

УДК 541.427.6

## Несложная кинетическая модель окисления алюминия различной дисперсности во взрывчатых составах

Д. В. Мильченко, В. М. Бельский,  
В. А. Бурнашов, В. Н. Герман

*Рассмотрена формальная кинетическая модель окисления высокодисперсного Al во взрывчатых составах, основанная на представлениях о гетерогенном, контролируемом диффузией процессе горения, учитывающая особенности изменения коэффициентов переноса в высокоплотных флюидах и согласованная с экспериментальными данными о временах горения порошков алюминия различной дисперсности при повышенном давлении. Модель позволяет учесть влияние обтекания частиц Al газовым потоком за фронтом детонационной волны. Этот фактор может в несколько раз увеличивать скорость горения. Для ультрадисперсных порошков алюминия со средним диаметром частиц менее 200 нм прогнозируется сгорание во фронте детонационной волны более чем на 50 %.*

*На основании предложенной модели сделан прогноз о величинах метательной способности алюминизированных ВВ. Для широко применяемых мощных ВВ повышение метательной способности за счет добавки алюминия не должно превышать 5 %, что согласуется с экспериментальными данными.*

Экспериментальные данные о скоростях горения высокодисперсных металлических горючих (в первую очередь, алюминия) в составе ВС имеют преимущественно косвенный характер, основанный на измерениях динамики разгона тел, метаемых продуктами взрыва. Исходя из этих данных, можно заключить, что вклад реакций окисления Al во фронте детонационной волны и непосредственно за ним становится значимым при размерах частиц алюминия менее 10–15 мкм. Остается открытым вопрос, может ли переход к использованию ультрадисперсных металлических добавок обеспечить дополнительный рост характеристик эффективности взрывного действия. Неясен и сам механизм окисления Al в условиях высоких температур и давлений, соотношение гетерогенных и гомогенных процессов в общей кинетической модели окисления.<sup>1</sup>

В настоящей работе мы рассмотрели возможности применения классической модели гетерогенного горения порошков Al при повышенном давлении [1] для описания свойств алюминизированных ВС. Согласно экспериментам Беляева с сотрудниками, при давлениях порядка десятков-сотен атмосфер и температурах 2000–3000 К время полного окисления (сгорания) сферических частиц Al описывалось следующей зависимостью:  $\tau \sim d^{1,5} / \alpha_{Ox}^{0,9}$  ( $d$  – диаметр частицы алюминия,  $\alpha_{Ox}$  – мольная доля окислителей в газовой среде), причем она практически точно выпол-

\* Доклад на китайско-российском семинаре «Энергоёмкие материалы: фундаментальные исследования, жизненный цикл, безопасность», г. Н. Новгород, ноябрь 2012 г.

нялась в широком диапазоне размеров частиц от  $\leq 1$  до  $> 100$  мкм. Зависимость скорости горения от температуры отсутствовала. Отмечено слабое ускорение реакции с ростом давления, в изученном диапазоне 10–100 атм находящееся на грани экспериментальной погрешности.

Формула Беляева для времени сгорания обычно рассматривается как чисто эмпирическая. С другой стороны, характер выявленных кинетических зависимостей может указывать и на реальный механизм изучаемого процесса. Так, пропорциональность  $\tau \sim d^{1.5}$  характерна для внешне-диффузионного контроля реакции. В этом случае скорость расходования металла пропорциональна его удельной поверхности, т. е.  $\sim 1/d$ , роль константы скорости играет коэффициент массоотдачи  $\beta = Nu(D/d)$ , где  $D$  – коэффициент диффузии, а критерий Нуссельта для сферических частиц  $Nu \approx 0,54Re^{0.5}$  при  $Re = (Vd/\nu) > 20$ . Время сгорания мало зависит от давления и температуры, но совершенно явно зависит от относительного содержания наиболее реакционноспособных компонентов (в данном случае,  $H_2O$  и  $CO_2$ ) в газовой фазе. Такой характер однозначно указывает на кинетику лэнгмюровского типа, когда реакция протекает на поверхности или в тонком слое и ее скорость пропорциональна степени заполнения активным компонентом. При наблюдавшихся экспериментально зависимостях лимитирующей стадией не может являться ни химическая реакция на поверхности или в объеме, ни диффузия алюминия из объема капли к ее поверхности. Экспериментально значимое отличие зависимости  $\tau \sim 1/\alpha_{Ox}^{0.9}$  от  $\tau \sim 1/\alpha_{Ox}$  подтверждает определенный слабый вклад общего давления в скорость процесса.

Суммируя сказанное выше, скорость расходования металла может быть в первом приближении выражена как

$$-(\partial M/\partial t) = 0,54D(\Delta W/\nu)^{0.5} \theta(6/d_0^{1.5})(\alpha_{Ox})^{0.9} (\varphi_{Ox})^{0.1} (M_0)^{1/3} (M)^{2.3},$$

где  $\Delta W$  – скорость обтекания частицы Al газовым потоком,  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $\theta$  – доля реакционноспособной поверхности,  $\varphi_{Ox}$  – отношения давлений в условиях эксперимента и при н. у.,  $M_0$  и  $M$  – масса металла в начальный и текущий момент времени, соответственно.

Основываясь на данной форме кинетического уравнения, нами были рассчитаны кинетические кривые окисления порошков Al с частицами сферического размера диаметром от 100 нм до 100 мкм при  $T = 3000\text{--}3500$  К и  $P = 20$  ГПа, т. е. в условиях детонации. Значения коэффициентов диффузии  $D$  и кинематической вязкости  $\nu$  рассчитывались согласно подходу, развитому в [2], и составляли  $2,67 \cdot 10^{-6}$  и  $1,25 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с, соответственно. Доля реакционноспособной поверхности  $\theta$ , равная отношению концентраций  $[Al_2O]/[Al_2O_3]$ , принималась  $\theta = 0,01$ . Начальная скорость обтекания частиц потоком продуктов взрыва за фронтом детонационной волны  $\Delta W_0$  1500 м/с. Текущие значения  $\Delta W = f(t)$  рассчитывали с использованием экспериментально определенных значений коэффициентов трения сферических частиц в потоке в широком диапазоне чисел Re [3]. При этом учитывали, что и в отсутствие внешнего потока существует градиент скорости, связанный с неравномерностью горения по поверхности и имеющий порядок  $n \cdot 10^1$  м/с.

Рассчитанные времена сгорания 50 и 95 % по массе алюминия для частиц различного диаметра обозначены как  $t(m50\%)$  и  $t(m95\%)$  и представлены в табл. 1 вместе с временами выравнивания скоростей частиц Al и продуктов взрыва на 99 % –  $\tau(w99\%)$ .

Отсюда следует, что для наноразмерных частиц алюминия безусловно обеспечивается разгон и полное сгорание во фронте детонационной волны. Для более крупных частиц можно говорить о полном выравнивании скоростей за время реальной детонации исследуемого заряда при  $d \leq 10$  мкм, а с учетом  $\tau(w90\%) \approx 0,3\tau(w99\%)$  и полидисперсности порошков Al практически выравнивание может наблюдаться вплоть до  $d \leq 50$  мкм, что согласуется с опубликованными данными [4]. Время сгорания 95 % алюминия на порядок превышает время выравнивания скоростей. Однако, поскольку горение частиц в режиме обтекания потоком продуктов взрыва происходит

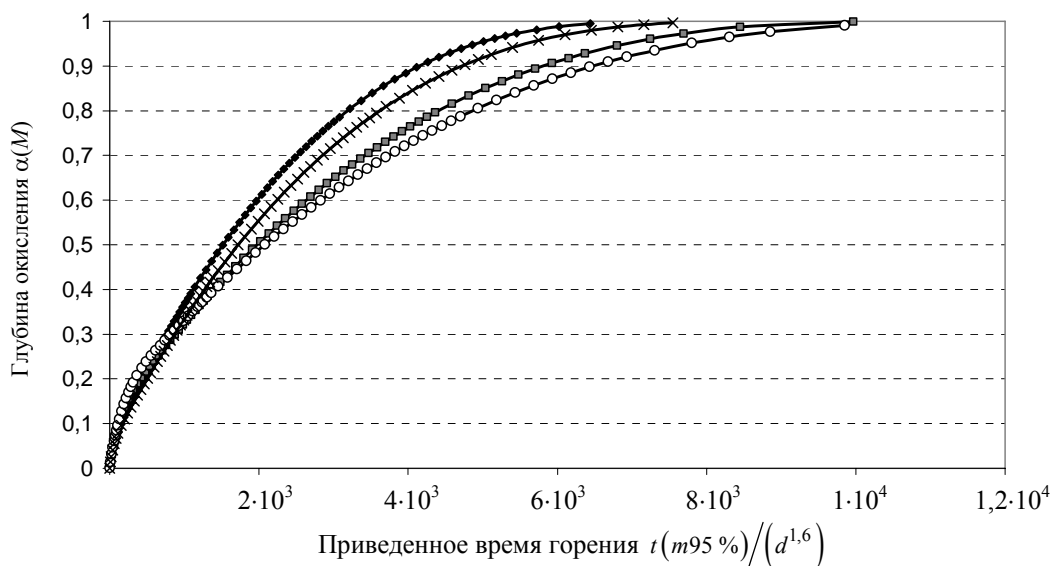
в 3–7 раз быстрее, чем в статических условиях, доля сгоревшего за это время алюминия составляет 0,2–0,35. Максимальное значение соответствует диаметру частиц Al 3–7 мкм. При этих же размерах частиц зафиксирован наибольший прирост метательной способности алюминизированных ВВ [5].

Таблица 1

Расчетные времена разгона и горения частиц алюминия различной дисперсности в потоке продуктов взрыва

$d, \text{ м}$	$\tau(w99 \%), \text{ с}$	$t(m50 \%), \text{ с}$	$t(m95 \%), \text{ с}$
$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$8,2 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
$10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$

Время полного сгорания частиц различной дисперсности в рамках рассмотренной модели оказывается пропорциональным  $d^{1,6}$ . Приведенные кинетические кривые в координатах  $\alpha(M)$  от  $t(m95 \%) / d^{1,6}$  идут сходным образом, с учетом упомянутых выше отличий в доле металла, окислившегося за период разгона (см. рисунок).



Приведенные кинетические кривые окисления частиц алюминия:  
 —◆—  $d = 100 \text{ нм}$ ; —■—  $d = 500 \text{ нм}$ ; —○—  $d = 3 \text{ мкм}$ ; —×—  $d = 100 \text{ мкм}$ ;

Близкий вид кинетических кривых был получен и ранее с использованием принципиально отличной по своим предпосылкам псевдогомогенной модели горения [6]. Однако в последнем случае удовлетворительные расчетные оценки времен сгорания достигались только при явно завышенных значениях коэффициента диффузии, влияние же концентрации окислителя было, напротив, преуменьшено. В рамках предлагаемой модели учет расходования окислителя в ходе взрывного превращения дает при 10–15 % по массе алюминия увеличение полного времени сгорания до трех раз, при том что время сгорания 50 % меняется мало. Эта картина качественно так-

же вполне согласуется с экспериментами и расчетами по горению Al в газовом потоке при большой концентрации добавки [1].

Рассматривая горение Al при давлении, близком к атмосферному, следует учитывать существенные отличия в эффективных значениях коэффициента кинематической вязкости. С учетом поправок на неидеальность газовой среды, в опытах Беляева и в условиях детонации значения  $\nu$  примерно одинаковы и имеют порядок  $10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с, а при атмосферном давлении и температуре порядка 2500 К – на 1–1,5 порядка выше. Вследствие этого, процесс – в особенности, в отсутствие принудительного «обдува» – проходит при величине критерия Нуссельта  $\approx 2$ , а время сгорания пропорционально уже не  $d^{1,5}$ , а  $d^2$ , что и было подтверждено в детальном исследовании Дрейзина [7].

Рассматриваемый подход может быть, по мнению авторов, использован и для описания окисления металлических горючих на стадии расширения продуктов взрыва. Расчетные оценки коэффициентов переноса при свободном расширении продуктов взрыва показывают, что определяющее скорость горения отношение  $(D/\nu^{0,5})$  остается примерно постоянным в ходе расширения от давлений 20–30 ГПа до 5–10 МПа. Напротив, при расширении ПВ в конденсированных средах оно уменьшается в 5 и более раз, что приводит к соответственному уменьшению скорости горения. Это может объяснять пониженную эффективность добавок алюминия в таких условиях испытаний, как баллистическая мортира и подводный взрыв [1, 6].

Исходя из различных по исходным посылкам кинетических моделей, для наноразмерных Al порошков должно в целом выполняться условие полноты окисления во фронте детонационной волны. В таком случае, ряд характеристик взрывного действия алюминизированных ВВ можно оценить по известным полуэмпирическим формулам вида  $F \sim Q^\alpha N^\beta$ , где  $Q$  – теплота взрыва,  $N$  – объем газов. В частном случае метательного действия,  $\alpha \approx 0,4-0,5$ ;  $\beta \approx 0,3-0,4$  [8, 9]. Сделанные нами оценки показывают, что для ВВ со слабо отрицательным кислородным балансом (октоген, бензотрифуроксан) возможное увеличение метательной способности за счет добавок алюминия составляет 2–5 %, а при нулевом или положительном балансе – 6–11 %. Это хорошо согласуется с приведенными в табл. 2 литературными данными и результатами авторских экспериментов.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения метательной способности алюминизированных ВВ

ВВ	Al, % по массе	Прирост метательной способности, %	
		расчет	эксперимент/источник
Нитрогуанидин	15	7,3–10,5	5,3–7,0/[5]
Октоген	10–15	2,5–4,7	3,5–5,0/[5, данные авторов]
Бензотрифуроксан*	10	2,0–3,2	1,5–2,5/данные авторов
Бистринитроэтилнитрамин	15	6,1–11,0	5,0–5,7/[5]
* Радиальное метание; в остальных случаях торцевое.			

Таким образом, представленная кинетическая модель окисления высокодисперсного алюминия продуктами взрыва, являясь достаточно простой и не оперируя трудно оцениваемыми параметрами, обеспечивает приемлемую точность описания и может быть, по всей вероятности, развита далее с привлечением более детальных термодинамических и газодинамических данных.

### Список литературы

1. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
2. Копышев В. П., Медведев А. Б., Хрусталева В. В. Модельная оценка вязкости продуктов взрыва конденсированных взрывчатых веществ // ФГВ. 2004. Т. 40, № 2. С. 84–93.
3. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. М.: Наука, 1965.
4. Воскобойников И. М., Котомин А. А. Расчет параметров детонации смесей ВВ с инертными добавками // ФГВ. 1985. Т. 21, № 5. С. 93–97.
5. Махов М. Н., Гоголя М. Ф., Долгобородов А. Ю. и др. Метательная способность и теплота взрывчатого разложения алюминизированных взрывчатых веществ // Там же. 2004. Т. 40, № 4. С. 96–105.
6. Ермолаев Б. С., Хасаинов Б. А., Боден Ж., Прель А.-Н. Поведение алюминия при детонации вторичных ВВ. Сюрпризы и интерпретации // Химическая физика. 1999. Т. 18, № 6. С. 60–69.
7. Dreizin E. L. Experimental study of stages in aluminium particle combustion in air // Comb. and Flame. 1996. Vol. 105, N 4. P. 541–556.
8. Смирнов С. П., Колганов Е. В., Кулакевич Я. С. и др. Связь метательного действия смесевых и индивидуальных ВВ с их составом и строением // Современные методы проектирования и обработки ракетно-артиллерийского вооружения. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2000. С. 410–412.
9. Мильченко Д. В., Бурнашов В. А., Шейков Ю. В. Некоторые следствия из корреляционных зависимостей метательной способности от химического состава // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны: Сб. тез. докл. Межд. конф. «VII Харитоновские тематические научные чтения». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005. С. 91–92.

## Simple Kinetic Model of Aluminum Oxidation with Different Dispersion in Explosive Compositions

D. V. Mil'chenko, V. M. Belskiy, V. A. Burnashov, V. N. German

*The authors considered a formal kinetic model of highly dispersed Al in explosive compositions based on the concepts concerning heterogeneous combustion process controlled by diffusion. The model takes into account the peculiarities of changes in the transport coefficients in high-density fluids and it is consistent with experimental data on the burning times of aluminum powders having different dispersion at the increased pressure. The model enables one to take into consideration the impact of a gas flow streaming around Al particles behind a detonation front. This factor can increase several times a burning velocity. Complete combustion is predicted by more than 50 % in the detonation front for ultra-dispersed aluminum powders with an average particle diameter of less than 200 nm. On the strength of the proposed model the values of launching capability of aluminized HE were predicted. The launching capability must not increase by more than 5 % at the expense of aluminum additive for commonly used high-power HE. This agrees with experimental data.*