

О ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВЗРЫВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ СИСТЕМ В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПРОЦЕССОВ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ УДАРЕ

О. Ф. Шлёнский, Е. С. Соколов-Бородкин, В. Н. Чечко

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва

Рассмотрено влияние механических нагрузок, возникающих при ударе, на частоту гомогенной и гетерогенной нуклеации и скорость терморазложения энергоемких конденсированных систем при законах деформирования, соответствующих копровым испытаниям. Приведены примеры расчетов основных параметров таких процессов.

ВВЕДЕНИЕ

В традиционных математических моделях процессов возбуждения взрыва ударом обычно не учитывается возможность изменения частот гомогенной и гетерогенной нуклеации. Вместе с тем известно, что слабые механические воздействия типа вибраций, удара твердым телом, звуковых и ультразвуковых колебаний, не вызывающие сколько-нибудь значительного диссипативного повышения температуры, могут быть причиной бурного вскипания метастабильной жидкости, перегретой свыше температуры равновесного фазового перехода «жидкость — пар» [1, 2]. Механические воздействия вызывают деформацию зародышей и увеличивают частоту их образования. Математическая модель такого процесса рассмотрена в работе [3].

Процесс гомогенного зародышеобразования продуктов термораспада в конденсированных взрывчатых веществах (ВВ) происходит непрерывно, поскольку ВВ находятся в метастабильном состоянии даже при нормальных и пониженных температурах. Закономерности гомогенного и гетерогенного зародышеобразования ВВ изучены достаточно подробно; экспериментальным путем определены кинетические параметры нуклеации, и предложены математические модели развития процессов нуклеации [4, 5]. Влияние механических воздействий на частоту зародышеобразования рассмотрено в [6], но только для постоянных значений деформаций. Целью настоящей работы является распространение полученных ранее

соотношений на случай однократного изменения напряжений и деформаций сред при ударных нагружениях, характерных для копровых испытаний ВВ (испытаний падающим грузом).

КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Константа скорости процесса терморазложения конденсированных систем является сложной функцией многих переменных [4, 5]:

$$k = f(k_{\text{гет}}, k_{\text{гом}}, k_{\text{хим}}, N_{\text{гет}}, D, t, \dots), \quad (1)$$

где $k_{\text{гет}}$, $k_{\text{гом}}$ — частоты гетерогенного и гомогенного зародышеобразования, $k_{\text{хим}}$ — константа скорости собственно химической реакции, $N_{\text{гет}}$ — число начальных центров реакции, D — коэффициент диффузии разложения, t — время. Например, для случая одностадийной нуклеации без учета диффузионных процессов было получено следующее выражение [5]:

$$k = C(k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}})^{\beta} k_{\text{хим}}^{\lambda}, \quad (2)$$

где C , β , λ — параметры, определяемые экспериментальным путем.

Частоты нуклеационных процессов связаны с работой образования зародышей $W_{\text{гет}}$ и $W_{\text{гом}}$. При ударном нагружении конденсированных ВВ в образцах возникают сдвиговые напряжения и деформации. Установлено [6], что при чистом сдвиге

$$W_{\text{гом}} = W_0(1 - 1,56\gamma),$$

где γ — угол сдвига, W_0 — работа образования критических зародышей сферической фор-

мы. Соответственно при одноосном сжатии

$$W_{\text{гом}} = W_0(1 - 4,5\varepsilon),$$

где ε — относительная деформация. Аналогичным образом изменяется величина $W_{\text{гет}}$. Снижение активационного барьера зародышеобразования увеличивает частоту и соответственно скорость терморазложения ВВ. Высокая чувствительность ВВ к сдвиговым нагрузкам подтверждена экспериментально [7].

Деформации образца не остаются постоянными при ударе. Для учета их изменения можно пользоваться расчетными и экспериментальными зависимостями $\varepsilon(t)$ и $\gamma(t)$. Если процесс терморазложения кратковременный, как при ударе, наиболее существенно изменение частот гомогенной нуклеации, так как $W_{\text{гом}} > W_{\text{гет}}$, и тогда в соответствии с уравнением (2) можно приближенно считать

$$k \simeq Ck_{\text{гом}}^\beta k_{\text{хим}}^\lambda = z \exp(-E/RT), \quad (3)$$

где $E(t)$ — эффективная энергия активации брутто-процесса терморазложения, $E(t) = W_0(1 - 1,56\gamma(t))\beta + E_{\text{хим}}\lambda$ при сдвиге и $E(t) = W_0(1 - 4,5\varepsilon(t))\beta + E_{\text{хим}}^\lambda$ при сжатии, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, $z = CN_0^\beta B^\beta k_0^\lambda$, $E_{\text{хим}}$ — энергия активации собственно химической реакции, N_0 — число молекул в единице объема, B — частотный множитель процесса нуклеации, k_0 — частотный множитель химической реакции.

МЕХАНИКА УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Напряжения и деформации в испытываемом образце при ударе существенно зависят от физико-механических свойств нагружаемого материала. Точный анализ напряженно-деформированного состояния образцов при стандартных копровых испытаниях представляет собой довольно сложную задачу и служит предметом специальных исследований [7–10]. Для рассматриваемого здесь частотного ее аспекта — роли нуклеационных процессов при возбуждении вспышки ВВ — сделаем значительные упрощения. В частности, будем рассматривать систему нагружения как систему с одной степенью свободы, имеющую одну присоединенную массу — массу груза, по сравнению с которой массой образца можно пренебречь (обычно масса маятника копра или сбрасываемого груза 2 кг, масса образца $0,005 \div 0,3$ г) [7].

Необходимые параметры наиболее просто определить для твердых упругих сред. Если образец деформируется по закону Гука и груз массой m перемещается сверху, движение точки приложения силы удара отвечает следующему уравнению:

$$m\ddot{x} + cx = mg, \quad (4)$$

где c — коэффициент жесткости, учитывающий деформацию образца и элементов конструкции испытательного устройства.

Решение уравнения (4) при начальном условии $x = 0$ при $t = 0$ имеет вид

$$x = (u/m) \sin \omega t + mg, \quad (5)$$

где u — скорость движения груза, $\omega = \sqrt{c/m}$ — круговая частота, g — ускорение свободного падения.

В соответствии с (5) деформация образца также изменяется по синусоидальному закону:

$$\varepsilon = \varepsilon_a \sin \omega t + \varepsilon_c, \quad (6)$$

где ε_a , ε_c — амплитудная и статическая составляющие деформации. В таком случае эффективная энергия активации процесса терморазложения содержит компонент, изменяющийся по закону

$$E = W_0(1 - 4,5(\varepsilon_a \sin \omega t + \varepsilon_c))\beta + E_{\text{хим}}\lambda. \quad (7)$$

Если из опыта известно время действия удара t_y , то $\omega = \pi/t_y$, причем ω не зависит от напряжения силы удара (по горизонтали или вертикали) и высоты падения груза.

Значения ε_a и ε_c в уравнении (7) определяются законом Гука в зависимости от силы удара F и массы груза. Максимальное значение силы удара F_a , соответствующей ε_a , можно найти, приравняв импульс силы $\int_0^{t_y} F dt$ количеству движения груза [10], откуда $F_a = (\pi/2)mu/t_y$.

Дифференциальное уравнение движения точки приложения силы к среде, проявляющей наряду со свойствами упругости и свойства вязкости, т. е. оказывающей сопротивление, пропорциональное скорости движения, и отвечающей модели Фойгта, имеет следующий вид:

$$m\ddot{x} + \mu\dot{x} + cx = mg.$$

Такому движению соответствует изменение деформаций образца в виде

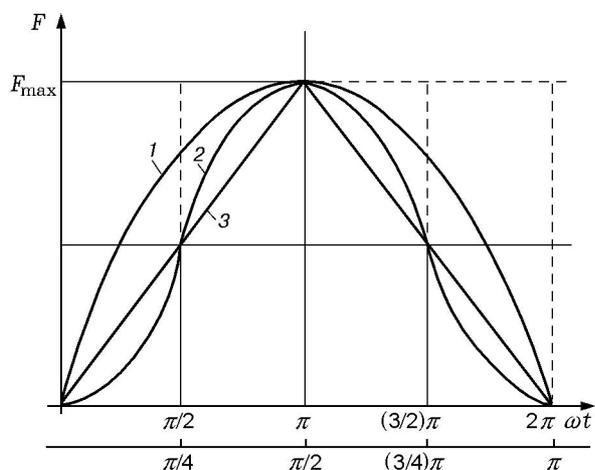


Рис. 1. Изменение силы удара во времени:

1 — синусоидальный закон, 2 — косинусоидальный закон, 3 — линейный закон изменения силы удара; верхний ряд значений абсцисс относится к кривой 2, нижний ряд — к кривой 1

$$\varepsilon = \varepsilon_a e^{-bt} (\sin \omega t + \alpha) + \varepsilon_c.$$

Здесь $b = \mu/2m$, μ — вязкость, α — сдвиг по фазе. Отсюда видно, что при малых значениях t , имеющих место при ударе, деформация образца также изменяется по синусоидальному закону.

Экспериментальные исследования ударного нагружения образцов многих ВВ, таких как тротил, октоген, тетразен, азид свинца, гремучая ртуть и т. д., проведенные с осциллографической записью деформаций, показали [10], что большинство нежидких ВВ при кратковременном нагружении ведут себя как твердые тела и имеют диаграммы сжатия, близкие к диаграммам сжатия «гуковской среды» вплоть до разрушения. При этом сжимающее образец усилие изменяется во времени по полуволне синусоиды (рис. 1), что показывает применимость соотношения (7) для этих ВВ. При этом приращение средней температуры образца до его разрушения составляет всего $1 \div 5$ К и область нагрева сосредоточена вблизи контакта образца с металлическими поверхностями, что обеспечивает отвод тепла теплопроводностью от образца.

Полученные соотношения позволяют связать условия нагружения при ударе с относительными деформациями образца в течение всего времени испытания и далее с помощью соотношения (7) решить задачу о возбуждении вспышки ВВ при ударе. Аналогичным образом анализируется поведение жидких ВВ.

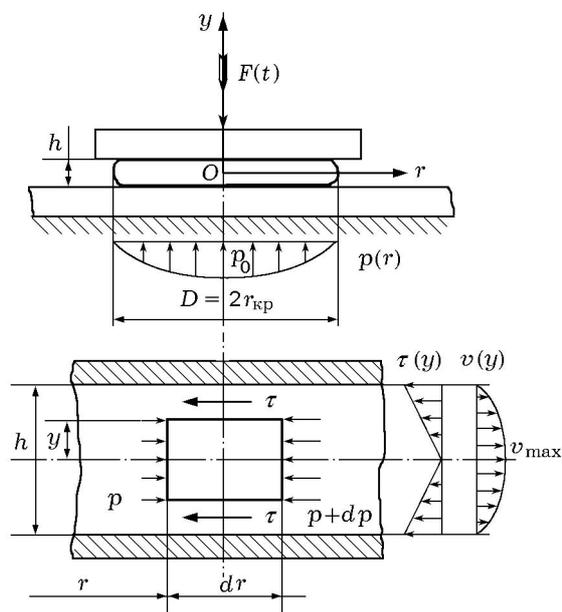


Рис. 2. Схема нагружения образца при испытании на ударное нагружение

Рассмотрим задачу о распределении касательных и нормальных напряжений в образце в виде короткого цилиндра со свободными боковыми поверхностями при сжатии его торцов двумя жесткими пластинами. Касательное напряжение τ определим из условия равновесия элементарного объема, выделенного кольцевыми сечениями с радиусами r и $r+dr$, высотой $2y$ и шириной $r d\varphi$ в проекциях на направление радиуса (рис. 2):

$$pr d\varphi 2|y| - (p + dp)(r + dr)d\varphi 2|y| - 2\tau r d\varphi dr + 2pr \sin(d\varphi/2) = 0. \quad (8)$$

Отсюда, учитывая, что $\sin(d\varphi/2) \approx d\varphi/2$ при малых аргументах $d\varphi$, находим

$$\tau = |y| \frac{dp}{dr}. \quad (9)$$

Значение τ , как следует из вывода (8), (9), не зависят от реологических свойств материала образца, и зависимость $\tau(y)$ линейна, как показано на рис. 2. Зависимость $p(r)$, следуя работе [8], представим в виде

$$p = p_0 [1 - (r/r_{кр})^2] + p_{атм},$$

где $r_{кр}$ — радиус кромки образца, $p_{атм}$ — атмосферное давление.

Путем интегрирования по площади (A) поверхности образца на торце свяжем давление с

силой удара (F), которая прижимает верхнюю пластину:

$$F = \int_A p dA = p_0 \int_0^{r_{кр}} \left(1 - \frac{r^2}{r_{кр}^2}\right) \pi r dr = (\pi r_{кр}^2/4) p_0 = -(A/4) p_0.$$

Отсюда находим, что в центре образца $p_0 = 4F/A$.

Если приближенно считать, что напряжения сжатия распределены по высоте образца равномерно, последние соотношения можно использовать для расчета нормальных напряжений вдоль радиуса образца.

Полученные соотношения позволяют найти распределение скорости движения в зазоре между пластинами, если образец представляет собой жидкую среду. Для ньютоновской и неньютоновской жидкости с реологическими свойствами, соответствующими уравнению $\tau = \mu_{эф}(\dot{\gamma})^n = \mu(dv/dy)$, где $\mu_{эф}$ — эффективная вязкость, это распределение имеет вид параболы, как показано на рис. 2, с максимумом $y = 0$.

Сопоставление эпюр $\tau(y)$ и $v(y)$ показывает, что скорость диссипативного выделения тепла, пропорциональная произведению $\tau\dot{\gamma}$, равна нулю у стенок канала, где $v = 0$, и в центре канала, где $\tau = 0$, и велика в плоскостях, где произведение $\tau\dot{\gamma}$ достигает максимума. Измерение силы удара по вязким жидким прослойкам показало [9], что зависимость $F(t)$ может быть представлена в виде

$$F(t) = F_a \sin(\omega t - \pi/2) + F_a = F_a(1 - \cos \omega t).$$

Тогда из условия $\int_0^{t_y} F dt = mu$ можно найти максимальную силу удара: $F_{max} = mu/2t_y$.

Полученные соотношения позволяют дать оценку максимальных касательных напряжений и угловых деформаций, которые имеют место у стенок зазора, т. е. при $y = \pm h/2$, где h — величина зазора. Определим эти значения для области, где по данным работы [9] диссипативный нагрев весьма значителен, т. е. при $r = r_{кр}/2$. Для этой области вертикальных сечений $dp/dr = -p_0/r_{кр}$. Подставляя эти значения в уравнение (8), получим $\tau_{max} = p_0 h/2r_{кр}$ при $y = h/2$. Например, при $h = 0,1$ мм, $r_{кр} = 3$ мм и $F = 10$ кН имеем $p_0 = F/\pi r_{кр}^2 = 10 \text{ кН}/(\pi \cdot 3^2 \cdot 10^{-6}) = 353 \text{ МПа}$, $\tau_{max} = 0,1 \cdot 353/(2 \cdot 3) = 5,88 \text{ МПа}$.

Определим далее деформации при сдвиговом течении жидкости, полагая ее свойства соответствующими уравнению Ньютона $\tau = \mu\dot{\gamma}$. При вязкости $\mu = 100 \text{ П} = 10 \text{ Па}\cdot\text{с}$ имеем $\dot{\gamma}_{max} = \tau_{max}/\mu = 5,88 \text{ МПа}/10 \text{ Па}\cdot\text{с} = 0,588 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$.

Время «рассасывания» зародыша, заполненного газообразными продуктами термораспада, за счет диффузии в окружающую жидкость определяется диффузионным критерием Фурье $Fo = Dt/r_3^2 = 0,45$ (здесь D — коэффициент диффузии, r_3 — критический радиус зародыша). При $D \approx 10^{-8} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ и $r_3 = 8 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ [1, 2] время жизни зародыша будет

$$t = \frac{0,45}{10^{-12}} (8 \cdot 10^{-8})^2 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с},$$

что превышает время удара $t_y = 10^{-3} \text{ с}$. За это время угловая деформация зародыша $\gamma = \dot{\gamma}t$ составит $5,88 \cdot 10^2$ рад, чего более чем достаточно для существенного снижения активационного барьера нуклеации при ударе.

Зная распределение скоростей по высоте зазора, величину сдвиговых деформаций при движении в зазоре жидких ВВ с малой вязкостью можно непосредственно связать со скоростью движения верхней пластины u , если исходить из условия несжимаемости жидкости, т. е. сохранения ее постоянного объема $\pi D_k^2 h/4$ равным начальному объему V_0 (D_k — диаметр капли). Отсюда $D_k = 2\sqrt{V_0/\pi h}$. Скорость движения края жидкости v равна производной диаметра капли по времени: $\frac{dD_k}{dt} = \frac{\sqrt{V_0}}{\sqrt{\pi} h^{3/2}} h'$, где $h' = \frac{dh}{dt}$.

Скорость сдвига $\dot{\gamma} = dv/dy$ при распределении скоростей в зазоре по закону Стокса $v = v_{max}(1 - y^2/(h/2)^2)$ для ньютоновской жидкости максимальна у края зазора при $y = \pm h/2$. Вычисляя производную dv/dy для края зазора, находим, что $|dv/dy|_{h/2} = 4v_{max}/h = 8\bar{v}/h$, где \bar{v} — средняя скорость жидкости. Таким образом, $\dot{\gamma}_{max} = 8\bar{v}/h$.

Приведем пример расчета $\dot{\gamma}_{max}$ для образца жидкости с начальным объемом $V_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$, что соответствует навеске массой ≈ 5 мг. При $h = 0,1$ мм средняя скорость жидкости на краю образца составит $\bar{v} = \frac{\sqrt{4 \cdot 10^{-3}}}{\sqrt{\pi}(1 \cdot 10^{-2})^{3/2}} u = 35,7u$. При скорости $u = 1 \text{ м/с}$, равной начальному значению (скорости

падения груза), скорость сдвига будет $\dot{\gamma}_{\max} = 8\bar{v}/h = 8 \cdot 35,7 \cdot 1/10^{-4} = 2,86 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, что по порядку величины соответствует ранее найденному значению.

УСЛОВИЕ ВСПЫШКИ

Теория теплового взрыва дает основание для определения условия вспышки образца при ударе: температура образца в целом или его части в результате диссипации механической энергии должна достигнуть такого уровня, при котором индукционный период задержки вспышки не превысит длительности ударного нагружения. В приближении Франк-Каменецкого для адиабатических условий время задержки составит

$$t_{\text{ад}} = \frac{c_p RT_0^2}{QzE} \exp \frac{E}{RT_0} = t_y,$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, Q — тепловыделение, T_0 — температура нагрева образца. Отсюда при заданном времени удара t_y можно определить T_0 . Например, для нитроглицерина с характеристиками, взятыми из работы [9] ($c_p = 0,3 \text{ кал/г}$, $Q = 1500 \text{ кал/г}$, $z = 10^{13,6} \text{ с}^{-1}$, $E = 35 \text{ ккал/моль}$), найдено значение $T_0 = 585 \text{ К}$. Такого повышения температуры в испытаниях инертных жидкостей не наблюдалось [9]: максимальное повышение температуры инертных в тепловом отношении жидкостей, близких по теплоемкости и теплопроводности нитроглицерину, составило $\approx 30 \text{ К}$. Причин такого существенного отклонения экспериментальных данных от расчетного значения достаточно много, как показано в [8–10], но роль механоактивации и зародышеобразования осталась невыясненной. Решая последнее уравнение относительно E , можно найти, каким должно быть снижение энергии активации при нагружении за счет интенсификации зародышеобразования, чтобы вспышка образца стала возможной за время удара. Но такой расчет будет соответствовать допущению о постоянстве E , что без учета изменения энергии активации при ударе за счет нуклеации не вполне корректно. Для того чтобы выяснить влияние изменения энергии активации, следует проинтегрировать исходное уравнение теплового баланса образца для адиабатических условий нагрева

$$c_p \frac{dT}{dt} = Qz \exp \left(- \frac{E_{\text{эф}}}{RT} \right) + Q_{\text{дис}}$$

при заданном законе изменения $E_{\text{эф}}(t)$ по уравнению (7). В результате получим

$$T = T_0 + \int_0^t Qz \exp \left(- \frac{E_{\text{эф}}}{RT} \right) dt + T_{\text{дис}}. \quad (10)$$

Уравнение (10), в котором $T_{\text{дис}} = \int_0^t \frac{Q_{\text{дис}}}{c_p} dt$,

$Q_{\text{дис}}$ — тепловыделение за счет диссипации механической энергии удара, является интегральным уравнением относительно T , где искомая величина T одновременно входит в подинтегральное выражение.

Рассмотрим в качестве примера нагрев при ударе модельного вещества с параметрами, близкими к параметрам нитроглицерина, указанным выше. Для наглядности операцию интегрирования заменим суммированием, разбив время удара $0,001 \text{ с}$ на десять интервалов продолжительностью $\Delta t = 10^{-4} \text{ с}$. Тогда

$$T \simeq T_0 + \sum Qz \exp \left(- \frac{E_{\text{эф}}}{RT} \right) \Delta t + \sum \Delta T_{\text{дис}},$$

где $\Delta T_{\text{дис}} = (Q_{\text{дис}}/c_p) \Delta t$.

Примем $W_0 = 18 \text{ ккал/моль}$ (что соответствует значению этого параметра для глицерина и толуола [1, 2]), $\beta = 1$, $\lambda = 1$. В табл. 1 приведены результаты расчета по приведенной выше формуле при наличии и отсутствии диссипативного нагрева. Изменение эффективной энергии активации в расчетах соответствовало изменению силы удара по закону косинусоиды (кривая 2 на рис. 1).

Результаты расчета показывают, что резкое нарастание температуры (вспышка образца) происходит через $6 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ при суммарном диссипативном нагреве на 36 К и через $7 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ при суммарном диссипативном нагреве на 30 К . При отсутствии диссипативного нагрева вспышки образца не происходит, $\Delta T_{\text{дис}} = 0$. Однако, если не учитывать изменение $E_{\text{эф}}(t)$ при механоактивации процесса зародышеобразования и считать $E_{\text{эф}} = \text{const}$, возбуждение вспышки не прогнозируется даже при диссипативном нагреве образца на 60 К (см. последние три столбца табл. 1).

В приведенных расчетах не учтен ряд важных факторов. Во-первых, предполагается, что гомогенные зародыши возникают равномерно по объему вещества и вещество однородно. Реально процесс гомогенного зародышеобразования происходит случайно и в некотором

Таблица 1

Рост температуры образца при ударе при наличии и отсутствии диссипативного нагрева

$t, 10^{-4} \text{ с}$	$E_{\text{эф}}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta T_{\text{дис}} = 6 \text{ К}$		$\Delta T_{\text{дис}} = 5 \text{ К}$		$\Delta T_{\text{дис}} = 0$		$E_{\text{эф}}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta T_{\text{дис}} = 6 \text{ К}$	
		$\Delta T, \text{ К}$	$T, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$	$T, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$	$T, \text{ К}$		$\Delta T, \text{ К}$	$T, \text{ К}$
0	35	0	293	0	293	0	293	35	0	293
1	35	$2 \cdot 10^{-13}$	299	$2 \cdot 10^{-13}$	298	$2 \cdot 10^{-13}$	293	35	$2 \cdot 10^{-13}$	299
2	33	$2 \cdot 10^{-11}$	305	$1,8 \cdot 10^{-11}$	303	$1,2 \cdot 10^{-11}$	293	35	$7,6 \cdot 10^{-13}$	305
3	28	$2,3 \cdot 10^{-7}$	311	$1,7 \cdot 10^{-7}$	308	$3,5 \cdot 10^{-8}$	293	35	$2,4 \cdot 10^{-12}$	311
4	23	$1,7 \cdot 10^{-3}$	317	$1,2 \cdot 10^{-3}$	312	$1,8 \cdot 10^{-4}$	293	35	$7,1 \cdot 10^{-12}$	317
5	18	9,299	332	5,896	322	0,2	293	35	$2,08 \cdot 10^{-11}$	323
6	17	151	489	68	395	5	298	35	$5,9 \cdot 10^{-11}$	329
7	18	20000	20495	2527	2927	1,5	299	35	$1,57 \cdot 10^{-10}$	335
8	23	Вспышка, $t = 6 \cdot 10^{-4} \text{ с}$. Суммарный диссипативный нагрев на 36 К		$4 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{11}$	Нет вспышки. Диссипативный нагрев отсутствует		35	$4 \cdot 10^{-10}$	341
9	28			Вспышка, $t = 7 \cdot 10^{-4} \text{ с}$. Диссипативный нагрев на 30 К				Нет вспышки. Диссипативный нагрев отсутствует		35
10	33	Вспышки нет. Общий диссипативный нагрев на 60 К								

небольшом объеме может возникнуть несколько зародышей и сформируется «очаг» воспламенения — местный локальный разогрев среды, который перейдет во вспышку. Очаговое воспламенение может также возникнуть в результате неоднородности среды, наличия газовых включений, мельчайших примесных частиц, формирующих гетерогенное зародышеобразование. Частота гетерогенного зародышеобразования возрастает при увеличении поверхности контактирования жидкости с шероховатыми выступами ударника и наковальни. Во вторых, в приведенных расчетах учитываются только сдвиговые деформации. Вместе с тем в жидкостях возникают и другие виды деформаций. В частности, как показано в работе [8] на примере деформаций вязкопластичной среды, в жидкости могут возникать растягивающие напряжения и деформации за счет инерционных сил, возникающих при быстром растекании жидкости в зазоре от центра или при

дробном ударе. Не учтены и другие эффекты, отмеченные в работах [8–10]. Поэтому в реальных системах вспышка может быть возбуждена на более ранних этапах нагружения, еще до момента наступления максимума силы удара.

Аналогичным образом рассчитаны приращения температуры в процессе удара твердого вещества при синусоидальном законе изменения силы $F(t)$ (кривая 1 на рис. 1) и соответствующем синусоидальном изменении энергии активации $E_{\text{эф}}$ в соответствии с уравнением (7). Значение энергии активации собственно химической реакции $E_{\text{хим}} = 17 \text{ ккал/моль}$ и значение активационного барьера возникновения зародышей $W_0 = 32 \text{ ккал/моль}$ для модельного вещества со свойствами перхлората аммония взяты по данным работы [11]. Результаты представлены в табл. 2.

Расчеты, проведенные без учета диссипативного нагрева вещества в соответствии с оговоренными ранее предпосылками, показали,

Таблица 2

Результаты расчета роста температуры образца модельного твердого вещества при ударе в условиях адиабатического нагрева и отсутствии диссипации механической энергии ($T_0 = 293 \text{ К}$)

$t, 10^{-4} \text{ с}$	$E_{\text{эф}}, \text{ ккал/моль}$	$\Delta T, \text{ К}$	$t, 10^{-4} \text{ с}$	$E_{\text{эф}}, \text{ ккал/моль}$	$\Delta T, \text{ К}$
1	49	$2,4 \cdot 10^{-18}$	5	23	45
2	35	$3,7 \cdot 10^{-13}$	6	26	10^2
3	30	$2,3 \cdot 10^{-4}$	7	30	10^3
4	26	0,27			

Примечание. Вспышка происходит спустя $6 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ после начала воздействия удара при отсутствии диссипативного нагрева вещества.

что вспышка не возникает без механоактивации до разрушения образца при временах удара порядка 10^{-3} с. Такой результат соответствует экспериментальным данным работы [10], в которой установлено, что для длинных образцов твердых ВВ механическое разрушение регистрируется обычно без вспышки. Только в случае достаточно малых образцов (с большим отношением диаметра образца к его высоте) вспышка возникает при значениях напряжений, превышающих предел прочности образца. В то же время при наличии больших деформаций ($\geq 6\%$) вспышка перхлората аммония возбуждается даже без диссипативного нагрева (см. табл. 2), что соответствует данным работы [12]. Поэтому влияние механоактивации весьма значительно и для твердых ВВ даже без учета в расчете других факторов, сенсibiliзирующих вспышку (нагрев в результате трения частиц, возникновение новых поверхностей, очаговый разогрев и т. п.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ и математическое моделирование показали, что возникновение вспышки ВВ при ударе за счет механоактивации процесса зародышеобразования и соответствующего увеличения скорости брутто-процесса терморазложения вполне реально. Предложенная в работе модель позволяет качественно оценивать условия возбуждения вспышки за счет механоактивации, если диссипативного нагрева для нее недостаточно [9]. Модель также дает основание для целенаправленного регулирования чувствительности ВВ к удару путем воздействия на энергию поверхностного натяжения гомогенных и гетерогенных зародышей (определяющих работу образования зародышей критических размеров) за счет введения добавок химически индифферентных веществ, не изменяющих механизма химических реакций. Полученные соотношения полностью находятся в рамках тепловой теории взрыва.

Рассмотренные математические модели могут найти также применение в других случаях однократного механического нагружения ВВ с колоколообразным изменением силы удара во времени, которые имеют место, например, при переработке расплавов ВВ, при снаряжении зарядов, их транспортировке и т. п. В таких случаях необходимо знать зависимость деформаций в наиболее нагруженной

(и наиболее опасной) точке ВВ от времени. Такие зависимости находятся методами механики сплошных сред и реологии для всех практически важных условий нагружения (вдавливание штампа, формование, литье, экструзия и др.). Решения ряда гидродинамических задач течения вязких, пастообразных, вязкоупругих, вязкопластичных сред в полостях и каналах различной формы освещены в работах [9, 10, 12, 13] в самом общем виде. Однако анализ таких ситуаций и их обобщение выходят за рамки данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрипов В. П., Синицын Е. Н., Павлов П. А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980.
2. Павлов П. А. Динамика вскипания сильноперегретых жидкостей. Свердловск: УРО АН СССР, 1988.
3. Шлёнский О. Ф., Соколов-Бородкин Е. С. О влиянии механических воздействий на достижение перегрев и условия вскипания метастабильных жидкостей // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 17, № 1. С. 106.
4. Янг Д. Кинетика разложения твердых тел. М.: Мир, 1969.
5. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.
6. Шлёнский О. Ф. Влияние слабых механических воздействий на частоты зародышеобразования и скорости терморазложения конденсированных систем // Хим. физика. 1998. Т. 17, № 7. С. 95.
7. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
8. Дубовик А. В. Вязкопластическая модель инициирования твердых взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 2. С. 78.
9. Дубовик А. В., Боболев В. К. Чувствительность жидких взрывчатых веществ к удару. М.: Наука, 1978.
10. Афанасьев Г. Т., Боболев В. К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968.
11. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1968.
12. Кондриков Б. Н. Общие закономерности инициирования взрыва при определении чувствительности ВВ к удару и трению // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 2. С. 80.
13. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1984.

Поступила в редакцию 22/II 1999 г.,
в окончательном варианте — 21/III 2000 г.