

$m_3 \cdot 10^5$	T_{max} , К	T_{2max} , К	c_p , м/с	c_f , м/с	u_0 , м/с	ξ_k	δ , %	Тип профиля температуры
1	976,7	976,7	471,7	482,4	480,4	0	100	Монотонный
2	952,4	952,4	443,7	482,4	456,6	0	100	»
3	939,9	900,2	405,3	454	421,7	0,0172	86	Немонотонный
5	933,6	900	391	442,5	408	0,0594	61	»
9	917,5	900	344,3	395,2	361,7	0,1895	21	»

тичным плавлением частиц. Указано, что управляющими параметрами для этого могут являться начальное содержание твердой фазы и теплота фазового превращения.

Работа выполнена в соответствии с грантом по фонду Сороса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров А.В., Фомин В.М. Структура ударной волны в смеси газа и плавящихся частиц // ПМТФ. — 1986. — № 2. — С. 133—138.
2. Федоров А.В. Математическое моделирование движения аэрозвеси с учетом неравновесного плавления/кристаллизации. — Новосибирск, 1992. — 35 с. — (Препринт/АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т теорет. и прикл. механики, № 4—92).
3. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. — М.: Наука, 1975. — 256 с.
4. Clarke J.F., Rodgers J.B. Shock waves in a gas with several relaxing internal energy modes // J. Fluid Mech. — 1965. — 21, P. 4.

630090, Новосибирск,
ИТПМ СО РАН

Поступила в редакцию 28/IV 1993

УДК 539.63

С.С. Бацанов, М.Ф. Гоголя, М.А. Бражников,
Г.В. Симаков, И.И. Максимов

ПОВЕДЕНИЕ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ Sn + S В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Настоящая работа продолжает цикл исследований по изучению поведения системы Sn + S в УВ. Для этого проведено экспериментальное определение ударной адиабаты практически беспористых образцов и расширен диапазон давлений при пирометрических измерениях.

Временной режим протекания химической реакции при ударном сжатии в ампулах сохранения впервые изучался на системе Sn + S [1]. Развитие термпарного метода позволило сократить временное разрешение с 10^{-1} до 10^{-4} с и показать, что химическое превращение завершается быстрее чем за 10^{-4} с [2, 3]. Дальнейшее увеличение временного разрешения в данном методе затруднено из-за механического разрушения пленочных термпар в ходе ударно-волнового воздействия на вещество. Более перспективен в этом плане метод оптической пирометрии [4], применение которого для изучения стехиометрических смесей порошков Sn + S при ударном нагружении показало, что в диапазоне давлений $p = 24 \div 40$ ГПа за время ~ 50 нс уже заметно протекание реакции [5].

Аналогичные оценки сделаны в работе [6], где изучалась ударная сжимаемость смеси Sn + S. Сравнение полученных результатов с расчетом позволило авторам сделать вывод, что синтез SnS происходит вблизи фронта ударной волны (УВ) при $p > 15$ ГПа за время 50—100 нс. В [6] ударная адиабата определялась для образцов с пористостью $\sim 8\%$ модифицированным методом отражения при использовании результатов измерения давления манганиновыми датчиками.

© С.С. Бацанов, М.Ф. Гоголя, М.А. Бражников, Г.В. Симаков, И.И. Максимов, 1994.

Эксперимент

Образцы для исследований готовили холодным прессованием стехиометрической смеси порошков Sn + S. Получали диски диаметром $d = 10$ мм и высотой $h = 3,7$ мм (плотность 99 %) для измерений кинематических параметров и $d = 40$ и $h = 1,5 + 4,7$ мм (плотность ≥ 97 %) для пирометрических измерений.

Ударную адиабату определяли методом отражений с использованием экранов из алюминия или меди в качестве эталонных материалов. Время прохождения УВ по образцу регистрировалось электроконтактными датчиками с точностью 1,5—2 %. Зависимость скорости ударной волны D от массовой скорости u может быть описана уравнением

$$D = 2,13 + 1,62u$$

со среднеквадратичным отклонением экспериментальных значений от прямой 0,06 км/с. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1, причем каждое значение — результат осреднения 2—3 опытов.

Отсутствие выраженных особенностей на кривой Гюгонио для смеси олова и серы, спрессованной до монокристаллического состояния, требует пояснений. Поскольку при нормальных условиях соединение SnS имеет удельный объем $29,0 \text{ см}^3/\text{моль}$, а смесь $31,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ ($v_{\text{Sn}} = 16,3$ и $v_{\text{S}} = 15,5 \text{ см}^3/\text{моль}$), то ясно, что химическая реакция в данном случае сопровождается уменьшением объема на 9 %. Если реакция образования SnS произойдет полностью, увеличение объема из-за химического разогрева составит 20 % (см. [7]), т.е. в зависимости от степени превращения изменение объема может быть любого знака либо отсутствовать вовсе из-за взаимной компенсации эффектов. На глубину же превращения влияет не только давление, но и пористость и дисперсность порошка.

Учитывая сказанное, полагаем, что для обнаружения химического взаимодействия в данной системе наиболее перспективно исследование профиля динамического давления. Как показано в [6], при $p = 25$ ГПа за фронтом УВ в смеси Sn + S наблюдался рост давления, что свидетельствует о протекании экзотермической реакции. В работе [8] при исследовании профиля давления (на уровне $p = 12 + 13,5$ ГПа) в той же смеси заметных особенностей не обнаружено, по-видимому, из-за того, что измерялись давления ниже порогового значения для данной реакции (15 ГПа [6]).

Существенную информацию в данном случае могут дать пирометрические измерения, основанные на записи изменения интенсивности теплового излучения ударно-сжатой системы во времени на контактной границе образец — оконный материал. Ударные волны разной интенсивности создавались с помощью зарядов (диаметром 40 и высотой 60 мм) различных ВВ или ударом алюминиевой пластины, разогнанной продуктами детонации. В качестве материала окон использовались оптические кристаллы LiF и полированный цилиндр из ПММА диаметром 40 и высотой 30 мм.

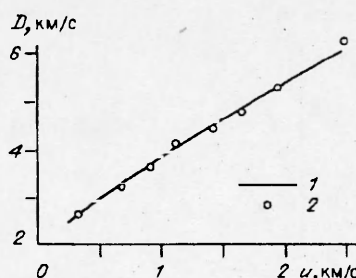
Поскольку ударные адиабаты LiF и ПММА лежат ниже измеренной адиабаты смеси Sn + S, образец сначала сжимается в проходящей УВ, а затем расширяется в волне разрежения, идущей от окна. С учетом детонационных характеристик зарядов ВВ, затухания и взаимного расположения

Т а б л и ц а 1
Ударно-волновые характеристики смеси Sn + S

D , км/с	u , км/с	p , ГПа	V , см ³ /г
2,65	0,33	4,1	0,1863
3,18	0,68	10,2	0,1672
3,61	0,91	15,5	0,1584
4,06	1,13	21,6	0,1529
4,42	1,43	29,8	0,1435
4,76	1,66	37,2	0,1385
5,26	1,97	48,7	0,1331
6,20	2,50	72,9	0,1269

Рис. 1. Зависимость $D(u)$.

1 — эксперимент; 2 — расчет для инертной системы.



ударных адиабат определялось давление в прямой p_d и отраженной p_r волнах на момент времени, с которого начинается регистрация излучения. Корректность учета затухания проверялась в контрольных опытах путем измерения профиля давления, выходящего из образца. Наблюдались спадающие профили давления, максимальные значения которых с точностью до 3 % совпадали с рассчитанными. Естественно, что в опытах с метанием затухание отсутствовало, а состояние определялось по скоростям ударников. Ударники имели толщину 1,9 мм, что приводило к необходимости использовать тонкие образцы ($\sim 1,5$ мм). В результате постоянное по давлению состояние на контактной границе с окном существовало $\sim 0,2$ мкс (до прихода волны разрежения с тыльной поверхности ударника).

В табл. 2 приведены давления в прямой и отраженной волнах, высоты образцов h и их пористости m . Ударные волны в опытах 1—6 создавались зарядами и ударниками в опытах 7, 8.

Интенсивность излучения регистрировалась двухканальным оптическим пирометром на эффективных длинах волн 720 и 420 нм с временным разрешением 20 и 50 нс. Полученные интенсивности пересчитывались на яркостные температуры и осреднялись по длинам волн. Погрешность измерения не превышала 150 К, а температурная разница на разных длинах волн составляла еще меньшую величину.

Изменения температуры смеси Sn + S на контактной границе с оконным материалом во времени приведены на рис. 2, где представлены также результаты, полученные на инертной системе SnS (кривая 3а) при одинаковых с опытом 3 условиях нагружения, но несколько большей (~ 8 %) пористостью. Из графика видно, что в инертной системе за время, близкое к разрешению установки, температура поднимается до максимального значения, затем за $\sim 0,2$ мкс она падает на ~ 200 К, после чего более плавно уменьшается. Такой же характер записи отмечен и для других гетерогенных инертных систем, например прессованных образцов серы и алюминия.

Иной характер изменения температуры наблюдается в реакционноспособной системе (см. рис. 2, 1-3, 5-8). Здесь фиксируется либо постоянный уровень излучения после первичного пика (1-3) либо в течение $\sim 0,2$ мкс идет монотонный подъем с последующим постоянным уровнем (5, б), т.е. профиль аналогичен полученному в [6]. Спад излучения в случае 7, 8 обусловлен приходом волны разрежения с тыльной поверхности ударника. Наконец, уровень излучения реакционной системы значительно превышал инертный образец при одинаковых условиях нагружения. Все эти факты говорят о протекании экзотермической химической реакции за фронтом УВ.

Т а б л и ц а 2

Ударные давления и температуры смеси Sn + S

Номер опыта	p_d , ГПа	h , мм	m , %	T_d , К	p_r , ГПа	T_r , К	T_e , К	ΔT , К
1	24,8	4,72	2	1040	24,1	1035	1600	565
2	32,4	4,72	2	1480	31,1	1465	2250	785
3*	39,8	4,71	2	2000	37,5	1975	2800	825
4*	39,8	4,70	2	2000	18,0	1700	2350(2070)	650(370)
5	43,9	4,76	2	2260	41,0	2230	2850	620
6	46,2	1,48	3	2440	43,0	2400	3100	700
7	48,8	1,47	1	2640	45,5	2580	2950	370
8	57,5	1,50	1	3320	52,5	3260	3500	240

* Оконный материал ПММА; в скобках приведены значения T_d через 1,2 мкс после начала записи и соответствующая разность ΔT .

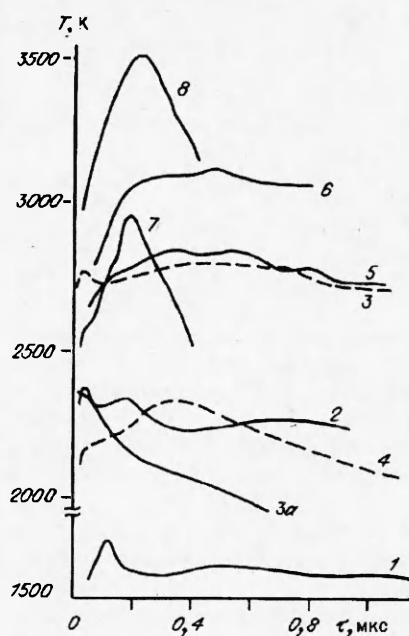


Рис. 2. Изменение температуры образцов на контактной границе с оконным материалом (цифры — номер опыта в табл. 2).

Дополнительным аргументом в пользу такого вывода может служить сопоставление температурных характеристик ударного сжатия смеси Sn + S и чистой серы. Поскольку сжимаемость серы существенно больше олова, ее вклад в ударную температуру должен быть значительно больше. Следовательно, разогрев чистой серы будет больше, чем в ее смеси с оловом (при том же давлении) при отсутствии химической реакции. Однако экспериментально измеренная температура смеси Sn + S оказалась на 300—600 К выше, чем у ромбической серы [9] при одинаковых давлениях ударного сжатия.

Интересный характер изменения температуры наблюдался в опыте, где использовалось окно из ПММА (см.

рис. 2, 4). Здесь волна разрежения от окна более чем на 50 % снижает давление в образце, что уменьшает начальную температуру по сравнению с опытом 3 (при одинаковых интенсивностях входящих УВ). Последующий подъем температуры на 150 К за 0,4 мкс, по-видимому, связан с возникновением в волне разрежения сдвиговых смещений компонентов относительно друг друга, приводящих к интенсификации химического превращения. В следующие 0,8 мкс устанавливается термодинамическое равновесие на уровне 2070 К, которое сохраняется вплоть до прихода боковых волн разгрузки (через 2,7 мкс) в центральную область образца, с которой регистрируется излучение. Наконец, дальнейшее уменьшение до 1600 К (за время 6 мкс от момента начала записи) обусловлено остыванием образца в волне разгрузки (на рис. 2 приведена только часть экспериментальной записи).

В опытах с окнами из LiF термодинамическое равновесие устанавливается значительно раньше, так как спад давления в волне разрежения не превосходит 8 %. В результате наблюдается практически постоянный уровень температур после 0,2 мкс (кривые 1-3, 5, 6 на рис. 2).

Обсуждение результатов

Приведенный выше материал позволяет провести сравнение экспериментальных значений температур с рассчитанными для инертной системы величинами.

В табл. 2 и на рис. 3 приведены рассчитанные (в предположении постоянства удельной теплоемкости) значения температур в прямой T_d и отраженной T_r волнах, экспериментальные величины T_e и разности $\Delta T = T_e - T_r$. Из рис. 3 видно, что в исследованном диапазоне давлений экспериментально определенные температуры выше рассчитанных для инертной системы. Прирост температуры ΔT , начиная с $p = 24$ ГПа, зависит от давления, достигая максимума при $p = 36$ и спадая до минимума при $p = 52$ ГПа. Колоколообразный ход прироста температуры за счет реакции обусловлен, по-видимому, аналогичным изменением удельного теплового эффекта реакции в зависимости от давления (см. [10]). Другими словами, превышение давления и температуры над некоторыми критическими величинами смещает равновесие реакции

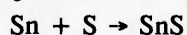
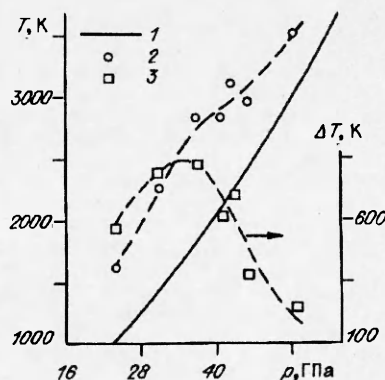


Рис. 3. Температурные зависимости для системы Sn + S.

1 — рассчитанные значения температуры ударного сжатия инертной системы Sn + S в прямой волне; 2 — экспериментальные величины температуры ударного сжатия в отраженной волне; 3 — ΔT .



в сторону исходных компонентов.

Что касается изложенной в работе [6] гидродинамической модели сверхскоростной диффузии, основанной на разности массовых скоростей компонентов гетерогенной смеси, то она нуждается в дальнейшем развитии. Так, взаимное проникновение частиц реакционной смеси, по-видимому, возможно лишь при условии их предварительного дробления. Энергетические затраты на диспергирование частиц компенсируются тепловым эффектом их химического взаимодействия. В подтверждение этого предположения укажем на результаты ударного нагружения системы Ge + Se + Te при $T = -180^\circ\text{C}$ [11], где наблюдалось образование аморфной фазы, тогда как при ударном сжатии отдельных компонентов при тех же условиях аморфизации не происходит. При нагревании аморфной фазы соединение $\beta\text{-GeSeTe}$ кристаллизуется, т.е. причиной аморфизации является не только физическая гетерогенность системы, но и химическое взаимодействие компонентов.

Диспергирование частиц в гетерогенных смесях может дойти до размеров доменов, т.е. до блоков с размерами до 100 \AA [12], и химическая реакция пойдет на их поверхностях. При длине связи $\sim 3 \text{ \AA}$ число поверхностных атомов в таком блоке составит $\sim 20\%$ от общего количества атомов в зерне, что соответствует оценкам степени превращения в первый момент ударного сжатия [5, 6].

Высказанное предположение о предшествующем химической реакции дроблению частиц может быть проверено экспериментально методом рентгеноструктурного анализа.

Сделанные в работе [6] оценки пороговых значений давлений начала реакции по разности массовых скоростей компонентов реакции относятся к первоначальному моменту ударного сжатия. По мере циркуляции волн между частицами гетерогенной смеси происходит сближение массовых скоростей, что неизбежно отразится на характерном времени взаимопроникновения частиц и, следовательно, на скорости вынужденной диффузии и пороговом давлении химической реакции, размывая и повышая этот порог. Определяя его экспериментально, следует иметь в виду, что фиксируемая в опытах величина давления в сильной степени зависит не только от пористости (температуры) и дисперсности (пути диффузии) частиц, но и от чувствительности метода измерения, что наглядно проявилось при различных физических исследованиях системы олово — халькоген [5—7, 13, 14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бацанов С.С., Шестакова Н.А., Ступников В.П. и др. Ударный синтез халькогенидов олова // Докл. АН СССР. — 1969. — 185. — С. 330.
2. Gur'ev D.L., Batsanov S.S. Experimental technique for the measurement of post-shock temperature // Bull. Amer. Phys. Soc. — 1985. — 30. — P. 1320.
3. Бацанов С.С., Гурьев Д.Л. О взаимодействии серы с оловом в ударных волнах // ФГВ. — 1987. — 23, № 2. — С. 127.
4. Гоголя М.Ф. Температура ударного сжатия конденсированных сред. — М.: МИФИ, 1988. — 67 с.
5. Бацанов С.С., Гоголя М.Ф., Бражников М.А. и др. Ударное сжатие реагирующих веществ в системе олово — халькоген // Хим. физика. — 1991. — 10. — С. 1699.
6. Бацанов С.С., Доронин Г.С., Клочков С.В. и др. О возможности протекания реакции синтеза за фронтом ударной волны // ФГВ. — 1986. — 22, № 6. — С. 134.
7. Бацанов С.С., Андриянова Е.Е., Лазарева Е.В. Механические последствия химического превращения веществ в ампулах сохранения // Хим. физика. — 1989. — 8. — С. 1435.

8. Bennet L., Iyer K., Sorrell F., Horie Y. Shock induced exothermic reactions in powder mixtures // Shock Compression of Condensed Matter. — Elsevier Sci. Publishers, 1992. — P. 605.
9. Гоголя М.Ф., Воскобойников И.М., Долгобородов А.Ю. и др. Взаимодействие серы с металлами при ударном нагружении // Хим. физика. — 1991. — 10. — С. 420.
10. Batsanov S.S. The concept of electronegativity and structural chemistry // Sov. Sci. Rev. B. Chem. Rev. — 1990. — 15, Pt. 4. — P. 3.
11. Шевцова Н.Н., Темницкий И.Н., Бацанов С.С. Ударный синтез α - β - модификаций GeSeTe // ЖНХ. — 1987. — 32. — С. 2596.
12. Бацанов С.С. Неорганическая химия высоких динамических давлений // Усп. химии. — 1986. — 55. — С. 579.
13. Шубитидзе С.О., Набатов С.С., Якушев В.В. и др. Измерение электропроводности системы Sn + S в ампуле сохранения при ударно-волновом воздействии // Детонация и ударные волны. — Черногловка: ИХФ АН СССР, 1986. — С. 19.
14. Набатов С.С., Шубитидзе С.О., Якушев В.В. Использование явления термоЭДС в полупроводниках для изучения экзотермических процессов в ампуле сохранения // ФГВ. — 1990. — 26, № 6. — С. 114.

141570, Менделеево,
 Центр высоких динамических
 давлений НПО «ВНИИФТРИ»

Поступила в редакцию
 21/IV 1993

УДК 534.222.2 + 662.215. 1

А.П. Ершов

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕТОНАЦИЯ И ЕЕ СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Представлена изотермическая модель, с разумным приближением описывающая детонацию в стесненных условиях, например в пористой среде. Показано, что такая детонация может качественно анализироваться стохастическим методом клеточных автоматов.

Длительное время сохраняется интерес к детонационным процессам, в которых заметны отклонения от классической модели Зельдовича — Неймана — Деринга. К таким режимам относятся двухфазная низкоскоростная детонация в пористых взрывчатых веществах (ВВ) [1, 2] с плавным ростом давления, во многом подобный процесс в малоплотных взвесах ВВ в микропористых матрицах [3] и газовая детонация в пористой среде [4]. В жесткой пористой среде получены гетерогенная детонация систем топливо — окислитель и детонация ВВ [5—7].

Авторы [1—7] связывают распространение процессов не с ведущей ударной волной, а с поджиганием струями горячих продуктов горения. Такие процессы существенно отличаются от классической детонации. Очевидна условность таких процессов, в первую очередь из-за сильного взаимодействия фаз. Поэтому оправданы усилия в направлении построения хотя бы качественной, по возможности простой теории.

В данной работе предпринята попытка построения теории «изотермической» детонации, основанной на пренебрежении изменениями температуры продуктов горения в реакционной зоне. В результате удается избавиться от уравнения энергии и значительно упростить анализ. Роль тепловыделения Q в такой постановке переходит к массовыделению J .

Существует также потребность в подходящих методах моделирования. Распространенные континуальные методы расчета мало подходят к описанным задачам. В работе демонстрируется применение стохастического метода «решеточного газа» [8], называемого также методом клеточных автоматов, к проблеме изотермической детонации. Получены качественные модели сложных неоднородных течений.

Постановка задачи

Рассматривается низкоскоростная детонация в пористой среде, состоящей из жестких частиц, способных гореть с поверхности. Толщиной слоев уже испарившегося, но еще не сгоревшего вещества по сравнению с размером

© А.П. Ершов, 1994.