ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 532.5

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КОНВЕКТИВНОГО ГОРЕНИЯ В ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЗАРЯДАХ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И ЕГО СМЕСЯХ С АЛЮМИНИЕМ

© 2010 г. В. Е. Храповский, В. Г. Худавердиев*

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва *Московский инженерно-физический институт (государственный университет) E-mail: khrapovsky@mail.ru Поступила в редакцию 23.12.2008

Изучено возникновение и развитие конвективного горения в зарядах с высокой пористостью из мелкодисперсного перхлората аммония и его смесях с алюминием АСД-4. Эксперименты проводили в манометрической бомбе с записью кривой давление—время и в щелевой оболочке, позволяющей одновременно осуществлять фотографическую и пьезометрическую регистрацию процесса. Особое внимание уделено смесям с повышенным содержанием алюминия. Найдены минимальные длины образцов, при воспламенении которых развивается конвективное горение или взрывной режим. Определена зависимость этих длин от концентрации алюминия в смеси. Показана возможность конвективного горения и низкоскоростной детонации в перхлорате аммония без горючей добавки. Показано, что введение алюминия вызывает воспламенение диспергируемой взвеси за фронтом конвективного горения с образованием ярко светящейся области повышенного давления (вторичной волны), которая интенсивно расширяется в обе стороны (вверх и вниз) от места возникновения. После достижения вторичной волной фронта конвективного горения возникает низко-скоростная детонация.

Полученные результаты представляют интерес для обеспечения взрывобезопасности смесей перхлората аммония с алюминием и для создания генераторов высокотемпературных взвесей с частицами алюминия.

введение

Возможность использования конвективного горения в качестве рабочего режима при создании нового поколения импульсных генераторов, стала стимулом для более глубокого изучения свойств этого процесса. Особый интерес представляют гетерогенные высокоэнергетические смеси, в частности, на основе мелкодисперсного перхлората аммония (ПХА) и алюминия. Информация, которую можно найти в литературе по конвективному горению таких смесей, весьма ограничена. В работах [1, 2] приведены результаты исследований по возникновению взрыва в смесях сравнительно крупных частиц перхлората аммония (100 мкм и более) с мелкодисперсным (~1 мкм) алюминием в зарядах насыпной плотности. Содержание алюминия в смесях варьировалось от 0 до 27.3%. Показана высокая взрывоопасность таких смесей, наиболее опасное соотношение компонентов следующее: 5% Al + 95% ПХА (с размером частиц 315-400 мкм). При использовании мелкодисперсного (~14 мкм) ПХА взрыва не наблюдалось.

В данной статье приведены результаты изучения возникновения и развития конвективного

горения в мелкодисперсном перхлорате аммония со средним размером частиц ~20 мкм и в его смесях со сферическими частицами алюминия марки АСД-4. Плотность образцов была насыпной, пористость в большинстве опытов составляла ~50%. Исследования проводили в манометрической бомбе с записью кривой давление—время, и в щелевой оболочке [3] с одновременной фотографической и пьезометрической регистрацией процесса. Изучалось влияние длины образца и соотношения содержаний алюминия и ПХА на возникновение и развитие конвективного горения.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИЗМЕРЯЕМЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Большинство опытов проведено в манометрической бомбе объемом 80 см³, в которой можно изучать горение зарядов общей массой (вместе с воспламенителем) до 10–12 г при давлениях до 300 МПа. Давление в бомбе измеряли с помощью пьезоэлектрического датчика Т-6000 типа "Kistler", сигнал от которого поступал на цифровой анализатор и выводился на компьютер. Используемая система позволяла регистрировать сигна-



Рис. 1 Характерные записи изменения давления во времени в манометрической бомбе для состава 44% АСД-4 + 56% ПХА при начальной длине образца: № 109 – 13 мм, № 110 – 18 мм, № 108 – 24 мм.

лы с разрешением до 5—10 мкс между ближайшими точками. Датчики давления калибровали динамико-статическим методом в режиме резкого сброса давления и методом сжигания в бомбе эталонной навески пироксилинового пороха. Погрешность регистрации давления не превышала 8%.

При изучении исследуемых смесей использовали технический перхлорат аммония. Механическим измельчением готовили фракцию со средним размером частиц ~20 мкм, определенным с помощью микроскопного анализа. В качестве горючего применялся алюминий марки АСД-4, состоящий из полидисперсных частиц сферической формы со средним диаметром ~4 мкм и удельной поверхностью ~0.6 м²/г. Компоненты смеси тщательно перемешивали вручную. В большинстве опытов заряд размещали в плексигласовом стаканчике с внутренним диаметром 10 мм, высотой от 20 до 80 мм, толщиной стенки 3 мм. Эксперименты с перхлоратом аммония без алюминия проводили в латунном стаканчике с внутренним диаметром 10 мм, наружным – 14 мм, длиной канала 80 мм. Воспламенение осуществляли с верхнего торца заряда с помощью 0.5 г измельченного дымного ружейного пороха (ДРП), поджигаемого нихромовой спиралью. Указанная навеска создавала давление на уровне 2.0-3.0 МПа.

Отдельные эксперименты проводили в щелевой металлической оболочке [3], в канале которой размещалась прозрачная плексигласовая втулка с внутренним диаметром 10 мм. Втулку фиксировали с торцов металлическими болтами, в одном из которых располагался воспламенитель (нихромовая спираль с 0.5 г ДРП), а в другом либо датчик давления, либо отверстие диаметром, равным диаметру плексигласовой втулки. В канале втулки находился исследуемый заряд. Воспламенение осуществляли либо со дна заряда при открытом противоположном торце оболочки, либо с верхнего торца. В последнем случае на нижнем торце размещали датчик давления, и развитие процесса проходило в замкнутом объеме. Одновременно проводили оптическую регистрацию распространения свечения по высоте щели 210 мм с помощью ждущего фоторегистра ФР-11 и запись давления датчиками T-6000, расположенными в нескольких точках по длине канала.

На рис. 1 приведены характерные записи изменения давления во времени в манометрической бомбе для состава 44% АСД-4 + 56% ПХА при разных начальных длинах образцов (L), отражающие типичные случаи, наблюдаемые в экспериментах. Первый (\mathbb{N} 109 – L = 13 мм) характерен для горения коротких зарядов, второй (\mathbb{N} 110 – L = 18 мм) – для конвективного горения, третий (\mathbb{N} 108 – L = 24 мм) – для возникновения взрывного режима.

Определение основных параметров для двух первых случаев проводили, учитывая последовательность протекания процесса. На начальной стадии происходит сгорание воспламенителя, сопровождающееся повышением давления до 2–3 МПа. В дальнейшем оно может либо сразу возрастать, либо сначала несколько снижаться, а затем увеличиваться или оставаться почти постоянным. Начало заметного роста давления после сгорания воспламенителя (точки *S* на рис. 1) связывалось с началом горения заряда. Время до начала горения принималось за время задержки его воспламенения и обозначалось t_s , соответствующее этому времени давление – P_s . Последу-

ющее горение сопровождалось диспергированием отдельных частиц и их конгломератов в объем бомбы.

По мере развития горения по заряду количество и поверхность горения диспергированных частиц увеличиваются, что приводит к повышению давления с возрастающим градиентом dP/dt. После распространения процесса на всю длину заряда новые порции диспергированных частиц в объем манометрической бомбы не поступают. Происходит лишь догорание, образовавшейся ранее взвеси. Поверхность горения начинает уменьшаться, что ведет к снижению темпа роста давления. При такой интерпретации момент достижения максимального градиента давления $(dP/dt)_m$ с координатами P_f и t_f (см. рис. 1, точка F № 110) принимали за завершение развития горения образца по всей длине. За счет горения диспергированных частиц давление возрастает до максимального значения P_m и может в течение некоторого времени оставаться на этом уровне. В дальнейшем с момента времени t_m оно начинает снижаться изза охлаждения образовавшихся продуктов. Точку M с координатами P_m , t_m принимали за окончание горения диспергированной взвеси.

Время между t_s и t_f принималось за время развития горения по длине заряда, а между t_f и t_m – за время догорания диспергируемой взвеси t_d . Зная начальную длину образца и время его горения ($t_f - t_s$), определяли среднюю скорость процесса горения W_{AV} , который протекал в интервале давлений от P_s до P_f . Догорание взвеси происходило при возрастающем от P_f до P_m давлении. Следует отметить, что в опыте № 109 также можно выделить точки S, F, M, их параметры приведены в табл. 1.

Кроме описанных выше изменений давления наблюдаются случаи (см. рис. 1, № 108), когда после начала горения образца (S), сопровождающегося повышением давления с возрастающим темпом, достигается момент N с координатами P_{nv}, t_{nv} , после которого давление резко (за ~15-25 мкс) поднимается на 30-70 МПа. В дальнейшем регистрируются колебания, затухающие с периодом 30-70 мкс. Усредненное по ним давление возрастает от среднего в начале колебаний значения P_{fv} в точке *FV* с координатами P_{fv} , t_{fv} до максимального в точке М. В данном случае процесс конвективного горения переходит во взрывной режим. Значения P_f , t_f и скорости W_{AV} в данных опытах не определяли, время догорания t_d рассчитывали как разность между t_{f_V} и t_m .

По кривым давления (№ 109, 110) оценивали какая часть образца, сгорает на стадии распространения горения по формуле

$$m_b = (P_f - P_s)/(P_m - P_s),$$

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 29 № 1 2010

а какая при догорании образующейся взвеси, как

$$m_d = (P_m - P_f)/(P_m - P_s)$$

При развитии взрывного процесса определяли долю образца m_b , сгорающего до начала резкого подъема давления P_{nv} ,

$$n_b = (P_{nv} - P_s)/(P_m - P_s);$$

при протекании взрывного режима

$$n_v = (P_{fv} - P_{nv})/(P_m - P_s);$$

при догорании диспергированной взвеси

$$m_d = (P_m - P_{fv})/(P_m - P_s).$$

Следует отметить, что проведенные оценки являются приближенными и касаются не всей начальной массы образца, а той ее части, которая при сгорании дает газообразные продукты.

Значения определяемых параметров приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Манометрическая бомба

Установлено, что в зависимости от начальной высоты образца горение в манометрической бомбе может протекать с разной скоростью и темпом нарастания давления. В случае коротких образцов оно характеризуется низкими темпом нарастания давления (0.009-0.07 МПа/мс) и скоростью горения (0.04–0.09 м/с). В других опытах при сгорании таких образцов значение максимального давления не достигало уровня запуска системы регистрации ~3 МПа. Записи p(t) не было. Плексигласовый стаканчик после опытов оставался целым, происходило лишь частичное выгорание его внутренней поверхности. Горение с такими характеристиками классифицировалось как послойное (ПГ). При наличии записи давления для него определялись описанные выше параметры (см. табл. 1). Максимальная высота образцов, при которой протекает ПГ, зависит от соотношения между АСД-4 и ПХА. Наименьшее значение высоты (8 мм) наблюдается для стехиометрического состава, содержащего 28% алюминия. При увеличении и уменьшении концентрации АСД-4 эта величина возрастает. При 68% алюминия в смеси образцы сгорали в послойном режиме при максимально возможной в манометрической бомбе высоте образца 80 мм. При большем содержании АСД-4 (80%) после опыта в плексигласовом стаканчике оставалось много несгоревшей спекшейся взвеси, что указывает на заметную неполноту реакции.

При высоте образца больше определенного значения L_{minkg} (которое в табл. 1 отмечено курсивом) возникал и развивался режим горения со скоростями распространения от 1 до 60 м/с. Такой режим принимался за конвективное горение

| | Про- цесс | ШΓ | Π | Π | $K\Gamma$ | KΓ | ΠΓ | $K\Gamma$ | KΓ | ПΓ | Π | KГ | KΓ | ШΓ | Ш | $K\Gamma$ | KΓ | B3P | ΠΓ | $K\Gamma$ | KΓ | KΓ | B3P | ШΓ | KГ | B3P | B3P | B3P | ШГ | Ξ | $K\Gamma$ | $K\Gamma$ | KΓ | КГ | KΓ | B3P | ПΓ | |
|-----------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-----------|-------|------|-----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|--------|-------|-----------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-----------|-----------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | m_d^{d}, ω_0^{d} | Ι | Ι | I | 24 | 13 | I | 53 | 59 | I | I | 54 | 35 | Ι | I | 57 | 82 | 39 | I | 68 | 30 | 23 | 28 | 29 | 13 | 21 | 6 | 38 | 32 | Ι | 89 | 69 | 68 | 43 | 45 | 69 | 33 | I |
| | <i>س</i> ر. س | | Ι | Ι | I | I | I | I | I | Ι | Ι | I | - | Ι | Ι | I | I | 60 | I | I | I | I | 24 | I | I | 60 | 54 | 29 | I | Ι | I | I | I | I | Ι | 26 | Ι | I |
| | $m_b, \\ \%$ | Ι | Ι | Ι | 76 | 87 | 1 | 47 | 41 | Ι | Ι | 46 | 65 | Ι | Ι | 43 | 18 | 1 | I | 32 | 70 | 77 | 48 | 71 | 87 | 19 | 37 | 33 | 68 | Ι | 11 | 31 | 32 | 57 | 55 | 5 | 67 | I |
| [-4 | t_d , MC | Ι | I | Ι | 14.5 | 6.5 | 1 | 99 | 26 | Ι | Ι | 28 | 10.3 | Ι | Ι | 0.6 | 11.5 | 1.5 | I | 91 | 100 | 1.0 | 1.0 | 100 | 3.4 | 1.1 | 1.7 | 1.5 | 267 | Ι | 116 | 59.0 | 23.0 | 6.0 | 22.5 | 34.0 | 296 | 769 |
| іем АСД | W_{AV} , M/C | I | Ι | I | 2.8 | 2.3 | I | 1.8 | 3.3 | I | I | 1.7 | 6.6 | Ι | I | 13 | 46 | Ι | I | 3.0 | 1.8 | 6.9 | Ι | 0.05 | 6.0 | I | I | Ι | 0.04 | Ι | 30.0 | 27.0 | 57.0 | 16.3 | 7.6 | Ι | 0.09 | 0.21 |
| с алюмини | $(dP/dt)_m,$ MIIa/Mc | Ι | I | Ι | 2.76 | 4.8 | I | 1.3 | 54 | Ι | Ι | 1.5 | 30.4 | Ι | I | 40 | 38 | Ι | I | 1.8 | 1.2 | 160 | Ι | 0.009 | 10.6 | | | Ι | 0.02 | I | 6.0 | 17.6 | 24.0 | 134.4 | 34.2 | Ι | 0.07 | 0.02 |
| виномм | $\stackrel{P_m}{\operatorname{MIIa}}$ | Ι | Ι | Ι | 38.8 | 49.3 | I | 29.1 | 95 | Ι | Ι | 28 | 83.5 | Ι | Ι | 28 | 33.3 | 48 | I | 12.1 | 9.6 | 22.3 | 30.7 | 4.7 | 14.2 | 20.0 | 27.0 | 46.0 | 9.5 | Ι | 39.4 | 35.4 | 41 | 61.4 | 71.0 | 75.7 | 23.5 | 13.7 |
| хлората а | $P_f(P_{n_{\mathrm{U}}}), M\Pi a$ | - | Ι | Ι | 30.3 | 43.7 | I | 14.6 | 40 | Ι | Ι | 14 | 55 | - | Ι | 13 | 8.4 | (1.8) | I | 4.8 | 7.4 | 17.4 | (15.6) | 4.2 | 12.7 | (4.2) | (11.2) | (17.5) | 7.1 | Ι | 6.5 | 12.7 | 15.0 | 36.0 | 40.0 | (8.9) | 16.4 | 8.0 |
| ами пер | $P_{s,}$ MIIa | — | Ι | Ι | 3.6 | 5.0 | I | 1.6 | 2.1 | - | Ι | 2.0 | 2.0 | — | Ι | 1.6 | 2.9 | 1.4 | I | 1.4 | 2.3 | 1.0 | 1.6 | 3.0 | 2.4 | 0.4 | 2.0 | 3.2 | 1.9 | Ι | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 5.0 | 2.0 | 1.7 |
| co cmec: | t _m , MC | - | Ι | Ι | 51.9 | 60.0 | Ι | 119 | 78.5 | Ι | Ι | 106.5 | 65 | Η | Ι | 13.06 | 23.4 | 15.4 | Ι | 105.9 | 123.0 | 18.5 | 20.0 | 284 | 32.8 | 20.0 | 24.5 | 22.0 | 867 | Ι | 138 | 112 | 44 | 34.1 | 45 | 47.5 | 1310 | 1214 |
| OIIbITOB | $t_f(t_{n_V}),$ MC | Ι | Ι | Ι | 37.3 | 53.5 | Ι | 53 | 53 | Ι | Ι | 78 | 54.7 | Ι | Ι | 13 | 11.9 | (13.9) | Ι | 15.2 | 23.0 | 17.5 | (19.0) | 184 | 29.4 | (18.9) | (22.2) | (20.5) | 600 | Ι | 22.0 | 53.2 | 21.3 | 28.1 | 22.5 | (13.2) | 1014 | 445 |
| лытаты (| t _s , MC | Ι | Ι | Ι | 11.9 | 18.8 | Ι | 31 | 28.5 | Ι | Ι | 55 | 42.5 | Ι | Ι | 11.2 | 11.3 | 12 | Ι | 10.8 | 13.0 | 14.0 | 16.0 | 44.0 | 26.0 | 11.6 | 18.0 | 18.5 | 115 | Ι | 21.0 | 52.1 | 20.6 | 24.4 | 13.3 | 13.0 | 134 | 70.6 |
| І. Резу | Пори- стость, % | 50 | 53 | 49 | 53 | 51 | 49 | 50 | 46 | 57 | 51 | 53 | 52 | 58 | 61 | 64 | 55 | 55 | 52 | 53 | 50 | 50 | 48 | 56 | 52 | 57 | 54 | 54 | 54 | 54 | 54 | 54 | 53 | 51 | 51 | 51 | 52 | 51 |
| Таблица | Плот- ность, г/см ³ | 0.97 | 0.92 | 1.00 | 0.92 | 0.95 | 1.01 | 1.00 | 1.07 | 0.87 | 1.02 | 0.94 | 0.97 | 0.86 | 0.80 | 0.75 | 0.92 | 0.92 | 1.03 | 1.00 | 1.06 | 1.06 | 1.10 | 0.98 | 1.08 | 0.96 | 1.02 | 1.02 | 1.06 | 1.06 | 1.06 | 1.06 | 1.07 | 1.13 | 1.12 | 1.13 | 1.17 | 1.23 |
| | Длина, мм | 51 | 50 | 64 | 72 | 79 | 26 | 40 | 80 | 19 | 30 | 39 | 80 | 14 | 19 | 24 | 29 | 35 | 8 | 13 | 18 | 24 | 29 | 13 | 18 | 20 | 24 | 40 | 18 | 30 | 30 | 30 | 41 | 60 | 70 | 80 | 80 | 79 |
| | Macca, r | 3.8 | 3.6 | 5.0 | 5.2 | 5.9 | 2.5 | 3.1 | 6.7 | 1.3 | 2.4 | 2.9 | 6.1 | 1.1 | 1.4 | 1.47 | 2.4 | 2.8 | 0.67 | 1.01 | 1.50 | 2.00 | 2.52 | 0.96 | 1.52 | 1.50 | 1.93 | 3.19 | 1.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 3.5 | 5.3 | 6.8 | 7.1 | 7.5 | 9.2 |
| | AI/IIXA | 0/100 | 0/100 | 0/100 | 0/100 | 0/100 | 5/95 | 5/95 | 5/95 | 10/90 | 10/90 | 10/90 | 10/90 | 21/79 | 21/79 | 21/79 | 21/79 | 21/79 | 28/72 | 28/72 | 28/72 | 28/72 | 28/72 | 44/56 | 44/56 | 44/56 | 44/56 | 44/56 | 54/46 | 54/46 | 54/46 | 54/46 | 54/46 | 54/46 | 54/46 | 54/46 | 68/32 | 80/20 |
| | № опыта | 224 | 298 | 225 | 226 | 223 | 174 | 172 | 173 | 171 | 250 | 168 | 169 | 243 | 245 | 242 | 247 | 248 | 296 | 295 | 111 | 112 | 113 | 109 | 110 | 186 | 108 | 105 | 159 | 309 | 307 | 308 | 254 | 265 | 257 | 165 | 196 | 193 |

42

ХРАПОВСКИЙ, ХУДАВЕРДИЕВ

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 29 № 1 2010

и обозначался КГ. Величина L_{minkg} зависит от концентрации алюминия; ее минимальное значение (13 мм) регистрировалось на составе с 28% АСД-4, при увеличении и уменьшении содержания АСД-4 значение L_{minkg} возрастало. Для зарядов с одинаковым составом смеси начало конвективного горения при высоте L_{minkg} начинается с меньшим временем задержки t_s , чем горение образцов с меньшей длиной. Давление P_s меняется незначительно.

В трех параллельных опытах (\mathbb{N} 307–309) со смесью, содержащей 54% АСД-4, проведенных в одинаковой постановке при минимальной высоте $L_{minkg} = 30$ мм, в конвективном режиме сгорели только два образца. Основные параметры: скорости горения W_{AV} , давления P_s , P_m отличались незначительно (см. табл. 1).

Режим конвективного горения наблюдался также для состава, не содержащего алюминий. Перхлорат аммония сгорал в этом режиме, начиная с высоты образца 72 мм. Давление P_s для него было выше, чем для составов с АСД-4 и составляло 3.6, 5.0 МПа при разных начальных высотах (см. табл. 1).

Максимальная концентрация алюминия в смеси, при которой развивалось конвективное горение, составляла 54%. Для этого состава при высоте образца 60 мм (\mathbb{N} 265) наблюдалось двухстадийное увеличение P(t) после сгорания воспламенителя (рис. 2). При других высотах такого эффекта не было.

При дальнейшем увеличении начальной длины образца регистрируется возникновение взрывного процесса (см. рис. 1, № 108). Минимальная длина L_{minv} , при которой наблюдался такой режим, также зависит от концентрации алюминия в смеси. Ее значение (в табл. 1 выделена полужирным курсивом) изменяется от 20 мм, при содержании АСД-4 44%, до 35 мм, при уменьшении его доли до 21%. Увеличение содержания алюминия до 54% приводит к возрастанию L_{minv} до 80 мм. Из-за ограничения длины плексигласовой втулки (80 мм) при других концентрациях АСД-4 взрывное горение не регистрировали.

С учетом полученных данных можно отметить, что наиболее взрывоопасным является состав, содержащий 44% алюминия. Он имеет наименьшую высоту образца, при которой конвективное горение развивается до взрыва. Для него минимальна разность длин, при которых возникают конвективное горение (18 мм) и взрывной процесс (20 мм), а время начала горения заряда t_s уменьшается с увеличением длины. При других соотношениях алюминия и ПХА этого эффекта не наблюдалось. Данный результат отличается от полученного в работах [1, 2], что можно объяснить разным размером используемых частиц окислителя и горючего.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 29 № 1 2010



Рис. 2. Изменение давления во времени в манометрической бомбе для состава 54% АСД-4 + 46% ПХА при высоте образца 60 мм.

Следует отметить, что при длине образца L_{minv} давление P_{nv} обычно ниже давления P_f , при котором заканчивается конвективное горение заряда с меньшей длиной.

В случае развития взрывного процесса плексигласовый стаканчик после опыта полностью разрушался и сгорал. После опыта его остатков в объеме бомбы не обнаруживалось, и фиксировалось большое количество сажи. Значение максимального давления в таких опытах возрастало больше, по сравнению с увеличением веса образца, сгорающего при меньшей длине в конвективном режиме. Из сравнения результатов опыта № 110, в котором протекало КГ, с опытом № 108, в котором оно переходило во взрыв, видно, что соотношение масс смесей для них составило 1.93/1.52 = 1.27, а соотношение значений максимального давления 27/14.2 = 1.90. Больший рост P_m , возможно, связан с разрушением и газификацией плексигласовой втулки и взаимодействием образовавшихся продуктов с продуктами горения смеси.

Относительное количество вещества, реагирующего при взрывном режиме (m_v), зависит от состава смеси и изменяется от 24 до 60%. Доля вещества (m_b), сгорающего до начала взрывного процесса (t_{nv}), составляет от 1 до 48%. Наименьшие ее значения (1 и 5%) наблюдаются при содержании алюминия 21% (№ 248) и 54% (см. табл. 1, № 165).

Для получения дополнительных данных о механизме процесса определяли скорости послойного горения смесей АСД-4 с перхлоратом аммония насыпной плотности на воздухе (0.1 МПа). Эксперименты проводили в трубке из поливинилхлорида с внутренним диаметром 6 мм и толщиной стенки 1 мм при поджигании с верхнего

| № опыта | ΑΙ/ΠΧΑ | Масса, г | Длина, мм | Плотность, г/см ³ | Пористость, % | Скорость горе- ния, мм/с |
|---------|--------|----------|-----------|---------------------------------|------------------|-----------------------------|
| 1 | 5/95 | 1.8 | 80 | 0.78 | 60 | 0.48 |
| 2 | 10/90 | 1.8 | 85 | 0.75 | 62 | 0.59 |
| 3 | 21/79 | 2.0 | 85 | 0.83 | 60 | 0.63 |
| 4 | 28/72 | 2.1 | 80 | 0.86 | 59 | 0.73 |
| 5 | 44/56 | 1.9 | 80 | 0.83 | 63 | 1.16 |
| 6 | 54/46 | 2.3 | 81 | 1.01 | 56 | Трудно воспл. |
| 7 | 68/32 | 2.6 | 76 | 1.21 | 50 | Нет воспл. |

Таблица 2. Скорости послойного горения на атмосфере смесей АСД-4 с перхлоратом аммония

торца. Нижний торец был закрыт. Длина образцов составляла ~ 80 мм. Измерялось время горения по всей длине, а затем вычислялась скорость горения. Результаты представлены табл. 2. Скорости послойного горения растут с увеличением



Рис. 3. (№ 235) Фоторегистрограмма развития процесса свечения по длине образца (*a*) и записи изменения давление во времени (*б*) на расстояниях B = 35 мм, D = 95 мм, F = 155 мм, H = 225 мм от границы с воспламенителем для ПХА в щелевой оболочке при воспламенении снизу; длина образца – 251 мм, плотность – 0.83 г/см³, пористость 57%; 1 – расширение полости за счет поджатия нижней границы ПХА давлением, создаваемым при сгорании воспламенителя; 2 – конвективное горение; 3 – низкоскоростная детонация; \Box – местоположение фронта свечения.

концентрации алюминия от 0.48 (при 5%) до 1.16 мм/с (при 44%). Образцы с содержанием 54% АСД-4 после длительного (10–20 с) нагревания пламенем сгорали примерно на 5 мм и затем затухали. При последующих воспламенениях наблюдалась аналогичная картина. Стабильного распространения послойного горения не происходило. Смесь с содержанием 68% АСД-4 воспламенить не удалось.

Щелевая оболочка

Для выяснения возможности развития взрыва в ПХА без горючей добавки (алюминия) был поставлен эксперимент (№ 235) в щелевой оболочке с одновременной оптической регистрацией развития воспламенения по высоте щели и давления в нескольких точках по длине заряда. Методика проведения таких экспериментов подробно описана в работе [3]. Образец воспламеняли с нижнего закрытого торца, используя 0.5 г ДРП. Высота насыпного слоя ПХА составляла 251 мм, плотность 0.83 г/см³, пористость 57%. Верхний торец был открыт. Оптическая запись представлена на рис. За. Записи давления на расстояниях 35, 95, 155, 225 мм приведены на рис. 36. Все расстояния указаны от начального положения нижней границы исследуемого слоя. Свечение начинается с нижней кромки щели, которая находилась на высоте 26 мм от воспламенителя. Сначала наблюдается движение ровного фронта свечения (1) со скоростью 20 м/с, которое соответствует движению границы раздела между продуктами сгорания воспламенителя и нижним торцом образца [3, 5]. С высоты 53 мм начинается развитие свечения с рваным фронтом (2), характерным для конвективного горения; его скорость возрастает от 35 до 210 м/с. Начиная со 195 мм, происходит распространение фронта свечения (3) со скоростью 1700 м/с, соответствующей процессу низкоскоростной детонации (НСД) [3-5], который развивается за счет сильной волны сжатия.

Запись давления датчика на высоте 225 мм (*E*, рис. 36), регистрирующего НСД, начинается с

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 29 № 1 2010

резкого подъема давления до 170 МПа, который отождествлялся с сильной волной сжатия. Синхронизация оптической записи с записями давления осуществлялась по этой волне. Под ее воздействием в исходной смеси происходит реакция, сопровождающаяся свечением. Принималось, что начало свечения на оптической записи на высоте 225 мм соответствует середине первоначального подъема давления на записи датчика Е (обозначено значком []). Зная скорость съемки и масштаб, определялось местоположение фронта свечения 🗌 на датчиках, расположенных ниже. При указанной синхронизации оказалось, что перед фронтом свечения также фиксируется волна сжатия на начальной стадии записи давления. Ее амплитуда меняется от 5 (датчик B на высоте 35 мм) до 20 MПа на расстояниях 95 и 155 мм. Переход конвективного горения в низкоскоростную детонацию, происходящий с непрерывно возрастающей скоростью, классифицируется как переход по первому типу [4]. Переход по второму типу связан с возникновением за фронтом конвективного горения вторичной волны давления, которая догоняет первичный фронт и переводит процесс в низкоскоростную детонацию. Таким образом, на мелкодисперсном ПХА насыпной плотности без горючей добавки (алюминия) зафиксировано развитие конвективного горения и переход его в низкоскоростную детонацию.

Результаты, полученные в манометрической бомбе, показывающие отсутствие конвективного горения на коротких образцах ($L < L_{minkg}$), можно объяснить действием нескольких факторов. Первый – заполнение имеющихся в образце пор охлажденными продуктами сгорания воспламенителя, которые затрудняют их последующий прогрев и воспламенение, а следовательно, возникновение конвективного горения. На влияние этого фактора обращалось внимание в работе [4]. Второй – уплотнение образцов под действием давления, создаваемого воспламенителем. Заряды с небольшой высотой под действием давления уплотняются быстрее и до большей плотности, что уменьшает размер пор, из-за этого затрудняются проникновение в них высокотемпературных продуктов сгорания воспламенителя и воспламенение их поверхности. Третий - повышение теплопроводности образцов с увеличением концентрации алюминия, приводящее к росту затрат тепла на прогрев всего образца и снижению затрат тепла на прогрев и воспламенение пор в нем. На заметное влияние этого фактора указывают следующие результаты. С возрастанием содержания алюминия от 28 до 68% увеличиваются: времена задержки воспламенения заряда (см. табл. 1); минимальные длины L_{minkg} , при которых начинается конвективное горение; отсутствует устойчивое послойное горение образцов на воздухе с содержанием 54% (и более) алюминия в

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 29 № 1 2010

смеси. Увеличением теплопотерь можно объяснить результат, свидетельствующий об отсутствии горения образцов в манометрической бомбе с содержанием 68% АСД-4 при замене оболочки из плексигласа на латунь. Увеличение L_{minkg} с уменьшением содержания алюминия ниже стехиометрического можно объяснить снижением энергетических характеристик таких смесей. Этот же фактор следует учитывать и при повышенных (54% и выше) концентрациях алюминия. Какой из перечисленных выше факторов является определяющим, выделить сложно: по-видимому, каждый из них оказывает влияние.

Из кривых p(t), полученных в экспериментах в манометрической бомбе с возникновением взрывного процесса, следует, что давление P_{v} , при котором начинается его резкий подъем, ниже давления $P_{f_{1}}$ при котором заканчивается конвективное горение в образцах такого же состава, но меньшей длины (см. рис. 1, табл. 1). Оценки относительного количества заряда, сгоревшего до начала взрывного процесса, показывают на низкую полноту сгорания образца до момента t_{nv} . Основываясь на этих результатах, можно предположить, что при взрывном протекании процесса на стадии конвективного горения, предшествующей резкому подъему давления, сгорает незначительное количество смеси. Большая ее часть выбрасывается и образует взвесь, которая в дальнейшем быстро воспламеняется по большой поверхности, а это приводит к интенсивному росту давления. Разрушение и сгорание плексигласовой оболочки указывает, что воспламенение взвеси протекает не в свободном объеме манометрической бомбы, а в канале оболочки.

Для проверки влияния перечисленных факторов был поставлен эксперимент (№ 249) со смесью 54% АСД-4 + 46% ПХА в щелевой установке. Образец располагался в нижней части канала, его высота составляла 105 мм, плотность — 0.86 г/см³, пористость – 62%. Верхняя часть канала (150 мм) была свободна, в конце ее размещался болт - воспламенитель с 0.5 г ДРП, с помощью которого осуществлялось воспламенение смеси сверху. Внизу располагался болт с отверстием для датчика давления. Датчики давления размещались следующим образом: внизу у торца образца и сбоку на расстояниях 10, 110 и 200 мм от него. Описанная постановка эксперимента соответствовала манометрической бомбе с длинным каналом, в которой давление регистрировалось двумя датчиками, расположенными в образце (у дна образца и на расстоянии 10 мм от него), и двумя датчиками в объеме, на расстояниях 5 и 105 мм от начального положения его верхней границы. Оптическая запись представлена на рис. 4а. Кривые давления приведены на рис. 46. Датчик Н расположен у дна; F на расстоянии 10 мм от дна; D - 110 мм от дна; B - 200 мм от дна. Синхронизация оптиче-



Рис. 4. (№ 249): a — фоторегистрограмма развития процесса свечения по длине; δ — кривые изменения давления во времени на расстояниях B = 200 мм, D == 110 мм, F = 10 мм, H = 0 мм от дна образца; воспламенение сверху в свободном объеме. Смесь 54% ACД-4 + 46% ПХА; длина образца — 105 мм, плотность — 0.86 г/см³, пористость — 62%; I - фронт свечения продуктов сгорания воспламенителя, 2 - движение верхнего торца образца под действием продуктов сгорания воспламенителя, <math>3 — прерывистый фронт конвективного горения в смеси, 4 - возникновение и развитие вторичной волны давления.

ской записи с кривыми давления проводилась по моменту достижения фронтом области с повышенной яркостью свечения (4, рис. 4*a*) донного датчика. Этому моменту соответствует значок \bigcirc в середине резкого подъема давления на датчике *H*. Анализируя оптические и пьезометрические записи одновременно можно отметить следующие основные результаты.

На начальной стадии (1, рис. 4*a*) происходит движение продуктов сгорания воспламенителя по свободному объему канала со скоростью ~100 м/с. Этой стадии соответствует подъем давления на датчиках *B* и *D* (см. рис. 4*б*), расположенных над верхним торцом заряда, до ~20 МПа.

На следующей стадии, протекающей от первоначального положения верхней границы заряда (105 мм) до высоты 67 мм от дна, скорость движения переднего фронта (2, рис. 4*a*) снижается до 12 м/с. Непрерывность и достаточная яркость его свечения сохраняются. На этой стадии происходит движение верхней границы образца одновременно с ее послойным горением. Давление на датчиках *B* и *D* при этом слабо возрастает до 25 МПа.

На высоте 67 мм возникает конвективное горение (3, рис. 4*a*), с прерывистым фронтом свечения. Таким образом, длина заряда до возникновения конвективного горения уменьшается со 105 до 67 мм в 1.57 раза. Примерно во столько же раз увеличивается средняя плотность образца – с 0.86 до ~1.35 г/см³. Скорость конвективного горения растет по мере распространения от 60 (на начальной стадии) до 80 м/с (у дна). Давление во фронте на расстоянии 10 мм от дна (обозначено значком \Box на датчике *F*) соответствует на начальной стадии его записи и составляет ~35 МПа.

В последующем за передним фронтом конвективного горения через 0.2 мс на расстоянии ~30 мм от дна возникает область более яркого свечения (4, рис. 4а), которая быстро развивается в обе стороны от места возникновения. На записи давления датчиком F, возникновение этой области отмечено значком О. Давление, регистрируемое датчиком F, быстро повышается до максимального значения 470 МПа, а давление на донном датчике Н в этот момент (4.45 мс) не превышает 2 МПа. По мере расширения этой области по высоте канала оболочки давление на датчике F начинает уменьшаться, а давление на прилегающих к нему датчиках D и H возрастать. Максимальное давление ~600 МПа регистрируется донным датчиком.

Основываясь на результатах этого эксперимента, можно утверждать, что резкое повышение давления в манометрической бомбе при длинах образца, равных или выше L_{minv} , связано с возникновением за фронтом конвективного горения в канале плексигласовой втулки области повышенного давления. Известно [3-7], а также показано в данной работе (см. табл. 1), что при развитии конвективного горения происходит диспергирование большого количества взвеси. Отмеченный рост давления связывали с ее воспламенением. Аналогичные результаты с воспламенением взвеси за фронтом конвективного горения, которое приводило к подъему давления, получены ранее при использовании пикриновой кислоты и смесей ПХА с полистиролом [5, 6]. Для смесей ПХА с алюминием таких данных в литературе не было.

С учетом описанного выше эксперимента можно объяснить данные о влиянии длины заряда на возникновение и развитие конвективного горения, полученные в манометрической бомбе. При малых длинах заряда ($<L_{minkg}$) происходят только уплотнение заряда под действием продук-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 29 № 1 2010

тов сгорания воспламенителя и его послойное горение. В интервале длин от L_{minkg} до L_{minv} возникает и развивается конвективное горение. Интенсивного воспламенения диспергированных продуктов не происходит. При больших длинах уже создаются условия для быстрого воспламенения диспергированной взвеси, что вызывает рост давления в манометрической бомбе.

Для определения минимальных концентраций алюминия в смесях с ПХА, при которых возникают области повышенного давления в диспергированной при конвективном горении взвеси, был проведен эксперимент в щелевой оболочке (№ 237) со смесью, содержащей 5% АСД-4. Длина образца составляла 184 мм, плотность 0.81 г/см³, пористость 59%. Воспламенитель 0.5 г ДРП и 24 мм образца размещались в канале металлического болта, расположенного ниже начала щели, поэтому эта часть не регистрировалась на пленке. На оптической записи плохо видно свечение на начальной стадии, поэтому она не приводится. Вместо нее представлен негатив этой записи (рис. 5а), на которой передний фронт свечения выделен штрих-пунктирной линией. Расстояния отсчитываются от первоначального положения нижнего торца смеси. Записи давления во времени датчиками B, D, F, H на расстояниях 28, 88, 148, 218 мм соответственно представлены на рис. 5б.

Синхронизация оптической записи с кривыми давления проводилась по волне сжатия в низкоскоростной детонации на датчике F, расположенном на высоте 148 мм, вблизи места ее возникновения. Переднему фронту свечения в этом месте ставилось в соответствие максимальное давление (символ \bigcirc) на кривой F (см. рис. 5 δ) на стадии его интенсивного подъема. С учетом масштаба по времени и высоте щели рассчитывалось местоположение фронта КГ (отмеченного значком \square) на записи давления датчика D.

На начальной стадии (см. рис. 56) видно распространение ровного фронта свечения (1) со скоростью ~27 м/с. Основываясь на работах [3, 5], описывающих развитие свечения в насыпных составах при поджигании с закрытого торца, можно утверждать, что этому фронту соответствует движение границы раздела между продуктами сгорания воспламенителя и нижним торцом образца. На записи датчика B, расположенного в данной области, этому режиму соответствует возрастающее за счет сгорания воспламенителя давление от 2 до 20 МПа за время до 1.5 мс.

На высоте 82 мм возникает конвективное горение (2, рис. 5*a*). Скорость его фронта возрастает от 130 (82 мм) до 250 м/с (140 мм). Местоположение переднего фронта свечения (отмечено значком \Box) на высоте 88 мм находится на начальной

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 29 № 1 2010



Рис. 5. (№ 237): a – негатив оптической записи развития свечения по длине образца: I – расширение полости под действием давления воспламенителя, 2 – конвективное горение, 3 – возникновение области повышенного давления за фронтом конвективного горения, 4 – низкоскоростная детонация, 5 – истечение взвеси; 6 – записи давления во времени на расстояниях B = 28 мм, D = 88 мм, F = 148 мм, H = 218 мм. Смесь 5% АСД-4 + 95% ПХА, длина образца – 184 мм, пористость – 59%, плотность – 0.81 г/см³, воспламенение снизу.

стадии подъема давления, регистрируемого датчиком D (рис. 56).

В последующем за передним фронтом конвективного горения на расстоянии 90 мм через 0.3 мс регистрируется область с повышенной яркостью свечения (вторичная волна) (*3*, рис. 5*a*), которую связывали с воспламенением диспергированной взвеси. Эта область быстро развивается в обе стороны (вверх и вниз) от места возникновения, и, после ее взаимодействия с передним фронтом конвективного горения начинает развиваться низкоскоростная детонация со скоростью 1900 м/с. Расстояние, на котором возникает НСД (150 мм), на этом составе меньше высоты появления НСД для перхлората аммония без алюминия (195 мм).

Началу свечения во вторичной волне, возникающей за фронтом КГ, соответствует резкий подъем давления от 75 до 170 МПа на датчике D (отмеченный цифрой 3 рис. 5 δ), расположенном вблизи места его возникновения. Повышенное давление в дальнейшем регистрируется датчиком B, расположенном ниже, и датчиком F, расположенном выше. Таким образом, можно отметить, что возникновение вторичной волны сопровождается повышением давления.

Последующее увеличение свечения (5, рис. 5*a*) на оптической записи связывали с разрушением плексигласовой втулки и вытеканием образовавшихся продуктов через щель металлической оболочки, что сопровождается снижением давления.

Из сравнения данной фоторегистрограммы с оптической записью развития конвективного горения в ПХА без алюминия (см. рис. 3*a*) следует, что добавление к ПХА небольших концентраций АСД-4 (5%) приводит к изменению характера конвективного горения, а именно к возникновению области повышенного давления за фронтом конвективного горения. Появление этой области, по-видимому, связано с воспламенением алюминия.

Воспламенение диспергированной взвеси за фронтом конвективного горения можно использовать в генераторах, обеспечивающих создание облака взвеси с частицами алюминия, которое затем воспламеняется и сгорает, что приводит к существенному повышению давления.

выводы

1. Получены систематические результаты по развитию конвективного горения высокопористых зарядов из ПХА и его смесей с алюминием (АСД-4) в манометрической бомбе. Показано существование минимальных длин образцов, при которых возникает конвективное горение или осуществляется его переход во взрывной процесс. Наименьшие значения длин наблюдаются соответственно для составов с 28 и 44% алюминия. В случае коротких зарядов происходят уплотнение образца и его послойное горение.

2. Установлена возможность развития конвективного горения и перехода его в низкоскоростную детонацию с непрерывным возрастанием скорости конвективного горения по длине и давления во фронте пламени на мелкодисперсном перхлорате аммония (без добавки алюминия).

3. Показано, что введение алюминия изменяет характер перехода горения во взрывной режим. Такой переход сопровождается образованием области повышенного давления (вторичной волны) за фронтом конвективного горения. Взаимодействие этой волны с фронтом пламени приводит к возникновению низкоскоростной детонации.

Авторы выражают благодарность главному научному сотруднику ИХФ РАН А.А. Сулимову за помощь в проведении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-03-32097, проект № 09-03-00229).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Андреев В.К., Рогожников В.М. // В кн. Теория взрывчатых веществ. М.: Высш. школа, 1967. С. 163.
- 2. Андреев В.К., Рогожников В.М. // Там же. С. 176.
- 3. Храповский В.Е., Сулимов А.А., Ермолаев Б.С. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 11. С. 99.
- Беляев А.В., Боболев В.К., Коротков А.И. и др. // Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1983.
- 5. Ермолаев Б.С., Сулимов А.А., Окунев В.А., Храповский В.Е. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 1. С. 65.
- 6. Беликов Е.П., Храповский В.Е., Ермолаев Б.С., Сулимов А.А. // Там же. 1990. Т. 26. № 4. С. 101.