

В. Ю. Давыдов, А. М. Гришкин, И. И. Феодоритов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЕ

Предложен косвенный способ оценки доли алюминия, сгорающей в зоне реакции вторичного ВВ, основанной на экспериментальных зависимостях скорости детонации от плотности для ВВ и смеси ВВ + Al.

Использование алюминия в качестве компонента смесевых ВВ вызвало широкий интерес к изучению свойств алюминизированных ВВ. Проведенными ранее исследованиями [1, 2] установлено, что введение Al во вторичные ВВ приводит к снижению скорости детонационной волны (ДВ) и давления на ее фронте. Предложен ряд гипотез, объясняющих снижение скорости детонации вторичных ВВ при введении алюминия: 1) образование в зоне химической реакции субокислов Al_2O , AlO, теплота образования которых незначительна [1, 3]; 2) снижение показателя политропы в уравнении состояния продуктов детонации (ПД), вызванное наличием в них конденсированной фазы [4]; 3) потери энергии в зоне реакций вторичных ВВ на нагрев, разгон и сжатие частиц алюминия [5].

Перечисленные разночтения в трактовке экспериментальных результатов вызваны невозможностью прямого экспериментального наблюдения процесса окисления алюминия и измерения его скорости в ДВ. Тем не менее на основании косвенных экспериментальных данных можно сделать некоторые качественные выводы о процессах, протекающих в металлизированных ВВ.

Рассмотрим процесс распространения ДВ по ВВ с добавкой алюминия размером 5—10 мкм, что много больше ширины ударного фронта. Присутствие частиц металла, являющихся, как правило, более плотной (менее сжимаемой) средой, чем ВВ, приводит к изменению механизма локализации энергии ударного сжатия вследствие возникновения зон повышенного давления при отражении ударной волны (УВ) от частицы, а также вследствие искривления фронта УВ при обтекании им частицы. При этом скорость УВ в частице D_1 ниже (рис. 1, а) или выше скорости детонации D (рис. 1, б).

На рис. 1 схематически представлены случаи распространения ДВ для последовательных моментов времени τ_1 , τ_2 и τ_3 . Искривление фронта УВ должно приводить к возникновению дополнительных точек локализации энергии ударного сжатия («горячих» очагов) при схлопывании «впадин» или «бугров», образующихся при обтекании частиц детонационной волной.

Согласно [6], давление в зонах типа I, связанных с отражением УВ от частицы, на 20—40% выше давления детонации. В зонах типа II повышение давления может быть гораздо больше. Образование дополнительных «горячих» очагов за счет присутствия частиц металла выражается в известном сенсibiliзирующем действии металлической добавки, обнаруженном в работе [7].

Появление зон повышенного давления может привести к изменению энерговыделения ВВ, в частности, в зоне химической реакции. С увеличением плотности заряда (давления детонации) растет и теплота взрыва. Аналогичное повышение скорости

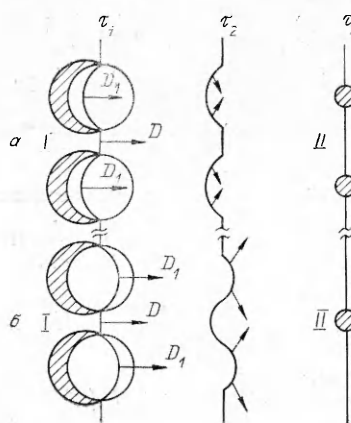
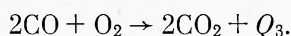
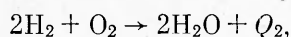
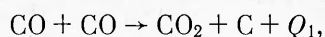


Рис. 1. Схема распространения детонационной волны по металлизированному ВВ.

и величины энерговыделения в ВВ может происходить в образующихся «горячих» очагах за счет смещения равновесия реакций в сторону уменьшения объема ПД и увеличения теплоты взрыва:



По причине меньшей сжимаемости частиц металла по сравнению с ВВ при ударном сжатии добавка разогревается до меньшей температуры, вследствие чего тепло оттекает от ВВ к добавке [5]. В дальнейшем происходят разложение ВВ, окисление добавки продуктами разложения и связанные с ними процессы тепло- и массообмена между ВВ, металлом и окислом. Поскольку ударные адиабаты указанных компонентов металлизированных ВВ различны, то ударное сжатие частицы приведет к разрушению ее окисной пленки, а ВВ и ПД, приобретающие в волне разгрузки большую массовую скорость, чем частица металла, несут окисную пленку с поверхности частицы.

Оценим величину градиента массовых скоростей для гексогена и алюминия:

$$u = \sqrt{p(v_0 - v)},$$

где u — массовая скорость гексогена или алюминия; p — давление; v_0, v — начальный и конечный удельные объемы гексогена и алюминия. Кривые сжимаемости представим в приближенном виде

$$p = A[(v_0/v)^n - 1], \quad A = \rho_0 c^2/n.$$

Здесь ρ_0 — плотность; c — скорость звука; n — коэффициент. Для алюминия $p = 17,6[(v_0/v)^4 - 1]$, для гексогена $p = 2,1[(v_0/v)^7 - 1]$. Для $p = 30$ и 3 ГПа получим $\Delta u = u_r - u_{Al} \approx 700$ и ≈ 400 м/с соответственно. Аналогичные результаты другим путем получены в [8]. Таким образом, градиент массовых скоростей не ниже 400 м/с, откуда время сдува окисной пленки с частицы размером 5–10 мкм $\tau_{сд} \approx 0,01 \div 0,02$ мкс, что меньше времени химических реакций высокоплотных ВВ.

Обтекание частицы будет приводить к тому, что ПД, образующиеся по мере разложения ВВ, будут поступать к поверхности частицы. Это означает, что при достаточном градиенте скоростей стадия диффузии окислителя к поверхности частицы может оказаться несущественной.

Оценим теперь повышение температуры плавления алюминия при росте давления $\Delta p = 10$ ГПа с помощью формулы Джонсона [9] (строго справедливой при относительно низких давлениях)

$$\Delta T_{пл} = T_{пл} \frac{\Delta p}{41,3 L_{пл} \rho},$$

где $L_{пл}$ — теплота плавления; ρ — плотность твердой фазы. Тогда получим $T_{пл} \approx 8000$ К. В то же время, по данным [10], температура детонации гексогена составляет 3700 К. При $p = 3$ ГПа температура плавления алюминия (3000 К) становится соизмеримой с температурой ПД.

В работе [11] показано, что при атмосферном давлении окисная пленка алюминия более тугоплавкая, чем алюминий, а при $p > 3$ ГПа имеет меньшую температуру плавления. Это означает, что если принять во внимание возможную локализацию энергии ударного сжатия на поверхности раздела ВВ — металл, как это предлагается в работах [12, 13], и связанное с этим повышение температур ударного сжатия до десятков тысяч градусов, то плавление окисной пленки в этом случае более вероятно, чем плавление алюминия. Таким образом, сгорание металлической добавки в ЗХР вторичных ВВ возможно.

Для оценки доли алюминия, сгорающей в зоне реакции вторичного ВВ, предлагается косвенный способ, который основан на экспериментальных зависимостях скорости детонации от плотности для ВВ и смеси ВВ + алюминий. В качестве взрывчатой основы использовали

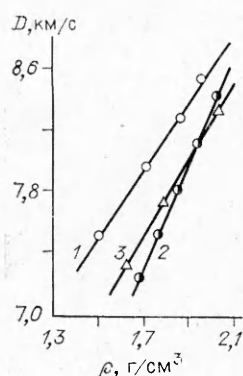


Рис. 2. Зависимость скорости детонации от плотности.
1 — VTNENA; 2 — VTNENA + алюминий; 3 — VTNENA + тальк.

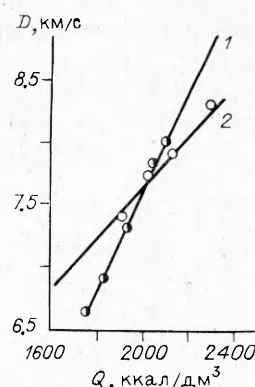


Рис. 3. Зависимость скорости детонации от объемной энергии взрыва.
1 — VTNENA; 2 — VTNENA + алюминий.

VTNENA — вторичное ВВ с положительным кислородным балансом, кристаллами β -модификации и максимальной плотностью $1,96 \text{ г/см}^3$. Выбор этого ВВ обусловлен тем, что оно имеет значительный избыток кислорода, поэтому теплота его взрывчатого превращения не зависит от плотности и можно не учитывать влияние зон повышенного давления, рассмотренных выше.

Средний размер частиц добавки (алюминий марки ПАП-2, тальк) не превышал 5 мкм , массовая доля добавки составляла 10% . Скорость детонации измеряли методом ионизационных датчиков на зарядах диаметром 12 мм в стальной оболочке толщиной 3 мм . Результаты представлены на рис. 2.

Оценим теперь долю металла, сгорающего в зоне реакций детонационной волны. Предполагаем, что частицы алюминия успевают сжаться, прогреться и ускориться в зоне химических реакций [5], а скорость детонации смеси пропорциональна энергвыделению в зоне реакций.

Построим зависимость скорости детонации исследуемых смесей от объемной энергии взрыва. При этом для смеси с алюминием будем считать добавку инертной, т. е. учтем лишь энергию разложения ВВ, содержащегося в единице объема смеси (рис. 3). По первому допущению при равной объемной энергии скорость детонации для смеси с алюминием вследствие теплотерь должна быть ниже, чем для чистого ВВ. Однако из рис. 3 видно, что прямая для смеси с алюминием пересекает прямую для VTNENA. Различный наклон прямых на рис. 3 свидетельствует о разном удельном тепловыделении.

Можно предположить, что ниже точки пересечения тепло, выделившееся в результате сгорания алюминия, меньше теплотерь на сжатие, разгон и нагрев частиц металла. В точке пересечения достигается равенство, а выше знак неравенства меняется.

Для составления уравнения теплового баланса оценим потери энергии. Потери энергии в зоне реакций на сжатие

$$Q_{\text{сж}} \approx 0,5p_1(v_0 - v_1),$$

где v_0 — начальный удельный объем алюминия ($0,37 \text{ см}^3/\text{г}$); v_1 — удельный объем в точке Жуге. Полагая $p_1 = 30 \text{ МПа}$, из ударной адиабаты алюминия $D [\text{км/с}] = 5,25 + 1,394u$ получим $v_1 = 0,188 \text{ см}^3/\text{г}$.

Воспользуемся уравнением состояния алюминия, полученным в [14]:

$$p \cdot 10^{-5} [\text{Па}] = 2,03 \cdot 10^5 [(v_0/v)^4 - 1],$$

тогда $Q_{\text{сж}} = 15 \text{ ккал/моль}$. Согласно [15], кинетическая энергия, приобретаемая частицей в результате воздействия УВ, $Q_k \approx Q_{\text{сж}} = 15 \text{ ккал/моль}$. Оценим теперь энергию, идущую на прогрев моля алю-

мния от температуры ударного сжатия T_1 до температуры ПД, которую примем равной 3500 К. При $p_1 = 30$ МПа $T_1 = T_0 (v_0/v)^{\Gamma_0} = 800$ К, где Γ_0 — коэффициент Грюнайзена.

Считаем, что зависимость теплоемкости от температуры для Al $c_p = 4,98 + 2,96 \cdot 10^{-3} T$, справедливая до 1500 К, не меняется значительно и при более высоких температурах. Полагаем также, что Al успевает расплавиться, но не испаряется, тогда

$$Q_T = \int_{800}^{3500} (4,98 + 2,96 \cdot 10^{-3} T) dT + \Delta H_{пл} \cong 8 \text{ ккал/моль.}$$

Таким образом, суммарное количество потерь энергии $Q_{\pi} = 38$ ккал/моль.

Обозначим через Q_{Al} тепло, выделяющееся в результате окисления Al. Разницу найдем графически из рис. 3:

$$\Delta Q = Q_{Al} - Q_{\pi}. \quad (1)$$

Будем полагать, что алюминий вступает в реакцию преимущественно со свободным кислородом. Тогда, согласно (1),

$$n_{ст} = \frac{38n_{Al} + \Delta Q}{200}, \quad (2)$$

где $n_{ст}$ — число сгоревших г-молей алюминия в 1 дм³ смеси; n_{Al} — число молей алюминия, содержащихся в 1 дм³ смеси. На основании проведенных исследований по формуле (2) рассчитаем долю Al, сгорающего в зоне реакций ДВ. При увеличении плотности смеси от 1,53 до 1,85 г/см³ доля сгоревшего алюминия меняется от 3 до 15 %.

Если допустить, что в зоне реакций образуются субокислы алюминия, имеющие на порядок меньшую теплоту образования, то по формуле (2) уже при средних плотностях получим долю сгоревшего алюминия больше ста процентов. Таким образом, это предположение необоснованно.

Интересно отметить, что доля сгоревшего алюминия линейно увеличивается с плотностью, т. е. $\alpha \sim \rho \sim p^{1/n}$, где n — показатель политропы ПД. Для проверки предположения о частичном сгорании алюминия в зоне реакций мощных ВВ проведены испытания смеси с тальком (см. рис. 2). Тальк имеет на 2 порядка меньшую теплопроводность, чем Al, поэтому его частицы не успевают существенно прогреться в зоне реакций. По этой причине, если Al не успевает здесь окислиться, линия для смеси с тальком вследствие меньших теплопотерь должна лежать выше соответствующей смеси с Al. Однако, как видно из рис. 2, прямая для смеси с алюминием идет круче и при высоких плотностях расположена выше, чем в случае смеси с тальком. Это подтверждает справедливость высказанного предположения.

Повышение доли сгоревшего алюминия с увеличением плотности заряда и давления в ПД связано с ростом градиента массовых скоростей между ПД и частицами алюминия и, как следствие, более интенсивным обдувом частиц алюминия ПД. Этот вывод соответствует изложенной выше физической модели поведения частиц алюминия в ПД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дремин А. Н., Похил П. Ф., Арифов М. И. Влияние алюминия на параметры детонации тротила // Докл. АН СССР.— 1960.— 131, № 5.— С. 1140—1142.
2. Апин А. Я., Бардин Е. П., Велица Н. Ф. Влияние плотности и состава взрывчатого вещества на импульс взрыва // Взрывное дело.— 1963.— № 59/9.— С. 90—102.
3. Ратнер С. Б., Харитон Ю. Б. Об испарении окиси алюминия в детонационной волне // ЖФХ.— 1946.— 20, вып. 2.— С. 221—222.
4. Светлов Б. Я. О некоторых особенностях взрывчатого превращения алюмосодержащих взрывчатых веществ // Взрывное дело.— 1963.— № 59/9.— С. 57—67.
5. Афанасенков А. Н., Богомолов В. М., Воскобойников И. М. Обобщенная ударная адиабата конденсированных веществ // ПМТФ.— 1969.— № 4.— С. 137.
6. Орленко Л. П. Поведение металлов при интенсивных динамических нагрузках.— М.: Машиностроение, 1964.

7. Боуден Ф. П., Иоффе А. Д. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах.— М.: ИЛ, 1955.
8. Баум Ф. М. и др. Термостойкие взрывчатые вещества и их действие в глубоких скважинах.— М.: Недра, 1969.
9. Таблицы физических величин/Под ред. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.
10. Воскобойников И. М., Анин А. Я. Измерение температуры детонационного фронта взрывчатых веществ // Докл. АН СССР.— 1960.— 130. № 4.— С. 804—806.
11. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе/Под ред. Саммерфилда.— М.: ИЛ, 1963.
12. Беляков Г. В. Ударная деформация зернистых сред // Докл. АН СССР.— 1974.— 218, № 6.— С. 1280—1282.
13. Беляков Г. В., Родионов В. И., Самосадный В. П. О разогреве пористого вещества при ударном сжатии // ФГВ.— 1977.— 13, № 4.— С. 614—619.
14. Баум Ф. А., Станюкович К. П., Шехтер Б. И. Физика взрыва.— М.: Физматгиз, 1959.
15. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений.— М.: Наука, 1966.

г. Москва

Поступила в редакцию 5/VII 1991,
после доработки — 25/XII 1991

УДК 534.222.2

Ю. Н. Шебеко, А. Я. Корольченко, С. Г. Цариченко

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ДВ В ГАЗОВОМ СЛОЕ С ДЕТАЛЬНЫМ УЧЕТОМ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Проведено численное моделирование распространения детонационной волны в газовом слое гремучей смеси ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$), граничащем с одной стороны с твердой нетеплопроводной стенкой, а с другой — с воздухом. Учтено 19 прямых и 19 обратных элементарных химических актов. Обнаружено определяющее влияние константы скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ на величину критической толщины газового слоя.

Исследование распространения детонационной волны (ДВ) в газовом слое конечной толщины представляет как теоретический интерес в связи с изучением предельных условий детонации, так и практический интерес с точки зрения обеспечения взрывобезопасности технологических процессов. Конкуренция нагрева горючей смеси в ударной волне (УВ) и охлаждения ее за счет боковой разгрузки приводит к существованию критической толщины газового слоя $\delta_{\text{кр}}$ по отношению к стационарному или квазистационарному (пульсирующий режим) распространению детонационной волны. Проблеме экспериментального и расчетного определения $\delta_{\text{кр}}$ для газовых смесей посвящены работы [1—6]. Опытное определение дает наиболее надежные значения критической толщины газового слоя, однако детальное понимание околопредельных явлений при детонации свободных зарядов вряд ли может быть достигнуто без развития математических моделей. Ряд упомянутых выше работ рассматривает проблему моделирования распространения детонации в газовых объемах конечной толщины [2—4], однако в них наряду с детальным учетом газодинамических процессов химическая реакция описывается в упрощенном аррениусовском виде, что может привести к определенным ошибкам в структуре и характеристиках околопредельных детонационных волн.

В связи с этим, в настоящей работе ставится задача численного моделирования процесса распространения детонационной волны в газовом слое с детальным учетом кинетики химической реакции на примере гремучего газа ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$).

Основные двумерные уравнения газовой динамики в лагранжевом описании и методика их решения подробно изложены в работах [2—4].