

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИИ В ОКТОГЕНЕ И В НИЗКОЧУВСТВИТЕЛЬНОМ ВЗРЫВЧАТОМ ВЕЩЕСТВЕ (ТАТБ)

К. Ф. Гребёнкин

РФЯЦ, ВНИИ технической физики им. Е. И. Забахина, 456770 Снежинск, k.f.grebyonkin@vniitf.ru

На основе концепции горячих точек выполнены оценки основных физических факторов, определяющих макрокинетику химических реакций в гетерогенных кристаллических взрывчатых веществах. Показано, что в пластифицированном ТАТБ макрокинетика определяется в основном скоростью распространения горения из микроочагов реакции (горячих точек), а в пластифицированном октогене — плотностью микроочагов.

Ключевые слова: детонация, макрокинетическая скорость реакции, ТАТБ, октоген, горячие точки, инициирование, ударно-волновая чувствительность.

ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальной нерешенной проблемой физики детонации гетерогенных кристаллических взрывчатых веществ (ВВ) является выяснение связи между их структурой и детонационными характеристиками. Термин «структура» здесь понимается в широком смысле и означает не только химическое строение молекул ВВ, но и структуру соответствующих молекулярных кристаллов, а также мезоструктуру мелкокристаллических прессованных пластифицированных образцов, с которыми имеют дело в детонационных экспериментах. Хорошо известно, что все три структурных уровня существенно влияют на детонационные свойства ВВ, но детали физико-химических механизмов этого влияния до сих пор не установлены и являются объектом интенсивных дискуссий.

Полное решение общей проблемы связи структуры и свойств ВВ представляется делом отдаленного будущего. В данной работе рассматривается частный вопрос: как объяснить хорошо известный экспериментальный факт [1], заключающийся в том, что пороговое давление инициирования детонации в триаминотринитробензоле (ТАТБ) почти на порядок выше, чем в обычных взрывчатых веществах, например в октогене. Логично предположить, что столь большая разница в ударно-волновой чувствительности должна иметь какую-то причину на микроуровне.

Чтобы выяснить этот вопрос, в работе сделаны простые и наглядные оценки, основанные на трактовке концепции «горячих точек»,

предложенной В. Ф. Лобановым [2], согласно которой макрокинетика химических реакций в детонирующих гетерогенных ВВ определяется тремя основными факторами: плотностью микроочагов реакции («горячих точек»), скоростью распространения волны горения из них и геометрическим фактором. Выполнен анализ физических процессов, определяющих три фактора макрокинетики. На этой основе обсуждается зависимость макрокинетики от условий инициирования детонации и предлагается объяснение возможной причины аномально низкой ударно-волновой чувствительности ТАТБ.

ФОРМУЛА ТРЕХ СОМНОЖИТЕЛЕЙ

Согласно общепринятой концепции горячих точек (см., например, [3]), химические реакции при ударно-волновом инициировании детонации в гетерогенных ВВ протекают в две стадии. На первом этапе под действием ударной волны происходит схлопывание пор и в ВВ образуются локально перегретые зоны (ЛПЗ) [4]. Размеры пор в плотных пластифицированных кристаллических ВВ обычно не превышают несколько микрометров, а скорость их схлопывания составляет несколько километров в секунду. Поэтому характерное время схлопывания пор мало — меньше или порядка наносекунды. Если температура ЛПЗ превышает критическое значение, то ВВ в этой зоне быстро реагирует (за время ≤ 0.1 мкс) и из нее распространяется волна горения в основной объем ВВ [5]. Так образуются горячие точки — зоны локального выгорания ВВ, случайным обра-

зом распределенные по объему непрореагировавшего кристаллического ВВ, сжатого ударной волной. В плотных пластифицированных взрывчатых составах начальный объем горячих точек пренебрежимо мал, поскольку мала начальная пористость среды и характерный размер ЛПЗ на порядок меньше начального размера поры [4].

Второй этап протекания химических реакций в детонирующих гетерогенных ВВ представляет собой рост горячих точек — выгорание основной массы ВВ в волнах горения, распространяющихся из первичных микроочагов.

Сейчас уже нет сомнений, что горячие точки — это реальные физические объекты. Их можно наблюдать в экспериментах, например путем исследования образцов ВВ, сохраненных после ударного воздействия [6]. Основным механизмом возникновения горячих точек известен — это микрокумуляция при схлопывании пор после прохождения ударных волн. Как показывают микроструктурные исследования [7], даже в высокоплотных прессованных пластифицированных ВВ имеются поры размером порядка $0.1 \div 1$ мкм, и по расчетам [8, 9] при схлопывании таких пор после прохождения ударных волн с давлением на фронте порядка нескольких гигапаскалей происходит зажигание микроочагов. Такой механизм образования горячих точек называется гидродинамическим [4]. Заметим, что при низких давлениях (≈ 0.1 ГПа) основную роль могут играть другие механизмы, но плотность образующихся при этом горячих точек мала и их недостаточно для формирования нормальной детонации (см. обсуждение и дальнейшие ссылки в [10]).

Характерный размер микроочага, образовавшегося после схлопывания поры, порядка 0.1 мкм [8, 9], и он увеличивается в процессе распространения волны горения. Следовательно, горячие точки содержат очень большое количество частиц и с точки зрения термодинамики являются макрообъектами с вполне определенными значениями температуры и других термодинамических параметров.

Естественно, понятие температуры горячих точек имеет смысл, если характерное время рассматриваемой задачи много больше времени релаксации компонентов среды. Покажем, что это условие выполняется.

Характерное время макрокинетики, т. е. процесса превращения ВВ в продукты взрыва (ПВ) в гетерогенной реагирующей среде, —

это среднее значение времени, за которое происходит смыкание волн горения, распространяющихся из соседних горячих точек: $t_k \sim \delta/D$, где $\delta \sim 1/N^{1/3}$ — характерное расстояние между соседними горячими точками, N — плотность горячих точек, возникших после прохождения первой ударной волны, D — скорость распространения волны горения из горячих точек. Вблизи порога инициирования характерное время макрокинетики порядка 1 мкс, а при стационарной детонации — порядка десятков наносекунд [3].

Сравним характерное время макрокинетики t_k с временами релаксации компонентов реагирующей смеси ВВ и ПВ. Времена релаксации электронов порядка 10 фс [11], поэтому электронный компонент равновесный. Время фонон-фононной релаксации порядка 1 пс [11], что много меньше макрокинетического времени t_k . Еще один процесс, протекающий в ударно-сжатом молекулярном кристалле, — это фонон-вибронная релаксация, его характерное время порядка $10 \div 100$ пс [12], что тоже мало по сравнению с характерным временем макрокинетики t_k .

Расчеты показывают [13], что ширина зоны реакции в волне горения, распространяющейся из горячей точки, мала, т. е. имеет место послынное горение. На этом основании можно считать, что в горячих точках содержатся полностью прореагировавшие продукты взрыва, а вне их — кристаллическое ВВ, сжатое и нагретое инициирующей ударной волной.

Исходя из изложенной выше интерпретации концепции горячих точек, макрокинетическую скорость химических реакций в детонирующем гетерогенном ВВ можно представить в виде произведения трех сомножителей [2]:

$$-\frac{d\xi}{dt} = ZN^{1/3}(p_f)D(p, T)F(\xi), \quad (1)$$

где ξ — массовая концентрация ВВ в гетерогенной реагирующей смеси ВВ и ПВ, p и T — текущие значения давления и температуры, p_f — давление на фронте первой ударной волны, $F(\xi)$ — геометрический фактор, Z — константа.

Геометрический фактор вводится для того, чтобы учесть изменение топологии горения в ходе гетерогенной реакции превращения ВВ в ПВ. Например, в [14] рассматривалось выражение для функции $F(\xi)$ в виде

$$F(\xi) \approx K\xi^m(1 - \xi)^n, \quad (2)$$

где n , m и K — константы.

Несмотря на простоту и приближенный характер, формула «трех сомножителей» (1) адекватно отражает основные особенности макрокинетики реакций в гетерогенных ВВ. На ее основе было построено несколько полуэмпирических моделей макрокинетики, в которых конкретизировалась зависимость сомножителей от давления и других параметров реагирующей среды [3]. В качестве примера можно привести модель детонации пластифицированного ТАТБ [15], в которой принимались следующие зависимости для трех факторов, входящих в формулу (1):

$$D \sim \frac{p^k}{\rho}, \quad N(p_f) \sim \exp\left(-\frac{E_0}{E_T}\right),$$

$$F(\xi) \sim \xi^{2/3},$$

где k и E_0 — константы, ρ — плотность смеси, E_T — тепловая составляющая удельной внутренней энергии ВВ. Функциональные зависимости трех факторов кинетики от давления и других параметров реагирующей среды выбирались на основе качественных соображений, а входящие в них константы подбирались так, чтобы описать результаты экспериментов по ударно-волновому инициированию детонации. Информация о структурных особенностях того или иного ВВ при таком подходе не используется.

Естественное развитие полуэмпирического подхода, пример которого приведен выше, состоит в том, чтобы при построении модели макрокинетики учитывать информацию о структуре ВВ, хотя бы на качественном уровне. В качестве связующего звена между микрофизикой и макрокинетикой можно использовать формулу (1). Три фактора, определяющие макрокинетическую скорость реакций, имеют вполне определенный физический смысл, следовательно, их можно рассматривать по отдельности, исходя из тех или иных представлений о микроскопических процессах, определяющих каждый из сомножителей правой части уравнения (1).

Так, скорость распространения волны горения в кристаллических ВВ в условиях высоких давлений можно измерить [16] или рассчитать по различным моделям [13, 17, 18], плотность горячих точек — оценить [19] на осно-

ве экспериментальной информации о концентрации и размерах пор, геометрический фактор — получить из решения модельной задачи [10], предполагающей постоянство двух других факторов. При таком подходе теоретически появляется возможность оценить три основных фактора и, следовательно, макрокинетика в целом путем расчетов из первых принципов или из специальных (недетонационных) экспериментов.

Последовательное и полное решение этой задачи затруднительно из-за дефицита экспериментальных данных по детонационной микрофизике и чрезвычайной сложности вычисления свойств молекулярных кристаллов ВВ из первых принципов. А вот оценки трех факторов макрокинетики вполне возможны, если исходить из изложенной выше картины протекания микро- и мезопроцессов в детонирующих ВВ. Геометрический фактор F зависит только от степени выгорания ВВ, поэтому зависимость макрокинетики от типа ВВ и термодинамических параметров реагирующей среды определяется двумя оставшимися факторами: плотностью горячих точек и скоростью распространения горения из них.

ФАКТОР ПЛОТНОСТИ ГОРЯЧИХ ТОЧЕК

Горячие точки возникают после прохождения инициирующей ударной волны через пористое ВВ. Их плотность должна зависеть, во-первых, от спектра начальных размеров пор и их плотности, т. е. числа пор в единичном объеме, и, во-вторых, от давления на фронте инициирующей ударной волны.

Образование микроочага горения происходит, если температура и начальный размер ЛПЗ, образовавшейся при схлопывании поры, превышают определенные критические значения. Например, критическая температура зажигания ЛПЗ сферической формы радиусом 0.1 мкм составляет ≈ 2000 К для ТАТБ и 1200 К для октогена [5].

Понятие характерного размера ЛПЗ — это упрощение, принятое здесь для того, чтобы можно было сделать оценки. Фактически при схлопывании поры формируется непрерывное распределение температуры с резким локальным максимумом [4, 8, 9, 20], поэтому можно говорить о характерном размере области, перегретой до данной температуры.

В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены расчетные изолинии поля температур,

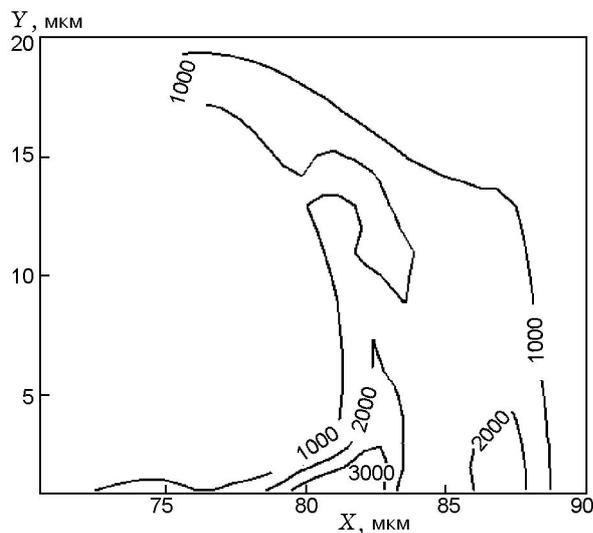


Рис. 1. Распределение температуры после схлопывания поры в ТАТБ после прохождения ударной волны с давлением на фронте 10 ГПа [20] (начальный диаметр пор 60 мкм)

сформированного после схлопывания поры в ТАТБ, сжатом ударной волной с давлением на фронте 10 ГПа [20]. Начальный диаметр поры в этом модельном расчете составлял 60 мкм, характерный размер ЛПЗ оказался на порядок меньше, а температура ЛПЗ — 2 000 ÷ 3 000 К, что примерно в 5 раз выше, чем температура сплошного ударно-сжатого ВВ вдали от поры.

Далее в качестве ЛПЗ, по определению, будем рассматривать области ВВ, образовавшиеся при схлопывании пор, в которых температура примерно на порядок превышает температуру основной массы ударно-сжатого ВВ.

Очевидно, что плотность горячих точек равна плотности ЛПЗ, температура и размер которых превышают критические значения [21]:

$$N = \int_{d_{cr}}^{\infty} \psi(x) dx, \quad (3)$$

где d_{cr} — критический размер ЛПЗ, $\psi(x)$ — функция распределения размеров ЛПЗ. Значение d_{cr} зависит от температуры ЛПЗ [5], которая, в свою очередь, связана с интенсивностью инициирующей ударной волны.

Учитывая результаты расчетов схлопывания одиночной поры под действием ударной волны [4, 8, 9, 20], при проведении оценок будем предполагать, что размер ЛПЗ x примерно на

порядок меньше начального размера поры x_0 , из которой образовалась данная ЛПЗ. Поэтому будем считать, что

$$x \approx \beta x_0, \quad (4)$$

где $\beta \approx 0.1$.

Недавно были выполнены измерения распределения пор по размерам в прессованных пластифицированных взрывчатых составах на основе ТАТБ [22]. Полученные результаты можно аппроксимировать бимодальным распределением:

$$\psi_0(x_0) = a_1 \exp \left[-\frac{(\lg(x_0) - c_1)^2}{2w_1^2} \right] + a_2 \exp \left[-\frac{(\lg(x_0) - c_2)^2}{2w_2^2} \right]. \quad (5)$$

Значения констант распределения (5) для взрывчатого состава LX-17 (92.5 % ТАТБ) следующие [22]:

a_1	10^{c_1}	10^{w_1}	a_2	10^{c_2}	10^{w_2}
$2.58 \cdot 10^{-6}$	8.7	1.20	$2 \cdot 10^{-6}$	114.0	4.04

(размеры пор измеряются в нанометрах).

Принимая во внимание соотношение (4), функцию распределения горячих точек по размерам $\psi(x)$ можно получить сжатием аргумента функции $\psi_0(x_0)$ в $1/\beta$ раза.

Полученную расчетным путем в [5] связь критического диаметра очага реакции и его критической температуры можно аппроксимировать формулой

$$T_{cr} = \frac{T_1}{d_{cr}^\gamma}, \quad (6)$$

где T — в К, d — в мкм. Для ТАТБ результаты численных расчетов [5] описываются формулой (6) с константами $T_1 \approx 1400$ К и $\gamma \approx 0.08$.

Повышение средней температуры кристаллического ВВ после прохождения ударной волны растет пропорционально давлению на фронте ударной волны p_f [23]:

$$\Delta T_f = 30 p_f, \quad (7)$$

где давление выражается в ГПа, а температура — в К. По определению ЛПЗ повышение температуры в ней на порядок больше, чем в среднем по всему объему ударно-сжатого ВВ. Тогда приближенную зависимость температуры ЛПЗ от давления на фронте инициирующей ударной волны можно представить в виде

$$T(p_f) \approx T_0 + bp_f, \quad (8)$$

где T_0 — начальная температура ВВ, $b = 300$ К/ГПа, т. е. в 10 раз больше, чем в формуле (7).

Масштаб неопределенности оценки (8) можно оценить с учетом результатов работы [24], где предполагалось, что повышение температуры ВВ в ЛПЗ в 6.5 раз больше, чем в среднем по всему объему ударно-сжатого ВВ. Отсюда получим оценку $b = 6.5 \cdot 30 \approx 200$ К/ГПа.

Из (6) и (8) вытекает приближенная связь критического диаметра ЛПЗ с давлением на фронте инициирующей ударной волны:

$$d_{cr} \approx \left(\frac{T_1}{T_0 + bp_f} \right)^{1/\gamma}. \quad (9)$$

Физический смысл этого выражения состоит в том, что для образования горячих точек на порогах меньшего размера требуется более сильная ударная волна.

Зависимость плотности горячих точек от давления на фронте инициирующей ударной волны можно оценить, если подставить в формулу (3) выражение (9) для $d_{cr}(p_f)$ и функцию распределения ЛПЗ по размерам, полученную из функции распределения начальных размеров пор (5) с учетом соотношения (4) между размером поры и размером образовавшейся из нее горячей точки. Расчетные оценки фактора плотности горячих точек были выполнены для нескольких вариантов, отличающихся значениями констант модели. Результаты для LX-17 приведены на рис. 2.

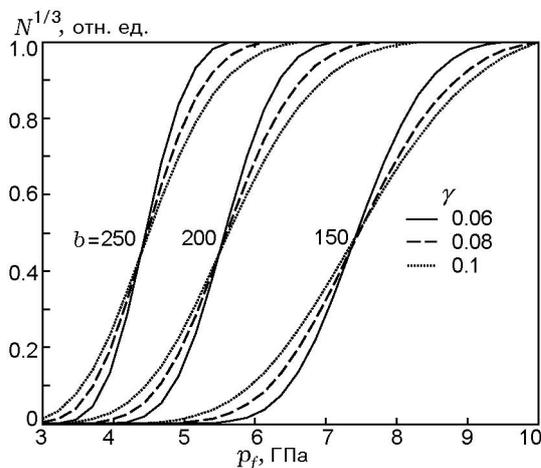


Рис. 2. Зависимость плотности горячих точек от давления на фронте первой ударной волны

Как и ожидалось из общих соображений [3], плотность горячих точек монотонно растет с повышением интенсивности инициирующей ударной волны и при высоких давлениях ($\geq 5 \div 10$ ГПа) выходит на насыщение: зажигаются практически все поры. Характерное давление инициирования детонации в низкочувствительных взрывчатых составах на основе ТАТБ превышает 10 ГПа. Это означает, что при моделировании процесса инициирования детонации в таких составах плотность горячих точек можно считать константой. Тогда из формулы трех сомножителей (1) следует, что определяющим фактором макрокинетики химических реакций в пластифицированном ТАТБ, скорее всего, является скорость роста горячих точек в процессе гетерогенного горения ударно-сжатого ВВ.

Приведенные выше оценки носят качественный характер. Они показывают, что зажигание горячих точек по гидродинамическому механизму происходит при давлении на фронте инициирующей ударной волны порядка нескольких гигапаскалей. Такой же вывод следует из прямых расчетов [8, 9, 24] прохождения ударной волны по кристаллическому ВВ, содержащему поры, и подтверждается результатами экспериментов [6], в которых были обнаружены микроскопические выгоревшие зоны в образцах ТАТБ, сохраненных после воздействия ударной волны с амплитудой ≈ 2 ГПа.

СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ

Скорость волны горения, распространяющейся из горячих точек по ударно-сжатому ВВ, можно найти путем численного решения системы уравнений теплопроводности и кинетики химических реакций [13, 25]. Однако более наглядным и удобным является приближенное выражение для скорости волны горения [26]

$$D \approx \sqrt{\chi_1/\tau_1}, \quad (10)$$

где τ_1 — время реакции, χ_1 — коэффициент температуропроводности ВВ в зоне прогрева волны горения. Температура в зонах реакции и прогрева близка к температуре ПВ за фронтом волны горения [27].

Реакции в волне горения проходят при температуре, близкой к температуре ПВ. Поэтому рассмотрим микроскопическое время реакции — время протекания химических реакций в ВВ, прогревом до таких температур на

фронте волны горения. Характерное значение микроскопического времени реакции порядка десятков пикосекунд [28], и оно определяется температурой продуктов взрыва и химическим строением молекулы ВВ.

Предположим, что время реакции описывается законом Аррениуса:

$$\tau \sim \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (11)$$

где E_a — энергия активации лимитирующей стадии химических реакций в волне горения, а коэффициент температуропроводности экспоненциально зависит от температуры:

$$\chi \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2RT}\right), \quad (12)$$

где ε_g — энергия активации электронов проводимости в кристаллическом ВВ. Если предположить, что перенос энергии в волне горения происходит путем электронной теплопроводности [28], то $\varepsilon_g \approx 1.5 \div 2.0$ эВ. Если же считать, что в волне горения доминирует фононная теплопроводность [5], то температурной зависимостью коэффициента температуропроводности можно пренебречь и принять $\varepsilon_g \approx 0$.

Из (10)–(12) следует зависимость скорости волны горения и, согласно (1), макрокинетической скорости реакции от температуры в виде, аналогичном закону Аррениуса: $D \sim \exp\left(-\frac{T_{eff}}{T}\right)$, где T — температура ПВ в горячих точках.

Константа T_{eff} , фигурирующая в этом выражении, принципиально отличается от значения E_a/R , фигурирующего в традиционном законе Аррениуса, и определяется по формуле

$$T_{eff} = \frac{\varepsilon_g}{4R} + \frac{E_a}{2R}.$$

Воспользуемся преобразованием Франк-Каменецкого [27] и разложим аргумент экспоненты, т. е. функцию

$$F(T) = -\frac{T_{eff}}{T}, \quad (13)$$

в ряд в окрестности некоторого характерного значения температуры горячих точек T_* :

$$F(T) \approx F(T_*) + \alpha_T(T - T_*), \quad (14)$$

где $\alpha_T = \frac{d \ln D}{dT} = \frac{T_{eff}}{T_*^2}$. Для определенности будем считать, что T_* — это температура горячих точек, образовавшихся после прохождения

ударной волны с давлением, равным 15 ГПа для пластифицированного ТАТБ и 3 ГПа для пластифицированного октогена. Как будет видно из дальнейшего, выбор значения T_* не принципиален, поскольку он влияет лишь на значение константы Z в формуле (1), но никак не влияет на интересующую нас функциональную зависимость скорости волны горения от параметров реагирующей среды.

Разложение (14) используется для того, чтобы выяснить связь скорости волны горения и, следовательно, макрокинетики в целом с интенсивностью инициирующей ударной волны. Механизм этой связи подробно рассматривается далее. Предваряя детальное обсуждение, заметим, что основная идея очень проста: чем сильнее инициирующая ударная волна, тем выше температура горячих точек и, следовательно, выше скорость распространения волны горения из них.

В разложении (14) можно ограничиться линейным членом, если выполняется условие

$$\left|\frac{T - T_*}{T_*}\right| \ll 1. \quad (15)$$

Физический смысл условия (15) состоит в том, что относительное изменение температуры ПВ, обусловленное вариациями инициирующего давления, мало. Как будет видно из приведенных далее оценок, это условие выполняется.

Можно ввести также аналогичный параметр, характеризующий зависимость скорости волны горения от давления реагирующей среды,

$$\alpha_p = \frac{d \ln D}{dp} = \alpha_T \frac{dT}{dp}. \quad (16)$$

Из (14) и (16) следует, что зависимость скорости волны горения от давления можно представить в виде [4]

$$D \sim \exp(\alpha_p p). \quad (17)$$

Отсюда становится ясным физический смысл широко распространенных эмпирических моделей макрокинетики, в которых скорость реакций в детонирующих гетерогенных ВВ представляется в виде функции давления. Как показано выше, основным аргументом макрокинетики является температура ПВ в горячих точках, которая, в свою очередь, связана с давлением. Таким образом, успех эмпирических моделей можно объяснить тем, что в них реализуется некая «имитация» температуры горячих

точек с помощью подходящих функций давления.

В первом приближении температуру горячих точек в ударно-сжатом гетерогенном реагирующем ВВ можно оценить как

$$T(p_f) \approx \frac{q + E_f(p_f)}{c_{EP}}, \quad (18)$$

где q — калорийность ВВ, c_{EP} — эффективная теплоемкость ПВ, E_f — внутренняя энергия кристаллического ВВ на фронте инициирующей ударной волны.

Величину $Q_{eff} = q + E_f(p_f)$ можно назвать эффективной калорийностью ударно-сжатого ВВ. При повышении интенсивности ударной волны эффективная калорийность ВВ возрастает за счет повышения его внутренней энергии в результате дополнительного сжатия и нагрева в ударной волне. Это приводит к повышению температуры горячих точек в соответствии с формулой (18). В результате скорость волны горения и, следовательно, макрокинетическая скорость реакций повышаются при увеличении инициирующего давления. Этим, вероятно, и объясняется наблюдаемая в экспериментах сильная зависимость времени задержки возбуждения детонационной волны от давления на фронте инициирующей ударной волны, так называемая зависимость Пополато.

Различие между ударной адиабатой ВВ и выходящей из нее изэнтропой мало [29]. Поэтому зависимость скорости волны горения и, следовательно, макрокинетической скорости реакций от давления в виде (17) будет давать разумный результат не только для режима ударного сжатия ВВ, но и для последующей разгрузки гетерогенной реагирующей среды.

С учетом оценки температуры горячих точек (18) получаем следующее выражение для коэффициента α_p (16):

$$\alpha_p \approx \frac{T_{eff}}{T_*^2} \frac{1}{c_{EP}} \frac{dE_f(p_f)}{dp_f}. \quad (19)$$

Сделаем численные оценки коэффициентов α_T и α_p для ТАТБ, для которого $E_a \approx 60$ ккал/моль = 30 000 К, $\varepsilon_g \approx 1.5$ эВ ≈ 16 000 К [17], и, следовательно, $T_{eff} \approx 30$ 000/2 + 16 000/4 = 19 000 К и $\alpha_T \approx (19$ 000/2 000²) = 0.005 К⁻¹.

Полагая при проведении этих оценок значение характерной температуры в очагах реакций в ТАТБ $T_* \approx 2$ 000 К, учитывали тот факт,

что в быстрых процессах, протекающих вблизи фронта волны горения, выделяется порядка 70 % от полной калорийности ТАТБ. Оставшаяся часть относится к сравнительно медленному процессу роста наночастиц конденсированного углерода в ПВ [30, 31]. С учетом этого замечания при $q = 4.3$ кДж/г [31], $c_{EP} \approx 2$ Дж/(г·К) [5], $\frac{dE_f(p)}{dp} \approx 100$ Дж/(г·ГПа) [32] и $T_{eff} \approx 19$ 000 К получаем, что при давлении ударного сжатия 15 ГПа, характерном для инициирования детонации составов на основе ТАТБ,

$$T_* \approx 300 + 0.7 \cdot 10^3 \cdot (0.1 \cdot 15 + 4.3)/2 = 2$$
 000 К

(предполагается, что теплоемкости ВВ и ПВ близки и начальная температура ВВ равна 300 К) и

$$\alpha_p \approx (19$$
 000/2 000²) · 100/2 ≈ 0.2 ГПа⁻¹.

Если предположить, что перенос энергии из горячих точек происходит путем фоновой теплопроводности (т. е. $\varepsilon_g = 0$), то $T_{eff} \approx 15$ 000 К и оцененное значение коэффициента α_p оказывается на 20 % меньше, что не принципиально для приближенных оценок.

Если предположить, что передача энергии из горячих точек происходит путем электронной теплопроводности [28], то возможен еще один эффект, влияющий на коэффициент α_p , — это сужение ширины запрещенной зоны молекулярного кристалла ВВ при высоких давлениях. Вклад этого эффекта в α_p можно оценить как [33]

$$\delta\alpha_p = -\frac{1}{T_*} \frac{dT_{eff}}{dp} = -\frac{1}{4T_*} \frac{d\varepsilon_g}{dp}. \quad (20)$$

По результатам расчетов зонной структуры кристаллического ТАТБ [34, 35] получена оценка $d\varepsilon_g/dp \approx 1$ 000 К/ГПа. Тогда, согласно (20), за счет сужения запрещенной зоны ТАТБ при высоких давлениях значение коэффициента α_p может возрасти на величину

$$\delta\alpha_p \approx 1$$
 000/(4 · 2 000) ≈ 0.1 ГПа⁻¹.

Таким образом, имеются два эффекта одного порядка величины, определяющие зависимость скорости волны горения от давления. Их совместное действие характеризуется суммарным значением коэффициента

$$\alpha_p \approx 0.3$$
 ГПа⁻¹.

Параметр α_p представляет собой логарифмическую производную макрокинетической скорости реакций в пластифицированном ТАТБ, сжатом ударной волной. Значение этого параметра, соответствующее экспериментальным данным по ударно-волновому инициированию детонации, можно оценить, исходя из известных эмпирических моделей кинетики пластифицированного ТАТБ, в которых предполагается степенная зависимость скорости реакций от давления ($\sim p^m$). Логарифмическая производная макрокинетической скорости реакций по давлению равна в этом случае $\alpha_p = m/p$, что дает значение $\alpha_p \approx 0.3 \div 0.4 \text{ ГПа}^{-1}$ при характерном давлении ударного сжатия $15 \div 20 \text{ ГПа}$ и приведенном в работе [15] показателе $m = 6$.

Возвращаясь к обоснованию выполнения условия (15) применимости разложения (14), заметим, что при изменении давления в указанных выше пределах, т. е. на $\Delta p_f = 5 \text{ ГПа}$, изменение температуры ПВ оценивается по формуле

$$\Delta T = \frac{1}{c_{EP}} \frac{dE_f(p_f)}{dp_f} \Delta p_f.$$

Подставив приведенные выше численные значения параметров, получим $\Delta T \approx (1/2 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})) \cdot 100 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{ГПа}) \cdot 5 \text{ ГПа} = 250 \text{ К}$, таким образом, $\Delta T/T_* \ll 1$, т. е. условие (15) выполняется.

Приведенные выше оценки указывают на то, что определяющим фактором макрокинетики реакций в ударно-сжатом гетерогенном ТАТБ, по-видимому, является скорость распространения волны горения из горячих точек. Последнюю можно приближенно представить в виде функции текущего значения давления реагирующей среды, например, в виде (17). Что касается фактора плотности горячих точек, то, по оценкам, при высоких давлениях, характерных для инициирования детонации пластифицированного ТАТБ, его можно считать константой.

СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИИ В ТАТБ И В ОКТОГЕНЕ

Проведем теперь аналогичные оценки для обычного (не низкочувствительного) ВВ — октогена. Вкладом дополнительной энергии, сообщенной веществу ударной волной, в этом

случае можно пренебречь, так как характерное давление инициирования детонации для октогена намного меньше, а температура ПВ намного выше, чем у ТАТБ.

Оценим значение параметра T_{eff} для октогена. В работе [36] показано, что зависимость скорости реакций октогена от температуры в широком диапазоне температур можно описать законом Аррениуса с энергией активации $E_a = 36 \text{ ккал/моль}$ или $18\,000 \text{ К}$. Ширина запрещенной зоны октогена при нормальных условиях составляет $\approx 3 \text{ эВ}$ (см. [37]). Обычно энергия активации электронов проводимости в молекулярных кристаллах органических веществ в $1.5 \div 2$ раза меньше ширины запрещенной зоны (см. анализ экспериментальных данных в [17]), поэтому для октогена $\varepsilon_g \approx 1.5 \div 2.0 \text{ эВ}$ или $\approx 20\,000 \text{ К}$. Температура ПВ октогена составляет $T_* \approx 4\,000 \text{ К}$ [4].

Теперь для октогена можно получить следующие оценки:

$$T_{eff} \approx 18\,000/2 + 20\,000/4 = 14\,000 \text{ К},$$

$$\alpha_T = \frac{T_{eff}}{T_*^2} \approx \frac{14\,000}{4\,000^2} \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}.$$

В предположении о фононном механизме передачи энергии из горячих точек значение α_T получается на 30 % меньше.

Значение коэффициента α_T для октогена оказалось на порядок меньше, чем для ТАТБ. Отсюда следует, что вблизи порога инициирования детонации пластифицированного октогена (ориентировочно в диапазоне давлений $2 \div 4 \text{ ГПа}$) скорость волны горения в уравнении (1) при вариации инициирующего давления в указанных пределах изменяется слабо, и ее можно считать константой. Действительно, при таких давлениях значение производной $\frac{dE_f}{dp}$ на ударной адиабате ВВ составляет $\approx 50 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{ГПа})$ [10], и, следовательно, $\frac{dT_{EP}}{dp} \approx \frac{1}{c_{EP}} \frac{dE_f}{dp} \approx 50 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{ГПа}) / 1.5 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К}) \approx 30 \text{ К}/\text{ГПа}$. Тогда изменение функции $F(T)$ (13) при изменении давления на фронте инициирующей ударной волны на Δp оценивается по формуле

$$\Delta F \approx \alpha_T \frac{dT_{EP}}{dp} \Delta p,$$

что при $\Delta p = 2$ ГПа (изменение давления от 2 до 4 ГПа) составит $\Delta F \sim 9 \cdot 10^{-4} \cdot 30 \cdot 2 = 0.05$. Макрокинетическая скорость реакции пропорциональна $e^{F(T)}$, поэтому изменению F на 5 % будет соответствовать изменение скорости реакций всего лишь на 5 %.

Экспериментальные данные по инициированию детонации показывают, что при повышении давления на фронте ударной волны от 2 до 4 ГПа скорость реакций в ударно-сжатом пластифицированном октогене резко возрастает. Этот рост намного больше, чем 5 %. Поэтому можно предполагать, что макрокинетика инициирования детонации октогена в основном определяется зависимостью фактора плотности горячих точек от давления на фронте инициирующей ударной волны.

Таким образом, по механизму кинетики инициирования детонации октоген, по-видимому, принципиально отличается от ТАТБ, где определяющим фактором макрокинетики является скорость волны горения. Главная причина такого отличия состоит в том, что температура продуктов взрыва ТАТБ в два раза ниже, чем у октогена. Существенно и то, что эффективная энергия активации химических реакций в ТАТБ в 1.5 раза выше, чем в октогене [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценки показали, что главным фактором макрокинетики химических реакций в ударно-сжатом ТАТБ, вероятно, является зависимость скорости волны горения, распространяющейся из микроочагов реакции, от интенсивности инициирующего воздействия. Скорость волны горения, в свою очередь, в основном определяется температурой горячих точек. Последняя связана с текущим давлением гетерогенной реагирующей смеси ВВ и ПВ. Отсюда становится ясно, почему эмпирические модели макрокинетики реакций в гетерогенных ВВ, в которых постулируется зависимость скорости реакций от давления, оказались столь успешными, несмотря на то, что они, казалось бы, полностью игнорируют основополагающий вывод теории о том, что скорость химических реакций определяется температурой.

В отличие от ТАТБ макрокинетика инициирования детонации октогена определяется, главным образом, фактором плотности горячих точек, т. е. давлением на фронте ини-

ирующей ударной волны [10].

Результаты данной работы могут найти практическое применение при построении физически обоснованных макрокинетических моделей детонации гетерогенных ВВ (см., например, [10, 38]).

В заключение вернемся к поставленному в начале статьи вопросу о причинах аномально низкой ударно-волновой чувствительности ТАТБ. Из представленных в данной работе простых и наглядных оценок следует довольно неожиданный вывод: основной причиной низкой чувствительности ТАТБ может быть аномально низкая температура ПВ. Хорошо известно [19], что температура ПВ ТАТБ намного меньше, чем у октогена и других ВВ, обладающих нормальной чувствительностью. Естественным следствием низкой температуры ПВ является медленный рост размеров горячих точек и, согласно формуле «трех сомножителей» (1), пониженная по сравнению с обычными ВВ макрокинетическая скорость реакций.

Вероятно, пониженная температура ПВ может быть характерна и для других низкочувствительных мощных бризантных взрывчатых веществ. Наличие такой тенденции подтверждается примером перспективного низкочувствительного ВВ FOX-7 [39], который, как и ТАТБ, имеет сравнительно низкую температуру ПВ.

Автор признателен М. В. Таранику за проведение численных расчетов и А. Л. Жеребцову за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джексон Р., Грин Л., Барлетт Р. и др. Закономерности инициирования и распространения детонации во взрывчатом веществе ТАТБ // Детонация и взрывчатые вещества. М.: Мир, 1981. С. 323–342.
2. Лобанов В. Ф. Моделирование детонационных волн в гетерогенном конденсированном ВВ // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 26, № 6. С. 113–116.
3. Канель Г. И., Разоренов С. В., Уткин А. В., Фортгов В. Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996.
4. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. М.: Мир, 1985.
5. Tarver C. M., Chidester S. K., Nichols A. L. Critical conditions for impact and shock induced hot spots in solid explosives // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 5794–5799.

6. **Sharma J., Forbes J. W., Coffey C. S., Liddard T. P.** The physical and chemical nature of sensitization centers left from hot spots caused in triaminotrinitrobenzene by shock or impact // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 5139–5144.
7. **Phillips D. S., Schwartz R. B., Skidmore C. B., et al.** Some observation of the structure of TATB // *Shock Compression of Condensed Matter* — 1999. AIP, 2000. P. 707–710.
8. **Howe P. M., Benson D. J.** Progress in the development of shock initiation model // *Shock Compression of Condensed Matter* — 2003. AIP, 2004. P. 343–346.
9. **Menikoff R.** Pore collapse and hot spots in HMX // *Ibid.* P. 393–396.
10. **Гребенкин К. Ф., Тараник М. В., Царенкова С. К., Шнитко А. С.** Физическая модель низкоскоростной детонации в пластифицированном октогене // *Физика горения и взрыва.* 2008. Т. 44, № 1. С. 102–112.
11. **Киттель Ч.** Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
12. **Воробьева М. А., Гребенкин К. Ф., Кулик Ю. А.** Расчетное моделирование кинетики фонон-вибронной релаксации в волне горения, распространяющейся по ударно-сжатому ВВ // *Хим. физика.* 2007. Т. 26, № 3. С. 30–33.
13. **Tarver C. M., Nichols A. L.** Hot spot growth in a thermal-chemical-mechanical reactive flow model for shock initiation of solid explosives // *Proc. 11th Symp. (Intern.) on Detonation.* Snowmass, 1998. P. 599–605.
14. **Starkenberг J.** Modeling detonation propagation and failure using explosive initiation models in a conventional hydrocodes // *Proc. 12th Symp. (Intern.) on Detonation.* San Diego, 2002. P. 1001–1007.
15. **Аминов Ю. А., Вершинин А. В., Еськов Н. С. и др.** Исследование ударно-волновой чувствительности пластифицированного ВВ на основе ТАТБ // *Физика горения и взрыва.* 1995. Т. 31, № 1. С. 103–108.
16. **Foltz M. F.** Behavior of explosives under pressure in a diamond cell // *Proc. 13th Symp. (Intern.) on Detonation.* Norfolk, 2006. Office of Naval Research. ONR 351-07-01. P. 997–1006.
17. **Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. Л., Тараник М. В.** Электронная теплопроводность при распространении волны горения из «горячих точек» в детонирующем ТАТБ // *Физика горения и взрыва.* 2005. Т. 41, № 5. С. 100–103.
18. **Морозов В. Г., Карпенко И. И., Янилкин Ю. В., Чернышева О. Н.** Расчет скорости роста горячих точек в детонации с учетом турбулентного механизма передачи энергии // *Сб. тр. междунар. конф. «IX Харитоновские научные чтения».* Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. С. 205–211.
19. **Физика взрыва** / Под ред. Л. П. Орленко. М.: Физматлит, 2002. Т. 1.
20. **Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. Л., Попова В. В., Тараник М. В.** Оценки скорости распространения волны горения из «горячих точек» при ударном инициировании ТАТБ // *Сб. докл. конф. «V Харитоновские тематические научные чтения».* Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. С. 189–194.
21. **Aminov Yu. A., Es'kov N. S., Nikitenko Yu. R.** Modeling of double shock initiation of TATB-based explosives // *Proc. 12th Symp. (Intern.) on Detonation.* San Diego, 2002. P. 910–913.
22. **Wiley T. M., Van Buuren T., Lee J. R. I., et al.** Changes in pore size distribution upon thermal cycling of TATB-based explosives measured by ultra-small angle X-ray scattering // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 2006. V. 31, N 6. P. 466–471.
23. **Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. Л.** Расчетное моделирование ударного нагрева ТАТБ // *Физика горения и взрыва.* 2000. Т. 36, № 2. С. 94–99.
24. **Howe P. H., Benson D. C.** Exploitation of some micro-mechanical concepts to develop an engineering model of shock initiation // *Proc. 12th Symp. (Intern.) on Detonation.* San Diego, 2002.
25. **Морозов В. Г., Карпенко И. И., Куратов С. Е., Соколов С. С., Шамраев Б. Н., Дмитриева Л. В.** Теоретическое обоснование феноменологической модели ударно-волновой чувствительности гетерогенного ВВ на основе ТАТБ с учетом одно- и двукратного ударно-волнового нагружения, в том числе с промежуточной разгрузкой // *Хим. физика.* 1995. Т. 14, № 2–3. С. 32–39.
26. **Кришеник П. М., Шкадинский К. Г.** Высокотемпературный тепловой фронт с нелинейной теплопроводностью // *Докл. АН.* 2003. Т. 392, № 6. С. 761–766.
27. **Математическая теория горения и взрыва** // Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
28. **Гребенкин К. Ф.** Полупроводниковая модель детонации: состояние дел // *Хим. физика.* 2005. Т. 24, № 11. С. 18–25.
29. **Забабахин Е. И.** Некоторые вопросы газодинамики взрыва. Снежинск, 1997.
30. **Tarver C. M., Kury J. W., Breithaupt R. D.** Detonation waves in triaminotrinitrobenzene // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82, N 8. P. 3771–3782.
31. **Grebenkin K. F., Taranik M. V., Zherebtsov A. L.** Computer modeling of scale effects at heterogenous HE detonation // *Proc. 13th Symp. (Intern.) on Detonation.* Norfolk, 2006. Office of Naval Research. ONR 351-07-01. P. 496–505.
32. **Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. Л., Попова В. В., Тараник М. В.** P, V, E, T equation of state for TATB-based explosives // *Shock Compression of Condensed Matter* — 2003. AIP, 2004. P. 141–144.

33. **Гребенкин К. Ф.** Semiconductor model of detonation // Shock Compression of Condensed Matter — 2005. AIP, 2006. P. 982–985.
34. **Гребенкин К. Ф., Кутепов А. Л.** Оценка ширины запрещенной зоны молекулярного кристалла триаминотринитробензола по методу функционала плотности // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34, вып. 10. С. 1212–1213.
35. **Wu C. J., Yang L. H., Fried L. E., Queneyville J., Martinez T. J.** On the role of pressure induced metallization in energetic materials: electronic structure of solid TATB under uniaxial compression // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 235101–235107.
36. **Henson B. F., Smilowitz L., Asay B. W., et al.** Evidence for thermal equilibrium in the detonation of HMX // Proc. 12th Symp. (Intern.) on Detonation. San Diego, 2002. P. 987–992.
37. **Kuklja M. M., Aduiev B. P., Aluker E. D., et al.** Role of electron excitations in explosive decomposition of solids // J. Appl. Phys. 2001. V. 89, N 7. P. 4156–4166.
38. **Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. Л., Тараник М. В., Царенкова С. К., Шнитко А. С.** Объединенная модель детонации взрывчатого состава на основе TATB // Тез. докл. конф. «IX Харитоновские тематические научные чтения». Саров: ВНИИЭФ, 2007. С. 89–90.
39. **Ostmark Y., Langlet A., Bergman H., et al.** FOX-7 — a new explosive with low sensitivity and high performance // Proc. 11th Symp. (Intern.) on Detonation. Snowmass, 1998. P. 807–812.

Поступила в редакцию 17/IX 2007 г.