

Зажигание термитной смеси Al/CuO электрическим разрядом

Б. Д. Янковский¹, П. А. Арсёнов¹, А. Ю. Долгобородов^{1,2}, Г. С. Вакорина¹ и Г. Е. Вальяно¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4 корпус 1, Москва 119334, Россия

E-mail: aldol@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2023 г.

Аннотация. Приведены результаты исследования искрового инициирования химической реакции в среде пористой механоактивированной смеси порошков алюминия и оксида меди при варьировании выделения энергии в электрическом разряде. Описаны условия формирования и параметры электрического разряда. Экспериментальные результаты представлены в виде зависимости задержки оптического проявления горения смеси от энергии электрического разряда. По найденным зависимостям определены пограничные значения энергетических параметров электроискрового разряда для реализации стабильного зажигания смеси. <https://doi.org/10.33849/2023307>

1. ВВЕДЕНИЕ

Горение термитных смесей (смеси порошков алюминия или магния с оксидами различных металлов) позволяет получать значительный тепловой эффект (более 4 кДж/г), однако реализация такого энерговыделения для практического использования в конкретных условиях ограничена неполнотой реагирования компонентов. Полноту реакции термитных смесей можно существенно повысить за счет увеличения контактной поверхности реагентов при использовании наноразмерных частиц или механоактивации в шаровых мельницах [1, 2]. Кроме размера частиц компонентов и степени их механоактивации, большую роль играют практическая геометрия заряда, наличие и материал оболочки, а также условия инициирования. Сложность достижения высокого энергетического выхода связана с одновременным, и часто разнонаправленным, влиянием многих факторов на инициирование и распространение химического процесса в смеси.

Для порошковых термитных смесей характерна значительная пористость, способствующая фильтрационно-конвективному механизму распространения реакции [3]. Запуск физико-химических процессов в термитной смеси происходит при локальном нагреве энергией внешнего источника. Средством локального (от 0.1 мм³) и мгновенного (≈ 1 мкс) тепловыделения может служить электрическая искра.

Воздействие электрических разрядов на реакционноспособные смеси рассматривалось в ряде работ. В [4] приведены результаты исследований, направленные на обеспечение безопасности производства химически активных веществ в условиях риска генерации статического электричества. Целью исследований являлось определение минимальных значений энергии электростатического разряда, приводящего к аварии на производстве. В [5] энерго-временные параметры искры определяли в интересах совершенствования двигателей внутреннего сгорания, а в [6] — для зажигания бедных газовых смесей. Чувствительность инициирующих взрывчатых веществ (ВВ) к электрическому разряду определяли в работе [7]. В работе [8] исследовали влияние добавки наноразмерных металлических порошков на чувствительность бризантных ВВ к электрическо-

му разряду. Высоковольтный разряд использовали в [9] для инициирования детонации порошкообразных ВВ с инертными добавками. Условия зажигания ряда термитных смесей исследовали в работах [10–13] при разрядах заряженного конденсатора (эквивалент электрической емкости человека) через воздушный зазор с остроугольного электрода. При этом энергию разряда определяли через разность напряжений на разрядном конденсаторе до и после разряда. Однако, анализ данных работ [10–13] показывает, что найденные таким образом значения не соответствуют энергии, поглощенной смесью, так как не учитывают рассеяние энергии в воздухе и ее распределение в элементах схемы вследствие импульсного характера разряда.

Значение поглощенной энергии можно определить при осуществлении электрического разряда внутри термитной смеси по осциллограммам тока и напряжения. В этом случае замкнутость объема энерговыделения гарантирует полноту поглощения смесью энергии, а знание электротехнических параметров разряда позволяет определить ее значение. Поглощенная смесью энергия определяет факт появления и количество первичных очагов реакции. Энергия плазмы электрической искры стимулирует разложение оксида металла с выделением кислорода, приводящее затем к окислению алюминиевого (магниевого) компонента смеси. Образующиеся продукты реакции являются источником тепла для развития процесса. При соответствующем тепловом балансе процесс развивается в самоподдерживающуюся волну горения. Релаксация возбужденных молекул продуктов реакции приводит к генерации электронов при ионизации атомов металла. Последующая рекомбинация заряженных частиц сопровождается регистрируемым оптическим излучением. Результат измерений таких проявлений волны горения может служить характеристикой плотности продуктов и полноты реакции.

Среди большого разнообразия термитных смесей особое внимание вызывает наноразмерная смесь Al с оксидом меди CuO, обладающая одним из самых высоких объемных тепловых эффектов (более 20 кДж/см³). В наших предыдущих работах [14, 15] описаны эксперименты с формированием облака продуктов горения смеси Al/CuO для воспламенения горючих газозвушных смесей при минимальном расходе смеси.

В данной работе представлены результаты экспериментального определения времени задержки оптического проявления горения механоактивированной смеси Al/CuO при возбуждении реакции электрическими разрядами с низким энергосодержанием. Конечной целью исследования является оптимизация параметров механоактивации данной смеси для эффективного применения в разных условиях.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являются термитные смеси микронных порошков Al (пиротехническая пудра ПП-2 с размером чешуек 1–5 × 50–100 мкм) и CuO (химически чистый порошок с размером частиц 20–40 мкм), а также смеси из наноразмерных компонентов (менее 100 нм). Смеси микронных порошков с весовым соотношением компонентов 19/81 смешивали и активировали в стальных барабанах планетарной мельницы “Активатор-2SL” с шарами массой 300 г. Максимальная энергонапряженность мельницы 9.7 Вт/г. Разовая загрузка порошков для перемешивания и механоактивации составляла 13–15 г. В результате активации получали полидисперсную смесь довольно крупных конгломератов из слипшихся субмикронных частиц. В силу разных прочностных характеристик материалов компонентов, разброса в размерах и форме частиц, конгломераты представляли собой неупорядоченные структуры с многочисленными точками контакта компонентов. Эти точки контакта компонентов, предположительно, могут служить первичными очагами химической реакции. Процесс активации и результаты по структуре и реакционной способности активированной смеси подробно описаны в [16]. В ряде опытов также использовалась смесь Al/CuO из исходных наноразмерных порошков, которая готовилась перемешиванием в гексане с использованием ультразвукового диспергатора.

Основной объем экспериментов проведен с навесками смеси насыпной плотности массой 0.02 г. Пористость таких зарядов составляла 50–60%. Таким образом, смесь порошков Al и CuO представляла собой сложную композицию из проводящих и диэлектрических компонентов с воздухом в поровом пространстве.

Для фотографирования оптических проявлений реакции после искрового инициирования использовали скоростную 16-ти кадровую видеокамеру Cordin 222-4G при времени экспозиции 0.2–1.0 мкс. Световые вспышки фиксировали фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) Hamamatsu H10720-01 со светофильтром на 500 нм или без него. Преобразование электрических параметров разряда осуществляли с помощью пояса Роговского с LR-интегратором и резистивного делителя напряжения. Сигналы оптических и электротехнических преобразователей фиксировали на цифровых осциллографах LeCroy WavePro 7200A и RIGOL 7024 с ограничением полосы сигналов 20 МГц.

Анализ следов термического воздействия разряда проводили на растровом электронном микроскопе NOVA NanoSem 650.

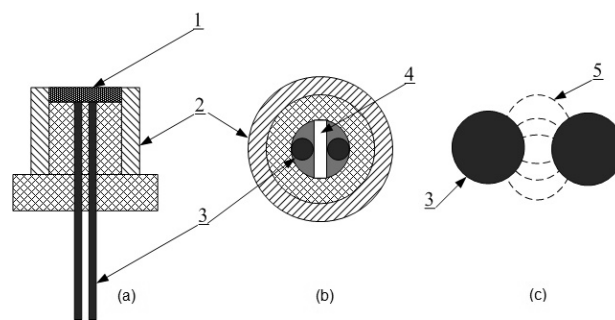


Рисунок 1. Схема экспериментальной постановки для инициирования термитной смеси электрическим разрядом: (a) — схема сборки, (b) — плоский электродный промежуток, (c) — схема линий электрического поля (1 — термитная смесь, 2 — оболочка заряда, 3 — электроды, 4 — калиброванная диэлектрическая вставка, 5 — линии электрического поля).

3. ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Генерация воздушной плазмы осуществлялась в постановке, использованной ранее в работе [17]. Схема геометрического расположения электродов показана на рисунке 1. Электрический разряд формировался на диэлектрической плоскости между плоскими торцами параллельных цилиндрических электродов диаметром 1.5 мм. Межэлектродный промежуток меняли в диапазоне 0.6–1.5 мм с помощью калиброванных по толщине диэлектрических пластин. Для инициирования реакции навеску термитной смеси, ограниченную боковыми стенками, размещали на поверхности электродов.

Однополярный импульс электрического тока формировали при разряде заряженной емкости на параллельные индуктивную и резистивную цепи. Разрядный промежуток находился в конце кабеля индуктивной цепи. Индуктивная цепь обеспечивала формирование переднего фронта импульса тока, в то время как резистивная цепь обеспечивала спад тока. Подбором значений емкости зарядного конденсатора и сопротивления резистивной цепи осуществляли формирование однополярного импульса тока с длительностью по основанию ≈ 0.4 –0.8 мкс. Максимальный запас энергии при смене накопительного конденсатора источника составлял 40, 80 и 160 мДж. Амплитуду тока меняли в диапазоне 40–200 А посредством изменения зарядного напряжения источника в диапазоне 500–4000 вольт.

Осциллограммы импульсов напряжения и тока при малых значениях зарядного напряжения и запаса энергии источника содержат информацию о стримерной стадии разряда, переходящей затем в искровую форму с тепловым энерговыделением в канале (рисунок 2).

Как уже отмечалось, термитная смесь представляет собой сложную композицию из диэлектрических и проводящих компонентов и воздухом в порах. Разница в значении диэлектрической проницаемости частиц порошка CuO ($\epsilon \approx 18$) и воздуха ($\epsilon \approx 1$), а также наличие проводящих частиц Al, приводят к усилению электрического поля в порах [18]. Это может способствовать формированию электрического разряда при пониженном межэлектродном напряжении.

Значение энергии W в искровой стадии разряда

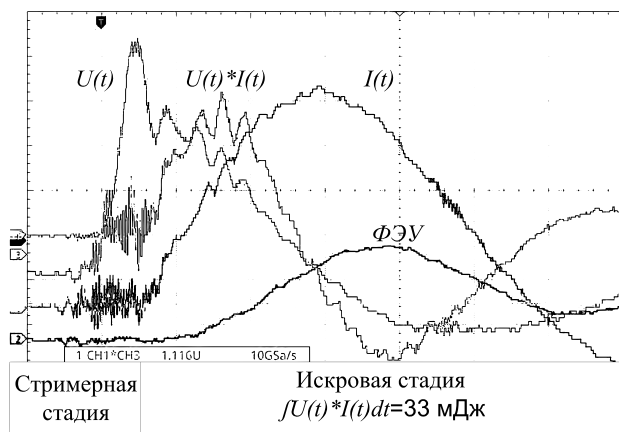


Рисунок 2. Типичные осциллограммы параметров электрического разряда на разных стадиях его развития.

определяли как интеграл по времени от произведения изменений падения напряжения $U(t)$ на искровом промежутке и протекающего тока $I(t)$:

$$W = \int I(t)U(t)dt.$$

По сравнению с искровой стадией, оценка энерговыделения на стримерной стадии разряда характеризуется большей неточностью вследствие стохастичности следования стримеров и весьма малым током в каждом из них.

4. ПОСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Контроль оптических проявлений зажигания проводили при инициировании навесок смеси 4 массой 0.02 г на диэлектрической плоскости по схеме, представленной на рисунке 1. Объем каждой навески ограничили отверстием 5 мм в тонкой (0.3 мм) диэлектрической шайбе 3 в присутствии или без прозрачной крышки 6 (рисунок 3(a, b)).

В сборке с ограничением объема навески смеси прозрачной крышкой 6 (рисунок 3(a)) ставилась задача определить влияние энергии искрового инициирования на продолжительность периода реакции с отсутствием регистрируемого свечения. При этом подразумевается, что на этой стадии может протекать как пиролиз оксида меди, так и кинетическое развитие реакции с образованием промежуточных продуктов с низкой энергией возбуждения, релаксация которого не сопровождается оптическим излучением. Экспериментальные результаты задержки оптического проявления горения из навески смеси можно описать степенной функцией с отрицательным показателем и свободным членом. Такая функция имеет три участка (рисунок 4(a)). Нижняя часть связана со стабильным зажиганием смеси, когда увеличение энергии искры не влияет на задержку оптического проявления горения. Левая часть связана с большой нестабильностью зажигания, когда время задержки оптического проявления горения начинает значительно возрастать при уменьшении энергии разряда. Средний участок расположен между ранее упомянутыми участками и имеет границы от ≈ 0.25 до ≈ 0.5 мДж. Похожий ха-

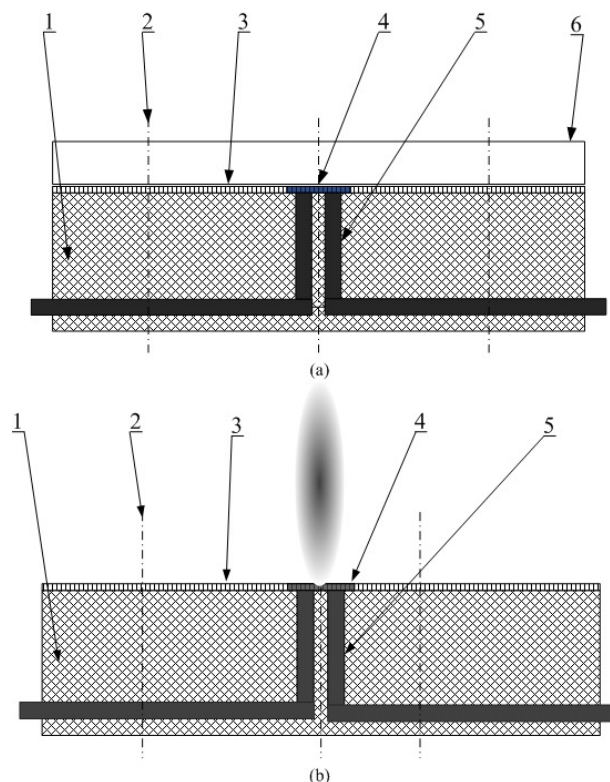


Рисунок 3. Схемы экспериментальных сборок (a) и (b): 1 — диэлектрическое основание, 2 — крепежный винт, 3 — диэлектрическая шайба 0.3 мм с центральным отверстием 5 мм, 4 — навеска термитной смеси 0.02 г, 5 — электроды, 6 — прозрачная крышка.

рактер поведения задержки оптического проявления горения получен в работе [19], в которой навеску термитной смеси массой 0.1 г размещали в цилиндрическом канале диаметром 3 мм и длиной 6 мм. Иницирование реакции в смеси осуществляли на одном из торцов канала от электрической искры через воздушный промежуток длиной до 3 мм. На другом торце канала фиксировали излучение. Зависимости задержки оптического проявления горения от плотности энергии инициирования в единицах мкс-мДж/мм² оказались близкими для нано- и микроразмерных смесей. При электровзрывном инициировании конденсированных реакционноспособных смесей [20] получен такой же характер зависимости времени зажигания от энергии источника.

Экспериментально зафиксировано инициирование реакции в смеси из наноконпонентов без перехода стримерной стадии электрического разряда с энергией менее 0.2 мДж в искровую форму.

В сборке без ограничения объема смеси прозрачной крышкой (рисунок 3(b)) в свободном пространстве после электрического разряда развивается светящийся факел, время развития которого (до 5 мс) однозначно указывает на продолжающееся химическое превращение. Это означает, что содержание факела составляет смесь как из промежуточных продуктов, так и из частиц исходных компонентов. В этих экспериментах делалась попытка связать значение энергии искрового инициирования с начальной скоростью формирования факела догорающих промежуточных продуктов. Для этого по фотографиям скоростной видеокамеры строи-

ли $x-t$ диаграмму фронтальной области свечения (рисунок 4(b)). Затем, экспериментальные значения $x-t$ диаграмм аппроксимировали гиперболическими функциями, дифференцирование которых позволило найти значение начальной скорости образования факела реагирующих промежуточных продуктов и заключить, что эти значения возрастают с увеличением энергии разряда. Можно предположить, что при большей энергии иницирования возникает большее число первичных очагов реакции в единице объема смеси. Это приводит к большей плотности промежуточных продуктов, большему в них давлению и, соответственно, к большему значению начальной скорости их выброса в свободное пространство. Похожая зависимость скорости формирования светящегося факела получена в работе [17] при электроискровом иницировании в замкнутом объеме микроразмерной смеси массой 0.42 г. Истечение промежуточных продуктов из объема для формирования факела происходило через канал диаметром 1.5 мм и длиной 20 мм.

Данные рисунка 4 (a, b, c) позволяют (в единицах энергии) устанавливать значения параметров искрового разряда для реализации реакции термитной смеси с ожидаемыми результатами по задержке зажигания и скорости образования факела.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование иницирования термитной реакции в смеси порошков Al/CuO насыпной плотности электрическим разрядом с энергией от 0.2 до 50 мДж за время 0.4–0.8 мкс позволило установить, что:

- в смеси наноразмерных компонентов реализуется минимальная задержка оптического проявления горения продуктов реакции при значении энергии в разряде более 0.5 мДж. В ряде экспериментов, в условиях замкнутого объема, происходит иницирование реакции в смеси от стримерного разряда с энергией ≈ 0.2 мДж, не переходящего в искровую форму;

- в такой же смеси начальная скорость формирования факела из промежуточных продуктов реакции быстро возрастает при увеличении энергии разряда в диапазоне 2–15 мДж. При энергии разряда более 15 мДж начальная скорость формирования факела увеличивается слабо;

- при энергии разряда менее 2 мДж в смеси частиц микронного размера иницирование реакции не происходит.

Полученные данные позволяют при проектировании иницирующих устройств устанавливать значения энергии иницирующего искрового разряда для зажигания термитной смеси с ожидаемыми по задержке результатами.

БЛАГОДАРНОСТИ

При выполнении экспериментальных исследований использовалось оборудование взрывного центра коллективного пользования (ЦКПВ) и уникальной научной установки "Сфера". Работа была представлена в форме стендового доклада на международной конференции XXXVIII Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (ELBRUS 2023), March 1–6, 2023, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia.

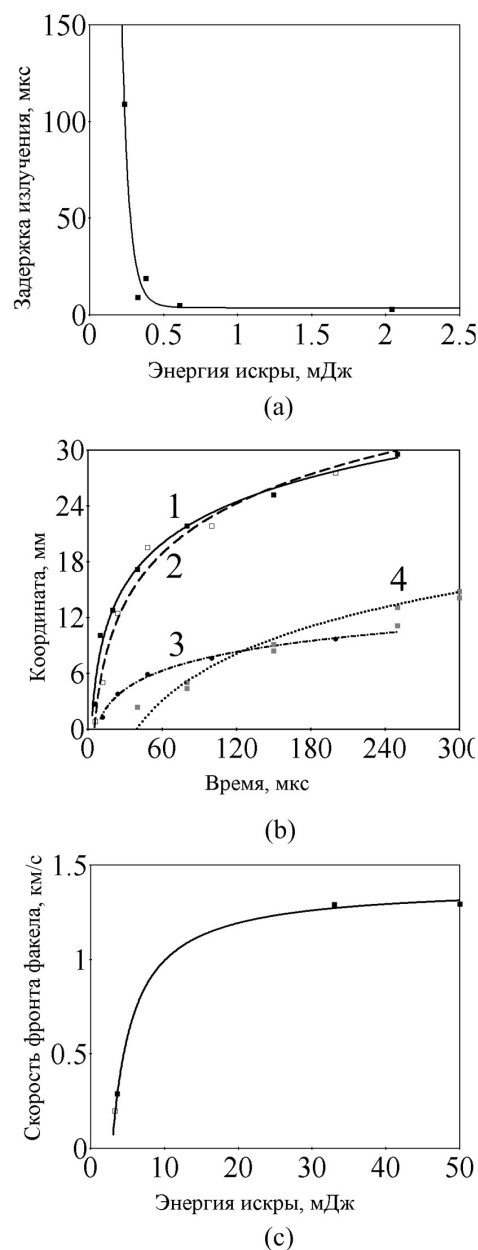


Рисунок 4. Экспериментальные результаты: (a) — аппроксимация задержки оптического проявления горения из области реакции от энергии электроискрового иницирования; (b) — $x-t$ диаграммы фронтальной области свечения для разных значений энергии искрового иницирования смеси с наноразмерными компонентами (линия 1 — 50 мДж, линия 2 — 33 мДж, линия 3 — 3.6 мДж и с микроразмерными компонентами, линия 4 — 3.3 мДж); (c) — аппроксимация начальной скорости формирования факела от энергии искрового иницирования (■ — результаты для смеси наноразмерными компонентами, □ — результаты для смеси микроразмерными компонентами).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгобородов А Ю 2015 *ФГВ* **51** 102–116
2. Dreizin E L and Schoenitz M 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 11789–809
3. Алдушин А П и Мержанов А Г 1988 *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах* (Новосибирск: Наука)
4. Попов Б Г, Веревкин В Н, Бондарь В А и Горшков В И 1977 *Статическое электричество в химической про-*

- мышленности* (Ленинград: Химия)
5. Кумагаи С 1980 *Горение* (Москва: Химия)
 6. Губин Е И и Дик И Г 1993 *ФГВ* **29** 9–12
 7. Стеньгач В В 1970 *ФГВ* **1** 113–9
 8. Брагин В А, Душенок С А, Куликов В Г, Савенков Г Г и Семашкин Г В 2012 *Химическая физика* **31** 57–64
 9. Рашковский С А и Савенков Г Г 2013 *ЖТФ* **83** 47–58
 10. Weir C, Pantoya M L, Ramachandran G, Dallas T, Prentice D and Daniels M 2013 *Journal of Electrostatics* **71** 77–83
 11. Shaw W L, Dlott D D, Williams R A and Dreizin E L 2014 *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **39** 444–53
 12. Monk I, Schoenitz M and Dreizin E L 2016 *Journal of Energetic Materials* **35** 29–43
 13. Савенков Г Г и др. 2017 *ЖТФ* **87** 1327–35
 14. Янковский Б Д, Ананьев С Ю, Долгобородов А Ю, Гришин Л И и Вакорина Г С 2022 *Горение и взрыв* **15** 72–81
 15. Dolgoborodov A, Yankovsky B, Anan'ev S, Val'vano G and Vakorina G 2022 *Energies* **15** 489
 16. Streletskii A N, Kolbanev I V, Vorobieva G A, Dolgoborodov A Yu, Kirilenko V G and Yankovskii B D 2018 *J. Mater. Sci.* **53** 13550–9
 17. Янковский Б Д, Арсенов П А, Долгобородов А Ю, Вакорина Г С и Вальяно Г Е 2023 *Горение и взрыв* **16** 86–95
 18. Кислякова Е В 2012 *Молодой ученый* **47** 6–10
 19. Dolgoborodov A Yu, Yankovskii B D, Arsenov P A, Anan'ev S Yu, Grishin L I, Val'vano G E, Borodina T I and Vakorina G S 2023 *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **59** 471–8
 20. Буркин В В, Буркина Р С и Домуховский А М 2009 *Химическая физика и мезоскопия* **11** 14–21