

ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ДЕТОНАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ВВ. СЮРПРИЗЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ

© 1999 г. Б. С. Ермолаев, Б. А. Хасанов, Ж. Боден, А.-Н. Прель

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва
Лаборатория горения и детонации, Университет г. Пуатье, Франция*

Поступила в редакцию 28.05.1998

Неидеальные свойства детонации алюминийсодержащих взрывчатых композиций, включая возможность протекания реакции окисления алюминия в волне разрежения за точкой Чепмена–Жуге, принято объяснять различием временных масштабов разложения ВВ и окисления Al. Необходимо, однако, принять во внимание еще один важный фактор, связанный с тем, что повышение энергии в результате окисления Al сопровождается образованием продуктов, которые содержат меньше газообразных компонентов и обладают меньшей способностью превращать энергию в работу. В первой части статьи, посвященной критическому анализу современных представлений о поведении Al при детонации конденсированных ВВ, демонстрируется влияние указанного фактора на традиционные оценки и интерпретации. Во второй части рассмотрены условия в точке Чепмена–Жуге стационарной детонационной волны, которые неожиданным образом трансформируются из-за того же эффекта. В третьей части предложена теоретическая модель, в которой потребление Al в детонационной волне контролируется процессом смешения (диффузии) дисперсного Al с продуктами разложения ВВ.

1. ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ДЕТОНАЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВВ

В качестве добавки, предназначенной для повышения детонационных характеристик ВВ, Al применяется с начала столетия [1, 2]. Наиболее значимые экспериментальные результаты можно найти в монографиях и обзорах [1–4] и ряде публикаций [5–15]. Кратко выводы этих исследований сводятся к следующему. Введение Al в количестве по крайней мере до 20% приводит к значительному увеличению теплоты взрыва, измеряемой в калориметрической бомбе, и фугасного действия, причем заметный вклад в энергетические характеристики подводного взрыва вносят даже сравнительно крупные частицы Al. Напротив, бризантное действие взрыва почти не изменяется. Скорость детонации мощных ВВ в зарядах с высокой относительной плотностью снижается при введении Al, причем эффект оказывается тем сильнее, чем меньше размер частиц Al. Нередко скорость снижается даже сильнее, чем при введении вместо Al инертных добавок. В том же направлении изменяются давление детонации и массовая скорость частиц, а критический диаметр детонации возрастает по мере повышения содержания Al. В низкоплотных зарядах скорость детонации также снижается, но в гораздо меньшей степени, давление детонации демонстрирует слабый максимум при 10–15 вес. % Al. В случае смесевых ВВ на основе аммиачной селитры, перхлората аммония и других окислителей введение Al сенсибилизирует ВВ, что особенно заметно на зарядах по-

ниженной плотности. При этом скорость детонации либо не изменяется, либо возрастает.

Позитивный эффект влияния введения Al на метательную способность проявляется лишь при больших степенях расширения продуктов детонации, которые соответствуют давлениям, значительно меньшим давления детонации. При прочих равных условиях эффект проявляется тем сильнее и раньше, чем мельче размер частиц Al и ВВ и выше кислородный баланс ВВ. В целом при скорости метания при введении Al редко превышает 2–3% даже при использовании частиц микронного размера.

Для интерпретации этих закономерностей использовались несколько гипотез. Наиболее ранняя идея [1] основана на предположении, что Al быстро окисляется в зоне реакции детонационной волны преимущественно до одного из субокислов, AlO или Al₂O, которые устойчивы в условиях детонации (т.е. при температуре свыше 3000 К), но не дают заметного выигрыша в энергии до тех пор, пока при расширении продуктов не произойдет их конденсация в Al₂O₃. Эта гипотеза не получила подтверждений [16] и в настоящее время не используется.

Большинство исследователей придерживаются той точки зрения, что Al окисляется лишь при расширении продуктов взрыва, тогда как в зоне реакции детонационной волны до точки Чепмена–Жуге Al ведет себя как инертная добавка и лишь отнимает тепло у продуктов разложения ВВ. Исключение составляют смеси на основе взрывчатых окислителей (аммиачная селитра

и др.), для которых характерна широкая зона реакции детонационной волны.

Сторонники другой гипотезы, опираясь на результаты термохимических расчетов, утверждают, что Al, по крайней мере частично, участвует в химической реакции в пределах детонационного фронта. По-видимому, Шере [17] был первым, кто на примере композиции гексоген/Al (85/15) показал, что ни скорость, ни давление детонации, рассчитанные в предположении полного равновесия продуктов детонации, не отличаются заметно от аналогичных значений для продуктов, в которых Al присутствует в качестве химически инертного материала, и лишь температура в случае равновесных продуктов оказывается значительно выше. Последующие расчеты [4, 16, 18, 19] подтвердили слабую зависимость скорости и давления детонации мощных ВВ от полноты окисления Al и объяснили ее тем, что увеличение доли окисленного Al сопровождается уменьшением числа молей газообразных (до 1.5 раз при 25–30% алюминия в смеси) и увеличением выхода конденсированных компонентов (углерод и Al_2O_3). В результате, несмотря на увеличение теплоты взрыва, способность продуктов детонации превращать энергию в работу снижается.

Этот эффект, которому до сих пор не придавалось особого значения, заслуживает самого пристального внимания. Снижение скорости и давления детонации при добавлении Al к ВВ, полученное несмотря на увеличение энергии продуктов детонации, фактически означает, что эти продукты обладают аномальными свойствами. Ниже мы покажем, к каким разнообразным следствиям приводит этот эффект.

Снижение расчетной скорости детонации независимо от того, участвует Al в химической реакции или остается инертным, затрудняет получение достоверных оценок доли Al, успевшего прореагировать в пределах зоны реакции детонационной волны. И, действительно, разные авторы, проводившие сравнение расчетных и измеренных скоростей детонации для композиций ВВ с Al, получили разные и даже противоречивые результаты.

В работе [16] параметры детонации, рассчитанные для четырех случаев: а) Al остается инертным, но не участвует в теплообмене, либо б) прогревается до температуры продуктов детонации; в) Al вступает в реакцию, и в продуктах устанавливается полное термохимическое равновесие, либо г) окисляется на 50%, были сопоставлены с соответствующими экспериментальными данными для композиций гексоген/Al. Обнаружено, что экспериментальные точки демонстрируют заметно меньший спад скорости детонации при введении Al, особенно в случае частиц Al более крупного размера, и лежат вблизи расчетных

кривых инертного алюминия (случай а и б). Этот результат был истолкован в пользу той точки зрения, что Al остается инертным в зоне реакции детонационной волны.

Этот вывод, однако, не разделяют авторы работы [18]. Рассчитав параметры детонации для двойных смесей нескольких ВВ с Al (в том числе для октогена с размером частиц Al 7 мкм) в предположении частичного равновесия с варьированием полноты окисления Al, они пришли к заключению, что наилучшее согласие расчетов с экспериментальной скоростью детонации при исходном содержании Al 30% и более достигается, если принять, что в зоне реакции детонационной волны реагирует около 40% Al. При меньшем содержании Al в смеси оценка признана ненадежной в силу очень слабой зависимости скорости детонации от полноты окисления Al. Согласно результатам [19], расчетные давление и скорость детонации для состава H6 (гексоген/тротил/Al, размер частиц Al около 40 мкм) наилучшим образом согласуются с наблюдаемыми при 70%-ной полноте окисления Al.

Принципиальные расхождения в оценках полноты окисления алюминия скорее всего связаны не с различиями в свойствах композиций, которые сравнительно невелики, а с недостаточной точностью применяемых расчетных методов, и прежде всего в случае частичного (по Al) термохимического равновесия продуктов детонации. Таким образом, вопрос об участии Al в химической реакции в пределах реакционной зоны детонационной волны бризантных ВВ (т.е. за времена, заметно меньшие 1 мкс) остается открытым.

Профили массовой скорости, давления и яркостной температуры позволяют составить представление о процессах, протекающих за фронтом детонационной волны за времена порядка нескольких микросекунд. Измерения, проведенные в работах [20–22] на смесях нитрометана и гексогена с Al, обнаружили необычные свойства: на фронте волны при введении Al массовая скорость, давление и температура снижаются, а вместо последующего монотонного спада за точкой Чепмена–Жуге наблюдаются платообразные участки и даже участки с горбообразным подъемом. Авторы указанных публикаций объясняют наблюдаемые эффекты тем, что Al поначалу ведет себя как инертное вещество и вступает в химическое взаимодействие с задержкой порядка 1 мкс. Однако в силу ряда методологических проблем, связанных с интерпретацией показаний мanganитовых датчиков и пирометрических измерений, эти результаты пока не получили окончательной трактовки.

Лабораторные методы измерения металлической способности обеспечивают время наблюдения до 10–15 мкс. Имеется несколько работ (см.,

например, [6, 8, 12, 23]), в которых различие в ходе диаграмм ускорения при торцевом или боковом метании, особенно заметное в опытах с заменой Al инертным аналогом, LiF, используется для получения информации о макрокинетических свойствах реакции окисления Al в процессе расширения продуктов детонации. При этом предполагается, что прирост кинетической энергии метаемого тела изменяется пропорционально тепловыделению за счет реакции окисления Al. Можно, однако, показать, что если учесть сопутствующее этой реакции изменение состава продуктов детонации, то это исходное предположение становится не корректным. Действительно, термодинамические расчеты, выполненные для композиций нескольких ВВ с Al [16, 19, 24], показывают, что энтропия разгрузки, выходящая из точки детонации Чепмена–Жуге, поначалу идет ниже, чем энтропия ВВ без Al, и лишь при степени расширения около 1.5–2 пересекает ее. В результате совпадения расчетных и экспериментальных энтропий расширения продуктов детонации достигается как в предположении, что большая часть прироста энергии за счет окисления Al локализована в зоне реакции детонационной волны [19], так и в предположении, что окисление Al происходит в волне разрежения [16]. То есть даже полное превращение Al не дает прироста в скорости метания на начальной фазе расширения, а заметное различие в ходе диаграмм ускорения (наблюдаемое обычно спустя 3–4 мкс [6, 8, 23]) может быть связано не с началом окисления Al, а с достижением достаточно больших степеней расширения, необходимых для эффективного превращения избытка тепловой энергии в работу.

Итак, при оценке макрокинетических характеристик окисления Al продуктами детонации ВВ следует учитывать оба фактора: различие временных масштабов процессов разложения ВВ и окисления Al и снижение способности продуктов превращать энергию в работу.

Из немногих попыток численного моделирования процесса окисления Al продуктами детонации остановимся на работе [24], в которой теоретически анализировались экспериментальные данные по скоростям свободной поверхности детонирующих высокоплотных зарядов тэна и тротила с 5 и 10% Al с размерами частиц 5 и 18 мкм и скоростям торцевого метания пластин металла. Расчеты проведены по модели одномерного реагирующего течения за фронтом ударной волны с использованием уравнений состояния JWL и обобщенного трехстадийного закона химического превращения, в котором стадии инициирования и химического превращения ВВ и окисления Al продуктами его разложения описаны с помощью единой переменной F , характеризующей степень завершенности химического превращения в смеси ВВ/Al, и набора констант, выбранных таким

образом, чтобы наиболее точно воспроизвести результаты экспериментов. Слагаемое в обобщенном законе, которое отвечает за стадию окисления алюминия, записано в виде

$$dF/dt = G_2 F(1 - F)P, \quad (1)$$

где P – давление, G_2 – константа скорости окисления Al. Показано, что константа G_2 на порядок уступает аналогичной константе скорости разложения ВВ и в случае Al с размером частиц 5 мкм составляет 66 Мбар/мкс для тэна и 90 Мбар/мкс для тротила. Объемная скорость окисления Al обратно пропорциональна размеру частиц.

К сожалению, полученные результаты требуют осторожного отношения. Во-первых, модель [24] формализована настолько, что остается неясным, в какой мере учтен эффект снижения содержания газообразных продуктов детонации при окислении Al. Кроме того, закон окисления Al в форме (1) мало пригоден для описания процесса, контролируемого смешением. Действительно, согласно [25], время горения частиц Al почти не зависит от давления и температуры среды и изменяется пропорционально диаметру частиц в степени от 1.5 до 2.0 и приблизительно обратно пропорционально парциальному давлению окисляющих агентов в газовой смеси. Это, в частности, наводит на мысль, что более высокое значение константы G_2 , полученное для тротила, а не тэна, объясняется тем, что формула (1) завышает влияние давления. Отмеченные трудности в той или иной мере относятся и к другим работам этого направления [23, 26].

Состав продуктов детонации алюминизированных ВВ изучался в ряде работ. В работе [27] исследовались пластифицированные ВВ на основе гексогена, октогена и активных связующих, содержащие 15–20% Al с размером частиц около 4 мкм. Показано, что введение Al существенно уменьшает содержание CO_2 и H_2O в продуктах детонации, одновременно растет содержание водорода и углерода. Сильное влияние на продукты окисления Al оказывают кислородный баланс исходной взрывчатой матрицы и условия взрыва: если при большом содержании гексогена и взрыве в вакууме или аргоне доля непрореагировавшего Al в конденсате составляет всего несколько процентов от полного содержания Al в композиции, то при подводном взрыве и низком содержании гексогена доля непрореагировавшего Al повышалась до 20–30%.

Анализ продуктов детонации тэна с 10 и 20% Al показал [28], что продукт окисления алюминия – Al_2O_3 (в основном γ -модификации) – имеет форму пористых сферических частиц средним размером около 5.4 мкм, что на 30% больше размера исходных частиц Al. Наиболее крупные частицы имели внутреннее ядро, состоящее из непрореагировав-

шего Al. Опираясь на эти наблюдения, авторы пришли к заключению, что окисление алюминия при детонации скорее всего происходит в конденсированной фазе в диффузионном режиме с накоплением окисла на поверхности реагирующей частицы.

2. УСЛОВИЯ В ТОЧКЕ ЧЕПМЕНА–ЖУГЕ

Теоретические аспекты неидеальной детонации систем, в которых протекают несколько химических реакций, имеющих разные временные масштабы, или химические процессы сопровождаются сравнительно медленными релаксационными явлениями, хорошо известны (см., например, [29–32]). Нетрудно, однако, убедиться, что эффект уменьшения содержания газообразных продуктов детонации, который сопровождается окислением Al, придает детонации ВВ с добавкой Al аномальные свойства, которые еще не рассматривались в теории. Действительно, как показывают термодинамические расчеты [16], равновесная детонационная адиабата продуктов, которая соответствует полному окислению Al и, следовательно, наибольшему тепловыделению, располагается ниже детонационных адиабат, рассчитанных для промежуточных состояний в предположении неполного реагирования Al. Такое расположение адиабат характерно для двухстадийных процессов, в которых основная экзотермическая стадия сопровождается эндотермическим (химическим или релаксационным) процессом. Однако окисление Al продуктами детонации ВВ идет с выделением тепла, и, таким образом, экзотермическая стадия проявляет формальные свойства эндотермического процесса.

Рассмотрим, как это сказывается на структуре зоны реакции детонационной волны. Согласно теории неидеальной одномерной детонации [29], в случае двухстадийного экзотермического превращения при отсутствии всякого рода боковых или релаксационных потерь, в точке Чепмена–Жуге стационарной зоны реакции скорость тепловыделения должна обращаться в нуль. Следовательно, в отсутствие аномальных свойств продуктов детонации окисление Al как более медленная стадия должно либо заканчиваться в точке Чепмена–Жуге, либо начинаться за этой точкой с некоторой задержкой после завершения реакций разложения ВВ. Исследователи, полагающие, что окисление Al частично осуществляется в стационарной зоне реакции, а частично в волне разрежения (см., к примеру, [19]), вынуждены предлагать более или менее экзотические механизмы прекращения окисления Al в точке Чепмена–Жуге и его последующего возобновления в волне разрежения. Ниже показано, что с учетом аномальных свойств рассматриваемой стадии само условие в точке Чепмена–Жуге вместе с выводами о возможном месте протекания реакции окисления Al изменя-

ются неожиданным образом. В качестве иллюстрации приведем следующий модельный пример.

Рассмотрим зону реакции стационарной одномерной детонационной волны, распространяющейся по смеси ВВ с Al. Используем модель детонации ЗНД и введем следующие предположения:

1. Химическое превращение смеси осуществляется в ходе двух экзотермических брутто-реакций: $X \rightarrow P$ и $Al + P \rightarrow S + P'$. Здесь X – исходное ВВ, P – газообразные продукты его экзотермического разложения (к ним мы также относим и углерод), S и P' – конечные продукты превращения: Al_2O_3 и газообразные компоненты, соответственно.

2. Газообразные продукты P и P' и исходное ВВ подчиняются политропному уравнению состояния $e_i = (\Delta h_f^0)_i + P v_i / (k - 1)$ с постоянным показателем политропы k ; здесь $(\Delta h_f^0)_i$ – стандартная энтальпия образования рассматриваемого компонента смеси. Конденсированные реагенты Al и Al_2O_3 подчиняются уравнению состояния Ми–Грюнайзена с постоянным значением коэффициента Грюнайзена Γ_i . Дополнительно вводится предположение, что модули сжатия $(K_T)_i$ конденсированных реагентов достаточно велики, так что можно пренебречь изменением объема этих компонентов в пределах зоны реакции детонационной волны.

3. Реакция окисления алюминия более медленная, однако начинается до завершения реакции разложения ВВ.

4. Внутренняя энергия и удельный объем смеси подчиняются правилу аддитивности:

$$e = \sum_i \alpha_i e_i, \quad v = \sum_i \alpha_i v_i, \quad (2)$$

где α_i – массовая доля i -го компонента, $i = X, P, P', Al, S$.

Принятые допущения удобны тем, что позволяют пренебречь изменениями, возникающими в ходе реакции в результате различия свойств ВВ и его продуктов разложения, которые в данной проблеме играют вторичную роль. За счет этого удастся выделить в явном виде основной эффект, связанный с изменениями свойств смеси в ходе химического превращения алюминия.

Для дальнейшего воспользуемся выражениями для внутренней энергии, скорости детонации и давления, которые были получены в рамках сделанных предположений в работе [33]. Внутренняя энергия смеси

$$e = e^0 - \lambda_1 \alpha_x^0 Q_1 - \lambda_2 \alpha_{Al}^0 Q_2 + \frac{P}{k-1} (v + B_1 + \Delta B \lambda_2), \quad (3)$$

где индексы "0", "1" и "2" относятся к исходному состоянию, реакциям разложения ВВ и окисления Al, соответственно; Q и λ – теплота на единицу массы и глубина реакции, равная 0 в начале реакции и 1 в конце ее; $\Delta B = B_1 - B_2$, $B_1 = \alpha_{Al}^0 v_{Al}(k-1 - \Gamma_{Al})/\Gamma_{Al}$, $B_2 = \alpha_{Al}^0 v_S \frac{M_S}{2M_{Al}}(k-1 - \Gamma_S)/\Gamma_S$ и M – молекулярная масса. Используя для оценок $k = 3$, $\Gamma_{Al} = 2$ и $\Gamma_S = 4,8$ [33], получим, что $\Delta B > 0$.

Подставляя (3) в уравнения сохранения для смеси:

$$(U/v)' = 0, \quad UU'/v + P = 0, \quad e' + Pv' = 0, \quad (4)$$

где U – массовая скорость, а штрихом обозначены производные по координате вдоль зоны реакции, и проводя обычные преобразования, для градиента давления получим

$$P' = - \left\{ (k-1) \left[\alpha_x^0 Q_1 \lambda_1' + \left(\alpha_{Al}^0 Q_2 - \frac{P}{k-1} \Delta B \right) \lambda_2' \right] \right\} \times \left[v \left(1 - \frac{kPv}{U^2} + \frac{B_1}{v} + \frac{\Delta B \lambda_2}{v} \right) \right]^{-1}. \quad (5)$$

Здесь в числителе сумма членов, содержащих теплоты реакций Q_i , представляет собой скорость тепловыделения, а дополнительный член, $\frac{P}{k-1} \Delta B \lambda_2'$, отражает изменение физических свойств смеси в ходе реакции образования Al_2O_3 . Этот член эквивалентен дополнительному стоку энергии, и если он достаточен по величине, т.е. если выполняется условие

$$\frac{P_{CJ}}{k-1} \Delta B > \alpha_{Al}^0 Q_2 \quad \text{или} \quad \Delta B > \alpha_{Al}^0 Q_2 (k-1) / P_{CJ}, \quad (6)$$

то в этом случае в точке Чепмена–Жуге уравнения (5) числитель может обратиться в нуль по завершению первой реакции без прекращения реакции окисления Al. Это приводит к следующим интересным выводам. Во-первых, низкие скорости окисления Al не приводят к увеличению протяженности зоны реакции детонационной волны, которая в основном определяется длительностью первой экзотермической реакции, связанной с установлением теплового и химического равновесия в продуктах разложения ВВ. Во-вторых, чем меньше скорость окисления Al, тем меньше доля Al, успевшего прореагировать в зоне реакции до точки Чепмена–Жуге, и больше вклад реакций в волне разложения.

Покажем, что неравенство (6) реально выполняется и равносильно условию, что окисление Al вызывает снижение скорости детонации. Воспользуемся выражениями для скорости и давления детонации, полученными в работе [33] для

случая, когда реакция разложения ВВ завершена, а реакция окисления Al прошла на глубину λ_2 :

$$D^2 = \frac{2(k^2 - 1)[\alpha_x^0 Q_1 + \alpha_{Al}^0 Q_2 \lambda_2]}{(1 + B_1/v_0 + \Delta B \lambda_2/v_0)^2}, \quad (7)$$

$$P_{CJ} = \frac{2(k-1)[\alpha_x^0 Q_1 + \alpha_{Al}^0 Q_2 \lambda_2]}{v_0(1 + B_1/v_0 + \Delta B \lambda_2/v_0)}. \quad (8)$$

Найдем условие, когда реакция окисления Al вызывает снижение скорости детонации. Раскладывая правую часть (7) в ряд по λ_2 и полагая $\lambda_2 \ll 1$, получим

$$\Delta B > \frac{\alpha_{Al}^0 Q_2 (v_0 + B_1)}{2\alpha_x^0 Q_1}. \quad (9)$$

Сопоставим неравенства (6) и (9). Если определить давление P_{CJ} по формуле (8) при $\lambda_2 = 0$ и подставить в (6), то нетрудно убедиться, что неравенства (6) и (9) совпадают. Итак, если окисление Al приводит к снижению скорости детонации, то одновременно изменяются и условия в точке Чепмена–Жуге. Очевидно, что оба эффекта являются естественным следствием аномального положения детонационных адиабат.

Чтобы рассмотреть роль отдельных параметров, характеризующих свойства смеси, удобно записать полученное условие (9) в развернутом виде:

$$v_S \frac{M_S}{2M_{Al}} \left(1 - \frac{k-1}{\Gamma_S} \right) + v_{Al} \left(\frac{k-1}{\Gamma_{Al}} - 1 \right) \left(1 - \frac{\alpha_{Al}^0 Q_2}{2\alpha_x^0 Q_1} \right) > \frac{v_0 Q_2}{2\alpha_x^0 Q_1}. \quad (10)$$

Видно, что выполнению неравенства способствует высокое значение Γ_S по сравнению с k , а также высокие значения начальной плотности взрывчатой смеси ($1/v_0$) и теплоты разложения ВВ (Q_1). Таким образом, если перейти от высокоплотных зарядов к насыпным или от мощных ВВ к взрывчатым окислителям с низкой теплотой разложения, то неравенство (10) нарушается, и мы возвращаемся к обычному условию, когда в точке Чепмена–Жуге стационарной детонационной волны скорости обеих реакций должны обращаться в нуль.

3. МОДЕЛЬ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ПРОДУКТАМИ ДЕТОНАЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВВ

Разработка феноменологической модели химического взаимодействия Al с окружающей окисляющей средой при детонации ВВ, так же как и вопрос о том, в какой мере существующие представления о горении Al могут быть перенесены

ны на детонационные условия, остается предметом исследований. Суммируем те немногие наблюдения, которые в настоящее время могут быть взяты в качестве основы при моделировании.

а) Окисление Al при детонации контролируется процессами переноса (прежде всего, смешения реагентов) и не лимитируется скоростями химических реакций. Это подтверждается эффектами, которые наблюдаются при изменении размера частиц Al, а также теоретическими оценками [33], полученными путем экстраполяции известных скоростей реакций окисления Al на детонационный диапазон температур и давлений. Химические реакции можно рассматривать как бесконечно быстрые, что позволяет при моделировании процессов химического взаимодействия предварительно перемешанных компонентов использовать преимущества известного подхода Шваб–Зельдовича [34].

б) Рассматриваемый процесс является медленным в масштабе времен химического превращения типичных бризантных ВВ (0.01–0.1 мкс), хотя и протекает с более высокими скоростями, чем можно было бы ожидать, исходя из скоростей горения частиц Al, измеряемых при низких давлениях. Последнее, возможно, объясняется тем, что скорости переноса в детонационных волнах конденсированных ВВ, скорее всего, возрастают за счет турбулентной составляющей. Это обстоятельство в определенной мере облегчает моделирование, так как в первом приближении можно положить одинаковыми коэффициенты переноса как для диффузии различных составляющих смеси, так и для теплопроводности. Так как априорные методы оценки коэффициента переноса при детонации отсутствуют, то он будет входить в модель как подгоночный параметр.

в) Имеющиеся данные по составу продуктов детонации не противоречат предположению, что в случае ВВ типа CHNO основными реагентами, окисляющими Al, являются CO_2 и H_2O , а продуктом окисления – конденсированный Al_2O_3 в виде α - или γ -модификации.

г) Пока отсутствуют сколько-нибудь надежные данные относительно того, начинается ли взаимодействие Al с окисляющими продуктами с какой-либо задержкой и какие факторы в этом случае (уровень температуры, наличие субмикронной пленки Al_2O_3 на поверхности частиц и т.д.) определяют ее величину. Расчетные температуры ударно-волнового разогрева Al и продуктов разложения ВВ при давлении детонации представляются достаточно высокими, чтобы в первом приближении можно было пренебречь задержкой начала взаимодействия.

Представления о механизме горения Al оформились в виде трех различных моделей. В наиболее ранней модели [35] предполагается, что рас-

плавленная частица Al заключена в сплошную оболочку из Al_2O_3 , находящуюся при температуре, близкой к температуре кипения окисла. Скорость горения лимитируется диффузией реагентов через окисную пленку. Более популярной оказалась парофазная модель Глассмана [36], согласно которой скорость горения определяется взаимным диффузионным переносом паров Al и окисляющих газов в тонкую высокотемпературную зону реакции, а продукт реакции в виде конденсированного окисла либо диффундирует в объем, либо накапливается на поверхности металла. Модели следующего поколения (см., например, [37]), развитые путем модификации модели Глассмана, учитывают возможность протекания реакции окисления продуктов испарения капли Al в широкой зоне во всем объеме газовой фазы, куда с поверхности капли поступают пары Al и субокисел Al_2O_3 , реагирующие с окисляющими газами до Al_2O_3 . Процесс образования окиси начинается с образования зародышей k -фазы и продолжается за счет гетерогенного взаимодействия окислителя и продуктов испарения на поверхности зародышей. В зависимости от условий конденсированный окисел оттекает в объем или накапливается на поверхности капли. Наиболее интенсивное испарение капли алюминия идет в местах контакта Al с Al_2O_3 . Однако чрезмерное накопление окисла на поверхности может привести к прекращению реакции.

Эти модели разрабатывались применительно к условиям низких давлений, когда горение частиц Al протекает квазистационарно. В работе [38] модель парофазного горения модифицирована применительно к повышенным давлениям, когда из-за отсутствия заметной разницы по плотности между конденсированными и газообразными реагентами горение становится нестационарным и фазовый переход (испарение) не входит в число определяющих факторов.

Предлагаемая ниже модель предназначена для расчета среднеобъемной скорости потребления Al в результате диффузионно-контролируемого окисления продуктами детонационного превращения ВВ. Исходным элементом модели является сферическая ячейка, которая воспроизводит средние гетерогенные характеристики рассматриваемой взрывчатой композиции. Ячейка состоит из сферической частицы Al радиусом a и сферического свода продуктов разложения ВВ, окружающего частицу, радиусом b . Начальные радиусы ячейки вычисляются на основе известных геометрических соображений, например, исходя из среднегидравлического диаметра исходных частиц Al d_0 , соотношения между массовыми долями Al и ВВ в исходной композиции и плотностей Al и продуктов разложения ВВ в ударно-сжатом состоянии. Состав и плотности продуктов, а также другие необходимые характеристики в

начальном состоянии могут быть рассчитаны с использованием термодинамической программы (см., например, [16]) в предположении, что Al, входящий в состав рассматриваемой композиции, не участвует ни в химическом, ни в тепловом взаимодействии с продуктами разложения ВВ.

Сделаем несколько упрощающих предположений. При рассматриваемых детонационных давлениях и температурах реагенты, заполняющие ячейку, в том числе и конденсированные, не сильно различаются по плотности и сжимаемости. Поэтому целесообразно в первом приближении пренебречь различиями в фазовых состояниях и принять, что все реагенты находятся в состоянии плотного псевдофлюида и способны к перемешиванию на молекулярном уровне в ходе процесса с эффективным коэффициентом диффузии D , а активные окисляющие компоненты (CO_2 и H_2O) способны вступать в быстрое химическое взаимодействие с молекулами Al, окисляя его до Al_2O_3 .

В этих предположениях для расчета скорости потребления алюминия в ходе диффузионно-контролируемого окисления в ячейке можно воспользоваться процедурой, которую применил Сполдинг для анализа нестационарного горения частицы с тонким фронтом пламени при высоких давлениях [38].

Пусть Z_j – массовая доля j -го химического элемента (O, Al, H, C) в веществах, участвующих в реакции окисления, в единице массы смеси, заполняющей ячейку. Величины Z_j связаны с массовыми долями Y_k веществ, составляющих эту смесь, следующим образом:

$$Z_j = \sum_k n_{j,k} Y_k; \quad (11)$$

здесь $n_{j,k}$ – массовая доля j -го химического элемента в k -ом химическом веществе, которая определяется через отношение атомных и молекулярных масс M_j и M_k . Уравнения сохранения для химических элементов запишем в виде

$$\frac{\partial Z_j}{\partial t} + u \frac{\partial(r^2 Z_j)}{r^2 \partial r} = D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Z_j}{\partial r} \right). \quad (12)$$

Здесь u – радиальная массовая скорость, определяемая из уравнения неразрывности для смеси:

$$v \frac{\partial(r^2 u)}{r^2 \partial r} = \frac{dv}{dt}, \quad (13)$$

где d/dt – субстациональная производная по времени. Уравнению (13) удовлетворяет частное решение:

$$u = \frac{r d \ln v}{3 dt}. \quad (14)$$

Введем безразмерную концентрацию i -го химического элемента с учетом начальных значений на границе и в центре ячейки:

$$f_j = \frac{Z_j - Z_j(0, b)}{Z_j(0, 0) - Z_j(0, b)}. \quad (15)$$

Легко можно убедиться, что $f_j \equiv f$, ибо удовлетворяют одному и тому же уравнению с одинаковыми начальными и граничными условиями:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + u \frac{\partial(r^2 f)}{r^2 \partial r} = D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right), \quad (16)$$

$$f(0, r) = \begin{cases} 1, & 0 \leq r \leq a, \\ 0, & a < r \leq b, \end{cases} \quad (17)$$

$$\frac{\partial f}{\partial r} = 0 \text{ при } r = 0 \text{ и } r = b. \quad (18)$$

Чтобы найти концентрации реагентов из решения уравнения (16), необходимо использовать известное условие модели Шваб–Зельдовича, что химические реакции идут со скоростями, которые гораздо выше скорости диффузии. Из этого условия следует, что химические реакции протекают в узкой зоне, которую можно приближенно считать поверхностью, и что эта поверхность (фронт реакции с координатой r^*) непроницаема ни для атомов Al, ни для молекул окислителя. В результате, для концентраций Al и Al_2O_3 получим

$$Y_{\text{Al}} = \left(1 + \frac{2M_{\text{Al}} Z_{\text{O}}^0}{3M_{\text{O}}} \right) f - \frac{2M_{\text{Al}} Z_{\text{O}}^0}{3M_{\text{O}}}, \quad r \leq r^*, \quad (19)$$

$$Y_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \begin{cases} \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} Z_{\text{O}}^0 (1-f)}{3M_{\text{O}}}, & r \leq r^*, \\ \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} Z_{\text{O}}^0 f}{2M_{\text{Al}}}, & r > r^*. \end{cases} \quad (20)$$

Здесь Z_{O}^0 – начальная массовая доля кислорода в продуктах разложения ВВ, участвующих в окислении Al (т.е., согласно принятым предположениям, в молекулах H_2O и CO_2).

Координата фронта реакции r^* определяется из условия $Y_{\text{Al}} = 0$, что с учетом (19) эквивалентно условию

$$f^* = [1 + 3M_{\text{O}} / (2M_{\text{Al}} Z_{\text{O}}^0)]^{-1}, \quad (21)$$

а скорость убыли Al в ячейке в результате реакции определяется следующим образом:

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\frac{3r^{*2}}{a^3} D \frac{\partial Y_{\text{Al}}}{\partial r} \Big|_{r=r^*}, \quad (22)$$

где λ – глубина реакции, равная 0 в исходном состоянии и 1, когда вся масса Al полностью прореагировала.

Рассмотрим основные свойства модели на следующем примере. Если пренебречь эффектом увеличения удельного объема смеси, то, согласно (14), $u \equiv 0$ и уравнения (16)–(18) имеют аналитическое решение:

$$f(y, \tau) = \frac{1}{B^3} + \frac{2}{B} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 + B^2 \eta_n^2}{1 + B^2 \eta_n^2 + B} \times \exp(-\eta_n^2 \tau) \frac{\sin(\eta_n y)}{y} \int_0^1 y \sin(\eta_n y) dy, \quad (23)$$

где $\tau = tD/a^2$ и $y = r/a$ – безразмерные время и радиус, $B = b/a$, η_n – корни характеристического уравнения:

$$\operatorname{tg}(\eta B) = \eta B. \quad (24)$$

Рассмотрим в качестве примера смесь октогена с 5 вес. % Al. Безразмерный внешний радиус ячейки $B = 2.9$, $Z_O^0 = 0.425$, а значение переменной f на фронте реакции $f^* = 0.323$. Решение в виде радиального распределения концентрации Al в ячейке в различные моменты времени приведено на рис. 1. В начальный момент распределение имеет форму ступеньки с $Y_{Al} = 1$ для r/a в диапазоне от 0 до 1 (исходная частица алюминия) и $Y_{Al} = 0$ в оставшейся части ячейки. По мере развития процесса распределение принимает куполообразную форму: вначале появляется диффузионный слой, который продвигается от края частицы Al к центру ячейки и к моменту около $\tau \approx 0.07$ достигает его; затем начинает уменьшаться концентрация Al в центре ячейки, все это время градиент концентрации на поверхности реакции при $r = r^*$ монотонно уменьшается.

На рис. 2 приведены расчетные кривые, демонстрирующие изменение во времени координаты фронта реакции и полноты окисления Al (λ). Видно, что на начальной фазе процесса безразмерная координата фронта r^*/a лишь немного превышает единицу, т.е. фронт располагается вблизи поверхности частицы Al. Затем, по мере расходования Al, фронт перемещается по направлению к центру ячейки. Форма кривой $\lambda(\tau)$ характерна для процесса дегрессивного типа, когда скорость максимальна на начальной фазе и резко падает по мере расходования реагента. Эффективный макрокинетический закон, наиболее близко аппроксимирующий эту кривую, имеет следующий вид:

$$d\lambda/d\tau = (1 + 15\lambda - 6\lambda^2)(1 - \lambda)^{2/3} / \lambda. \quad (25)$$

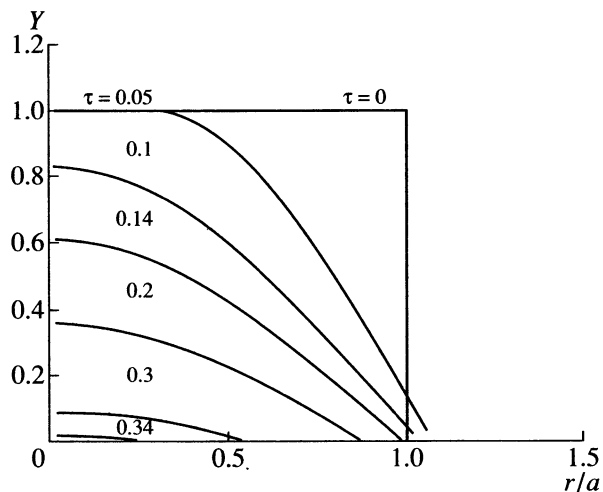


Рис. 1.

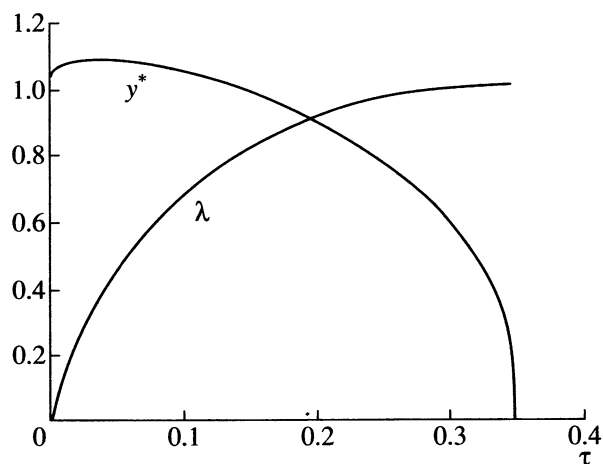


Рис. 2.

Нетрудно видеть, что полученная формула существенно отличается от зависимостей вида

$$d\lambda/d\tau = a\lambda^k(1 - \lambda)^m, \quad 0 \leq k, m, \quad (26)$$

которые применялись в [15, 24].

Полное безразмерное время превращения Al в рассмотренном примере равно $\tau_b = 0.348$. Если увеличить начальную концентрацию Al с 5 до 25%, то время τ_b увеличится до 0.355. Более заметный эффект получается, если заменить октоген другим ВВ с более низким кислородным балансом, например тротилом. В этом случае $Z_O^0 = 0.391$ (или на 8% ниже, чем у октогена), и безразмерное время τ_b равно 0.40 и 0.413 соответственно для 5 и 25% Al, что на 15% выше, чем в случае октогена. Это согласуется с качественными тенденциями, наблюдаемыми при анализе

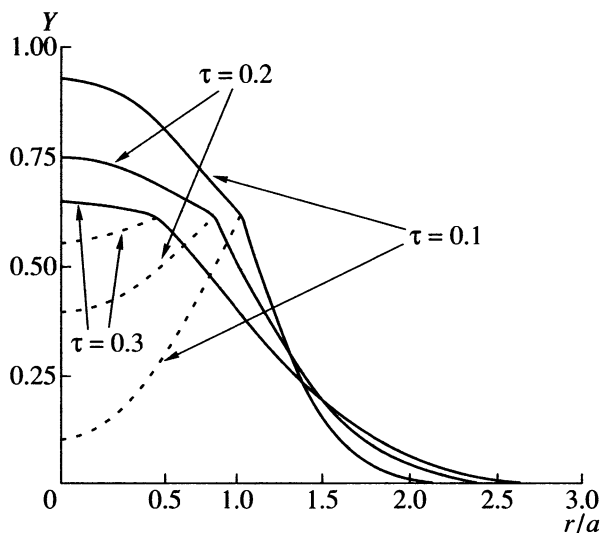


Рис. 3.

экспериментальных данных по метательной способности.

Профили Al_2O_3 , приведенные на рис. 3 штриховыми линиями, имеют максимум на фронте реакции, величина которого почти не изменяется с течением времени, оставаясь на уровне около 0.6. К моменту завершения горения частицы Al большая часть Al_2O_3 оказывается локализованной в пределах сферы, близкой по размеру исходной частице Al . Приведенные на этом же рисунке профили суммарной концентрации $Al + Al_2O_3$ (сплошные линии) позволяют составить качественное представление о том, какими свойствами обладали бы конденсированные продукты, если бы процесс окисления частицы Al был прерван (например, в результате разгрузки) в некоторый момент времени до окончания горения. Можно отметить, что а) конденсированные продукты скорее всего будут иметь форму сферических частиц, радиус которых на 20–30% превышает радиус исходных частиц Al ; б) эти сферические частицы будут пористыми (если предположить, что газообразные компоненты будут удалены в результате расширения продуктов детонации, то пористость конденсированных частиц будет на уровне 10–30%); в) центральное ядро частиц будет состоять из Al , смешанного с небольшим количеством Al_2O_3 , ядро будет окружено слоем пористого оксида. Эти результаты качественно согласуются с выводами работы [28], посвященной анализу структуры частиц, собранных после детонации композиций $t\text{Эн}/Al$.

Если вернуться к размерным переменным, в частности, к размерному времени по формуле $t = \tau a^2/D$, то нетрудно видеть, что время полного горения частицы (объемная скорость окисления Al) изменяется пропорционально (обратно про-

порционально) квадрату диаметра частицы Al и в явном виде не зависит от давления. При этом, например для того, чтобы в случае частиц Al диаметром 10 мкм время сгорания в детонационной волне составило несколько мкс, эффективный коэффициент диффузии должен быть порядка $0.1 \text{ см}^2/\text{с}$.

ВЫВОДЫ

1. Образование продуктов, которые содержат меньше газообразных компонентов и обладают меньшей способностью превращать энергию в работу при расширении, придает детонации смесей ВВ/алюминий аномальные свойства. Равновесная адиабата продуктов детонации, отвечающая максимальному тепловыделению, идет ниже промежуточных адиабат, отвечающих неполному окислению Al , скорость и давление детонации и скорости на начальной фазе слабо или почти не зависят от полноты окисления Al . Оценки макрокинетических характеристик процесса окисления Al (задержка и время реакции), полученные на основе измерений скорости детонации и метательной способности, но без учета аномальных свойств продуктов, нуждаются в уточнениях.

2. Условие в точке Чепмена–Жуге детонационной волны модифицируется таким образом, что экзотермическое превращение Al может начаться в стационарной зоне реакции и продолжаться в примыкающей волне разрежения. Модифицированное условие реализуется в ограниченном диапазоне начальных параметров смеси и при их изменении может переходить в классическое условие, согласно которому скорость тепловыделения в точке Чепмена–Жуге обращается в нуль.

3. Предложенная модель, в которой окисление Al продуктами детонации ВВ контролируется процессом смешения (диффузии), предсказывает разумную зависимость времени полного потребления Al от размера частиц и содержания алюминия и кислородного баланса ВВ и отсутствия в явном виде влияния давления. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными наблюдениями, согласно которым продукт окисления (Al_2O_3) имеет форму пористой сферической частицы с диаметром, на 20–30% превышающим диаметр исходной частицы Al . Модель предсказывает, что макрокинетический закон скорости потребления Al имеет гораздо более дегрессивную форму, чем формальные зависимости, до сих пор использующиеся при численном моделировании детонации.

Работа выполнена при поддержке Центром научных исследований ГРАМА, Франция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев А.Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М.: Наука, 1968.

2. Cook M.A. The science of industrial explosives. Salt Lake City. Utah: IRECO Chemicals, 1974.
3. Анишкин А.И. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация и ударные волны. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1986. С. 26.
4. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. М.: Мир, 1985. (*Mader Ch.L. Numerical modeling of detonations. Berkley-Los Angeles-London: University of California Press, 1979.*)
5. Дремин А.И., Похил П.Ф., Арифов М.И. // ДАН СССР. 1960. Т. 131. № 5. С. 1140.
6. Finger M., Hirnig H.C., Lee E.L., Kury J.W. // Proc. Fifth Sympos. (Int.) on Detonation. Annapolis: ACR-184, 1970. P. 55.
7. Соснова Г.С. // Горение и взрыв. М.: Наука, 1972. С. 455.
8. Vjarnholt G. // Proc. Sixth Sympos. (Int.) on Detonation. Coronado: ONR, ACR-221, 1976. P. 510.
9. Vjarnholt G., Holmberg R. // Proc. Sixth Symposium (Int.) on Detonation. Coronado: ONR, ACR-221, 1976. P. 442.
10. Струков Г.В., Еременко Л.Т. и др. // Матер. 6-го Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Детонация. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1980. С. 24.
11. Воскобойников И.М., Воскобойникова Н.Ф. // Матер. 11-го Всесоюз. совещания по детонации. Вып. 11. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1981. С. 64.
12. McGuire R.R., Ornellas D.L. et al. // Proc. Seventh Sympos. (Int.) on Detonation. Annapolis: NSWCM 82-334, 1981. P. 940.
13. Johnson J.N., Mader C.L., Goldstein S. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1983. V. 8. № 4. P. 8.
14. Гришкин А.И., Дубнов Л.В. и др. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. № 2. С. 115.
15. Давыдов В.Ю., Гришкин А.М., Мурашов Е.Ю. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. № 2. С. 109.
16. Имховик Н.А., Соловьев В.С. // Proc. Twenty-first Intern. Pyrotechnics Sem. М.: IChP RAS, 1995. P. 316.
17. Cheret R. // Acta Astronautica. 1974. V. 1. P. 893.
18. Hobbs M.L., Baer M.R. // Proc. Tenth Intern. Detonation Sympos. Boston: ONR 33395-12, 1993. P. 409.
19. Cowperthwaite M. // Proc. Tenth Intern. Detonation Sympos. Boston: ONR 33395-12, 1993. P. 656.
20. Moulard H., Fouguignon C., Lichtenberger M., Lombard J.M. // Proc. HDP Sympos. Paris: CEA, 1979. P. 293.
21. Анишкин А.И. // Матер. 11 Всесоюз. совещ. по детонации. Вып. 11. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1981. С. 39.
22. Kato Yu., Brochet Ch. // Progress in Astronautics and Aeronautics. Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonation. V. 94. NY: AIAA, 1983. P. 416.
23. Baudin G., Bergues D. // Proc. Tenth Intern. Detonation Sympos. Boston: ONR 33395-12, 1993. P. 646.
24. Tao W.S., Tarver C.M. et al. // Proc. Tenth Intern. Detonation Sympos. Boston: ONR 33395-12, 1993. P. 628.
25. Похил П.Ф., Беллев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
26. Guirguis R.H., Miller P.J. // Proc. Tenth Intern. Detonation Sympos. Boston: ONR 33395-12, 1993. P. 675.
27. Volk F., Schedlbauer F. // Proc. Tenth Intern. Detonation Sympos. Boston: ONR 33395-12, 1993. P. 601.
28. Deiter G.S., Wilmot G.B. // Proc. Tenth Intern. Detonation Sympos. Boston: ONR 33395-12, 1993. P. 619.
29. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955.
30. Кузнецов Н.М. // ЖПМТФ. 1968. № 1. С. 45.
31. Khasainov B.A., Ermolaev B.S., Borisov A.A., Korotkov A.I. // Acta Astronautica. 1979. V. 6. P. 557.
32. Khasainov B.A., Veysiere B. // Progress in Astronautics and Aeronautics. Dynamics of explosions. V. 114. Was.: AIAA, 1988. P. 284.
33. Cowperthwaite M., Pastine D.J., Enig J.W. Energetics of late chemical reactions in nonideal underwater detonations: Phase 1. Preliminary theoretical model development. ONR contract № N00014-95-C-0154. 1995.
34. Зельдович Я.Б. // ЖТФ. 1949. Т. 19. Вып. 10. С. 1199.
35. Bartlett E.W., Onig J.M., Fassel W.M., Papp A. // Combustion and Flame. 1963. V. 7. P. 227.
36. Глассман И. // Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 171.
37. Гремячкин В.М., Истратов А.Г., Лейпунский О.И. // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11. № 3. С. 366.
38. Spalding D.B. // American Rocket Society J. 1959. V. 29. № 11. P. 828.