с заданным химическим и тепловым неравновесием Al в ПД (Al — инертная ударно-сжимаемая добавка) — индекс ²⁾ и в предположении о реакции разложения до плоскости ЧЖ только основного взрывчатого компонента — гексогена — и инертном поведении остальных (Al, флегматизатор или связка) — индекс ³⁾.

Результаты термодинамического расчета, проведенного с использованием уравнения состояния ПД в форме ВКВ-RR, с достаточно хорошей для инженерных задач точностью воспроизводят экспериментальные значения D для индивидуальных ВВ (и их смесей), детонирующих в идеальной режиме, а также для двух- (трех-)компонентных смесей типа ВВ-Al (ВВ-Al-связка) при их расчете в режиме неидеальной детонации с инертным поведением Al и связующего во фронте детонационной волны (см. табл. 2, а также монографию [4]). При этом снижение расчетных значений D и давления ЧЖ, имеющее место при идеальном режиме по сравнению с неидеальным (т. е. вопреки ожидаемому из классических представ-

Таблица 3 Характеристики для выборки наиболее длинных осколков

l , мм	m , г	λ
62	8,3	15,0
50,9	6,5	12,6
50,85	7,6	11,7
45,35	6,7	10,4
44,4	7,8	9,4
44,2	2,7	15,8

лений повышению: $D \sim Q^{1/2}$ и $p \sim Q$) и являющееся следствием «аномальности» термодинамических свойств ПД алюминизированных ВВ [4], для составов типа ГЛА, содержащих активную связку, заметно меньше, чем для А-IX-2 и других составов на основе флегматизированного гексогена (А-IX-1).

Анализ представленных в табл. 2 и на рис. 1 данных по основным осколочным характеристикам (μ_c , $N_{0,25}$ и $N_{0,5}$) показывает, что использованный в опыте пластвольный ВС в сочетании с нормализованной сталью С-60 обеспечивает приемлемый уровень дробления, близкий к окфолу (хотя и несколько уступает ему).

Вместе с тем, известно, что сталь С-60 сама по себе не отличается полноценным дроблением [4], на что указывают и данные табл. 3, где приведены характеристики шести наиболее длинных осколков, позволяющие оценить склонность процесса дробления к «саблеобразованию» (здесь l и m — длина и масса осколка; λ — относительное удлинение $\lambda = (\gamma_0 l^3 / m)^{1/2}$; γ_0 — плотность металла).

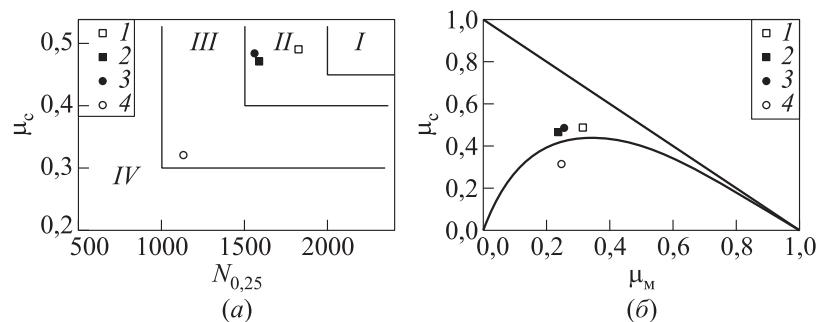


Рис. 1 Классификационная диаграмма качества дробления стандартного цилиндра № 12 (а) и треугольная фракционная диаграмма (б): 1 — окфол; 2 — А-IX-2; 3 — ГЛА-15; 4 — ТНТ

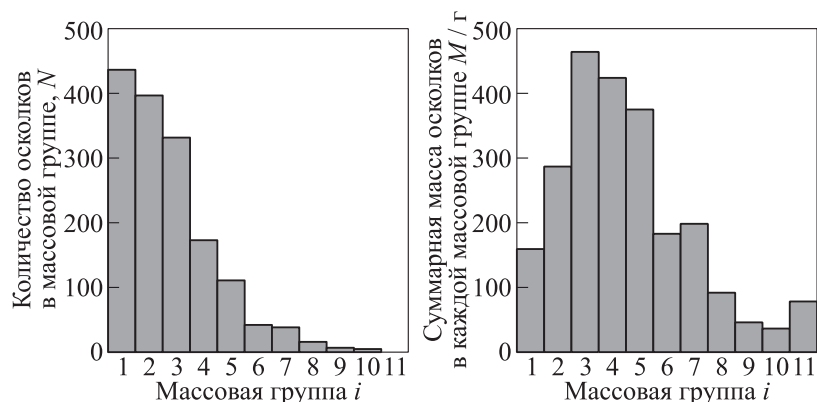


Рис. 2 Гистограммы распределения осколков цилиндра №12 по массовым группам (см. табл. 1)

Согласно [4] осколки с $\lambda > 15$ относятся к категории сверхдлинных осколков. Саблеобразование является главным препятствием на пути получения количественных осколочных спектров. Тем не менее, данное сочетание «металл–ВВ» по общим показателям все же обеспечивает приемлемый уровень дробления. Согласно классификационной диаграмме (рис. 1, а) дробление для стандартного осколочного цилиндра № 12 является качественным (класс II, $N_{0,25} > 1500$, $\mu_c \geq 0,4$).

Статистическая обработка результатов экспериментов показывает, что распределение количества осколков по их массе удовлетворительно описывается распределением Вейбулла (рис. 1, а). Как видно из рис. 2, U-бимодальный характер осколочного спектра [5] в данном случае не выявляется.

Литература

1. Вадхе П.П., Павар Р.Б., Синха Р.К., Астана С.Н., Субхананда Р. Алюминизированные литьевые взрывчатые вещества (обзор) // Физика горения и взрыва, 2008. Т. 44. №4. С. 98–115.
2. Аракчев Г.И., Иванов Е.Н., Ильин В.П. и др. Способ стрельбы артиллерийским снарядом, детонирующее снаряжение. Патент

- № 2235967. НИМИ, ГосНИИ «Кристалл», заявл. 18.12.2002, опубл. 10.09.2004.
3. Авеян В. А., Александров Н. А., Ларюшина Н. Н. Взрывчатый состав. Патент № 2315742. ФГУП «ГосНИИМаш», заявл. 14.06.2006, опубл. 27.01.2008. Бюлл. № 3.
 4. Физика взрыва / Под ред. Л. П. Орленко. 3-е изд. В 2 т. — М.: Физматлит, 2002.
 5. Одинцов В. А. Двумерное распределение осколков цилиндров по массе и характеристике формы // Физика горения и взрыва, 1993. Т. 29. № 3. С. 129–133.

ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
И КОМПОЗИЦИЙ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН–МЕТАЛЛ
ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ УДАРНОМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПРЕГРАДАМИ
ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Н. А. Имховик, В. В. Селиванов

МГТУ им. Н. Э. Баумана
г. Москва, Россия

Бурное развитие химии фтора выдвигает задачи установления пределов безопасной эксплуатации конструкционных материалов, находящихся в контакте с различными фторсодержащими соединениями, в том числе полимерами (ФСР). Однако имеющаяся в литературе информация по данному вопросу даже для наиболее широко используемого и хорошо изученного представителя фторполимеров — политетрафторэтилена (ПТФЭ, известного также как фторопласт Ф-4 или тефлон $[C_2F_4]_n$) весьма ограничена. Политетрафторэтилен, обладающий рядом уникальных свойств, используется в современном машиностроении, в объектах космической техники, в электро- и радиотехнике, в химической, медицинской, фармацевтической и других отраслях промышленности. Объем производства ПТФЭ составляет около 80% от общего мирового выпуска ФСР, поэтому всестороннее изучение свойств ПТФЭ, и особенно в экстремальных условиях эксплуатации, является актуальным. Известно [1–3], что ФСР являются термодинамически неустойчивыми соединениями, распад которых до конденсированного углерода и низкомолекулярных соединений, происходящий при интенсивном нагреве, а также вследствие процессов, инициируемых при электрическом разряде, высокоскоростном контактном деформировании, ударно-волновом сжатии и т. п., является энергетиче-

ски выгодным и в определенных условиях может происходить в форме взрыва. Известно также, что при определенных температурах ПТФЭ способен бурно реагировать с такими металлами, как Al, Mg, Ti и др., поскольку энергия связи F с этими элементами значительно превышает прочность связи C–F.

Цель настоящей работы состояла в изучении основных закономерностей процесса механохимической деструкции образцов ПТФЭ в условиях интенсивных динамических воздействий и разработке феноменологической модели процесса пробития (и сопутствующих физико-химических эффектов) при высокоскоростном ударном взаимодействии ПТФЭ и композиций ПТФЭ–металл (в составе сборок на основе корпусов малокалиберных снарядов) с преградами из алюминиевых сплавов. Это необходимо для разработки более общей математической модели, которая могла бы служить основой при проектировании изделий из ФСП применительно к работе в экстремальных условиях.

Предпосылкой данной работы послужил обнаруженный и впервые описанный в работе [4] и на семинаре в МГТУ им. Н.Э. Баумана в 1988 г. феномен существенного увеличения объемов разрушений алюминийсодержащих преград и появления сопутствующих запреградных явлений, протекающих в режиме взрывного горения, при использовании в составе ударников материалов и композиций на основе ПТФЭ. Данный эффект был предположительно связан с физико-химической деструкцией ПТФЭ — материала, обладающего уникальной стойкостью в обычных условиях, но способного к экзотермической химической реакции с Al, Mg, Ti и их сплавами в некоторых экстремальных условиях, которые, по-видимому, и возникали при превышении некоторого порогового уровня скоростей соударения ПТФЭ с материалом преград.

В настоящей работе, являющейся продолжением исследований [4–9], обобщены результаты лабораторных и натурных (полигонных) экспериментальных исследований поведения ПТФЭ и композиций ПТФЭ–металл при интенсивных динамических воздействиях. Лабораторные эксперименты [4–6] проводились на баллистической установке, позволяющей метать ударники диаметром 13, 23 и 30 мм длиной от 1 до 12 калибров со скоростями 300–1500 м/с. В качестве преград использовались листы толщиной 1–5 мм, плиты толщиной 20–60 мм и многослойные пакеты (2–5 листов) из алюми-

ниевых сплавов с различными физико-механическими свойствами: АМц, АМг5, АМг6, Д16, а также другие материалы: сталь, дерево, текстолит.

При соударении бойков из полиэтилена, эбонита, текстолита и фторопласта с преградами из АМц были получены каверны, заметно отличающиеся по своим параметрам. Наибольшие параметры каверн по диаметру, глубине и объему соответствовали бойкам из фторопласта (соударение производилось в нормаль при фиксированной кинетической энергии ударников). Кроме того, экспериментальные исследования показали, что при скоростях соударения бойков из ПТФЭ порядка 600 м/с и выше на поверхности каверны и вокруг нее в радиусе до 6–8 диаметров ударника образовывался черный налет. Рентгенофазный анализ показал, что частицы налета состоят из алюминия и фторида алюминия, а черный цвет этих частиц вызван наличием на них сажи. На основании приведенных данных был сделан вывод: ударник из ПТФЭ при скоростях соударения более 600 м/с действует на преграду как активный элемент — вступает в окислительную химическую реакцию с материалом преграды и вызывает существенное дополнительное энерговыделение в процессе взаимодействия [4–6].

Аналогичные эффекты для кислородсодержащих окислителей, но при более высоких скоростях взаимодействия (1200–1600 м/с), наблюдались и ранее, например в работе [10], при пробитии тонких пластин-мишеней элементами, которые содержали перхлорат калия или нитрат свинца в оболочке из дюралюминия. Эти эксперименты показали, что в процессе пробивания тонких разнесенных преград при скоростях выше определенного критического уровня (1200 м/с) происходит не только быстрое разложение окислителя, но и его химическое взаимодействие по свежесформированным поверхностям с материалом осколков корпуса самого элемента и материалом преграды, протекающее во взрывном режиме.

В лабораторных исследованиях [4–6] было изучено влияние скорости соударения, массы, удлинения и формы головной части ударника из ПТФЭ, его начальной температуры и наличия металлической оболочки на форму и параметры каверны в преграде и сопутствующие данному явлению эффекты, связанные с химическим взаимодействием продуктов разложения ФСП и материала преграды. Получены экспериментальные зависимости параметров каверны

(диаметр, глубина, объем) от скорости соударения и изучены особенности пробития сплошными и комбинированными ударниками гомогенных, составных, разнесенных и ячеистых преград из легких сплавов.

Выполненная на втором этапе исследований [7] (в натуральных полигонных условиях) высокоскоростная фоторегистрация динамики процессов пробития, проводившаяся одновременно с помощью камер СКС и АКС, показала наличие интенсивного свечения, причем для ударников, содержащих элементы из ПТФЭ и композиции ПТФЭ–металл, на 1–2 порядка более длительного, чем для инертных ударников (рис. 1).

При скоростях соударения со стальными и дюралевыми преградами 900–1000 м/с для сборок, содержащих около 15 г фторопласта в корпусе из стали и имевших баллистическую втулку (обтекатель) из алюминиевого сплава, на лицевой поверхности преграды и за ней возникало яркое расширяющееся облако пламени поперечным размером более 20 калибров. Через 1 мс объем облака в 3–4 тысячи раз превышал первоначальный объем вкладыша ПТФЭ (максимальный размер светящейся области — 1,5 м, длительность вспышки — около 32 мс перед и более 64 мс за преградой). Результаты скоростной киносъемки показали также, что существенное увеличение облака пламени за преградой происходит в случае применения смесей фторопласта с порошками металлов (алюминия, титана) и гидридом титана. Проведены оценки избыточного давления и импульса воздушной ударной волны, генерируемой при ударе и последующих процессах, протекающих в режиме взрывного горения.

С целью разработки феноменологической модели процесса пробития и сопутствующих явлений выполнен детальный анализ поведения ПТФЭ при ударно-волновом нагружении и термическом разложении. При анализе закономерностей протекания физико-химических процессов в гетерогенных реакционноспособных системах на основе ФСП-окислителей и металлических горючих (Al, Ti, сплавы Al и Mg) при их ударном нагружении помимо прямых баллистических испытаний использовались данные динамических экспериментов с «ампулами сохранения», данные пирометрических измерений ИХФ РАН (профили температуры), а также данные ВНИИЭФ о тепловых эффектах разложения смесей порошков ПТФЭ

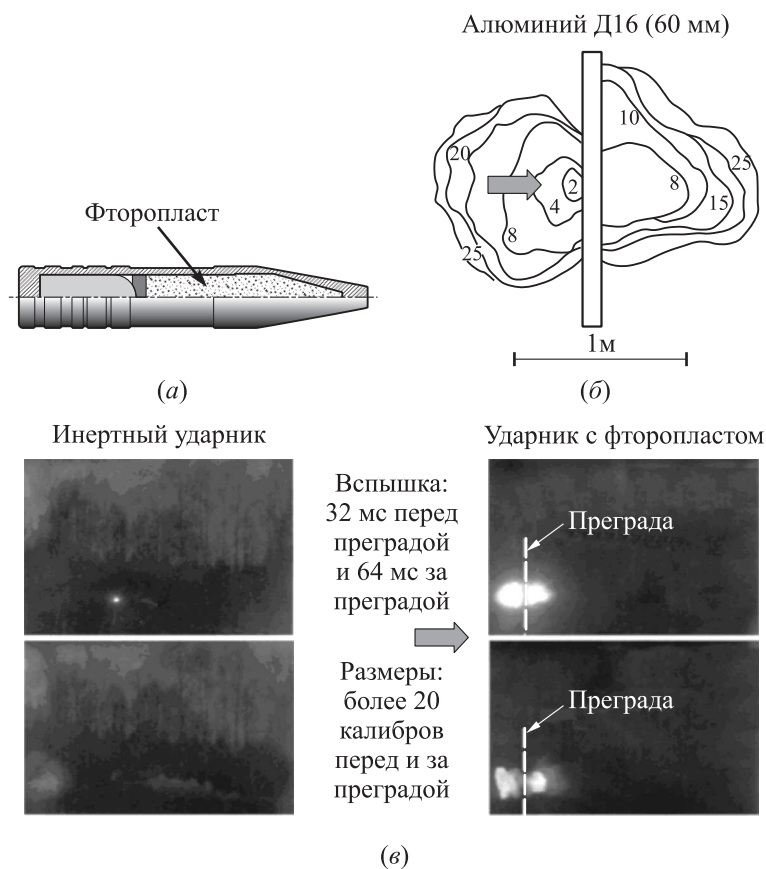


Рис. 1 Схема опыта (а) и (б) и результаты скоростной киносъемки (в) процесса взаимодействия ударников (инертного и с фторопластом) с преградой из Д-16 толщиной 60 мм при скорости удара 950 м/с. Границы светящейся области из покадровой съемки обрисованы линиями в масштабе преграды (б): цифры у линий обрисовки — номера кадров, время между кадрами — 120 мкс

с различными металлами (Al, Ti, W, Zr), фазовом составе конденсированных продуктов реакции, температурах начала интенсивного взаимодействия компонентов смесевых составов и кинетике их

химического разложения при термическом нагреве (дифференциально-термическая гравиметрия и дифференциально-термический анализ). Проведены термодинамические расчеты равновесных параметров и состава продуктов химического разложения систем «ФСП–металл», «ФСП–металл–воздух». С целью оценки возможностей превращения дополнительной энергии, выделяющейся в результате экзотермических химических реакций, в работу по деформированию преграды выполнено двумерное численное моделирование динамики взаимодействия ударников с преградами из АМц, АМг и Д16. Проанализированы отличия в динамике соударения, конечных профилях и объемах каверн, получаемых при различных сочетаниях материалов ударника и преграды.

Литература

1. Фторполимеры / Под ред. Л. А. Уолла. — М.: Мир, 1975.
2. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. — Л.: Химия, 1978.
3. Товстоног В. А. Экспериментальное исследование термических превращений политетрафторэтилена // Теплофизика высоких температур, 1991. Т. 29. № 2. С. 268–274.
4. Стыров А. В., Селиванов В. В., Осипов А. И., Хмельников Е. А. Исследование процесса взаимодействия алюминия с фторопластом в условиях высокоскоростного соударения // Электрофизика горения: Тезисы докладов XIII Всесоюзного семинара. — Чебоксары, 1990.
5. Стыров А. В., Селиванов В. В. Экспериментальное исследование процесса взаимодействия алюминия с политетрафторэтиленом в условиях ударного нагружения // Conference (International) “Shock Waves in Condensed Matter.” — СПб., 1998. Р. 133–134.
6. Селиванов В. В., Стыров А. В. Экспериментальные исследования процесса взаимодействия фторопласта с алюминиевыми сплавами в условиях ударного нагружения // Химическая физика, 1999. Т. 18. № 11. С. 72–78.
7. Имховик Н. А., Селиванов В. В. Исследование процесса физико-химической деструкции фторсодержащих полимеров и композиций фторполимер–металл при интенсивных динамических и термических воздействиях // В сб.: Современные методы проектирования и отработки ракетно-артиллерийского вооружения. — Саров: РФЯЦ–ВНИИЭФ, 2000. С. 463–469.

8. Селиванов В. В., Имховик Н. А., Лашков В. Н., Селезнев А. А. Исследование процесса физико-химической деструкции ПТФЭ и композиций ПТФЭ–металл при термических и ударно-волновых воздействиях // Химическая физика, 2001. Т. 20. № 8. С. 80–85.
9. Селиванов В. В., Колпаков В. И., Клименко А. В. Высокоскоростное взаимодействие фторопластсодержащих ударников с преградами из титанового и алюминиевого сплавов // Химическая физика, 2008. Т. 27. № 2. С. 66–74.
10. Иванов Г. В., Сурков В. Г. Разложение окислителей в процессе пробивания тонких преград // Физика горения и взрыва, 1996. Т. 32. № 2. С. 130–133.

КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ¹**В. И. Пепекин**ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Чувствительность является важной составляющей в проблеме взрывобезопасности. Она не имеет критерия, позволяющего количественно судить о взрывоопасности ВВ исходя из его свойств и химического состава. Проблема чувствительности в основном сводилась к разработке экспериментальных методов ее оценки. Эти очень важные и практически необходимые разработки позволили принять ряд ГОСТов на характеристику ВВ по чувствительности. До сих пор в мировой практике в качестве стандартных испытаний механической чувствительности ВВ используются экспериментальные методы. Принципиальный недостаток этих методов заключается в том, что фиксируется частота взрывов, которая является качественной характеристикой ВВ к механическим воздействиям. Чувствительность к механическим воздействиям — это сложный многостадийный процесс, включающий в себя механическое воздействие, неупругую деформацию (трение), локальный разогрев, возникновение очагов точечного возбуждения (зажигание), горение, детонацию. Этот сложный процесс сводят к двум стадиям — возбуждение и распространение взрыва, параметры которых опреде-

¹В сообщении предлагается нетрадиционный энергетический подход к оценке чувствительности конденсированных взрывчатых веществ (ВВ). Поскольку экспериментальные подтверждения здесь не представлены, подход следует рассматривать пока как гипотетический. Тем не менее, идея прогнозирования чувствительности ВВ без привлечения эксперимента выглядит весьма привлекательной, поэтому данное сообщение публикуется в сборнике, несмотря на возникающие вопросы. Читателя, интересующегося данной тематикой, отсылаем к материалам дискуссии по проблеме чувствительности взрывчатых веществ, опубликованной в Сборнике «Горение и взрыв» под общ. ред. С. М. Фролова, 2008, вып. 1, с. 97–100. (Прим. ред.)

ляют чувствительность ВВ. В работе предлагается нетрадиционный энергетический подход к оценке чувствительности и научно обоснованное расположение ВВ в ряд по возрастанию чувствительности. В работах [1, 2] показано, что критическое давление возбуждения взрыва является линейной функцией максимальной теплоты взрыва в единице объема, т. е. $P_{кр} = f(\rho_0 Q_{\max})$. В соответствии с теорией детонации распространение детонационной волны определяется величиной химической энергии, выделяющейся в зоне реакции в форме тепла. Как отмечалось в [1, 2], энергия ВВ характеризуется величиной Q_{\max} . Максимальная теплота взрыва Q_{\max} (кал/г) имеет вполне определенный физический смысл. Она рассчитывается по уравнению разложения в соответствии с принципом Берглю максимального тепловыделения. Для ВВ типа $C_a H_b N_c O_d$

$$Q_{\max} = \frac{28,9b + 47(d - b/2) + \Delta H_f^0 \text{ ВВ}}{\text{Мол. масса}} \cdot 1000.$$

Для оценки Q_{\max} необходимо знать химическую формулу и энтакпальную образования ВВ. Зачастую Q_{\max} рассматривают как фиктивную величину в том смысле, что на практике она никогда не наблюдается. В действительности Q_{\max} — энергетический потенциал ВВ, а коэффициент его реализации при данной плотности заряда отражает результирующий эффект процессов в зоне химических реакций. Выделяемая энергия в зоне химических реакций обеспечивает и поддерживает распространение устойчивого режима детонационного фронта. Энергия, выделяемая при детонации в зоне химических реакций при любой плотности заряда, всегда меньше Q_{\max} . Принципиально, что энергетика ВВ — Q_{\max} — не зависит от плотности. Энергетика ВВ характеризует детонационную способность.

В 1939 г. в качестве меры детонационной способности Ю. Б. Харитоновым был предложен критический диаметр, и им же разработана теория этого вопроса [3, 4]. Технологические трудности изготовления зарядов не позволили в практическом плане развить это направление, и последние публикации имеют давность 40–50 лет [5, 6]. В 1981 г. опубликована работа [7] по определению критической толщины детонационноспособного слоя плоских зарядов ВВ, которая рассматривается как мера детонационной способности. Критическая толщина не является константой ВВ и зависит от размера час-

тиц. Сопоставление ВВ по детонационной способности необходимо проводить при равных относительной плотности и дисперсности, что практически невозможно. Оценку детонационной способности следует относить к конкретной партии продукта, сравнение разных партий бессмысленно без характеристики гранулометрического состава. Разброс в величинах критических толщин одного и того же ВВ, приводимых в разных публикациях [8–11], свидетельствует о несовершенстве методики и неоднозначности величин, характеризующих детонационную способность.

Работы в этом направлении за рубежом не ведутся, о чем свидетельствует отсутствие даже единичных публикаций по этому вопросу.

Энергетический подход показал, что параметры, определяющие полную механическую чувствительность: возбуждение взрыва и распространение взрывчатого превращения, — определяются энергией молекулы ВВ, отнесенной в первом случае к единице объема, а во втором — к единице массы. Энергия ВВ является критерием, позволяющим судить об уровне чувствительности.

В табл. 1 приведен ряд из 12 веществ, расположенный на основе эксперимента по мере возрастания чувствительности и энергетики органических ВВ.

Как следует из таблицы, энергетика ВВ коррелирует с увеличением чувствительности без исключения. Нитрогуанидин уступает бризантным ВВ по энергетике. Его инициирование возможно только при использовании промежуточного заряда в виде прессованного гексогена [12]. Ввиду небольшого запаса энергии нитрогуанидин не может поддерживать устойчивый стационарный режим детонации. Нитрогуанидин имеет немонотонный характер зависимости $D(\rho)$. Увеличение плотности заряда нитрогуанидина приводит к срыву и прекращению детонации [13]. Нитрогуанидин не детонационноспособен и не чувствителен. Соединения 2–4, ТАТБ, динитрогуанидин и диаминодинитроэтилен (FOX-7) — известные высоководородные малочувствительные ВВ, у которых атомы водорода соединены с азотом в виде аминогрупп. Соединения 2–4 по максимальной величине теплоты взрыва (энергии молекул) уступают тротилу. Снижение Q_{\max} является важным фактором снижения детонационной способности и чувствительности. Даже такие мощные ВВ, как динитрогуанидин, имея скорость детонации

Таблица 1 Ряд ВВ по возрастанию чувствительности и энергии

№ соединения	Брутто-формула	ρ_0 , г/см ³	ΔH_f^0 , ккал/моль	Q_{\max} , ккал/кг
1	CH ₄ N ₄ O ₂	1,77	-23,0	1091
2	C ₆ H ₆ N ₆ O ₆	1,938	-39,4	1190
3	CH ₃ N ₅ O ₄	1,88	0	1211
4	C ₂ H ₄ N ₄ O ₄	1,885	-31,0	1345
5	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	1,64	-17,8	1400
6	C ₇ H ₅ N ₅ O ₈	1,70	6,3	1518
7	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	1,902	17,9	1619
8	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	1,80	14,7	1625
9	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	1,77	-125,5	1658
10	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	2,044	98,5	1659
11	C ₆ N ₆ O ₆	1,901	138,8	1670
12	C ₄ N ₈ O ₈	2,02	159,6	1860

Примечания: 1 — нитрогуанидин, 2 — триаминотринитробензол, 3 — динитрогуанидин, 4 — диаминодинитроэтилен, 5 — тротил, 6 — тетрил, 7 — октоген, 8 — гексоген, 9 — тэн, 10 — гексанитрогексаазаизоцианогидрат, 11 — бензотрифуроксан, 12 — динитродиазенофуроксан.

9200 м/с [14], благодаря наличию большого количества водорода имеют энергию (Q_{\max}), существенно меньшую, чем у тротила. Известные ВВ (соединения 6–11) требуют при эксплуатации осторожного обращения. Даже такие ВВ, как гексоген и октоген, имеющие многотоннажное производство и удовлетворяющие практику по мощности, требуют осторожного обращения, имея недостаточно низкую чувствительность, что привело к ряду несанкционированных взрывов при перевозке боеприпасов. Гексанитрогексаазаизоцианогидрат (CL-20, соединение 10), судя по величине Q_{\max} , превосходит по чувствительности октоген, но находится на уровне тэна (соединение 9), что согласуется с выводом на основе эксперимента [15]. Динитродиазенофуроксан (соединение 12) является примером того, как «накачка» энергии приводит к избыточному энергосодержанию: $Q_{\max} = 1860$ ккал/кг и, с одной стороны, обеспечивает рекордную скорость детонации $D \approx 10000$ м/с [9], а с другой стороны, делает ВВ непригодным для практического использования. Это ВВ детонирует при любой дисперсности. Детона-

ция передается от частицы к частице, распространяясь по ним, как по отдельным зарядам [9]. Подобным образом ведут себя безводородные ВВ, имеющие Q_{\max} более 1800–1900 ккал/кг [16]. Энергия ВВ является критерием классификации ВВ по взрывобезопасности. ВВ, имеющие энергии, уступающие или близкие к тротилу (1400 ккал/кг), являются взрывобезопасными и малочувствительными. Взрывчатые вещества, обладающие энергией в интервале 1400–1700 ккал/кг, обладают практически приемлемой чувствительностью, но требуют соблюдения правил техники безопасности при работе со взрывчатыми материалами. Взрывоопасны, высокочувствительны ВВ с энергией более 1700 ккал/кг и не представляют практического интереса. Энергия ВВ учитывает и стадию возбуждения взрыва. Иницирование динитрамида аммония (ADN, $N_4H_4O_4$) и нитрогуанидина возможно только при использовании промежуточного заряда гексогена [12, 17]. Небольшой запас энергии в этих соединениях не может обеспечить возбуждения от стандартного капсюля-детонатора.

Предложенный критерий позволяет обоснованно расположить ВВ в ряд по возрастанию чувствительности и провести классификацию ВВ по степени взрывобезопасности, не привлекая эксперимент.

Литература

1. Пепекин В. И., Корсунский Б. Л., Денисаев А. А. Об энергетике процесса возбуждения взрыва // Докл. РАН, 2008. Т. 420. № 2. С. 193–195.
2. Пепекин В. И., Корсунский Б. Л., Денисаев А. А. Возбуждение взрыва твердых взрывчатых веществ при механическом воздействии // Физика горения и взрыва, 2008. Т. 44. № 5. С. 101–105.
3. Розинг В. С., Харитон Ю. Б. Прекращение детонации взрывчатых веществ при малом диаметре заряда // ДАН, 1939. Т. 26. С. 28.
4. Харитон Ю. Б. О детонационной способности взрывчатых веществ // Вопросы теории взрывчатых веществ / Под ред. Ю. Б. Харитона. — М.-ЦЛ.: АН СССР, 1947. Вып. 1. С. 7–29.
5. Апин А. Я., Стесик Л. Н. Критические диаметры детонации порошкообразных ВВ // Физика взрыва, 1955. № 3. С. 87.
6. Апин А. Я., Велина Н. Ф. // Взрывное дело, 1967. № 63/246. С. 5.
7. Афанасьев Г. Т., Бедов В. И., Сергиенко О. И. Детонационная способность твердых ВВ // Физика горения и взрыва, 1981. Т. 17. № 2.

8. Afanas'ev, G. T., P. T. Chvorov, and V. I. Pepekin. 1997. Methods of estimation of sensitivity of solid explosives by impact. *29th Annual Conference (International) of ICT Proceedings*. Karlsruhe, FRG. 95/1–95/7.
9. Акимова Л. Н., Афанасьев Г. Т., Щетинин В. Г., Пепекин В. И. Взрывчатые свойства 4,4'-динитро-3,3'-дiazенофуросана // *Химическая физика*, 2002. Т. 21. № 3. С. 93–96.
10. Афанасьев Г. Т., Лебедев В. П., Матюшин Ю. Н., Махов М. Н., Пепекин В. И. Термохимические и взрывчатые свойства триаминотринитробензола и диаминодинитроэтилена // *Химическая физика*, 2003. Т. 22. № 12. С. 38–43.
11. Афанасьев Г. Т., Пепекин В. И. Механическая чувствительность и детонационная способность твердых взрывчатых веществ // *Химическая физика*, 2005. Т. 24. № 6. С. 70–77.
12. Gogulya, M. F., M. N. Makhov, F. Yu. Dolgoborodov, *et al.* 2005. Aluminised nanocomposites based on HMX. *36th Annual Conference (International) of ICT Proceedings*. Karlsruhe, FRG. 65/1–65/11.
13. Urbanski, T. 1967. *Chemistry and technology of explosives*. Vol. 3. Pergamon Press. 38.
14. Пепекин В. И., Афанасьев Г. Т. Взрывчатые свойства 1,2-динитрогуанидина и его композиции с углеродом // *Химическая физика*, 2005. Т. 24. № 4. С. 66–68.
15. Ильин В. П., Смирнов С. П., Колганов Е. В., Кожевников В. Г. Перспективы использования ГАВ во взрывчатых составах // В кн. «Энергетические конденсированные системы» (Тезисы докладов III Всероссийской конференции). — Черногловка, 2006. С. 50.
16. Пепекин В. И., Корсунский Б. Л., Матюшин Ю. Н. Взрывчатые свойства фуросанов // *Физика горения и взрыва*, 2008. Т. 44. № 1. С. 123–129.
17. Гогуля М. Ф., Махов М. Н., Долгобородов А. Ю. Особенности детонации АДН и его смесей с алюминием // *Вещества, материалы и конструкции при интенсивных механических воздействиях* / Под ред. В. М. Михайлова. — Саров, 2003. С. 232–237.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ
ТЕРМИТНЫХ СОСТАВОВ Mg/MoO₃
ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

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

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

В работе представлены результаты экспериментального исследования процессов деформации и воспламенения насыпных и прессованных слоев магния и механоактивированных энергетических композитов (МАЭК) Mg/MoO₃ при ударе и трении. Рассмотрено влияние дозы активации, старения и инертных добавок на параметры инициирования композитов трением. Такая попытка ранее предпринималась в работе [1] на примере изучения нанотермитов Al/MoO₃, для которых была отмечена высокая чувствительность к механическим воздействиям, обусловленная высокой реакционной способностью механоактивированных составов. Еще бóльшую активность проявляют МАЭК на основе магния. Согласно [2] прессованные слои магния (марки МПФ-4) толщиной $h_0 \leq 0,83$ мм хрупко разрушаются при ударе, а при $h_0 \leq 0,77$ мм (давление прочностного разрушения заряда $P_{пр} \geq 1,09$ ГПа) воспламеняются на воздухе за счет разогрева при разрушении. Диски высотой более 0,92 мм испытывают пластическую деформацию при ударе. Значение предела прочности вещества ($\sigma_{пр}$) составляет 310 МПа. В отличие от Mg образцы алюминия при ударе не воспламеняются.

Изучено влияние механической активации Mg на характер деформации слоев при ударе. Активацию осуществляли измельчением порошка на вибромельнице. Дозу активации (D) изменяли в диапазоне (4,5–22,7) кДж/г, что соответствует времени обработки порошка 10–30 мин. Дозу рассчитывали по формуле: $D = Jg t$, где Jg — удельная энергонапряженность активатора; t — продолжительность механической обработки. На рис. 1 и 2 изображены

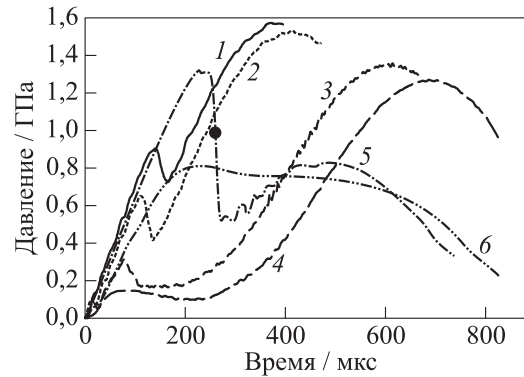


Рис. 1 Зависимости $P(t)$ для различных начальных толщин слоев магния при дозе активации 4,5 кДж/г: 1 — $h_0 = 0,28$ мм; 2 — 0,37 мм; 3 — 0,86; 4 — $h_0 = 1,07$ мм. Исходный магний: 5 — $h_0 = 0,60$ мм; 6 — $h_0 = 1,07$ мм. Символ (•) соответствует моменту воспламенения образца исходного Mg при ударе

кривые изменения давления в образце от времени удара $P(t)$ для различных толщин слоев и доз активации магния. Эти кривые получены в результате обработки осциллограмм давления при ударе, которое измерялось тензометрическим методом в соответствии с [3]. Сигнал с тензодатчика подавался на вход двухканального компьютерного осциллографа. Вторым каналом использовался для регистрации момента вспышки с помощью фотодиода ФД-10 Г.

На рис. 1 приведены также кривые 5 и 6 для исходного магния. Из анализа кривых следует, что как хрупкое, так и пластическое разрушение дисков механоактивированного магния происходит при меньших давлениях по сравнению с разрушением образцов исходного металла при сопоставимых толщинах зарядов. Данное различие обусловлено более низкой прочностью механоактивированных образцов по сравнению с исходным магнием. Этот вывод наглядно иллюстрируется данными, приведенными на рис. 3.

Как видно из рис. 3, предел прочности исходного магния существенно выше, чем у механоактивированных образцов. По-видимому, это связано с тем, что исходный Mg является менее дефектным, и следовательно, более прочным, чем механоактивированные

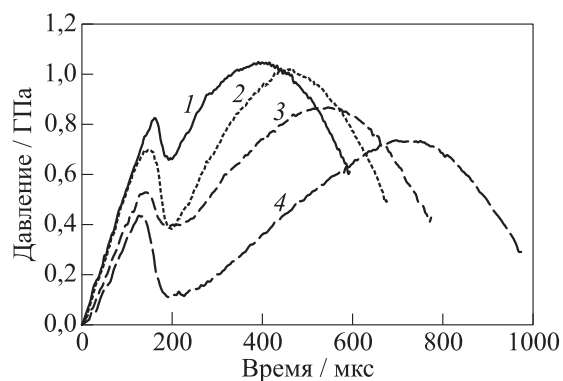


Рис. 2 Зависимости $P(t)$ для различных начальных толщин слоев магния при дозе активации 22,7 кДж/г: 1 — $h_0 = 0,49$ мм; 2 — 0,56; 3 — 0,70; 4 — $h_0 = 1,01$ мм

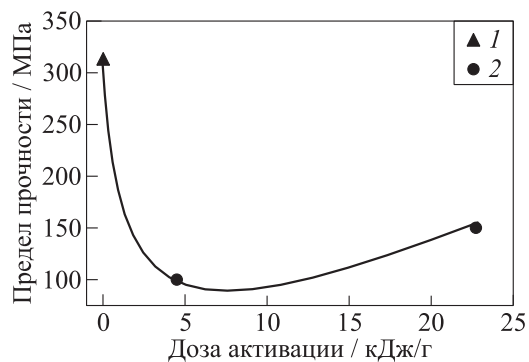


Рис. 3 Зависимость предела прочности от дозы активации магния: 1 — исходный Mg; 2 — активированный Mg

образцы. Обработка Mg в активаторе сопровождается образованием структурных дефектов внутри частиц металла, что приводит к снижению его прочности.

С увеличением дозы активации от 4,5 до 22,7 кДж/г предел прочности возрастает с 95 до 151 МПа. Этот эффект обусловлен де-

формационным упрочнением Mg с увеличением дозы механической активации. Увеличение $\sigma_{пр}$ с возрастанием D можно объяснить затруднением деформации слоя вследствие повышения плотности структурных дефектов (дислокаций).

Проведены эксперименты по инициированию термитов Mg/MoO₃ ударом и трением. Ввиду высокой прочности их разрушение при ударе в приборе 2 (прибор со свободным выбросом вещества из зоны сжатия) возможно при использовании «толстых» слоев или пуансонов малого диаметра (менее 4–6 мм). Разрушение композитов сопровождалось объемной вспышкой и сильным звуковым эффектом. В отдельных опытах на осциллограммах удара наблюдался скачкообразный подъем давления в процессе разрушения слоя за счет давления продуктов взрыва. В настоящее время эксперименты продолжаются, и результаты будут представлены позднее.

Исследования по инициированию воспламенения трением проводились на установке К-44-III. Условия проведения опытов были такими же, как и в работе [1]: масса навески 20 мг, смещение ролика 1,5 мм, угол сбрасывания маятника 90°. О чувствительности судили по величине нижнего предела воспламенения $P_{нп}$. Этот параметр определяли как максимальное давление прижатия, при котором в процессе испытаний не происходило ни одного взрыва. Исследовались механоактивированные композиты DL-109, 108 и 112, доза активации которых составляла 1,2, 2,3 и 2,9 кДж/г, а массовое соотношение компонентов Mg/MoO₃ — 33/67.

Наиболее чувствительными оказались свежеприготовленные МАЭК. Состав DL-109 двухдневного «возраста» обладал очень низким значением $P_{нп} = 2,4$ МПа. Для композиции DL-108 величину $P_{нп}$ измерить не удалось: она оказалась ниже 2,4 МПа. С увеличением срока хранения (через 20 дней после приготовления) значения $P_{нп}$ для образцов DL-109 и DL-112 составили 7,0 и 5,0 МПа соответственно. Эти значения $P_{нп}$ примерно в 5 раз ниже, чем у МАЭК Al/MoO₃ [1], что свидетельствует о более высокой чувствительности составов на основе магния. При более длительной выдержке (7 недель) величина нижнего предела осталась неизменной. Полученные результаты показывают, что увеличение дозы активации слабо влияет на величину $P_{нп}$. Эффект старения (увеличение нижнего предела вследствие пассивации термитов при выдержке на воздухе) проявляется в течение 2–3 недель после приготовления.

В работе [1] показано, что введение фторопласта в МАЭК на основе алюминия оказывает флегматизирующее действие, примерно на порядок повышая величину нижнего предела воспламенения композита. Нами изучено влияние добавки фторполимера Ф-42 на $P_{\text{нп}}$ состава DL-112. Композиция готовилась путем осаждения добавки, растворенной в ацетоне, на частицы состава при испарении растворителя из дисперсионной среды. В отличие от фторопласта пленка Ф-42 обладает высокой механической прочностью, и поэтому не может рассматриваться как антифрикционная добавка. Эксперименты показали, что покрытие частиц термита фторполимером не влияет на величину нижнего предела воспламенения.

Оказалось, что механоактивированные составы на основе магния более чувствительны к трению по сравнению со смесями Mg/окислитель. В работе [4] приведены данные, согласно которым $P_{\text{нп}}$ смесей магния с хлоратом и перхлоратом калия равны 38 и 11 МПа соответственно. Наиболее чувствительными являются композиции циркония с теми же окислителями ($P_{\text{нп}} = 1,9$ МПа). Эти данные были получены с использованием «шероховатых» роликов, что соответствует наиболее опасному случаю воздействия, в процессе которого происходит срез тонкого слоя смеси и смещение фрагментов относительно друг друга при трении.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена зависимость предела прочности от дозы активации магния и дана интерпретация полученным результатам. Механоактивированные термиты на основе магния более чувствительны по сравнению с составами Al/MoO₃. Полученные результаты находятся в соответствии с представлениями о ведущей роли механохимического взаимодействия компонентов при инициировании МАЭК [1]. Во время быстрого сдвига происходит разрушение окисной пленки магния, и на неокисленных поверхностях металла протекает прямое химическое взаимодействие компонентов, заканчивающееся воспламенением термита.

Литература

1. Тесёлкин В. А., Стрелецкий А. Н., Колбанёв И. В., Долгобородов А. Ю. Особенности механического инициирования нанокompозитов

- Al-MoO₃ // Горение и взрыв / Под общ. ред. С.М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2009. Вып. 2. С. 141–144.
2. Тесёлкин В. А. Деформация и воспламенение тонких слоев магния при ударе // IV Симпозиум по горению и взрыву. Тезисы докладов. — Черногловка, 2008. С. 182.
 3. Афанасьев Г. Т., Боболев В. К. Иницирование твердых ВВ ударом. — М.: Наука, 1968.
 4. Бажанов С. П., Гидаспова Е. Х., Муратов С. М. и др. Чувствительность к удару смесей металл–окислитель // Физика горения и взрыва, 1988. Т. 24. № 5. С. 106–110.

ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗОГРЕВ ПЛАСТИЧНОГО СЛОЯ МЕЖДУ СДВИГАЮЩИМИСЯ НЕПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ПЛИТАМИ

А. В. Дубовик

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Решение плоской задачи о сжатии усеченного слоя, толщина которого линейно изменяется вдоль его ширины, представляет интерес для анализа чувствительности взрывчатых веществ (ВВ) к механическим воздействиям, поскольку из-за трудностей пропрессовки тонких образцов испытываемых материалов наблюдается значительный разброс результатов испытаний. Одна из причин разброса — неравномерность исходной толщины образцов. Ниже изложено приближенное (инженерное) решение задачи о сжатии слоя пластичного вещества между жесткими шероховатыми плитами с малым углом наклона между ними $\alpha \ll 1$.

1. Поместим начало декартовой системы координат (x, y) на левом краю слоя, где его толщина h минимальна (рис. 1). Пусть пе-

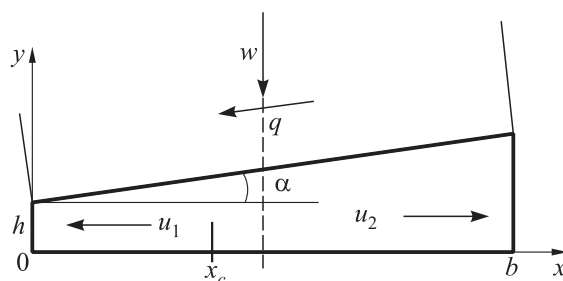


Рис. 1 Схема слоя пластичного вещества с неравномерной толщиной ($\alpha \ll 1$)

ременная толщина слоя $h(x)$ изменяется вдоль его ширины $b \gg h(x)$ по линейному закону $h + x \operatorname{tg} \alpha \approx h + \alpha x$. При смещении верхней плиты вниз параллельно самой себе в слое возникает плоско деформированное состояние с напряжениями $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z = (\sigma_x + \sigma_y)/2$ и τ_{xy} . Если скорость сближения плит $w > 0$ достаточно мала (инерционными силами можно пренебречь), то вертикальная скорость частиц слоя приблизительно равна

$$v(x, y) = -\frac{wy}{h + \alpha x}. \quad (1)$$

Используя уравнение неразрывности и (1), найдем горизонтальную компоненту скорости

$$u(x) = \frac{w}{\alpha} \ln(h + \alpha x) + C.$$

Константу интегрирования C определим из условия $u = 0$ в некоторой точке $x = x_c$ внутри слоя ($0 < x_c < b$). Тогда скорости потоков влево (u_1) и вправо (u_2) от x_c будут соответственно равны

$$u_1(x) = \frac{w}{\alpha} \ln\left(\frac{h_c}{h + \alpha x}\right); \quad u_2(x) = \frac{w}{\alpha} \ln\left(\frac{h + \alpha x}{h_c}\right), \quad (2)$$

где $h_c = h + \alpha x_c$.

Предполагая равенство скоростей на боковых сторонах слоя $u_1(0) = u_2(b)$, вычислим координату средней (неподвижной) точки:

$$x_c = \frac{h}{\alpha} \left(\left(1 + \alpha \frac{b}{h}\right)^{1/2} - 1 \right) \leq \frac{b}{2}.$$

2. С учетом малости α уравнение равновесия в проекции на ось x можно записать в виде:

$$\frac{\partial h(x)\sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial h(x)\tau_{xy}}{\partial y} = 0. \quad (3)$$

По аналогии с решением Прандтля [1] полагаем, что в состоянии развитого пластического течения напряженное состояние слоя близко к гидростатическому, при котором девиаторные компоненты

напряжения малы по сравнению со средним давлением в слое, а на контактных поверхностях касательные напряжения достигают предела текучести k . Однако наклон слоя приводит к дополнительному сдвиговому усилию q на верхней контактной границе, которое увеличивает контактное напряжение в левой части слоя и несколько разгружает его на правой. Поэтому при осреднении уравнения (3) по y от 0 до $h(x)$ учтем, что при $y = 0$ $\tau_{xy} = \pm k$ (+ для $x < x_c$, - для $x > x_c$) и при $y = h(x)$ $\tau_{xy} = -(q \pm k)$. После преобразований получим обыкновенные уравнения для σ_x :

$$\frac{d\sigma_x}{dx} + \frac{\alpha\sigma_x}{h + \alpha x} \mp \frac{2k(1 \pm q/(2k))}{h + \alpha x} = 0,$$

интегрируя которые при условиях $\sigma_x(0) = \sigma_x(b) = 0$, определим величину $q = 2k(1 - x_c/b)$, воспользовавшись при этом равенством $\sigma_x^{(1)} = \sigma_x^{(2)}$ в точке $x = x_c$. Здесь и далее верхние индексы (1) и (2) относятся к частям слоя $x < x_c$ и $x > x_c$ соответственно. Далее, используя условие текучести $\sigma_x = \sigma_y + 2k$, запишем выражения для сжимающих напряжений в левой и правой частях слоя:

$$\sigma_y^{(1)}(x) = \frac{4kx(1 - x_c/b)}{h + \alpha x} + 2k; \quad \sigma_y^{(2)}(x) = \frac{4kx_c(1 - x/b)}{h + \alpha x} + 2k. \quad (4)$$

Наконец, найдем среднее усилие для перехода слоя в состояние полной пластичности, одинаковое для его обеих частей:

$$P = \frac{1}{x_c} \int_0^{x_c} \sigma_y^{(1)}(x) dx = \frac{4k}{\alpha} \left(1 - \frac{x_c}{b}\right) \left(1 - \frac{h}{\alpha x_c} \ln \left(1 + \frac{\alpha x_c}{h}\right)\right) + 2k. \quad (5)$$

При $\alpha \rightarrow 0$ из (5) получим предельное давление сжатия для плоскопараллельного слоя:

$$P_0 = \frac{kb}{2h} + 2k. \quad (6)$$

От формулы Прандтля $P_0 = kb/(2h) + (\pi/2)k$ уравнение (6) значительно отличается записью малого слагаемого в правой части.

Отмечая особенности распределения напряжений (4), укажем, прежде всего, что оно не треугольно (как в случае инженерного решения для параллельного слоя): положение максимума x_c смещено в сторону меньшей толщины слоя и величина максимума напряжений меньше, чем в случае слоя с плоскопараллельными контактными границами. Это связано с наличием сдвигового усилия q , возрастающего с ростом угла наклона α . График зависимости P/P_0 как функции α приведен на рис. 2 для двух разных значений h/b .

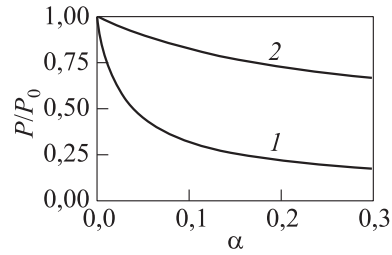


Рис. 2 Зависимость P/P_0 от α при $h/b = 0,01$ (1) и $0,1$ (2)

3. Для анализа диссипативного разогрева при деформации слоя найдем закон перемещения пробных (лагранжевых) частиц материала, для чего составим вспомогательную систему уравнений:

$$\frac{dx}{u} = -\frac{dy}{v} = -\frac{dh}{w}.$$

Подставляя в нее соотношения (1) и (2) и выполняя интегрирование при условиях $y(h_0) = y_0$ и $x(h_0) = x_0$ (x_0 и y_0 — начальные координаты частицы, $h(x_0) = h_0$), получим при малых степенях сжатия слоя ($1 - h/h_0 \ll 1$) для его левой и правой частей приближенные формулы:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &\approx x_0 - x_c \ln\left(\frac{h_0}{h}\right) \approx x_0 - x_c \left(1 - \frac{h}{h_0}\right); \\ x_2 &\approx x_0 \frac{h_0}{h}; \quad y = y_0 \frac{h}{h_0}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Оценку разогревов выполним, пользуясь уравнением теплового баланса $dT/dt = \sigma_y w / (h C_p)$ (C_p — объемная теплоемкость материала слоя) и формулами (7). Полагая $w = const$, представим отношение разогревов в левой и правой частях слоя в виде отношения интегралов, вычисленных в пределах от h_0 до h :

$$\left. \begin{aligned}
 \theta &= \left| \frac{\int \sigma_y^{(1)} dh}{\int \sigma_y^{(2)} dh} \right| = \frac{\theta_1}{\theta_2}; \\
 \theta_1 &= \left(s_1 \ln \left(\frac{1 + s_2 h}{1 + s_2 h_0} \right) + s_3 \left(\frac{h}{h_0} - 1 \right) \right) \left(1 - \frac{x_c}{b} \right); \\
 \theta_2 &= 0,5 \ln \left(\frac{h^2 + \alpha x_0 h_0}{h_0^2 + \alpha x_0 h_0} \right) - \\
 &\quad - \left(\frac{x_0 h_0}{\alpha b^2} \right)^{1/2} \left(\operatorname{arctg} \left(\frac{h}{(\alpha x_0 h_0)^{1/2}} \right)^{1/2} - \right. \\
 &\quad \quad \left. - \operatorname{arctg} \left(\frac{h_0}{(\alpha x_0 h_0)^{1/2}} \right) \right); \\
 s_1 &= \left(\frac{x_0}{x_c} - 1 \right) \left(1 + \frac{\alpha x_c}{h_0} \right)^2; \quad s_2 = \frac{h_0 + \alpha x_c}{\alpha h_0 (x_0 - x_c)}; \\
 s_3 &= \left(1 + \frac{\alpha x_c}{h_0} \right)^{-1}.
 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Расчеты по (8), выполненные для разных значений $0 < \alpha \leq 0,1$, $1 < h_0/h \leq 1,3$, $0,1 \leq \phi \leq 0,9$ ($\phi = x_0/x_c$ для $x_0 < x_c$, x_c/x_0 для $x_0 > x_c$ — степень удаленности частицы от средней точки), показали, что величина θ во всех случаях заключена в пределах от приблизительно 1 до 1,4. Это свидетельствует о том, что меньшая сторона скошенного образца сильнее нагревается при механическом воздействии, и более вероятно, что именно на ней зарождается очаг взрыва. Определенно сказать, влияет ли и в какую сторону перекош удара на показатели чувствительности ВВ, затруднительно (уменьшение среднего давления удара, с одной стороны, и сдвиг очага в сторону развитого радиального потока, с другой). Однако можно определенно утверждать, что фиксируемая в эксперименте величина k оказывается заниженной в перекошенном ударе по сравнению с величиной, получаемой в прямом ударе.

Литература

1. Качанов Л. М. Основы теории пластичности. — М.: Наука, 1968.

ЧАСТЬ 4

ПЛЕНАРНАЯ ДИСКУССИЯ

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ДИАГНОСТИКИ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Г. Т. Афанасьев

1. О диагностике детонационной способности и структуры зарядов взрывчатого вещества

Известно, что критический диаметр детонации d_{cr} у порошков взрывчатых веществ (ВВ) зависит от плотности заряда ρ , размера частиц μ и пр. Для монокристалльных частиц все данные по пределам детонации в цилиндрических зарядах и прямоугольных пластинах удалось объединить в координатах $\lg(\mu/\partial_{SC}) - \lg(d_{cr}/\partial_{SC})$ прямыми, отвечающими простому закону с разделением переменных,

$$(2\Delta_{cr})^2 = d_{cr}^2 = A^2(\rho_{rel})\partial_{SC}\mu, \quad (1)$$

где ∂_{SC} — критический диаметр детонации монокристалла, а Δ_{cr} — толщина бесконечного слоя, находимая из критических размеров детонации пластинок (толщиной Y_{cr} и шириной X_{cr}):

$$X_{cr}^{-1} + Y_{cr}^{-1} = \Delta_{cr}^{-1} = 2d_{cr}^{-1}.$$

Для насыпных ($\rho_{rel} \cong 0,59$) и прессованных зарядов соотношение (1) различается значением $A(\rho_{rel})$ и областью определения: при $\rho_{rel} \cong 0,59$ они, соответственно, составляют $A(0,59) = 3$ и $\mu \leq \partial_{SC}$, а для прессованных $A(0,9) = 1$ и $\mu \leq \partial_{SC}/144$. Сдвиг границы области определения для пластинок на два порядка связан с пристенным дроблением частиц при прессовании, которое следует отличать от объемного дробления. Очевидными показателями этого отличия могут служить гладкие поверхности прессовок и шероховатые поверхности на их разломах. При $\rho_{rel} \cong 0,9$ и $6\mu \geq \Delta_{cr}$ сама величина Δ_{cr} перестает зависеть от μ и остается постоянной. С одной стороны, это позволяет использовать широкую зону $\mu \geq \partial_{SC}/144$ с $\Delta_{cr} = const$ как кратчайший путь для измерения ∂_{SC} с помощью прессованных пластин, используя формулу $\partial_{SC} = 24\Delta_{cr}$. С другой стороны, равенство $6\mu = \Delta_{cr}$ означает одинаковый характер пристенного дробления и толщину зоны этого дробления, равную трем

исходным размерам частиц, что приводит к следующим важным выводам:

- действие закона (1) начинается с «седьмого» зерна, находящегося во внутреннем слое пластины, что в переводе на цилиндрическую симметрию отражает определяющую роль центральной трубки тока на критическом диаметре;
- у всех прессованных зарядов поверхностный слой толщиной в 3 исходных размера зерна отличается по раздробленности от состояния в объеме, и поэтому разрешение всех контактных методов значительно хуже, чем декларируется, так как вблизи датчиков имеют место переходные нестационарные процессы, не соответствующие объемным.

2. О диагностике горения с помощью микротермопар

Применение сверхтонких (3–7 мкм) П-образных термопар для исследования стационарного горения конденсированных систем можно рассматривать как методическое достижение и как искусство. Недоумение, однако, вызывает отсутствие зависимостей коэффициента теплопроводности от температуры, а также температур и теплот фазовых переходов, получаемых из термограмм горения. Пленки расплава, которые тянутся за термопарой, редко дают сколь-нибудь достаточную информацию. Исследуя горение, давно можно было бы определить критические точки у твердых ВВ. Без ответа на эти простые вопросы трудно верить в опубликованные зависимости температур поверхности от давления и скорости и, тем более, в извлекаемую якобы кинетику тепловыделения. Нет ответа и на возможность усреднения показаний термопар, так как их перекосы по отношению к границе к-фазы должны влиять симметрично и тогда верны либо верхние, либо нижние значения.

3. О механической чувствительности и «вероятности» взрывов взрывчатых веществ

Широкая зона вероятности взрывов при испытаниях тонких слоев ВВ на чувствительность к удару и трению представляет собой серьезную проблему для измерений пороговых значений, определяющих возбуждение взрыва. В терминах давления распределение

вероятностей разрушений в зоне разброса измеряемых прочностей зарядов оказывается равномерным, и, как следствие, наблюдается линейный рост вероятности взрывов до искомого в эксперименте верхнего предела частоты разрушений или взрывов. Такое равномерное распределение подтверждается экспериментами.

И. Г. Ассовский

О проблемах диагностики горения артиллерийских порохов и ракетных топлив

Обсуждаются вопросы соответствия натурным условиям экспериментальных данных о горении артиллерийских порохов и ракетных топлив, полученных в лабораторных установках. Рассматриваются возможные способы улучшения соответствия для стандартных методик измерения скорости горения топлив в бомбах постоянного давления, а также манометрических испытаний артиллерийских порохов в бомбах постоянного объема.

В артиллерии и ракетной технике энергоемкие материалы (ЭМ) используются, прежде всего, в качестве источников энергии и рабочего тела. Поэтому скорость производства энергии и продуктов горения, состав и температура продуктов горения относятся к числу важнейших характеристик артиллерийских порохов и ракетных топлив. Эти характеристики определяют давление в камере сгорания, а также эффективность преобразования химической энергии в механическую.

Как ракетные двигатели, так и многие артиллерийские системы имеют малый запас избыточной прочности, что является одной из главных причин необходимости удержания рабочего давления в камере сгорания в достаточно узких пределах (чтобы избежать демонтажа при «высоке» давления, а также избежать разнообразных потерь вследствие малого давления). Коридор допустимых отклонений по давлению обычно не превышает 10%–15%. С учетом квадратичной зависимости максимального давления пороховых газов от скорости горения пороха при выстреле [1] (и примерно такой же зависимости для ракетных двигателей на твердом топливе) погрешность экспериментального определения скорости горения не должна превышать 5%–7%.

В ракетных двигателях основная масса заряда сгорает в квазистационарном режиме, поэтому экспериментальная зависимость стационарной скорости горения от давления при различных начальных температурах (закон горения) является главным источником информации о горении. Среди существующих разнообразных методов определения закона горения [2] наиболее распространен метод сжигания в бомбе постоянного давления (БПД). Многие методы, в том числе БПД, принципиально позволяют определять закон горения с погрешностью не более 5%–7%. Проблема, однако, заключается в том, что равенство давлений и начальных температур не обеспечивает достаточно полного подобия для условий горения в БПД и реальном двигателе. Эту проблему часто связывают с масштабным фактором, хотя очевидно, что простое увеличение масштаба БПД ее не решает. В числе факторов, определяющих существенное отличие реального закона горения от экспериментального, можно назвать высокую температуру окружающей среды, ее турбулированность, а также наличие акустических колебаний. В определенной степени эти факторы могут быть учтены при сжигании топлива в малогабаритных модельных двигателях. Однако в таких испытаниях прямое измерение скорости горения при достаточно полном контроле за состоянием среды крайне затруднено. Не решает проблему и применение так называемых Т-горелок для оценки устойчивости горения к акустическим колебаниям. Для продвижения в этом вопросе необходим всесторонний анализ критериев, обеспечивающих подобие экспериментальных и натуральных условий и достоверность получаемого закона горения.

Близкая по смыслу, но более сложная по содержанию проблема существует и для экспериментального определения закона горения артиллерийских порохов. Одно из принципиальных отличий сгорания метательного заряда при артиллерийском выстреле от горения заряда в ракетном двигателе заключается в повышенной роли воспламенительного периода, продолжительность которого соизмерима с продолжительностью всего выстрела [1, 3]. Поговорка «хорошее начало — половина дела» относится, прежде всего, к воспламенительному периоду метательного артиллерийского заряда.

Главным источником информации о законе горения артиллерийского пороха является его манометрическое испытание в бомбе постоянного объема. Вместе с тем, хорошо известно, что условия вос-

пламенения и горения пороха в манометрической бомбе по многим параметрам значительно отличаются от соответствующих условий в орудии. Поэтому стандартная манометрия используется, главным образом, для сравнения горения разных порохов. При этом главное требование — обеспечить подобие условий для воспламенения и горения, а также использовать один и тот же метод обработки экспериментальной кривой изменения давления в бомбе. Получение с помощью манометрии достаточно точных абсолютных значений скорости горения пороха является значительно более сложной задачей. Известен случай, когда манометрические измерения скорости горения, проведенные в 10 различных организациях на одной и той же партии пороха, дали разброс значений, значительно превышающий погрешность определения. По этой причине давно осуществляется поиск способов модернизации манометрических испытаний с целью повышения их информативности и достоверности.

Одно из направлений модернизации манометрии — унификация системы воспламенения и приближение условий воспламенения пороха в бомбе к натурным. Примером такой модернизации является известный метод Коршунова, который позволяет сравнивать пороха одновременно с воспламеняющими составами. Другое направление — модернизация методики обработки экспериментальной диаграммы давления с учетом влияния условий воспламенения на скорость горения, теплотеря и других факторов [1, 3, 4].

Наиболее перспективным направлением представляется объединение манометрии с испытанием в полужамкнутом объеме, примером которого может служить установка и методика, предложенные в работе [5]. В таких установках удастся значительно приблизить лабораторные условия к натурным, увеличив плотность заряжания. Вместе с тем, такие установки позволяют диагностировать нестационарные эффекты в переходных режимах горения.

И. М. Воскобойников

О регистрации параметров ударных волн в конденсированных средах

Для измерения параметров ударных волн в конденсированных средах мне представляется эффективным метод электронно-опти-

ческой регистрации яркости свечения ударного фронта в прозрачной органической жидкости, находящейся в контакте с исследуемой средой. Органическая жидкость является индикаторной средой, для которой из опыта предыдущих исследований известна зависимость температура–давление на ударном фронте (она, как правило, линейная в интересующем диапазоне интенсивностей ударных волн). Высокое временное разрешение такого метода регистрации обеспечивается безынерционностью оптических измерений (конечный результат определяется только качеством используемой аппаратуры), а высокое амплитудное разрешение — экспоненциальной зависимостью яркости свечения от температуры. Например, при яркостной температуре 2000–3000 К, соответствующей давлению 13,5–20 ГПа в CCl_4 , изменению давления на 0,5 ГПа отвечает изменение яркости свечения в 1,5 раза. Если разброс яркости в идентичных опытах не превышает 20%, то реальная точность измерения давления оказывается не хуже 0,2–0,3 ГПа.

Однако при обработке одной осциллограммы можно надежно определить относительное изменение давления в 0,01–0,02 ГПа, что значительно лучше, чем в большинстве используемых в настоящее время методик.

Такую индикаторную схему мы с успехом применили в нашей лаборатории, исследуя затухание ударных волн малой длительности в конденсированных средах и измеряя скорость волновых возмущений за ударными фронтами.

Ю. В. Фролов

1. Об определении удельной поверхности порошков энергоемких материалов

Удельную поверхность исследуемого энергоемкого порошка мы определяем на установке Flow Sorb III 2305. Работа установки основана на принципе адсорбции газа поверхностью исследуемого материала в криогенных условиях. Непосредственно регистрируется разность концентрации рабочего газа в потоке, измеренная до и после экспозиции исследуемого материала.

Конструкционные особенности и технические решения, реализованные в приборе (рис. 1), позволяют:



Рис. 1 Принципиальная схема прибора Flow Sorb III 2305

- проводить предварительную дегазацию поверхности исследуемого материала;
- использовать для регистрации газовой смеси различного компонентного состава;
- удалять из рабочей смеси газов загрязняющие примеси;
- проводить плавную регулировку интенсивности рабочего газового потока;
- регулировать время, необходимое для выполнения исследования;
- регистрировать слабые потоки газов с нижним концентрационным порогом в $\Delta\nu = 0,008\%$;
- определять площадь образцов с удельной поверхностью от $S_{уд} \sim 10^{-2}$ до $\sim 10^2-10^3$ м²/г с точностью (репродуктивностью) $\Delta S_{уд} \sim 0,5\%$.

В качестве примера в табл. 1 указаны значения удельной поверхности $S_{уд}$ компонентов энергетических конденсированных систем (ЭКС), полученные на приборе Flow Sorb III 2305, а также их среднеповерхностных диаметров $\langle D_S \rangle$, рассчитанных на основе $S_{уд}$.

Таблица 1 Характеристики компонентов ЭКС

Вещество	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$\langle D_S \rangle, \text{мкм}$
Ti	41,6	0,03
Al	11,9	0,19
CL-20	2,3	1,25
ПХА	1,7	1,86
Октоген	0,1	33,8

2. Об измерении микрорельефа и физических свойств поверхности энергоемких материалов

Сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) Интегра Прима (ЗАО НТ-МДТ, Россия) (рис. 2) позволяет в контролируемых условиях проводить изучение рельефа и физических свойств поверхности с использованием основных методов зондовой микроскопии: атомно-силовой (АСМ), сканирующей туннельной, магнитно-силовой, электросиловой и ближнепольной оптической микроскопии. В СЗМ исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом приготовлен-

**Рис. 2** Сканирующий зондовый микроскоп Интегра Прима

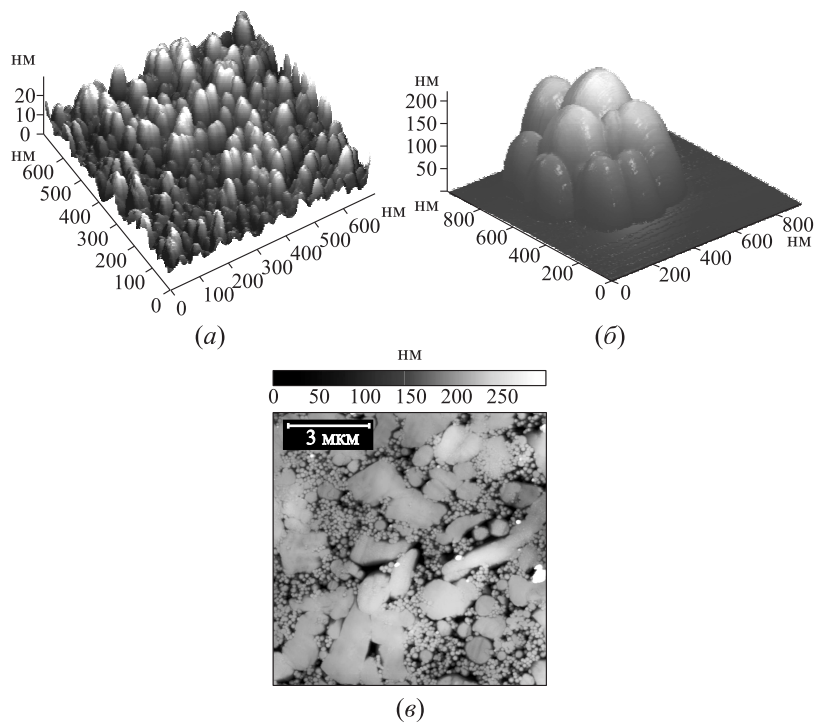


Рис. 3 Наноразмерная фракция ультрадисперсного октогена (*а*); частицы наноразмерного алюминия (*б*); поверхность образца ЭКС ALEX/октоген (*в*)

ных зондов в виде игл. Размеры острия таких зондов (радиус скругления и угол раствора) определяют латеральное разрешение изображения. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов при работе составляет около 0,1–10 нм.

На рис. 3 показаны примеры изображений одиночных частиц (октоген, рис. 3, *а*), группы частиц (алюминий, рис. 3, *б*) и участков поверхности ЭКС (рис. 3, *в*), полученных в полуконтактном режиме АСМ. Использование СЗМ позволяет определить форму и размер частиц, включая наноразмерные материалы, оценить качество смешения компонентов многокомпонентной дисперсной системы, а

также определить адгезионные и электромагнитные свойства объектов.

3. Об исследовании структуры энергоемких компонентов

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) Phenom (FEI, Нидерланды) дает возможность исследовать структуру компонентов (ГНИВ, рис. 4, *a*), а также гомогенность ЭКС (состав Al/октоген,

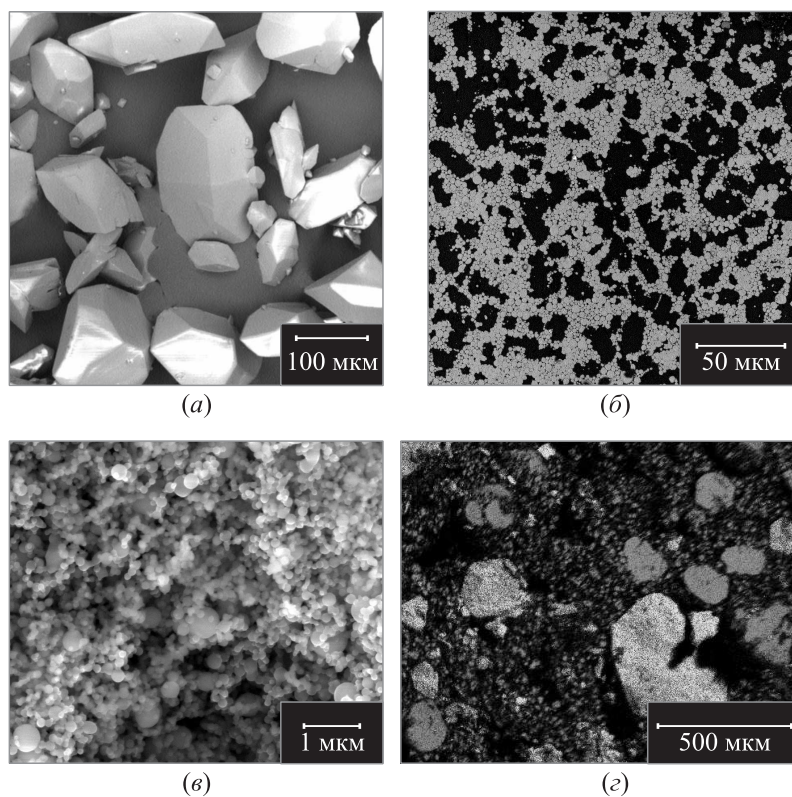


Рис. 4 ГНИВ (*a*); состав Al/октоген (*b*); ультрадисперсный алюминий ALEX (*c*); элементные карты азота (светлая) и хлора (темная) с участка поверхности ЭКС (*d*)

светлые частицы — алюминий АСД-6, рис. 4, б). Основные характеристики микроскопа:

- диапазон увеличения: $120\times - 20000\times$;
- ускоряющее напряжение: 5 кВ;
- максимальный размер образца: диаметр — 25 мм, высота — 30 мм.

Для исследований наноразмерных материалов и диагностики сложных систем мы используем многофункциональный РЭМ Quanta 3D FEG (FEI, Нидерланды) с интегрированной системой фокусированного ионного пучка. Его основные характеристики:

- ускоряющее напряжение: 200 В–30 кВ;
- разрешение: 1,2 нм (30 кВ, высокий вакуум, SE);
- химический анализ (элементы с №4 Be по №92 U).

На рис. 4, в показаны частицы ультрадисперсного алюминия марки ALEX. По полученным изображениям можно построить кривые распределения частиц по размерам. Наложение элементных карт азота (светлая) и хлора (темная) с участка поверхности ЭКС позволяет судить о реальной структуре композиции и качестве смешения (рис. 4, г).

4. О синхронном термическом анализе энергоемких материалов

Метод синхронного термического анализа (СТА) позволяет объединить термогравиметрию (ТГ) с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) ЭМ. Преимущество метода СТА состоит в том, что условия эксперимента для ТГ и ДСК полностью идентичны (одинаковая атмосфера, скорость потока газа, давление паров образца, скорость нагрева, термический контакт с тиглем и сенсором, излучение и т. д.), что обеспечивает возможность получать больше информации, чем при использовании двух отдельных приборов. На рис. 5 представлена фотография прибора STA 449 F3 Jupiter[®], используемого нами для определения характерных температур и тепловых эффектов (фазовые переходы, разложение и др.). Ниже приведены его основные характеристики:



Рис. 5 Фотография прибора STA 449 F3 Jupiter®

- микровесы с электромагнитной компенсацией нагрузки, верхняя загрузка образца;
- встроенная электроника для цифрового температурного контроля и сбора данных;
- температурный диапазон: комнатная – 1550 °С;
- скорость нагрева и охлаждения: 0,001–50 К/мин;
- максимальный вес образца: 35 000 мг;
- разрешение ТГ: 1 мкг;
- разрешение ДСК < 1 мкВт;
- атмосфера: инертная, окислительная, статическая, динамическая (подключение до трех газов);
- вакуумное разрешение до 10^{-2} мбар.

На рис. 6 показан результат СТА эксперимента для октогена. Определены характерные температуры и тепловые эффекты фазового перехода, плавления и разложения октогена. Сравнение экспериментов при разных скоростях нагрева позволили определить кинетические параметры процессов разложения модель-независимыми методами и методами линейной/нелинейной регрессии.

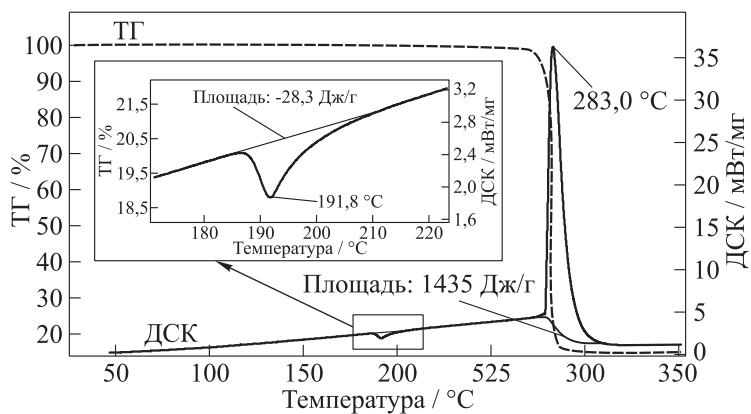


Рис. 6 Кривые изменения массы (ТГ и изменения теплового состояния образца (ДСК) октогена. Скорость нагрева 10 К/мин, масса образца 2 мг, скорость потока аргона 70 мл/мин

5. О способе получения наноразмерных компонентов энергоемких материалов

На рис. 7 представлена схема лабораторной установки для получения наноразмерных компонентов ЭКС. Установка работает по

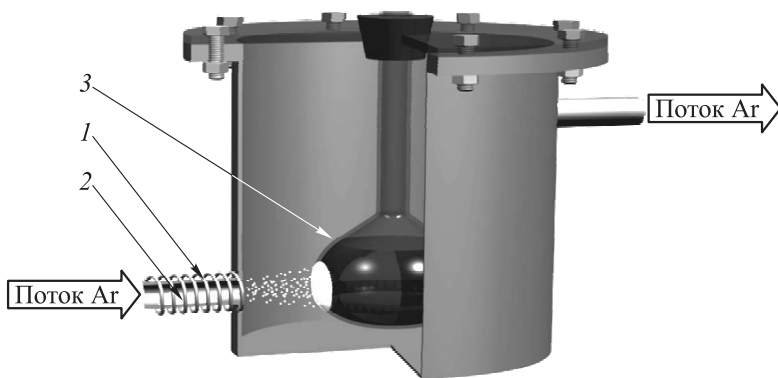


Рис. 7 Схема установки для получения наноразмерных порошков ЭКС

принципу переконденсации в потоке инертного газа. Испаряемый в нагревателе (1) исходный порошок (2) потоком инертного газа (Ar) переносится на охлаждаемую жидким азотом поверхность (3), на которой происходит конденсация испаренного материала. Рабочая температура может изменяться от комнатной до 1000 °С. Скорость потока регулируется газовым расходомером.

На рис. 8 представлены изображения РЭМ и АСМ полученного порошка MoO_3 . Индивидуальные частицы сферической формы

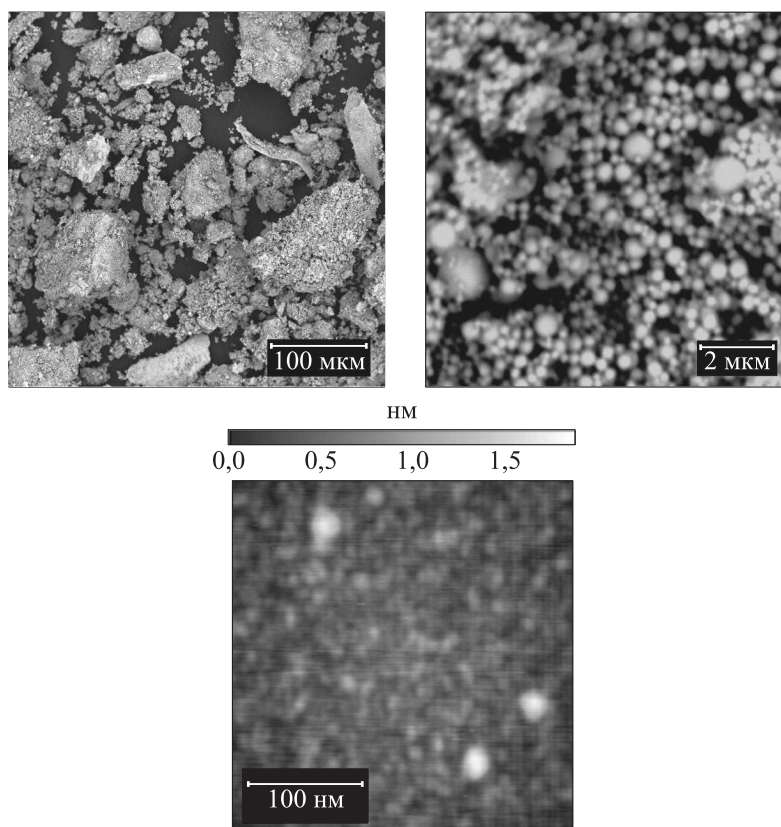


Рис. 8 Микроскопия наноразмерного порошка оксида молибдена

с диаметром 10–100 нм образуют агломераты размером порядка 100 мкм.

6. Об отборе конденсированных продуктов горения энергоемких конденсированных систем

На рис. 9 показана схема установки с «вращающимся барабаном» 1, размещенным в БПД. Отбор конденсированной фазы производится в слой закалывающей жидкости 3. Щелевой заряд ЭКС 2 закрепляется в специальном держателе 4, позволяющем варьировать расстояние от торца заряда до гасящей жидкости (H), что определяет время пребывания частиц в высокотемпературном потоке продуктов сгорания. Благодаря непрерывному вращению барабана вылетающие с поверхности образца частицы постоянно попадают в свежий слой жидкости, что препятствует их слиянию и сохраняет исходную форму и размер. Собранные при различных начальных условиях (P_0 , H) конденсированные продукты горения ЭКС в дальнейшем высушиваются и исследуются доступными методами.

Пример РЭМ изображений конденсированных продуктов горения ЭКС представлен на рис. 10. Частицы имеют сферическую форму с размерами от 0,4 до 3 мкм (присутствует небольшое количество частиц диаметром от 5 до 16 мкм).

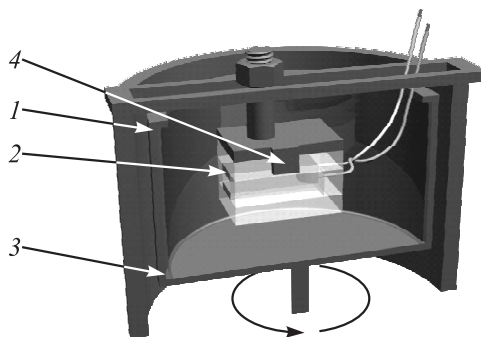


Рис. 9 Схема установки: 1 — вращающийся барабан; 2 — щелевой заряд; 3 — слой закалывающей жидкости; 4 — держатель образца

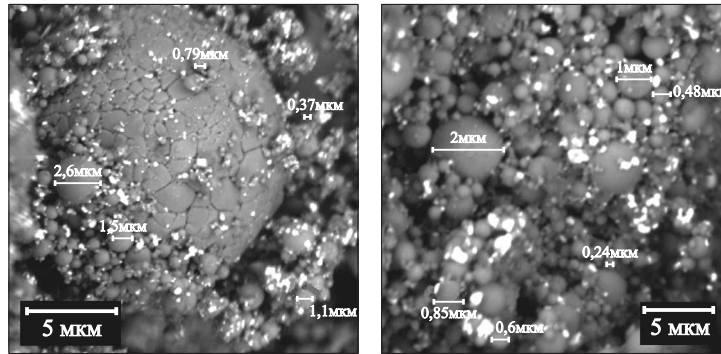


Рис. 10 Конденсированные продукты горения ЭКС

7. О регистрации процесса распространения тепловой волны по поверхности металлической трубки при сжигании в ней энергоемких конденсированных систем

Зависимость температуры от времени $T(t)$ при распространении тепловой волны по поверхности трубки можно регистрировать с помощью набора термопар (например, W-Re 5/20). Разумеется, количество точек, измеряемых одновременно, ограничено количеством каналов регистрирующего устройства. На рис. 11 приведен пример схемы размещения термопар вдоль поверхности трубки. На рис. 12 показаны записи температуры в 5 точках.

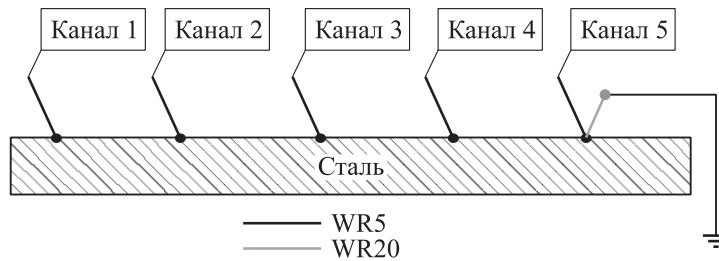


Рис. 11 Схема подключения термопар

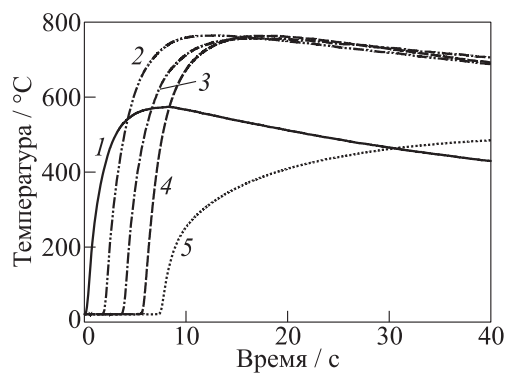


Рис. 12 Запись температуры на поверхности герметичной стальной трубки при горении в ней термитной смеси Mg/Fe_2O_3 : 1 — канал 1; 2 — канал 2; 3 — канал 3; 4 — канал 4; 5 — канал 5

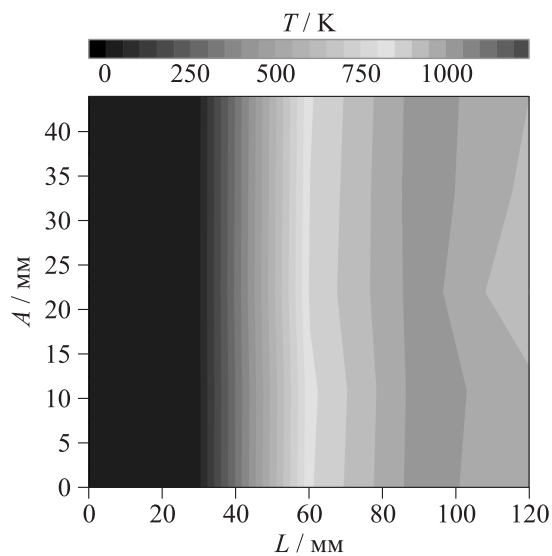


Рис. 13 Температурная карта развернутой на плоскость цилиндрической поверхности герметичной стальной трубки при горении в ней термитной смеси Mg/Fe_2O_3 (момент времени, когда достигается максимальная температура)

По записям температуры можно построить температурную карту поверхности объекта в любой момент времени. Пример такой карты приведен на рис. 13.

Одновременно с измерением температуры с помощью пьезоэлектрического датчика давления (например, Т6000) можно проводить запись давления внутри трубки. Для защиты датчика от конденсированных продуктов горения следует применять специальный переходник. В наших экспериментах давление в трубке повышалось до 600 МПа при погрешности калибровки датчика не более 1%.

С. М. Фролов

Об измерении размеров фрагментов при аэродинамическом дроблении струй и капель в высокоскоростных потоках

Как известно, облако, образованное в результате дробления капли жидкости за сильной ударной волной, — это смесь газа, паров горючего и жидких фрагментов дробления разного размера. Фотографические исследования не дают информации о состоянии вещества в таком облаке вследствие сильного рассеяния света на микрокаплях. Даже с помощью рентгеновской диагностики удастся получить лишь сведения о средней плотности смеси в облаке без какой-либо информации о структуре и агрегатном состоянии вещества. Что касается размеров фрагментов дробления d_m , то для их оценки часто используется эвристическое соотношение [6]: $d_m \sim 0,1d_0$, где d_0 — диаметр исходной капли. Таким образом, до последнего времени внутренняя структура облака была изучена недостаточно и надежные данные по его составу отсутствовали.

В 2009 г. появилась интересная работа [7], в которой, на мой взгляд, впервые получены достоверные сведения о размерах фрагментов дробления капель. Эксперименты проводились в импульсной аэродинамической трубе (АТ) с рабочей секцией квадратного сечения 20×20 см при скорости воздушного потока 1750 м/с, статическом давлении 0,5 атм, статической температуре 300 К и продолжительности течения 5 мс. На рис. 14 показана схема эксперимента. В рабочей секции АТ размещали генератор жидкой струи с выходным соплом круглого сечения диаметром 6 мм с осью, на-

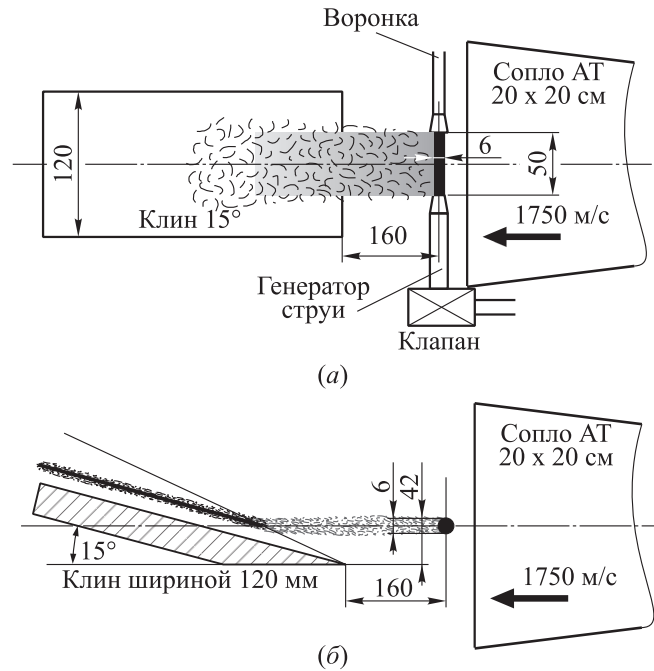


Рис. 14 Схема эксперимента [7]: (а) вид сверху, (б) вид сбоку. Линейные размеры указаны в миллиметрах

правленной поперек воздушного потока. Генератор через клапан соединяли с емкостью, заполненной жидкостью под давлением 6 атм. Для сбора истекающей из сопла жидкости (жидкая цилиндрическая струя диаметром 6 мм) на расстоянии 50 мм от среза сопла размещали приемную воронку. Для определения размеров фрагментов дробления поперечной жидкой струи на расстоянии 160 мм от оси струи устанавливали клин с углом при вершине (углом отклонения воздушного потока) 15° и шириной 120 мм. Идея эксперимента заключалась в том, что относительно мелкие фрагменты дробления жидкой струи при обтекании клина должны следовать линиям тока газа, т. е. двигаться параллельно поверхности клина, а относительно крупные частицы должны ударяться о поверхность

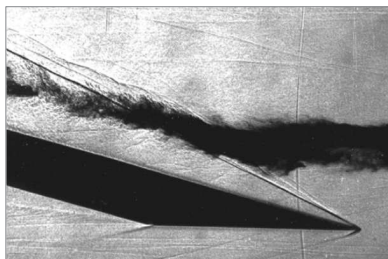


Рис. 15 Кадр скоростной теневой киносъемки фрагментов дробления поперечной струи жидкого гексанола в сверхзвуковом потоке воздуха (1750 м/с) [7]

клина, причем чем крупнее фрагменты, тем меньше они должны отклоняться от направления набегающего потока. На рис. 15 показаны результаты скоростной теневой киносъемки в эксперименте со струей гексанола. Видно, что за ударной волной, присоединенной к вершине клина, все фрагменты дробления движутся параллельно поверхности клина. Оценки, приведенные в [7], показывают, что такое поведение возможно, если диаметр фрагментов не превышает 5–10 мкм. Только в этом случае фрагменты дробления могут быстро приобретать скорость, близкую к локальной скорости газа за присоединенной ударной волной, и следовать линиям тока газа.

Этот замечательный результат позволяет по-новому взглянуть на проблему гетерогенной капельной детонации жидких углеводородных горючих в воздухе. В частности, он свидетельствует о том, что фрагменты дробления капель в детонационной волне настолько малы, что временем их скоростной релаксации в газовом потоке можно, по-видимому, пренебречь по сравнению с временем их прогрева и испарения. Именно на таких предпосылках основана наша теория [8].

Литература

1. Ассовский И. Г. Физика горения и внутренняя баллистика. — М.: Наука, 2005. 357 с.

2. Zarko, V. E., and K. K. Kuo. Critical review of methods for regression rate measurements of condensed phase systems. *Int. J. Energ. Mater. Chem. Prop.* 3(1–6):600–23.
3. Кудрявцев О. А., Ассовский И. Г. Теплофизика процесса артиллерийского выстрела. Т. 1. Экспериментальные методы внутренней баллистики. Диагностика воспламенения и горения метательных зарядов. — Пенза: Пензенский артиллерийский инженерный институт, 2004. 136 с.
4. Хоменко Ю. П., Широков В. М. Определение нестационарных законов горения пороха на основе манометрических испытаний // Физика горения и взрыва, 2006. № 2. С. 29–38.
5. Ananyev A. V., V. N. Marshakov, and I. G. Assovskiy. 2004. Experimental study of ignition influence on subsequent combustion of solid propellant in high pressure chamber. *21st Symposium (International) on Ballistics Proceedings*. Australia.
6. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Т. 1. — М.: Наука, 1987.
7. Smeets, G., and G. Patz. 2009. Shock tube experiments at ISL on liquid fragmentation. Part 2: Atomization of a cylindrical liquid beam in high speed flows. In: *Von Karman Institute for Fluid Mechanics Lecture Series 2009-04 "Liquid Fragmentation in High-Speed Flow."* Eds. P. Rambaud and C. O. Asma. Rhode-St-Genese: VKI Publ.
8. Frolov, S. M. 2009. Detonations of liquid sprays and drop suspensions: Theory. In: *Von Karman Institute for Fluid Mechanics Lecture Series 2009-04 "Liquid Fragmentation in High-Speed Flow."* Eds. P. Rambaud and C. O. Asma. Rhode-St-Genese: VKI Publ.

Авторский указатель

- Авдеев К. А., 110
Азатян В. В., 76
Андреев С. Г., 261
Арутюнов В. С., 44, 49
Ассовский И. Г., 134, 156, 307
Афанасьев Г. Т., 254, 305
Ахмедьянов И. Ф., 71, 200
- Байков А. В., 152
Баленко В. Г., 156
Бараньшин Е. А., 99
Бармин А. В., 273
Басара Б., 30
Басевич В. Я., 23, 30, 105
Башилов И. П., 189
Белозёрова Л. И., 99
Беляев А. А., 30, 105, 129, 189
Берёзкина Н. Г., 134
Билера И. В., 54
Блаховский Х. П., 90
Бойко М. М., 261
Борисов А. А., 54, 118, 161
Быков В. И., 6
- Воробьёв А. Б., 224, 229, 234
Воскобойников И. М., 268, 309
- Горенберг А. Я., 156
Губин С. А., 83
- Джулиани П., 140
Дзанотти К., 140
Долгобородов А. Ю., 219, 292
- Дубовик А. В., 298
Дубровский А. В., 83
- Евстифеев М. Е., 273
Ермолаев Б. С., 129, 189
- Зайчиков Ю. Е., 246
Зенин А., 140
- Иванов В. С., 63, 90
Иванов Д. А., 204, 210
Имховик Н. А., 246, 273, 279
Иноземцев А. В., 224, 229
Иноземцев Я. О., 234
Истратов А. Г., 147
- Каля О. Л., 156
Каплюков Г. В., 161
Каспаров К. Н., 99
Клименко В. Ю., 261
Колбанёв И. В., 118, 292
Колбановский Ю. А., 54
Колесников-Свинарёв В. И.,
134, 156
- Комиссаров П. В., 161
Конькова Т. С., 224, 229, 234
Кузнецов Г. П., 134, 156
Кузнецов Н. М., 83
Куликов В. Н., 246
- Лейпунский И. О., 134
Лидский Б. В., 23
Лякишев Г. Н., 152

- Марков В. В., 200
 Маршаков В. Н., 177
 Матюшин Ю. Н., 224
 Махов М. Н., 219
 Медведев С. Н., 10
 Мееров Д. Б., 204, 210, 214
 Мелик-Гайказов Г. В., 177
 Меньшов И. С., 200
 Меньщиков В. А., 152
 Меркулов В. М., 246
 Миронов В. Н., 17
 Мирошниченко Е. А., 224, 229,
 234
 Моногаров К. А., 204, 210,
 214, 240
 Муравьев Н. В., 204, 210, 214,
 240
- Никитаев Ю. А., 156
 Николаев В. М., 58
- Одинцов В. А., 246, 273
 Олесова Н. И., 152
 Орджоникидзе О. С., 204, 210,
 214, 240
 Осавчук А. Н., 246
- Пенязьков О. Г., 17, 99
 Пепекин В. И., 286
 Перевалов И. А., 261
 Пивкина А. Н., 204, 210, 214,
 240
 Политенкова Г. Г., 54
 Посвянский В. С., 105, 129
 Пучков В. М., 177
- Романьков А. В., 189
 Рудаков В. М., 44
- Савченко В. И., 44
 Селиванов В. В., 279
 Семёнов И. В., 71, 200
 Синёв М. Ю., 49
 Скрипник А. А., 90
 Сметанюк В. А., 10
 Соколов Г. Н., 161
 Соколовский Ф. С., 184
 Стрелецкий А. Н., 118, 219,
 292
 Сукоян М. К., 189
 Сулимов А. А., 189, 195
 Суффа М., 30
- Тесёлкин В. А., 292
 Трошин К. Я., 54, 118
- Уткин П. С., 71, 200
- Фокин И. Г., 44
 Фролов С. М., iii, 10, 23, 30, 63,
 83, 105, 110, 118, 124,
 129, 322
 Фролов Ф. С., 30, 110, 118, 124
 Фролов Ю. В., 204, 210, 214,
 240, 310
- Храповский В. Е., 195
 Худавердиев В. Г., 195
- Цыбенова С. Б., 3, 6
- Чуйко С. В., 184
- Шамшин И. О., 169
 Шаповалова О. В., 49
 Шишов Н. И., 246
 Шмелёв В. М., 38, 49, 58

Научное издание

Горение и взрыв

Выпуск 3

Под общей редакцией С. М. Фролова

Титульный редактор: *Л. Кокушкина*

Технический редактор: *Т. Торжкова*

Художественный редактор: *М. Седакова*

Дизайн обложки: *П. Седаков*

Корректор: *Е. Исаева*

Сдано в набор 20.12.09. Подписано в печать 18.01.10.
Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл.-печ. л. 21,5. Уч.-изд. л. 21,5. Тираж 200 экз.

Заказ №

Издательство «ТОРУС ПРЕСС»

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

torus@torus-press.ru

<http://www.torus-press.ru>

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