

7. К. И. Бабенко, В. В. Русанов.— В кн.: Тр. II Всес. съезда по механике. Вып. 2. М.: Наука, 1965.

8. М. Я. Иванов, А. Н. Крайко, Н. В. Михайлов. ЖВММФ, 1972, 12, 2.

ПРОЯВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА В ПРОЦЕССЕ ДЕТОНАЦИИ

Михал Сычевски, Януш Фуркаль

(Варшава)

До настоящего времени нет полной ясности роли воды в водонаполненных ВВ, в которых в качестве горючего использован алюминий, а окислителя — неорганические соли. Известно только, что в смесях с недостатком окислителя вода выполняет его роль (особенно по отношению к Al). Цель настоящей работы заключается в попытке использования кинетического изотопного эффекта для выяснения роли воды в водонаполненных ВВ и изучения некоторых деталей механизма химических процессов в детонационной волне.

Согласно существующим представлениям [1], химические процессы в зоне реакции детонационной волны — это в основном процессы между ионами, радикалами, электронно-возбужденными атомами и молекулами. Результаты настоящей работы указывают на проявление кинетического изотопного эффекта в реакциях детонационной волны, что свидетельствует о первостепенной роли колебательного возбуждения.

В опытах исследовались водонаполненные ВВ с алюминием (горючее) и растворы разных неорганических солей (окислители). Окислительные вещества растворялись в обыкновенной или тяжелой воде. Все остальные параметры изготавливаемых ВВ в пределах ошибок эксперимента сохранились постоянными. В экспериментах измерялся критический диаметр заряда $d_{кр}$.

Состав и основные параметры исследуемых ВВ представлены в табл. 1. Во всех смесях использовался специальный загуститель в количестве 1% массы состава. Смесь содержала пузырьки воздуха в количестве, характеризуемом коэффициентом газонаполнения

$$\alpha = (1 - \rho_3/\rho_c) \cdot 100\%,$$

где ρ_c — плотность смеси без пузырьков; ρ_3 — плотность заряда ВВ.

Таблица 1

Состав и главные параметры исследованных ВВ (смесей)

№ состава	Содержание компонентов	Растворитель	ρ_c , кг/м ³	ρ_3 , кг/м ³	T, К	$d_{кр}$, мм
1	47% NH ₄ NO ₃ + 6% Al + + 46% H ₂ O (D ₂ O)	H ₂ O	1224	1000	295	7
		D ₂ O	1305	1064	297	11,7
2	40% NaNO ₃ + 14% Al + + 45% H ₂ O (D ₂ O)	H ₂ O	1380	960	297	12,3
		D ₂ O	1437	956	296	>24
3	54% KNO ₂ + 15% Al + 30% H ₂ O (D ₂ O)	H ₂ O	1495	964	298	10,5
		D ₂ O	1585	972	298	>28
4	53% KNO ₂ + 13% Al + 33% H ₂ O (D ₂ O)	H ₂ O	1476	1042	298	11,0
		D ₂ O	1565	1092	298	>26
5	41% NaClO ₃ + 12% Al + + 46% H ₂ O (D ₂ O)	H ₂ O	1390	1046	293	6
		D ₂ O	1483	1064	296	9

Т а б л и ц а 2

Константы скорости реакций с изотопным кинетическим эффектом (по формуле $k = A \exp(-E/RT)$)

Процесс	Замена H на D	E_H	E_D	$\lg A_H$	$\lg A_D$	T, К	$\lg k_H$	$\lg k_D$	k_H/k_D
$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$	D_2O	—	—	—	—	1072	10,50	9,5	10,00
$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$	D_2	6,86	7,30	13,64	12,64	1000	12,14	11,04	14,13
$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$	D	6,86	7,73	13,66	13,70	1000	12,14	12,00	1,55
$H + O_2 \rightarrow OH + O$	D	16,73	14,90	14,19	13,95	1650	11,96	11,95	1,02
$H + O_2 \rightarrow OH + O$	D	—	—	—	—	1000	10,52	10,66	0,72
$H + O_2 + H_2 \rightarrow HO_2 + H_2$	D, D_2	—	—	—	—	813	15,92	15,93	0,98
$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	OD, OD	—	—	—	—	300	12,20	11,95	1,78
$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	OD	0,81	—	11,59	—	300	10,95	10,52	2,69
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	D_2	5,24	5,77	—	—	1000	12,20	12,00	1,59
$H_2 + O \rightarrow OH + H$	D_2	9,84	10,96	—	—	1000	11,23	10,83	2,51
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	D_2	5,26	7,03	13,68	14,17	1000	12,53	12,63	0,79
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	D_2	19,3	20,4	14,25	13,94	1000	10,02	9,46	3,63

Критический диаметр измерялся методом конусного заряда, инициируемого капсюлем-детонатором № 8 с ~ 5 г гексогена. Диаметр основания конуса ~ 30 мм. В случае отказа детонации (состав 2, 3, 4 с D_2O) считалось, что величина $d_{кр}$ больше максимального диаметра оставшейся части конуса. Представляемые в табл. 1 результаты взяты как средние двух и более измерений.

Во всех случаях $d_{кр}$ для составов с D_2O больше чем с H_2O . Обращает внимание относительно небольшая разница критических диаметров состава 1. Можно предположить, что причина такого явления — изотопный обмен между NH_4NO_3 и D_2O , в результате которого образуется обыкновенная вода. Действительно, в растворе NH_4NO_3 в D_2O методом ядерного магнитного резонанса обнаружено образование в значительных количествах обыкновенной воды в интервале времени, сравнимым с временем изготовления ВВ. Следующие окислители выбирались так, чтобы в их составе не было водорода, и они хорошо растворялись в воде. Экспериментально показано, что если к указанным смесям добавить H_2O до $\gg 3\%$, то $d_{кр}$ уменьшается до величины, сравнимой с $d_{кр}$ для заряда с H_2O .

Таким образом, бесспорно доказано, что введение тяжелой воды вместо обыкновенной понижает чувствительность и увеличивает критический диаметр зарядов водонаполненных ВВ.

Известно, что большинство молекулярных и других параметров H_2O и D_2O , таких как окислительные свойства, энергия диссоциации, потенциал ионизации, плотность и др., отличаются незначительно. Этим различием невозможно объяснить значительного изменения $d_{кр}$. Наиболее вероятная причина этого — изменение кинетики химической реакции в детонационной волне при замене H_2O на D_2O . Разницу в скорости химической реакции можно объяснить так называемым кинетическим изотопным эффектом [2—4], мерой которого является соотношение константы скорости при участии молекул с легким изотопом к константе скорости реакции молекул с тяжелым изотопом.

В таком случае следует объяснить связь между измеряемым $d_{кр}$ и константой скорости химической реакции. Согласно принципу Харитона, критический диаметр зависит от времени химической реакции τ_p в детонационной волне: $d_{кр} = 2c\tau_p$, где c — скорость звука во взрывчатом веществе (способствует уменьшению $d_{кр}$ в присутствии D_2O). Приняв одинаковую концентрацию составных компонентов ВВ с H_2O и D_2O и учитывая соотношение для скорости реакции, получим $d_{кр} = 2c/k$, где k — суммарная константа скорости сложной реакции в зоне химической реакции дето-

национной волны. Принимая величину, обратную $d_{кр}$, как критерий чувствительности ВВ [1], можно показать, что

$$k = 2c/d_{кр}. \quad (1)$$

Проанализируем, может ли замена H_2O на D_2O так изменить k , что резко увеличится $d_{кр}$. В табл. 2 приведены литературные данные по изотопному кинетическому эффекту с участием воды и продуктов ее распада.

В большинстве случаев, согласно теоретическим предпосылкам [2], константа скорости реакции для дейтерированных реагентов меньше, чем для водородсодержащих, иногда на порядок величины. Причиной этого является изменение частоты колебаний и момента инерции исходных молекул и переходного комплекса [4]. Зависимость изотопного эффекта от кинетических параметров можно выразить в простом виде

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{A_H}{A_D} \exp \frac{E_H - E_D}{RT}. \quad (2)$$

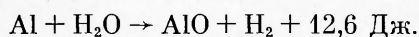
Согласно теории активированного комплекса, предэкспоненциальный фактор и энергия активации в уравнении Аррениуса изменяется главным образом через частоту внутримолекулярных колебаний. В явной форме эта зависимость выражается довольно сложной формулой [4], которая здесь не приводится. Сравнивая уравнения (1) и (2) и принимая в (3) $c_H \approx c_D$, получим

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{d_{крD}}{d_{крH}} = \frac{A_H}{A_D} \exp \frac{E_H - E_D}{RT}. \quad (3)$$

Если замена H_2O на D_2O приводит к резким изменениям $d_{кр}$ (а тем самым констант скорости сложного химического процесса), это может свидетельствовать о том, что реакция с участием воды есть лимитирующая стадия этого процесса.

Поскольку было показано, что в реакции с проявлением изотопного эффекта первостепенную роль играют колебательные состояния молекул [2, 4], можно сказать, что в химических процессах детонационной волны имеют значение не только электронно-возбужденные состояния, ионы и радикалы, но также колебательно-возбужденные молекулы.

Пока неизвестно, какая реакция с участием воды является лимитирующей в химических процессах в детонационной волне. В нашем случае может быть это реакция



Реакция эта похожа на реакцию 1 в табл. 2, если вместо H поставить Al . К сожалению, изотопный эффект для такой реакции неизвестен. Если бы изотопный эффект был известен для большего количества реакций, то, измеряя $d_{кр}$, можно было бы подобрать такое соотношение k_H/k_D , которое удовлетворяло бы (3), и определить, какая реакция лимитирует сложный химический процесс в детонационной волне.

Согласно [1], чувствительность ВВ зависит в основном от скорости реакции непосредственно во фронте детонационной волны. В таком случае реакция с участием воды в ВВ происходит на начальном этапе разложения — во фронте детонационной волны.

В заключении подчеркнем, что проведенные исследования носят пока качественный характер. Приведенные выводы указывают на возможность использования метода в более точных исследованиях процесса детонации.

В случае водонаполненных ВВ с алюминием приведенные результаты и их обсуждение приводят к следующим качественным выводам: 1) вода выступает не как инертный наполнитель, но активно участвует в химических реакциях детонационной волны; 2) реакция с участием воды — лимитирующий этап в сложных химических реакциях процесса детонации; 3) лимитирующий этап реакции с участием воды происходит во

фронте детонационной волны; 4) проявление кинетического изотопного эффекта в процессе детонации свидетельствует о первостепенной роли колебательных состояний молекул в химических процессах детонационной волны.

Поступила в редакцию 17/XI 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Кук. Наука о промышленных взрывчатых веществах. М.: Недра, 1980.
2. Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
3. В. И. Кондратьев. Определение констант скорости газозависимых реакций. М.: Наука, 1971.
4. В. И. Кондратьев, Е. Е. Никитин и др. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976.
5. Ф. А. Баум, Л. П. Орленко и др. Физика взрыва. М.: Наука, 1975.

ДИНАМИЧЕСКОЕ НАГРУЖЕНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ТЕКУЧЕЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ И СФЕРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧЕК

С. Б. Максимов, В. А. Лукин, Л. В. Максимова
(Челябинск)

Использование в современной технике высокоинтенсивных динамических нагрузок, например при взрыве ВВ, требует изучения динамики поведения конструкций и решения проблемы прочности. Существенные скорости деформаций, возникающие при этом, часто приводят к проявлению нелинейно-текучих свойств материалов. В настоящей работе рассматривается инерционное расширение цилиндрической и сферической оболочек в сопротивляющейся среде.

При наличии симметрии уравнение движения элемента оболочки имеет вид [1]

$$\partial \sigma_r / \partial r + k(\sigma_r - \sigma_\alpha) / r = \rho(\partial v / \partial t + v \cdot \partial v / \partial r). \quad (1)$$

Предполагается, что материал оболочки несжимаем и вкладом упругих деформаций при высокоинтенсивном нагружении можно пренебречь [1]:

$$\partial v / \partial r + kv / r = 0. \quad (2)$$

Здесь σ_α , σ_r — соответственно окружные и радиальные напряжения; ρ — плотность материала; v — радиальная скорость частиц.

Для большого класса материалов уравнение состояния нелинейно-текучей среды удается представить следующим образом [2, 3]:

$$T = AH^n, \quad (3)$$

где A , $n \geq 0$ — константы материала. При этом можно выделить несколько важных известных моделей. Случай $A = 0$ соответствует идеальной несжимаемой жидкости. При $A = \tau_s$, $n = 0$ получается модель жестко-пластического тела. В случае $A = \mu$, $n = 1$ имеем модель вязкой несжимаемой жидкости. Здесь τ_s , μ — предел текучести и коэффициент вязкости при сдвиге; T , H — интенсивность касательных напряжений и скоростей деформации сдвига, которые при условии симметрии принимают вид [2] $T = d|\sigma_r - \sigma_\alpha|$, $H = b|v/r|$; $k = 1$, $b = 2$, $d = 1/2$ для случая плоскодеформированного состояния цилиндра ($v_z = 0$; $\sigma_z = (\sigma_r + \sigma_\alpha)/2$); $k = 2$, $b = 2\sqrt{3}$, $d = 1/3$ — для шара.

Распределение температурного поля в теле описывается уравнением теплопроводности [4]

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} + v \frac{\partial \Theta}{\partial r} = a \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Theta}{\partial r} \right) + \frac{W}{c\rho}, \quad (4)$$