

## Широкодиапазонная численная модель экзотермических реакций в условиях ударно-волнового нагружения

*Р.О. Черепанов, О.В. Иванова, С.А. Зелепугин\**

*Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

*\*szel@yandex.ru*

**Аннотация.** В макроскопическом приближении для моделирования на масштабе частиц разработана широкодиапазонная модель ударно-волнового инициирования химических реакций в смеси реагирующих компонентов. Модель учитывает процессы упругопластического течения материалов, их разогрев за счет деформаций и тепловыделения от химической реакции, диффузию компонентов и теплоперенос. Предложена кинетическая модель химических реакций первого порядка для задач ударно-волнового нагружения. В расчетах моделировались необратимые химические реакции нулевого и первого порядка. Численное исследование процесса протекания химических реакций в условиях ударно-волнового нагружения проводилось на основе бессеточного метода гладких частиц. Результаты численного моделирования показали, что предложенная модель реакции первого порядка более адекватно описывает механизм протекания необратимых химических реакций.

**Ключевые слова:** экзотермические реакции, бессеточный метод гладких частиц, химическая кинетика нулевого и первого порядка.

### 1. Введение

Создание материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками требует новых эффективных способов их получения. Один из путей решения этой проблемы – синтез веществ в экстремальных условиях. К ним относятся интенсивные физико-механические воздействия на реагирующие конденсированные системы: механоактивация, высокоскоростной нагрев, ультразвуковая обработка, ударные волны и др. [1–5]. Твердофазные реакции, протекающие в ударно-волновом режиме или инициируемые взрывной волной, позволяют получать гомогенные высокоплотные продукты реакции при очень малом времени процесса [6–7]. С конца 1990-х годов ведутся масштабные исследования по созданию новых высокоплотных энергетических материалов, так называемых, реактивных материалов (Reactive Material – RM) и в особенности высокоплотных RM (HDRM) [8]. Определение кинетики и механизмов химических реакций в экстремальных условиях имеет фундаментальное значение для химии конденсированных веществ. В условиях высоких температур и давлений кинетика реакций может значительно отличаться от обычных условий. Изучение механизмов химических реакций в экстремальных условиях позволит оптимизировать процессы синтеза новых материалов и разработать новые методы получения важных химических соединений. Долгобородов А.Ю. и др. [9] экспериментально исследовали воспламенение механически активированной термитной смеси Al/CuO и формирование факельного горения. Были определены структурные схемы для воспламенения Al/CuO и динамика распространения пламени. Однако полученные данные не позволяют определить детали протекания химических реакций в экстремальных условиях. Оптическая регистрация затруднена из-за сильной люминесценции продуктов. Алымов М.И. и др. [10] экспериментально показали значительное влияние "активирующих" добавок (Al, Ti, В) на инициирование и протекание химической реакции в порошковой смеси и образование конечной фазы в условиях ударно-волнового нагружения. Для более полного понимания химических реакций в таких условиях необходимо теоретическое обоснование механизма их инициирования и протекания. Как правило, в таких процессах химическая реакция описывается с помощью феноменологической модели необратимых химических превращений, основанной на

кинетике нулевого порядка. При таком подходе считается, что химические реакции протекают с постоянной скоростью и не зависят от концентрации реагентов.

Цель работы заключалась в разработке широкодиапазонной модели экзотермических реакций в смесях Al/CuO и Al/S в условиях ударно-волнового нагружения с учетом диффузии, плавления и теплопереноса на основе бессеточных методов механики сплошных сред.

## 2. Модель экзотермических необратимых реакций нулевого и первого порядка

Примем следующие допущения:

Химические реакции идут на контактных поверхностях и в зонах диффузии компонентов вблизи контактов разнородных частиц.

Поведение частиц описывается моделью идеального упругопластического материала, при этом вся энергия пластической деформации превращается в тепловую.

Диффузия химических компонентов и теплопроводность описываются законом Фика. Тепловыделение обуславливается двумя факторами: пластической деформацией материалов и тепловым эффектом реакции.

Рассматриваются два возможных механизма протекания химических реакций: модель химической реакции с кинетикой нулевого и первого порядка.

Модель реакции нулевого порядка имеет следующий вид:

$$\frac{d\eta}{dt} = \begin{cases} 0, \eta = 1 \text{ or } (P < P_{crit} \text{ and } T < T_{crit}) \\ f(P), \text{ otherwise;} \end{cases}$$

$$f(P) = \begin{cases} K_0, \text{ if } (P < P_{crit}) \\ K_p K_0, \text{ otherwise,} \end{cases}$$

где  $\eta$  – глубина реакции,  $P$ ,  $T$ ,  $K_0$ ,  $K_p$ ,  $P_{crit}$ ,  $T_{crit}$  – давление, температура и параметры реакции. Данная модель предполагает, что химические реакции протекают с постоянной скоростью и не зависят от концентрации реагентов. При этом учитывается экспериментально наблюдаемый эффект ускорения реакции в виде константы  $K_p$  при превышении критерия по давлению.

Для реакции первого порядка была предложена следующая модель:

$$\frac{d\eta}{dt} = \begin{cases} 0, \text{ if } (P < P_{crit} \text{ and } T < T_{crit}) \\ K_0(1-\eta)(1+K_1(P-P_{crit})), \text{ if } (P > P_{crit} \text{ or } T > T_{crit}). \end{cases}$$

Поскольку реакция протекает на контактных поверхностях частиц и скорость реакции определяется скоростью диффузии реагентов к поверхности реакции, предполагается, что температура не влияет на скорость реакции. Кроме того, необходимо учесть ускорение реакции при достижении критического давления. В данном случае, зависимость скорости химической реакции от роста давления можно описать простым линейным уравнением:  $K_0(1-\eta)(1+K_1(P-P_{crit}))$ , где  $K_0(1-\eta)$  – скорость реакции первого порядка, которая пропорциональна концентрации реагентов;  $K_1(P-P_{crit})$  — показатель ускорения реакции при росте давления, при  $P < P_{crit}$ ,  $K_1(P-P_{crit}) = 0$ .

Численная схема расчета упругопластического течения объема химически реагирующих смесей основана на бессеточном методе гладких частиц (SPH, smoothed particles hydrodynamics), использующем так называемую «ядерную аппроксимацию» частных производных по пространству. Моделируемый объем среды покрывается множеством аппроксимационных точек, характеризующихся положением, массой, плотностью и

расстоянием сглаживания, при этом расстояние сглаживания выбирается таким образом, чтобы области сглаживания любой частицы и ее соседей перекрывались, но число таких перекрытий было не очень большим (в пределах 30).

Контроль точности расчетов осуществлялся путем отслеживания баланса полной механической энергии системы и сохранения импульса и момента импульса.

### 3. Результаты исследований

В качестве модельной задачи рассматривался процесс ударно-волнового инициирования реакций в смесях реагирующих порошков, помещенных в ампулу конической формы. Оценочные расчеты проводились для химической реакции первого и нулевого порядков. Были выбраны следующие параметры конической ампулы: диаметр – 3 см, длина ампулы – 12 см, диаметр конуса – 1.5 см, толщина ударника – 1 см, толщина нижней стенки ампулы – 1 см. Расчеты проводились для скоростей ударника 250, 275, 300, 325 и 350 м/с. Критическое давление реакции во всех случаях было принято равным 2 ГПа, температура начала реакции 933 К для Al/S и 493 К для Al/CuO, скорость реакции  $K_0 = 0.06 \text{ мкс}^{-1}$ , энерговыделение реакции 4820 Дж/г. Для реакции нулевого порядка расчеты проводились с константой ускорения  $K_p = 2.5, 5, 10$ . Для реакции первого порядка рассматривались константы ускорения  $K_1 = 0.025/\text{ГПа}, 0.05/\text{ГПа}, 0.1/\text{ГПа}, 2.5/\text{ГПа}, 5/\text{ГПа}$  и  $10/\text{ГПа}$ .

На Рис. 1 приведены зависимости средней глубины превращения для всех случаев.

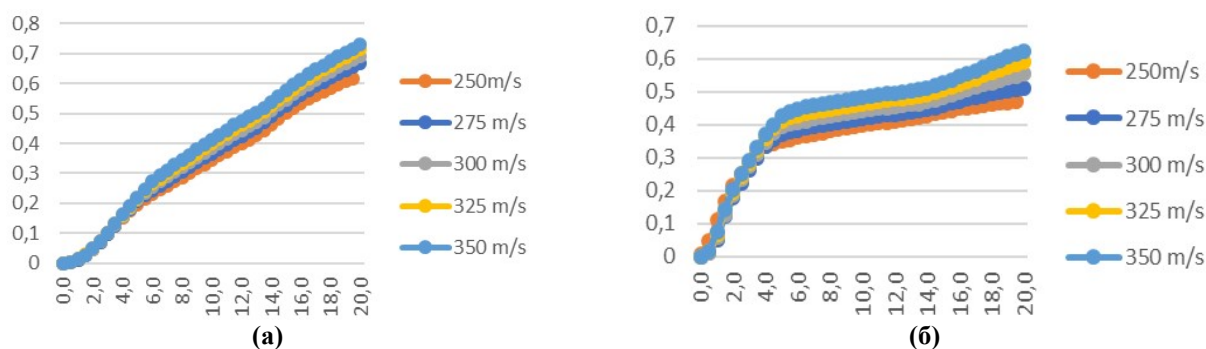


Рис. 1. Средняя глубина превращения химической реакции нулевого порядка при  $K_p = 2.5$  (а) и первого порядка при  $K_1 = 2.5$  (б) в порошковой смеси Al/S в условиях ударно-волнового нагружения.

Из Рис. 1 видно, что при одинаковых значениях параметра ускорения реакции как в случае реакции нулевого порядка, так и в случае реакции первого порядка наблюдается схожая картина накопления продуктов реакции – в широкой части конуса давление ударной волны значительно превышает критическое, реакция проходит полностью в ускоренном режиме в волне давления, но затем амплитуда ударной волны за счет конической формы ампулы снижается, и с этого момента реакция уже не успевает пройти полностью в режиме повышенного давления, и продолжается в медленном режиме за счет высокой температуры, достигнутой за время прохождения волны сжатия. При дальнейшем распространении амплитуда волны падает еще сильнее, как следствие, в этом режиме реакция проходит частично, но температура при этом не достигает критической и после прохождения ударной волны реакция полностью останавливается.

### 4. Выводы

В макроскопическом приближении для моделирования на масштабе частиц разработана математическая модель ударно-волнового инициирования химической реакции в смесях реагирующих порошков Al/S и Al/CuO, учитывающая процессы упругопластического

течения материалов, их разогрев за счет деформаций и тепловыделения от химической реакции, диффузию компонентов и теплопередачу.

Предложена кинетическая модель химических реакций первого порядка для задач ударно-волнового нагружения.

С теоретической точки зрения модель реакции первого порядка для смесевых материалов выглядит более предпочтительно, так как лучше соответствует предполагаемому механизму протекания процесса – реакции пластичной или жидкой фазы одного из компонентов с твердой поверхностью частиц второго компонента. Такой механизм протекания реакции требует, чтобы с ростом глубины превращения скорость реакции снижалась, так как уменьшается площадь поверхности твердых частиц второго компонента, на которой происходит химическое превращение.

## 5. Список литературы

- [1] R. Prummer, *Explosive compaction of powders and composites*. Boca Raton: CRC Press, 2006., doi: 10.1201/9781482294330
- [2] O.V. Ivanova, S.A. Zelepugin, Explosive solid-state synthesis in the Al–S system: Influence of dispersity and duration of shock loading, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. **23**, 192, 2014, doi: 10.3103/S1061386214040025
- [3] Xianrong Yan, Xiaojie Li, Xiaohong Wang, Honghao Yan, Synthesis of alumina-bonded polycrystalline diamond by detonation, *Ceramics International*, vol. **44**, 2635, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.088
- [4] O. Lapshin, O. Shkoda, O. Ivanova, S. Zelepugin, Discrete one-stage mechanochemical synthesis of titanium-nitride in a high-energy mill, *Metals*, vol. **11**, 1743, 2021, doi: 10.3390/met11111743
- [5] А.Ю. Долгобородов, Б.Д. Янковский, П.А. Арсенов и др., Инициирование нанотермитов электрической искрой, *Физика горения и взрыва*, том **59**, 85, 2023, doi: 10.15372/FGV2022.9272
- [6] Roman Cherepanov, Oksana Ivanova, Sergey Zelepugin, SPH simulation of shock-induced chemical reactions in reactive powder mixtures, *Materials Today Communications*, vol. **38**, 108261, 2024, doi: 10.1016/j.mtcomm.2024.108261
- [7] S.A. Zelepugin, O.V. Ivanova, A.S. Yunoshev, et al., The development of the aluminum sulfide synthesis reaction on explosive loading of a cylindrical ampoule, *Dokl. Phys. Chem.*, vol. **434**, 172, 2010, doi: 10.1134/S0012501610100052
- [8] S. Seropyan, I. Saikov, D. Andreev, G. Saikova, M. Alymov, Reactive Ni-Al-based materials: Strength and combustion behavior, *Metals*, vol. **11**, 949, 2021, doi: 10.3390/met11060949
- [9] Dolgoborodov, B. Yankovsky, S. Ananev, G. Valyano, G. Vakorina, Explosive burning of a mechanically activated Al and CuO thermite mixture, *Energies*, vol. **15**, 489, 2022, doi: 10.3390/en15020489
- [10] M.I. Alymov, S.G. Vadchenko, I.V. Saikov, et al. Shock-wave treatment of tungsten/fluoropolymer powder compositions, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. **8**, 340, 2017, doi: 10.1134/S2075113317020022