

## ОЦЕНКА СКОРОСТЕЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ НЕИДЕАЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИИ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ НИТРОМЕТАН – ПЕРХЛОРАТ АММОНИЯ – АЛЮМИНИЙ

© 2023 г. Б. С. Ермолаев<sup>1\*</sup>, П. В. Комиссаров<sup>1,2</sup>, С. С. Басакина<sup>1,2</sup>, В. В. Лавров<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черногловка, Россия

\*E-mail: boris.ermolaev44@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2022;  
после доработки 13.12.2022;  
принята в печать 20.12.2022

Проведено математическое моделирование неидеальной детонации трехкомпонентных смесей нитрометана (НМ) и перхлората аммония (ПХА) с большим избытком алюминия. Использована модель, разработанная ранее, в которой экзотермическое превращение смеси протекает в три стадии, включающих разложение НМ и ПХА и диффузионное горение алюминия. Расчеты дали хорошие согласие с опытными данными по скорости детонации в стальных оболочках диаметром 18 мм с варьированием в широком диапазоне содержания НМ и соотношения Al/ПХА в смесях. Значения констант скоростей превращения НМ и ПХА, которые использовались при моделировании детонации тройных смесей, определялись из наилучшего согласия расчетов с экспериментами со смесью НМ + 54% ПХА по установлению зависимости скорости детонации от диаметра заряда. Показатели степени по давлению были положены равными единице. При изменении соотношения компонентов расчеты, проведенные с теми же константами превращения, дали хорошее согласие с опытными данными. Именно на этом основании выбранные значения использовались для расчетов детонации тройных смесей. Низкая скорость превращения ПХА по сравнению с НМ приводит к тому, что длина зоны реакции детонационной волны достигает 10 мм. Количество сгоревшего ПХА составляет чуть меньше половины в смесях с соотношением Al/ПХА 1 : 1 и чуть больше одной трети при отношении Al/ПХА 2 : 1.

*Ключевые слова:* математическое моделирование, скорость экзотермического превращения, неидеальная детонация, смесевые взрывчатые вещества, нитрометан, перхлорат аммония, алюминий.

DOI: 10.31857/S0207401X23090029, EDN: EDATSQ

### ВВЕДЕНИЕ

Механизм взрывчатого превращения и детонационные свойства смесей, состоящих из компонентов, которые разлагаются с существенно различающимися скоростями, представляют не только теоретический, но и практический интерес [1]. В качестве примера можно привести задачи, в которых необходимо сохранить избыточное горючее в составе смеси для последующего дореагирования с внешним окислителем. Такие смеси в условиях практического применения детонируют в неидеальном режиме со скоростями и давлениями, значительно уступающими характеристикам бризантных взрывчатых веществ. Однако именно энергия медленно разлагающихся ком-

понентов, которая выделяется за поверхностью Чепмена–Жуге, или избыток горючей добавки, догорающей при расширении продуктов детонации или в окислительной атмосфере окружающей среды, позволяют при определенных условиях обеспечить заметный прирост эффективности взрывного воздействия [2–4].

Для поиска новых составов взрывчатых смесей и последующей оптимизации условий их эксплуатации необходимо иметь информацию о скоростях экзотермического превращения и взаимодействия компонентов, которая в настоящее время не может быть получена экспериментальным путем. Общепринятый способ получать необходимые сведения (см., например, [5–7]) основан

на математическом моделировании процесса детонации с использованием экспериментальных данных по зависимости скорости детонации ( $D$ ) от диаметра заряда ( $d$ ) и свойств оболочки. Для калибровки уравнений скорости реакции, как правило, проводится серия расчетов, в которых варьируются значения констант скоростей экзотермического превращения, закладываемые в модель, и выбираются те их значения, при которых достигается наилучшее согласие расчетов с экспериментом.

В данной статье в качестве объекта исследования выбраны тройные смеси нитрометан (НМ) – перхлорат аммония (ПХА) – алюминий (Al). В этих смесях НМ используется как сенсibilизатор, ПХА служит окислителем, а алюминий, который берется в большом избытке (соотношение Al/ПХА варьируется от 1 : 1 до 2 : 1), предназначен для получения дополнительной энергии от догорания вне зоны реакции детонационной волны в окружающей среде (воздух или вода). Естественно предположить, что экзотермическое превращение в этих смесях проходит в несколько стадий, которые включают в себя разложение НМ, разложение ПХА, взаимодействие продуктов разложения НМ и ПХА и горение частиц алюминия в среде окисляющих реагентов.

Теоретическое исследование неидеальной детонации и скоростей превращения компонентов тройных смесей НМ/ПХА/Al приведено в нашей работе [8]. В качестве экспериментальной базы использованы литературные данные по детонации смесей НМ с ПХА в тонкостенных стальных оболочках [9] и детонации чистого ПХА и ПХА в смесях с порошками алюминия в целлофановых оболочках [10, 11].

Эксперименты со смесями НМ с ПХА [9] проводили на зарядах диаметром от 5 до 40 мм при варьировании соотношения компонентов и размера частиц ПХА. Скорости детонации охватывали широкий диапазон значений – от 5300 до 6800 м/с и изменялись на 500–700 м/с при изменении диаметра заряда и до 1200 м/с при изменении размера частиц ПХА. Для численных расчетов использовали модель стационарной неидеальной детонации со слабодивергентным течением в зоне реакции [7, 12, 13]. Достигнуто хорошее согласие расчетов с экспериментом по установлению зависимостей  $D(d)$ , что дало возможность определить константы скоростей экзотермического превращения НМ и ПХА для отдельных фракций размеров частиц ПХА. Однако каждый раз при изменении соотношения компонентов приходилось изменять константы скоростей, чтобы получить согласие расчетов с экспериментом.

Что касается тройных смесей НМ/ПХА/Al, то для них в работе [8] получены первые экспериментальные данные по скорости детонации. В опытах, проведенных в прочных стальных оболочках для смесей, обогащенных алюминием, получены значения скорости на уровне 2700–3500 м/с, что значительно ниже, чем в случае двойных смесей без алюминия. Результаты измерений сопоставлены с термодинамическими оценками. Показано, что согласие по скоростям детонации может быть получено, в предположении, что значительная часть ПХА и практически весь алюминий не участвуют в экзотермическом превращении в пределах зоны химической реакции детонационной волны. Сформулирована теоретическая модель стационарной детонации смесей НМ/ПХА/Al, однако расчеты по этой модели не проводились из-за ограниченности опытных данных.

Экспериментальные данные по зависимости скорости детонации указанных тройных смесей от относительной плотности, диаметра заряда и соотношения компонентов в объеме, достаточного для проведения теоретических оценок, получены в работах [14, 15]. Анализ этих зависимостей и оценка скоростей и полноты экзотермического превращения в смесях НМ/ПХА/Al, обогащенных алюминием, – цели данной статьи. Для расчетов использована теоретическая модель неидеальной детонации, представленная в работе [8]. В принципе, для тройных смесей можно было использовать скорости экзотермического превращения НМ и ПХА, которые были получены в [8] при анализе двойных смесей этих компонентов. Однако было принято решение провести новые расчеты для двойных смесей. Это было сделано по следующим причинам.

Во-первых, в расчетах, проводимых в работе [8], при изменении соотношения между НМ и ПХА в двойных смесях скорость превращения компонентов приходилось корректировать, чтобы добиться согласия между расчетом и экспериментом. Для тройных смесей, где в опытах соотношение между НМ и ПХА изменялось существенно, отсутствие ясной закономерности относительно влияния соотношения компонентов стало бы проблемой.

Во-вторых, чтобы воспроизвести в расчетах влияние диаметра заряда, наблюдаемое в экспериментах, в работе [8] пришлось существенно снизить показатель степени по давлению в законе скорости разложения ПХА до  $n = 0.2$  по сравнению с величиной  $n = 1$ , которая была получена при анализе данных по детонации чистого ПХА и смесей ПХА с алюминием. Однако позднее было показано [16], что существует другой способ су-

щественно снизить влияние диаметра заряда в расчетах, не уменьшая показатель степени  $n$ . Оказалось, что если увеличивать разрыв между скоростями быстрой и медленной стадий экзотермического превращения, то зависимость  $D(d)$  выполняется вплоть до появления на ней участка, на котором скорость детонации почти не зависит от диаметра заряда (эффект псевдоидеальной детонации).

Итак, при проведении новых расчетов процесса неидеальной детонации двойных смесей НМ с ПХА мы вернулись к значению показателя степени  $n = 1$  в законе для скорости превращения ПХА. Согласно расчетам с экспериментом по зависимости  $D(d)$  достигнуто за счет заметного снижения константы скорости превращения  $G$ . Можно предположить, что более низкая скорость превращения ПХА в смеси с НМ по сравнению с чистым ПХА и смесями ПХА с алюминием, скорее всего, связана с тем, что действие ударного сжатия на ансамбль частиц ПХА, покрытых нитрометаном, создает гораздо меньшее количество горячих точек по сравнению с частицами ПХА без НМ, которые находятся в прямом контакте с воздухом, заполняющим поры.

Вновь полученные значения констант скоростей экзотермического превращения НМ и ПХА затем были использованы без корректировки при анализе экспериментов по неидеальной детонации тройных смесей НМ/ПХА/Al с различными начальными свойствами. В следующих разделах статьи излагается краткая информация о теоретической модели неидеальной детонации, приводятся новые оценки скоростей превращения НМ и ПХА в двухкомпонентных смесях, а также дается сравнение расчетов с экспериментом для трехкомпонентных смесей НМ/ПХА/Al, обогащенных алюминием, обсуждаются результаты исследования и приводятся выводы работы.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Чтобы получить оценку скоростей экзотермического превращения для многокомпонентных композиций, нужно выполнить большой объем вычислений с варьированием входных параметров задачи. Для расчетов использовалась компьютерная программа, созданная на основе квазиодномерной математической модели стационарной неидеальной детонации двух-трехкомпонентных смесей. Модель была разработана для односкоростной двухфазной реагирующей среды и подробно представлена в нескольких публикациях [7, 8, 12, 13, 16]. В теоретических основах она мало отличается

от моделей, которые использовались для аналогичных целей другими авторами (см., например, [5, 6]). Главные отличия состоят в форме уравнений состояния продуктов и разделении экзотермического превращения на отдельные стадии.

Имеется две версии модели в зависимости от свойств оболочки. В тех случаях, когда скорость детонации превышает скорость распространяющейся по оболочке ударной волны либо оболочка отсутствует или ее влиянием на скорость детонации можно пренебречь, используется версия модели, учитывающая кривизну ударного фронта детонационной волны.

Однако нередко скорость неидеальной детонации оказывается ниже, чем скорость ударной волны в оболочке. Для этого случая разработана вторая версия стационарной квазиодномерной модели неидеальной детонации. При написании уравнений этой модели учитывались результаты наблюдений (см., например, [17]), свидетельствующие о том, что в подобных условиях основными свойствами оболочки, оказывающей существенную поддержку детонационной волне, являются ее инерционность и прочность. Принято, что фронт детонационной волны плоский, а течение в зоне реакции дивергентно благодаря боковому расширению оболочки, которое осуществляется в инерционном режиме. В данной работе для анализа двойных и тройных смесей НМ/ПХА и НМ/ПХА/Al использовалась именно эта версия модели, краткое описание которой приведено ниже.

Рассматривается детонационная волна, которая распространяется с постоянной скоростью  $D$  по заряду ВВ, заключенному в массивную цилиндрическую оболочку. Реагирующая среда в зоне реакции представляет собой смесь исходных компонентов и продуктов их химического превращения. Химическое превращение для трехкомпонентных смесей НМ/ПХА/Al включает три независимых стадии: разложение нитрометана (стадия 1), разложение ПХА и взаимодействие с продуктами разложения нитрометана (стадия 2) и горение алюминия в продуктах, образовавшихся в результате двух первых стадий (стадия 3). Предполагается, что скорость стадии 2 лимитируется разложением ПХА. Взаимодействие с продуктами разложения НМ, окружающими частицы ПХА, протекает гораздо быстрее. В реагирующую среду входят шесть компонентов: НМ и продукты его разложения, ПХА и продукты его взаимодействия с продуктами разложения НМ, алюминий и продукты его горения.

Компоненты находятся в локальном механическом равновесии, т.е. их давления  $P$  и массовые скорости  $U$  одинаковы, тогда как температура,

внутренняя энергия и плотность различаются. Исключение составляет температура продуктов реакции, которая принята одинаковой для этих компонентов. Химическое превращение (горение) инициируется в процессе вязкопластического схлопывания пор в пределах ударного фронта волны. Предполагается, что задержкой инициирования можно пренебречь в масштабе времени химического превращения.

Уравнения течения реагирующей среды записаны в одномерном виде. Для учета дивергенции течения в уравнения входит площадь поперечного сечения заряда, которая увеличивается по мере расширения канала оболочки. Уравнения состояния компонентов среды представлены в форме Ми–Грюнайзена. Константы, входящие в уравнения состояния для исходных компонентов, взяты из литературных данных по ударным адиабатам. Для продуктов константы из уравнений состояния определялись путем обработки результатов термодинамических расчетов детонационных характеристик, которые проводились с помощью компьютерной программы, разработанной в [18], с варьированием начальной плотности смеси.

Уравнения для скоростей химического превращения НМ и ПХА включают массовую долю компонента  $\eta$  и давление:

$$M = \rho_0(\eta/\eta_0)^k G(P/P_r)^n. \quad (1)$$

Здесь  $\rho_0$  – теоретическая максимальная плотность исходного компонента,  $\eta_0$  – его начальная массовая доля. Уравнение включает три произвольных константы: константа скорости превращения  $G$ , показатель степени по давлению  $n$  и показатель дегрессивности горения  $k$ . Параметр  $P_r$  введен для удобства, чтобы константа скорости  $G$  имела размерность  $\text{с}^{-1}$  независимо от величины  $n$ , и выбран равным 1 ГПа. Для ПХА в предположении, что горение частиц идет с уменьшением их поверхности, принято значение  $k = 2/3$ . Для НМ имеются данные, полученные в результате теоретического анализа экспериментов по критическому диаметру детонации смесей НМ с порошками различного материала [19], согласно которым разложение начинается в горячих точках, созданных кумуляцией ударных волн на поверхности частиц порошка, а далее идет без существенного изменения скорости реакции. В данной работе расчеты проводились при  $k = 0.3$ . Таким образом, уравнения скорости реакции включают по две неизвестных величины для стадий 1 и 2: константа скорости  $G$  и показатель степени по давлению  $n$ .

Формула для скорости превращения алюминия (стадия 3) учитывает диффузионный характер взаимодействия и имеет следующий вид:

$$M_{Al,0} = \rho_{Al,0} G_{Al} (\eta_{Al}/\eta_{Al,0})^{2/3} (P/P_r)^n C_{ox} \left[ \frac{\eta_{ox}}{\eta_{ox} + \eta_{pr}} \right]. \quad (2)$$

Здесь коэффициент  $C_{ox}$  – мольная доля окислительных реагентов в продуктах, которые получаются в результате разложения окислителя. Так, если окислитель – ПХА, то в 4 молях его продуктов разложения содержится 2 моля  $\text{H}_2\text{O}$  и 1 моль  $\text{O}_2$ . Учитывая, что активность паров воды примерно вдвое ниже активности кислорода, получаем для ПХА  $C_{ox} = 0.5$ . Если окислитель – продукты взаимодействия ПХА и НМ, то эта смесь в качестве окисляющих компонентов содержит только  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . С учетом низкой окисляющей активности  $\text{CO}_2$  в расчетах для этой смеси использовали значение  $C_{ox} = 0.2$ . В формуле (2)  $C_{ox}$  умножается на текущую долю продуктов разложения окислителя, отнесенную к полной массе продуктов превращения смеси, которая стоит в квадратных скобках. Окончательно, в уравнение для стадии 3 также входят две неизвестных константы:  $G$  и  $n$ .

Система уравнений модели включает 12 обыкновенных дифференциальных и 11 алгебраических уравнений для 24 независимых переменных, в число которых входят массовые доли, плотности и внутренняя энергия для шести компонентов, а также плотность, внутренняя энергия, массовая скорость и давление смеси, скорость расширения оболочки и скорость детонации. Имеется, однако, еще одно условие, типичное для теории детонации [20], которое состоит в том, что решение, начинающееся на ударном фронте волны, должно пройти через сингулярную точку в конце зоны реакции. В этой точке должны одновременно выполняться равенство массовой скорости местной скорости звука и равенство тепловыделения от химической реакции потерям энергии из-за бокового расширения. Она относится к типу “седло” и известна как точка Чепмена–Жуге. Это условие используется для определения скорости детонации. В данной работе для нахождения соответствующего решения используется обычный метод “пристрелки”.

Параметры на ударном фронте при заданной скорости детонации определяются решением системы алгебраических уравнений, в которую помимо обычных уравнений сохранения массы, количества движения и энергии смеси на ударном скачке входят уравнения состояния исходных компонентов и аддитивности, а также уравнения, определяющие распределение прироста энергии в ударной волне между исходными компонентами смеси. Предполагается, что прирост энергии распределяется обратно пропорционально квад-

рату акустических импедансов, как это предложено в работе [21].

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

### Смеси нитрометана с ПХА

Экспериментальные данные по зависимости  $D(d)$  при детонации смесей НМ с ПХА в широком диапазоне размеров частиц — от 9 до 400 мкм для нескольких соотношений компонентов приведены в работе [9]. Опыты проводили в стальных оболочках диаметром от 3 до 40 мм при толщине стенок 2 мм. Скорость детонации измеряли пятью стекловолоконными датчиками, которые были вставлены в тонкие отверстия в оболочках диаметром 2 мм. Погрешность измерения скорости детонации указана в пределах  $\pm 50$  м/с. Кривые, выражающие общепринятую зависимость скорости детонации от обратного диаметра заряда, имеют слабую выпуклость вниз.

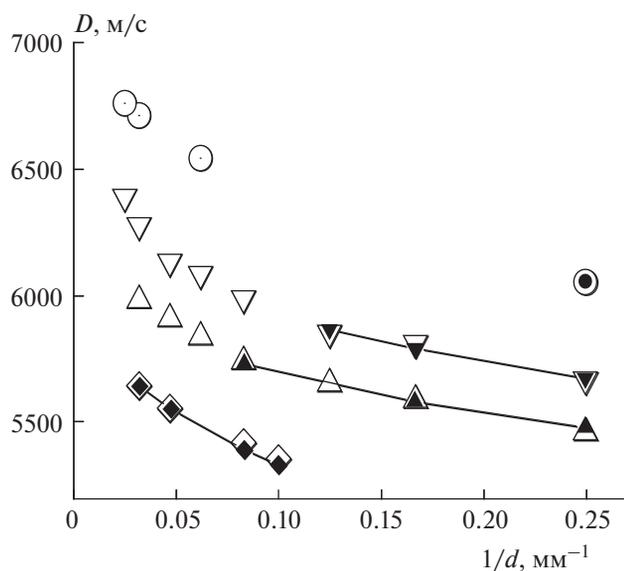
Сопоставляя экспериментальные кривые с результатами численного моделирования, можно определить две неизвестные константы, входящие в уравнения скорости реакции анализируемого материала. Так как в случае смесей НМ с ПХА учитываются две реакции: стадия 1 и стадия 2, то соответствующие уравнения содержат четыре неизвестные константы (две константы скорости реакции  $G$  и два показателя степени по давлению  $n$ ). Таким образом, для решения задачи необходимо привлекать дополнительную информацию.

Здесь в качестве такой информации использованы литературные данные по скоростям превращения, полученные путем обработки результатов

экспериментов по горению НМ при высоких давлениях [22] и детонации чистого ПХА и смесей ПХА с алюминием [10, 11]. За основу взяты значения показателя степени по давлению ( $n = 1$  для обоих компонентов). Оставшиеся произвольными значения двух констант скорости реакции  $G$  — для НМ и ПХА определяются путем согласования расчетов с экспериментальной зависимостью  $D(d)$ . При этом за счет разницы между скоростями стадий 1 и 2, как это впервые было показано в работе [16], можно довольно широко изменять характер зависимости  $D(d)$ . Такого рода пример дан в табл. 1. В первой строке таблицы приведены значения скорости детонации, измеренные в опытах при диаметрах заряда 4 и 12 мм для смеси НМ с содержанием ПХА 54%; размер частиц ПХА — 90 мкм. Разница между скоростями детонации в этих опытах составляет 300 м/с. В следующих строках табл. 1 приведены результаты расчетов, которые проводились по варианту модели с плоским фронтом при значениях показателя  $n = 1$  для обеих реакций. Представлена серия расчетов, в которых изменялось отношение между скоростями превращения компонентов. При этом константы скорости  $G$  подбирались таким образом, чтобы расчетные скорости детонации для заряда диаметром 4 мм оставались близки экспериментальным. Во второй строке табл. 1 приведены результаты расчетов для базового варианта, которые достаточно близко воспроизводит эксперимент для обоих диаметров заряда. Отметим, что в этом варианте расчета константа скорости превращения НМ выше константы реакции стадии 2 примерно в 13 раз.

Таблица 1. Пример, демонстрирующий влияние отношения скоростей превращения компонентов на зависимость скорости детонации от диаметра заряда. Расчет для смеси НМ + 54% ПХА (плотность — 1430 кг/м<sup>3</sup>, размер частиц ПХА — 90 мкм)

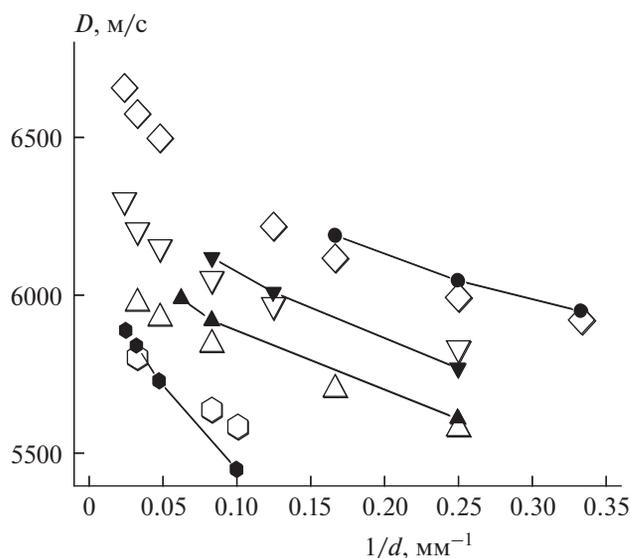
Эксперимент и варианты расчета	Скорость детонации, м/с		Константа $G$ , мкс <sup>-1</sup>	
	$d = 4$ мм	$d = 12$ мм	ПХА	НМ
Эксперимент	5460	5740		
Базовый вариант	5480	5730	0.018	0.24
Вариант 1, плато	5440	5500	0.0036	0.48
Вариант 2	5480	5690	0.016	0.27
Вариант 3	5460	5790	0.021	0.2
Вариант 4	5470	6150	0.054	0.075



**Рис. 1.** Зависимость скорости детонации  $D$  от обратного диаметра  $d$  заряда для смеси НМ + 56% ПХА. Размер частиц ПХА  $d = 9$  ( $\circ$ ), 35 ( $\nabla$ ), 90 ( $\triangle$ ), 200 мкм ( $\diamond$ ). Светлые значки – эксперимент [9], темные – расчет для варианта с плоским фронтом.

В третьей строке таблицы приведен вариант расчета, названный “плато”. В этом варианте отношение констант скорости  $G$  для двух реакций составило более 130, а разница в скоростях детонации для зарядов диаметром 4 и 12 мм снизилась до 60 м/с. В трех следующих вариантах расчета разница в скоростях детонации увеличивается по мере снижения отношения констант скорости  $G$  для двух реакций. В варианте 4 при отношении констант около 1.4 разница в скоростях детонации для двух выбранных диаметров существенно увеличилась и приблизилась к 700 м/с.

Результаты расчетов вместе с экспериментальными данными для композиции НМ + 54% ПХА (плотность  $\approx 1400$  кг/м<sup>3</sup>) с различным размером частиц окислителя приведены на рис. 1. Значения констант скорости реакции, при которых достигнуто согласие расчетов с экспериментом, приведены в табл. 2. Поскольку расчеты проводились по варианту модели с плоским фронтом, мы ограничились опытами, в которых скорость детонации не превышала 6100 м/с. В этих опытах ударные волны по оболочке (для стали скорость звука в зависимости от вида возмущений составляет 5200–5800 м/с) бегут быстрее, чем детонационная волна по заряду смеси. Следует отметить, что если для реакции разложения НМ величина константы скорости  $G$  в среднем постоянна ( $0.2$  мкс<sup>-1</sup>) независимо от размера частиц ПХА, то для реак-



**Рис. 2.** Зависимость скорости детонации  $D$  от обратного диаметра  $d$  заряда для смеси НМ + 39% ПХА. Размер частиц ПХА  $d = 9$  ( $\diamond$ ), 35 ( $\nabla$ ), 90 ( $\triangle$ ), 200 мкм ( $\circ$ ). Светлые значки – эксперимент [9], темные – расчет для варианта с плоским фронтом.

ции разложения ПХА эта величина монотонно растет по мере уменьшения размера частиц.

Для другой смеси, а именно для НМ + 39% ПХА, скорость детонации в зависимости от диаметра заряда была рассчитана с использованием значений констант  $G$ , которые были получены в расчетах для стехиометрической смеси и приведены в табл. 2. Результаты расчетов вместе с экспериментальными данными представлены на рис. 2. Отметим неплохое согласие расчетов с экспериментом, которое достигнуто без какой-либо корректировки. В целом расчет слегка завышает на-

**Таблица 2.** Значения констант скорости реакции  $G$  для смеси НМ + 56% ПХА при различных диаметрах частиц ПХА

$d$ , мкм	$G$ , мкс <sup>-1</sup>	
	для реакции разложения НМ	для реакции разложения ПХА
9	0.20	0.053
35	0.22	0.029
90	0.24	0.018
200	0.162	0.009

Таблица 3. Экспериментальные данные по скорости детонации тройных смесей НМ/ПХА/Al в стальных оболочках диаметром 18 мм

Добавка НМ к дисперсной массе, %	Массовые доли компонентов НМ/ПХА/Al	Пористость	Плотность заряда, кг/м <sup>3</sup>	Скорость детонации, м/с
Соотношение Al/ПХА 1 : 1				
10	0.09/0.455/0.455	0.4	1230	2700
17	0.146/0.427/0.427	0.26	1460	3370
23	0.19/0.405/0.405	0.17	1580	3920
30	0.23/0.385/0.385	0.09	1700	4540
40	0.29/0.355/0.355	0	1750	5450
Соотношение Al/ПХА 2 : 1				
10	0.09/0.303/0.607	0.42	1250	1300
17	0.146/0.286/0.57	0.33	1350	2270
23	0.19/0.27/0.54	0.18	1540	3400
30	0.23/0.256/0.514	0.06	1690	3950
40	0.285/0.24/0.475	0	1790	4800

клон зависимостей скорости детонации от обратного диаметра заряда для всех размеров частиц ПХА.

### Трехкомпонентные смеси НМ/ПХА/Al

Опыты по измерению скоростей детонации для смесей НМ/ПХА/Al приведены в работах [14,

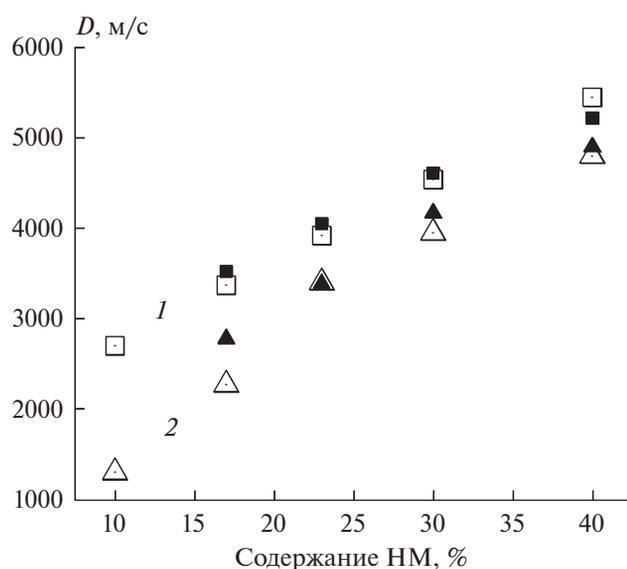
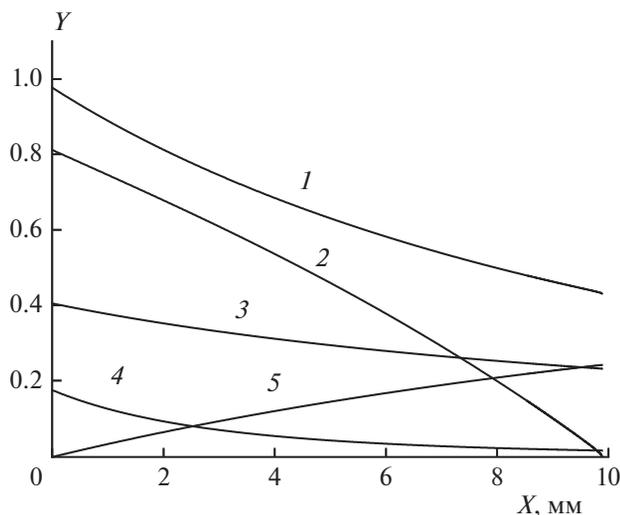


Рис. 3. Зависимость скорости детонации  $D$  тройных смесей НМ/ПХА/Al от содержания НМ. Светлые значки — эксперимент [15], темные — расчет. Соотношение Al/ПХА 1 : 1 (I) и 2 : 1 (2). Оболочка — стальной цилиндр диаметром 18 мм, толщина стенок — 6 мм.

15]. Смеси содержали значительный избыток алюминия (порошок марки ПАП-2 с частицами чечевичной формы, пассивированными стеариновой кислотой). Перхлорат аммония был взят в форме полидисперсного порошка с размером частиц менее 40 мкм. Были использованы стальные оболочки диаметром 18 мм с толщиной стенок 6 мм. Наиболее подробные данные получены для двух композиций, в которых дисперсные компоненты, алюминий и ПХА были взяты в весовых соотношениях 1 : 1 и 2 : 1. Нитрометан добавляли к тщательно перемешанной дисперсной массе в количестве от 10 до 40 вес.%. Далее именно по этой величине мы будем различать исследуемые смеси. Вместе с содержанием НМ в смеси изменялись также плотность и пористость заряда. Исходные данные опытов представлены в табл. 3.

В расчетах использованы следующие значения констант скорости разложения компонентов,  $G$ . Для нитрометана константа скорости  $G$  была положена равной  $0.2 \text{ мкс}^{-1}$  (средняя величина из тех значений, которые использовались выше в расчетах для смесей НМ с ПХА). Для ПХА за основу было взято значение  $0.03 \text{ мкс}^{-1}$ , которое применялось в тех же расчетах для смесей с частицами ПХА размером 35 мкм. Показатель степени по давлению,  $n$ , для обоих компонентов был выбран равным единице.

Горение алюминия в окисляющих продуктах детонации протекает в диффузионном режиме, и его скорость, очевидно, слабо зависит от давле-

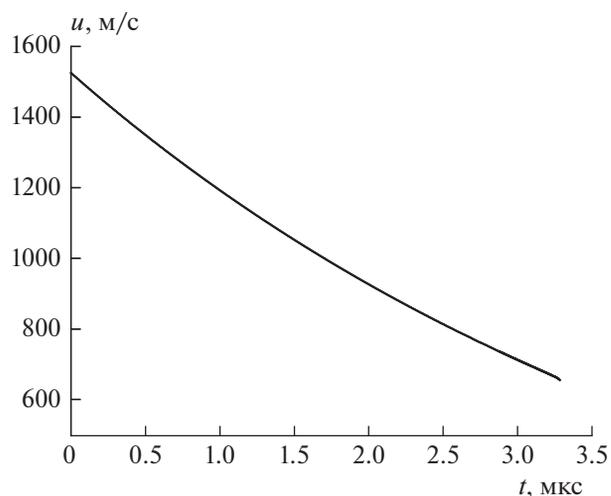


**Рис. 4.** Распределение основных характеристик ( $Y$ ) для тройной смеси с содержанием НМ 23% (соотношение ПХА/Ал 1 : 1) в зоне реакции детонационной волны. Расчет при плотности заряда  $1580 \text{ кг/м}^3$ , скорость детонации –  $4050 \text{ м/с}$ ; 1 – давление, отнесенное к 10 ГПа; 2 –  $1 - \text{Ma}^2$ ; 3 – массовая доля ПХА; 4 – массовая доля нитрометана; 5 – массовая доля продуктов детонации.

ния. В наших расчетах показатель степени по давлению был положен равным нулю. В литературе данные по величине константы  $G$  скорости горения алюминия можно найти только для сферического порошка [10, 11] и пиротехнической пудры марки ПП-2 с частицами чешуйчатой формы [16]. Здесь использовали значения константы скорости  $G$  от  $0.25$  до  $1 \text{ мкс}^{-1}$ . Пигментная алюминиевая пудра марки ПАП-2, которую применяли для приготовления исследуемой тройной смеси, также имеет частицы в форме чешуек. По сравнению с пудрой марки ПП-2 частицы пудры ПАП-2 в среднем имеют несколько большие поперечные размеры и пассивированы заметно большим количеством стеариновой кислоты. Для расчетов мы выбрали значение константы скорости  $G$ , равное  $0.25 \text{ мкс}^{-1}$ .

Результаты расчетов приведены на рис. 3–5 и в табл. 3. Данные, приведенные на рис. 3, позволяют сопоставить измеренные и рассчитанные скорости детонации тройных смесей для опытов в стальных оболочках с соотношениями между алюминием и ПХА, равными 1 : 1 и 2 : 1. Хорошее согласие опытов и расчетов получено без какой-либо корректировки с использованием констант скоростей превращения НМ и ПХА, которые ранее были определены из результатов анализа детонации двойных смесей этих компонентов.

На рис. 4 дан пример пространственных профилей массовых долей компонентов и парамет-



**Рис. 5.** Профиль массовой скорости для смеси с содержанием 23% НМ при соотношении Ал/ПХА 1 : 1. Расчет при плотности заряда  $1580 \text{ кг/м}^3$ , скорость детонации –  $4050 \text{ м/с}$ .

ров детонации вдоль зоны реакции. Расчет проведен для тройной смеси с содержанием НМ 23% при соотношении ПХА/алюминий, равном 1 : 1 (диаметр заряда – 18 мм, стальная оболочка, плотность смеси –  $1580 \text{ кг/м}^3$ , скорость детонации –  $4050 \text{ м/с}$ ). Для этого же расчетного варианта на рис. 5 приведен профиль массовой скорости в зависимости от времени. Профиль имеет слабую выпуклость вниз, средний темп спада массовой скорости составляет  $230 \text{ м/с}$  за 1 мкс.

Результаты расчетов суммированы в табл. 4. Здесь помимо рассчитанной скорости детонации приведены длина зоны реакции, отсчитываемая от фронта волны до точки Чепмена–Жуге, значения давления на фронте волны и в точке Чепмена–Жуге, а также массовые доли компонентов, успевших сгореть в пределах зоны реакции детонационной волны. Видно, что отношение указанных давлений немного больше двух. Длина зоны реакции растет по мере уменьшения содержания НМ, изменяясь в диапазоне от 7.4 до 14.4 мм. К концу зоны реакции во всех рассмотренных вариантах сгорает подавляющая часть НМ и всего несколько процентов алюминия. Количество сгоревшего ПХА составляет немного меньше половины в смесях с соотношением алюминий/ПХА 1 : 1, и чуть больше одной трети в смесях с соотношением алюминий/ПХА 2 : 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласование результатов математического моделирования с экспериментом по зависимости ско-

Таблица 4. Результаты расчетов параметров детонации тройных смесей НМ/ПХА/АI в стальных оболочках диаметром 18 мм

Добавка нитрометана к дисперсной массе, %	$D$ , м/с	$L$ , мм	$P_f/P_{CJ}$ , ГПа	Доли сгоревших компонентов, вес. %		
				НМ	ПХА	АI
Соотношение АI/ПХА 1 : 1						
17	3520	11.6	7.5/3.4	13.5 из 14.5	19.5 из 42.7	2.8
23	4050	10.0	9.8/4.7	17 из 18.7	17.6 из 40.5	2.5
30	4610	8.9	12.5/6.1	21 из 23.1	16.5 из 38.5	2.2
40	5220	7.9	15.7/7.9	25.6 из 28.6	14.5 из 35.5	1.9
Соотношение АI/ПХА 2 : 1						
10	2460	14.4	3.7/1.7	14 из 14.5	12 из 30.3	2.3
17	2780	12.4	4.6/2.2	13.2 из 14.5	12.1 из 28.6	2.0
23	3390	10.2	6.6/3.1	16.3 из 18.7	10 из 27	1.5
30	4170	8.5	9.7/4.8	19.6 из 23.1	8.9 из 25.6	1.3
40	4900	7.4	13.4/6.6	24 из 28.6	8.1 из 24	1.2

Примечание:  $D$  – скорость детонации,  $L$  – ширина зоны реакции,  $P_f/P_{CJ}$  – давления на фронте волны и в точке Чепмена–Жуге.

рости детонации от диаметра заряда  $D(d)$  позволяет определить два произвольных коэффициента, входящих в уравнение, которое определяет скорость глобальной реакции экзотермического превращения взрывчатого вещества. Для материала, превращение которого можно задать с помощью одной стадии, двух коэффициентов, в принципе, достаточно, чтобы определить скорость реакции и рассчитать структуру детонационной волны. Однако для смеси двух и более компонентов, реагирующих в несколько стадий с разными скоростями, необходимое количество коэффициентов, как минимум, вдвое больше. И тогда одной зависимости  $D(d)$  становится недостаточно; нужна дополнительная информация.

Естественным выглядит предположение, что скорости превращения и закономерности, которые реализуются, когда компоненты детонируют по отдельности, могут быть применены к детонации смеси. Однако в реальности наблюдаются различные ситуации. Так, например, было доказано, что при детонации в смеси с алюминием ПХА разлагается быстрее, чем без алюминия [13]. Эффект имеет физически ясное объяснение. Вместе с тем в отличие от константы скорости реакции  $G$  показатель степени  $n$  менее вариативен. По край-

ней мере, для всех бризантных взрывчатых ВВ, а также для нитрата и перхлората аммония и их смесей, для которых проводился анализ зависимостей  $D(d)$  [12, 13], скорость превращения в детонационных волнах при не слишком высоких давлениях подчиняется степенной зависимости от давления с показателем степени  $n = 1$ .

В данной работе проведены новые расчеты для смесей НМА с ПХА, в которых для обеих стадий экзотермического превращения величина показателя  $n$  положена равной единице, а два значения константы скорости  $G$  определялись путем согласования расчетной и экспериментальной зависимостей  $D(d)$ . Было показано, что при изменении соотношения компонентов смеси хорошее согласие расчетов с измерениями получено без изменения констант скорости превращения при всех размерах частиц ПХА. При увеличении размера частиц ПХА константа скорости  $G$  для НМ оказывается почти постоянной, тогда как для ПХА величина  $G$  монотонно уменьшается. Если оценить это изменение аналитической формулой, то реализуется следующая зависимость:  $G$  изменяется обратно пропорционально диаметру частиц ПХА в степени 0.6.

Эти же значения констант скоростей превращения НМ и ПХА были использованы в расчетах, которые проводились применительно к детонации тройных смесей НМ/ПХА/Al, содержащих большой избыток алюминия. Расчеты были выполнены без корректировки входных данных по скоростям превращения компонентов и дали хорошее согласие с экспериментом по величине скорости детонации для опытов, в которых изменялось содержание НМ в смеси и отношение алюминий/ПХА.

Следует еще раз подчеркнуть, что для смесей НМ с ПХА величина константы скорости  $G$  скорости превращения ПХА оказалась существенно ниже аналогичных величин, которые имеются в литературе для чистого ПХА и смесей ПХА с алюминием [13]. Можно сравнить значения  $0.053$  и  $0.029 \text{ мкс}^{-1}$  из табл. 3 данной статьи, которые отвечают смесям с НМ при размере частиц ПХА  $9$  и  $35 \text{ мкм}$ , соответственно, и значения  $0.43$  и  $0.22 \text{ мкс}^{-1}$ , которые получены путем обработки опытных данных по скорости детонации ПХА насыпной плотности с размером частиц  $10$ – $12$  и  $26 \text{ мкм}$ . Возможной причиной может быть заполнение порового объема нитрометаном, что затрудняет образование горячих точек и воспламенение ПХА при действии ударного фронта.

По результатам расчетов можно оценить длину зоны реакции от фронта волны до точки Чепмена–Жуге, которая в большинстве вариантов составила около  $10 \text{ мм}$ , а также доли прореагировавших компонентов, которые подтверждают существенное недогорание ПХА и особенно алюминия. Из других характеристик представляют интерес профили давления и массовой скорости в зоне реакции детонационной волны. Измерение профиля массовой скорости с сопоставлением с расчетом является одной из тем дальнейших исследований.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено математическое моделирование неидеальной детонации трехкомпонентных смесей НМ и ПХА с большим избытком алюминия. Использована модель, разработанная ранее, в которой экзотермическое превращение смеси протекает в три стадии, включающих разложения НМ и ПХА и диффузионное горение алюминия. Расчеты дали хорошее согласие с опытными данными по скорости детонации в стальных оболочках диаметром  $18 \text{ мм}$  с варьированием содержания НМ от  $17$  до  $40\%$  при соотношениях Al/ПХА  $1 : 1$  и  $2 : 1$ .

2. Значения констант скоростей превращения НМ и ПХА, которые использовались при моделировании детонации тройных смесей, определя-

лись из наилучшего согласия расчетов с экспериментами по зависимости скорости детонации от диаметра заряда для смеси НМ +  $54\%$  ПХА. Показатели степени по давлению были положены равными единице. При изменении соотношения компонентов расчеты, проведенные с теми же константами скорости превращения, дали хорошее согласие с опытными данными. Именно на этом основании выбранные значения использовались для расчетов детонации тройных смесей.

3. Из-за низкой скорости превращения ПХА по сравнению с НМ длина зоны реакции детонационной волны достигает  $10 \text{ мм}$ . Количество сгоревшего ПХА составляет чуть меньше половины в смесях с соотношением алюминий/ПХА  $1 : 1$ , и чуть больше одной трети при соотношении алюминий/ПХА  $2 : 1$ . Количество сгоревшего алюминия составляет всего несколько процентов.

Работа выполнена при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00654). Часть работы, касающаяся исследования двухкомпонентных смесей НМ/ПХА, выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ “Процессы горения и взрыва” (регистрационный номер № 122040500073-4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson E.* Tactical Missile Warheads / Ed. Corleone J. USA: AIAA, 1993. P. 81–163.
2. *Baudin G., Lefrancois A., Bergues D. et al.* // Proc. 11th Intern. Sympos on Detonation. Arlington, US: ONR\_33300\_5, 1998. P. 989.
3. *Kato Y., Murata K* // EUROPYRO 2007 – 34th IPS. V. 2. Broune, France: AFPVRO, 2007. P. 957.
4. *Keicher T., Happ A.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1999. № 24. P. 140.
5. *Leiper G.A., Cooper J.* // Proc. 9th Intern. Sympos. on Detonation. V. 1. Portland, US: CNR-113291-7, 1989. P. 197.
6. *Leiper G.A., Cooper J.* // Proc. 10th Intern. Sympos. on Detonation. Boston: ONR 33395-12, 1993. P. 267.
7. Физика взрыва / Под ред. Орленко Л.П. V. 1. М.: Физматгиз, 2004.
8. *Ермолаев Б.С., Комиссаров П.В., Соколов Г.Н., Борисов А.А.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 55.
9. *Pagnanini L.* Doctorate These. France: Poitiers University–LCD–ENSMA. 2008.
10. *Andersen W.H., Pesante R.E.* // Proc. 8th Symp. (Intern.) on Combustion. Baltimore, US: Williams Wilkins Co., 1961. P. 705.
11. *Price D., Clairmont A.R., Jr., Erkman J.O.* // Combust. and Flame. 1973. V. 20. Issue 3. P. 389.

12. *Ermolaev B.S., Khasainov V.A., Presles H.N.* // Proc. 34th Intern. Pyrotech. Seminar "EUROPYRO 2007". V. 1. Broune, France: AFPYRO, 2007. P. 323.
13. *Ермолаев Б.С., Сулимов А.А.* Конвективное горение и низкоскоростная детонация пористых энергетических материалов. М.: Торус Пресс, 2017.
14. *Комиссаров П.В., Соколов Г.Н., Ермолаев Б.С., Борисов А.А.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 6. С. 61.
15. *Комиссаров П.В., Сулимов А.А., Ермолаев Б.С. и др.* // Хим. физ. 2020. Т. 39. № 8. С. 21.
16. *Ермолаев Б.С., Шевченко А.А., Долгобородов А.Ю., Маклашова И.В.* // Хим. физ. 2019. Т. 38. № 2. С. 52.
17. *Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И. и др.* Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
18. *Имховик Н.А., Соловьев В.С.* // Вестн. МГТУ. Сер. "Машиностроение". 1994. № 3. С. 50.
19. *Khasainov V.A., Ermolaev B.S., Presles H.-N., Vidal P.* // Shock Waves. 1995. V. 6. P. 89.
20. *Зельдович Я.Б.* Теория детонации. М.: Изд. ТТЛ, 1955.
21. *Mader Ch.L.* Numerical modeling of detonations. Berkley—LA—London: Univ. California Press, 1979.
22. *Rice S.F., Foltz F.* // Combust. and Flame. 1991. V. 87. P. 109.