

06.4

Механизм малогазовой детонации в низкоплотных механоактивированных порошковых смесях

© С.А. Рашковский¹, А.Ю. Долгобородов²

¹ Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва
E-mail: rash@ipmnet.ru

² Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Поступило в Редакцию 23 декабря 2014 г.

Предложен механизм сверхзвукового распространения волны энерговыделения в механоактивированных малогазовых порошковых смесях. Показано, что при определенных условиях этот процесс обладает всеми признаками детонации и должен быть признан одной из разновидностей детонации. Вместе с тем этот вид детонации принципиально отличается от классической детонации, например в газах: вместо ударной волны по порошковой смеси распространяется волна уплотнения, в которой происходит в основном не сжатие материала частиц, а уплотнение порошка за счет взаимного перемещения частиц. При этом инициирование химической реакции происходит за счет взаимного трения частиц в волне уплотнения порошка.

Безгазовая детонация — гипотетический процесс, который в настоящее время в чистом виде не реализован, но теоретически возможен [1–3]. Процессы, близкие к безгазовой детонации, реализованы в низкоплотных механоактивированных порошковых смесях [4–6]. В них роль поршня, сжимающего порошок, играют промежуточные газообразные продукты сгорания частиц, при этом конечные продукты реакции находятся в твердом состоянии.

При скорости звука в низкоплотном порошке 100–300 м/с [4,7], любая волна энерговыделения, движущаяся со скоростью более 300 м/с, будет сверхзвуковой, однако не любая волна может быть признана детонационной. Для того чтобы такая волна могла считаться детонационной, она должна создавать перед собой сильную волну уплотнения, которая непосредственно инициирует частицы порошка, а вызванные ею химические реакции должны протекать с достаточно высокой

скоростью, необходимой для поддержания самой волны уплотнения. Для этого порошковая смесь должна обладать высокой химической активностью, которая может быть достигнута предварительной механоактивацией порошков; это увеличивает их скорость горения на три порядка и способствует переходу горения в детонацию [4–6]. Так, например, для низкоплотных (пористость 70–80%) механоактивированных смесей нанопорошка кремния с перхлоратом аммония, алюминия с перхлоратом калия, Al/Teflon и другими наблюдалась детонация со скоростью 800–2400 м/с. Установлено, что длина перехода в детонацию и скорость стационарной детонации зависят от состава смесей и времени активации [4–6]. Давление в продуктах детонации оценивалось по измерениям давления в пластинах-свидетелях и составляло 0.1–0.5 ГПа, при этом давление в пластинах из фторопласта было 0.5–1.6 ГПа. Эксперименты [4–6] показывают, что при пористости порошков ниже некоторого предела (~ 65%) детонация не наблюдается: происходит быстрое горение без перехода в детонацию.

Волна уплотнения в порошке является аналогом ударной волны в газах, однако в отличие от детонации в газах механизм передачи теплового импульса от горящих частиц к еще не воспламенившимся при „безгазовой“ детонации низкоплотной порошковой смеси остается неясным. В большинстве работ по безгазовой детонации за основу принят ударный механизм инициирования химических реакций [1–3]. Как показывают оценки [1–3], он требует нереально высоких для низкоплотных смесей [4–6] давлений (десятки ГПа).

Задачей данной работы являлось выяснение механизма малогазовой детонации в низкоплотных механоактивированных порошковых смесях и условий для реализации безгазовой детонации.

По нашему мнению, наиболее вероятным механизмом инициирования частиц при „безгазовой“ детонации в низкоплотных порошковых смесях является трение между контактирующими частицами, а также между частицами и стенками трубки при прохождении по порошку волны уплотнения. На это указывают данные работы [6]: существует явная корреляция между чувствительностью механоактивированных композитов к трению и их скоростью детонации.

Рассмотрим модель детонации низкоплотной порошковой смеси, основанную на ведущей роли трения между частицами. Будем рассматривать плоскую стационарную волну уплотнения, движущуюся относительно исходного порошка со скоростью D . Используя уравнения

неразрывности и движения порошка, как сплошной среды, получим „прямую Михельсона“

$$\sigma = \gamma \rho_0 D^2 \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right], \quad (1)$$

где γ — плотность материала частиц порошка, ρ и ρ_0 — текущая и начальная относительные плотности порошка, σ — давление между частицами порошка.

В низкоплотных порошках уплотнение является необратимым, так как связано со взаимным перемещением твердых частиц и трением между ними. При быстром (адиабатическом) уплотнении порошка работа сил трения приводит к нагреву частиц. Это позволяет оценить изменение температуры частиц порошка при его уплотнении от начальной плотности ρ_0 до некоторой плотности $\rho > \rho_0$:

$$\gamma c_p \Delta T = \int \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\sigma}{\rho^2} d\rho.$$

С учетом (1) получим

$$c_p \Delta T = \frac{1}{2} \beta D^2 \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right)^2,$$

где β — коэффициент, в среднем учитывающий неоднородное трение в порошке и неравномерный нагрев частиц порошка. Это соотношение для порошковой смеси заменяет уравнение Ренкина–Гюонио, используемое в гидродинамической теории детонации сплошных сред. Будем считать, что при достижении некоторой температуры T_{ign} происходит воспламенение частицы. Отсюда можно найти степень уплотнения порошка в волне уплотнения $\xi_{ign} = \rho_{ign}/\rho_0$, при которой происходит его воспламенение:

$$c_p \Delta T_{ign} = \frac{1}{2} \beta D^2 \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_{ign}} \right)^2, \quad (2)$$

где $\Delta T_{ign} = T_{ign} - T_0$, T_0 — начальная температура порошка, ρ_{ign} — плотность, при которой достигается температура T_{ign} в процессе уплотнения порошка.

В сечении порошка, в котором достигается условие (2) (условный фронт детонации), начинается горение частиц с образованием газообразных продуктов, что приводит к резкому повышению давления; это является причиной уплотнения порошка. Давление в порошке на фронте детонации $\sigma(0)$ будет пропорционально давлению p в газообразных продуктах сгорания за фронтом детонации

$$\sigma(0) = \eta \rho_{ign} p, \quad (3)$$

где η — коэффициент пропорциональности.

Учитывая (1), (2) и (3), получим

$$\xi_{ign} = 1 + \frac{1}{\pi}, \quad D = D_0(\pi + 1), \quad (4)$$

$$\pi = \frac{p}{p_0} \quad (5)$$

— безразмерное давление газов на фронте детонации,

$$p_0 = \frac{2\gamma c_p \Delta T_{ign}}{\beta \eta} \quad (6)$$

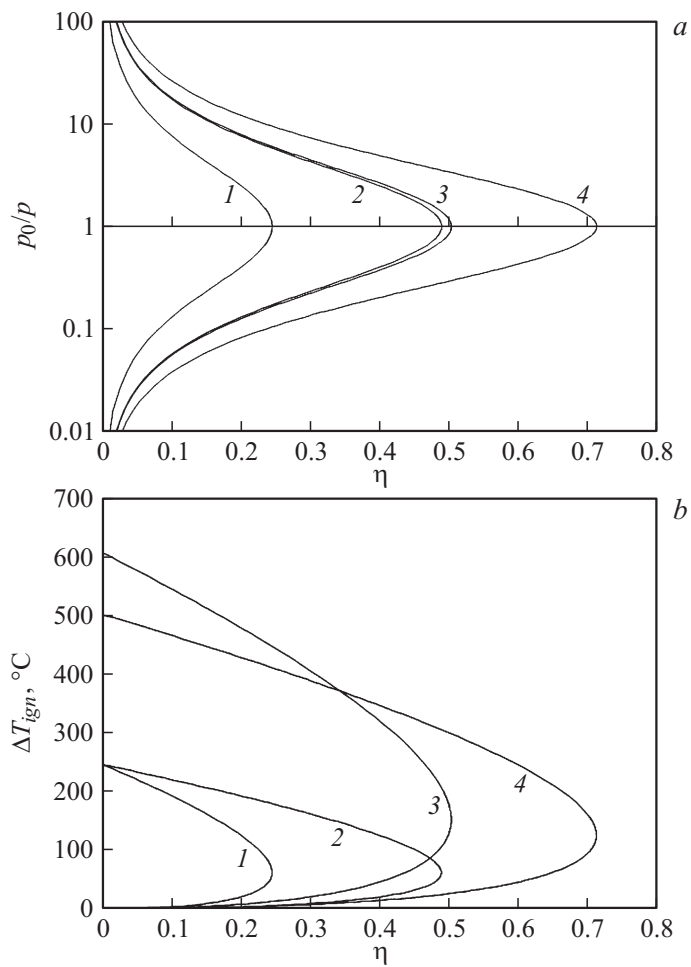
— характерное давление детонации,

$$D_0 = \left(\frac{\eta p_0}{\gamma} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Соотношения (4), (5) и (7) позволяют оценить характерное давление p_0 по значениям скорости детонации и давления за фронтом детонации, измеренным в эксперименте. Подставляя (5) и (7) в соотношение (4), получим квадратное уравнение относительно p_0 при известных p и D , имеющее два решения

$$p_0 = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma}{\eta} \right)^{1/2} D \pm \sqrt{\frac{\gamma D^2}{4\eta} - p} \right)^2. \quad (8)$$

На рисунке, *a* приведены зависимости p_0/p от параметра η для разных сочетаний значений (D, p) , соответствующих экспериментам [4–6]. Таким образом, при одном и том же значении параметра π заданному сочетанию экспериментальных значений (D, p) могут соответствовать



Зависимости p_0/p (a) и ΔT_{ign} (b) от параметра η для разных сочетаний значений (D, p): 1 — $D = 700$ м/с, $p = 1$ ГПа; 2 — $D = 700$ м/с, $p = 0.5$ ГПа; 3 — $D = 1100$ м/с, $p = 1.2$ ГПа; 4 — $D = 1000$ м/с, $p = 0.7$ ГПа. В расчетах принято $\gamma = 2000$ кг/м³, $c_p = 1$ кДж/(кг·К), $\beta = 1$.

два разных характерных давления детонации p_0 : одно больше наблюдаемого в эксперименте давления p , другое — меньше.

Используя формулу (6), можно оценить температуру воспламенения частиц в волне детонации, которая может быть достигнута за счет трения между частицами при уплотнении порошка: $\Delta T_{ign} = \frac{\beta \eta \rho_0}{2\gamma c_p}$. На рисунке, *b* показаны зависимости ΔT_{ign} от параметра η для тех же сочетаний экспериментальных значений (D , p). Видно, что детонационная волна, соответствующая нижней ветви, возможна только при нереально низкой температуре воспламенения частиц порошка. Таким образом, рассматриваемому виду детонации в низкоплотной порошковой смеси может соответствовать только решение (8) со знаком „+“.

На верхних ветвях кривых повышение температуры частиц за счет взаимного трения в волне уплотнения достигает значений, сопоставимых с температурой воспламенения механоактивированных порошков. Так, согласно данным экспериментов [4–6], механоактивация смеси Al/MoO₃ приводит к снижению температуры воспламенения с ~ 600 до 240–300°С. Это объясняет, почему одна и та же порошковая смесь после механоактивации оказывается способной к детонации, в то время как без механоактивации наблюдается только ее горение без перехода в детонацию.

Соотношение (2) позволяет объяснить, почему в плотных порошках детонация по рассматриваемому механизму невозможна. Из соотношения (2) можно найти минимальную степень уплотнения порошка в волне уплотнения, при которой достигается температура T_{ign} :

$$\left(\frac{\rho_0}{\rho_{ign}}\right)_{\max} = 1 - \frac{1}{D} \left(\frac{2c_p \Delta T_{ign}}{\beta}\right)^{1/2}.$$

Относительная плотность порошка, которая может быть достигнута только за счет перегруппировки частиц без их деформации и разрушения, не превышает значения $\rho_{\max} \approx 0.5$. Отсюда получим, что детонация низкоплотной порошковой смеси возможна только при $\rho_{\max} < \rho_{0\max}$, где

$$\rho_{0\max} = \rho_{\max} \left[1 - \frac{1}{D} \left(\frac{2c_p \Delta T_{ign}}{\beta}\right)^{1/2}\right].$$

Например, при $D = 1500$ м/с, $c_p = 0.8$ кДж/(кг·К), $\Delta T_{ign} = 250$ °С, $\rho_{\max} \approx 0.5$ и $\beta = 2$ получим $\rho_{0\max} = 0.35$, что согласуется с данными экспериментов [4–6].

Таким образом, процесс быстрого распространения химической реакции в низкоплотных механоактивированных порошковых смесях [4–6]

обладает всеми признаками детонации и должен быть признан одной из разновидностей детонации: за счет высокого давления газообразных продуктов сгорания частиц происходит резкое уплотнение порошка; зона уплотнения движется со скоростью, превышающей скорость звука в исходном порошке; при быстром сжатии порошка в волне уплотнения происходит перегруппировка частиц порошка за счет их взаимного перемещения без заметной деформации частиц, сопровождающаяся интенсивным трением контактирующих частиц; в результате трения отдельные частицы могут нагреваться до высоких температур, при которых происходит их воспламенение и последующее интенсивное горение; образование высокотемпературных газообразных продуктов сгорания в результате быстрого горения частиц порошка поддерживает высокое давление за фронтом уплотнения, компенсируя падение давления за счет истечения газа в окружающую среду, что обеспечивает непрерывное распространение детонационной волны по порошку. Принципиальным отличием детонационной волны в низкоплотных порошковых смесях от детонационной волны в газах является механизм инициирования химических реакций в волне уплотнения: повышение температуры среды, необходимое для инициирования и ускорения химических реакций происходит не за счет адиабатического сжатия среды в ударной волне, а за счет трения между частицами в процессе их взаимного перемещения в волне уплотнения, имеющей хотя и малую, но конечную ширину.

Отметим, что в ряде случаев повышение температуры частиц только за счет трения может быть недостаточным для их воспламенения: $\Delta T < \Delta T_{ign}$, и дополнительный нагрев частиц происходит за счет фильтрации высокотемпературных газообразных продуктов сгорания через слой сжатого порошка. Нагрев частиц за счет фильтрации существенно зависит от пористости сжатого слоя: при сильном уплотнении порошка фильтрация затруднена. По этой причине для инициирования детонации в низкоплотных порошковых смесях используют низкоплотные заряды с давлением детонации порядка 1–2 ГПа; при более высоких давлениях наблюдается „переиницирование“, когда инициирующая ударная волна переуплотняет исходную смесь и процесс затухает [4].

Проведенный анализ позволяет выделить класс систем, в которых возможна безгазовая детонация. Такие системы должны быть низкоплотными высокоактивными порошками с высокой чувствительностью

к трению, при этом образование конденсированных продуктов сгорания должно сопровождаться быстрым и существенным увеличением их объема, за счет как теплового расширения, так и образования менее плотных, чем исходные частицы, продуктов сгорания. В этом случае быстро расширяющиеся конденсированные продукты сгорания будут играть роль поршня, сжимающего порошок и поддерживающего распространение в нем волны уплотнения.

Список литературы

- [1] *Boslough M.B.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. N 3. P. 1839–1848.
- [2] *Гордолов Ю.А., Трофимов В.С., Мержанов А.Г.* // ДАН. 1995. Т. 341. № 3. С. 327–329.
- [3] *Болховитинов Л.Г., Бацанов С.С.* // ФГВ. 2007. Т. 43. № 2. С. 108–110.
- [4] *Долгобородов А.Ю., Махов М.Н., Колбанёв И.В., Стрелецкий А.Н., Форттов В.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. № 7. С. 395–398.
- [5] *Долгобородов А.Ю., Стрелецкий А.Н., Махов М.Н., Колбанёв И.В., Форттов В.Е.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 12. С. 40–45.
- [6] *Долгобородов А.Ю., Стрелецкий А.Н., Махов М.Н., Теселкин В.А., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А., Форттов В.Е.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 8. С. 1–8.
- [7] *Gómez L.R., Turner A.M., van Hecke M., Vitelli V.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. N 5. P. 058 001.