

---

---

## ОЦЕНКИ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ИЗ «ГОРЯЧИХ ТОЧЕК» ПРИ УДАРОВОЛНОВОМ ИНИЦИИРОВАНИИ ТАТБ

К.Ф. ГРЕБЕНКИН, М.М. ГОРШКОВ, А.Л. ЖЕРЕБЦОВ, В.В. ПОПОВА, М.В. ТАРАНИК

Российский федеральный ядерный центр —  
Всероссийский НИИ технической физики им. акад. Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия

### Введение

Известно, что при ударноволновом иницировании детонации гетерогенных конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) химические реакции начинаются в так называемых «горячих точках» — микроочагах горения, возникающих вследствие локального повышения температуры при прохождении ударной волны через поры, трещины и другие неоднородности ВВ. Объемная доля микроочагов мала, и реагирование основной массы ВВ происходит в процессе распространения волны горения из микроочагов.

Время протекания реакции в ударно сжатом гетерогенном ВВ,  $\Delta t$ , определяется скоростью распространения волны из горячих точек  $D$ :  $\Delta t \approx \delta/D$ , где  $\delta \approx 10\div 100$  мкм — характерное расстояние между горячими точками, которое порядка размера микрокристаллов ВВ. При характерных значениях времени задержки иницирования  $0,1\div 1$  мкс для скорости распространения волны горения из горячих точек получим оценку  $D \approx 10\div 100$  м/с.

Однако в работе [1] было получено расчетное значение скорости волны горения в ударно сжатом ТАТБ порядка  $0,5\div 1,0$  м/с. Столь большое расхождение с приведенными выше оценками указывает на необходимость существенного уточнения физической модели, использованной в [1].

Действительно, параметры модели [1] были подобраны так, чтобы описать результаты экспериментов по определению времен воспламенения ВВ при температуре на границе до 700 К и давлении до 0,1 ГПа. Возможность распространения этой модели на область значительно более высоких давлений и температур ( $10\div 30$  ГПа,  $2000\div 3000$  К), характерных для волны горения при детонации ТАТБ, вызывает большие сомнения, поскольку кинетика химических реакций сильно зависит от температуры и давления.

Другой возможный источник неточности модели горения ВВ при высоких давлениях — это большая неопределенность в коэффициенте теплопроводности ВВ при высоких температурах. Более того, остается открытым вопрос о том, какой механизм теплопроводности работает в данном случае. В модели [1] рассматривалась только решетчатая (фононная) теплопроводность ВВ. Однако расчеты [2] показали, что фононная теплопроводность молекулярного кристалла ВВ работает при больших временах  $\tau > 0,1$  нс. Характерные времена прогрева ВВ в волне горения составляют несколько десятков пс. При таких временах фононный механизм прогрева ВВ перед фронтом волны горения будет неэффективен.

В данной работе предлагается уточненная модель распространения волны горения из горячих точек в ТАТБ. По сравнению с моделью [1] существенным образом модифицированы как скорость реакции разложения ТАТБ, на основании оценок по методу молекулярной динамики, так и теплопроводность ВВ, которая оценивалась по результатам измерения электропроводности ТАТБ при ударноволновом нагружении.

### 1. Оценки времени реакции ТАТБ по методу молекулярной динамики

Оценки времени реакции кристаллического ТАТБ в условиях волны горения проводились по методу классической молекулярной динамики. Расчеты проводились по программе TINKER [3]. Моделировалась система (NPT-ансамбль), состоящая из  $3\times 3\times 3$  элементарных ячеек кристалла ТАТБ (54 молекулы, 1296 атомов) с периодическими граничными условиями.

Параметры внутримолекулярных взаимодействий (силовые константы валентных связей, плоских и торсионных углов и т.д.), а также параметры межмолекулярных атом-атомных (6-*exp*) взаимодействий были взяты из работы [4]. Эффективные заряды на атомах молекулы ТАТБ, воспроизводящие электростатический потенциал в окрестности молекулы, были рассчитаны по программе PDC (Potential Determining Charge) комплекса GAMESS [5] в приближении Хартри-Фока.

Связь (C-NO<sub>2</sub>) в молекуле ТАТБ является самой слабой, и ее разрыв является лимитирующей стадией разложения [6]. Нами были проведены первопринципные квантохимические расчеты отрыва радикала NO<sub>2</sub> от

молекулы ТАТБ (~ 60÷70 ккал/моль), а также радикала NH<sub>2</sub> (~ 120 ккал/моль); определена энергия связи радикалов NO<sub>2</sub> и NH<sub>2</sub> на промежуточных расстояниях, и на этой основе были подобраны параметры потенциала Морзе для валентных связей (C–NO<sub>2</sub>, C–NH<sub>2</sub>) для молекулярно–динамических расчетов.

В расчетах молекулярной динамики получалась зависимость числа разорванных C–NO<sub>2</sub> связей от времени. В качестве критерия разрыва C–NO<sub>2</sub> связи было выбрано условие удвоения ее равновесной длины. Расчетное значение времени разрыва C–NO<sub>2</sub> связей в условиях  $P = 15\div 25$  ГПа,  $T = 2500\div 3500$  К составило около 30 пс, при наиболее вероятном значении энергии диссоциации C–NO<sub>2</sub> связи, равном 60 ккал/моль [7].

## 2. Модель электронной теплопроводности ТАТБ, сжатого ударными волнами

Согласно недавно предложенной полупроводниковой модели детонации [8—10] кристаллический ТАТБ в условиях ударно–волнового воздействия становится полупроводником – в нем возникает достаточно высокая концентрация электронов в зоне проводимости, и распространение волны горения из микроочагов происходит за счет электронной теплопроводности.

Чтобы найти электронную теплопроводность, рассмотрим зависимость концентрации электронов в зоне проводимости от времени в двухуровневом приближении, в котором энергетический спектр кристалла ВВ состоит из двух уровней, моделирующих валентную зону и зону проводимости, разделенных запрещенной зоной. Пусть  $n_v$  и  $n_c$  — концентрации электронов в валентной зоне и зоне проводимости соответственно,  $\varepsilon_g$  — ширина запрещенной зоны.

В таком приближении концентрацию электронов в зоне проводимости можно найти из системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{dn_c}{dt} = \frac{n_v}{\tau_{v \rightarrow c}} - \frac{n_c}{\tau_{c \rightarrow v}}; \\ \frac{dn_v}{dt} = \frac{n_c}{\tau_{c \rightarrow v}} - \frac{n_v}{\tau_{v \rightarrow c}}, \end{cases} \quad (1)$$

где  $\tau_{v \rightarrow c}$  — время термического возбуждения электронов в зону проводимости,  $\tau_{c \rightarrow v}$  — время рекомбинации.

## 3. Предварительные результаты измерений электропроводности и оценка электронной теплопроводности ТАТБ, сжатого ударными волнами

Для проверки полупроводниковой модели детонации ТАТБ был поставлен эксперимент, в котором измерялась проводимость ТАТБ при ударно–волновом воздействии. Было обнаружено, что сжатие ТАТБ ударными волнами подпороговой интенсивности ( $\approx 10\div 15$  ГПа) приводит к быстрому нарастанию концентрации электронов в зоне проводимости. Сразу после прохождения ударной волны через образец ТАТБ электропроводность  $\sigma$  начинает возрастать, и к моменту  $t \approx 1\div 2$  мкс достигает значений  $\sigma \approx 2\div 4$  (Ом·м)<sup>-1</sup>, что сравнимо с электропроводностью такого полупроводника, как германий.

Таким образом, под действием ударной волны в ТАТБ возникает достаточно высокая концентрация электронов, а значит, при распространении волны горения из микроочагов может играть роль электронная теплопроводность. Рассмотрим вопрос о том, какая теплопроводность соответствует измеренным значениям электропроводности, и какие значения скорости распространения волны горения соответствуют оцененным таким образом значениям теплопроводности.

Заметим, что результаты эксперимента указывают на то, что процессы рекомбинации, ведущие к уменьшению концентрации электронов в зоне проводимости, не успевают проявиться на временах  $< 1\div 2$  мкс. Следовательно, в уравнениях системы (1) можно пренебречь членом  $n_c/\tau_{c \rightarrow v}$ .

В условиях высоких давлений и температур (10÷20 ГПа и 2500÷3000 К) концентрация  $n_c$  электронов в зоне проводимости относительно невелика и  $n_c \ll n_v$ . Отсюда следует еще одно упрощение системы (1): приближенно можно считать, что концентрация электронов в валентной зоне  $n_v$  постоянна и не зависит от времени, т. е. второе уравнение системы (1) исключается.

Таким образом, изменение концентрации электронов в зоне проводимости можно описать простым дифференциальным уравнением:

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{n_0}{\tau_{v \rightarrow c}} \quad (2)$$

где  $n_0 \approx 5 \cdot 10^{23} \text{ 1/см}^3$  — концентрация электронов в валентной зоне молекулярного кристалла ТАТБ.

Время термического возбуждения электронов в зону проводимости  $\tau_{v \rightarrow c}$  определяется вероятностью того, что кинетическая энергия сталкивающихся молекул превышает порог возбуждения электронов в зону проводимости

$$\tau_{v \rightarrow c} \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2RT}\right), \quad (3)$$

Считая предэкспоненциальный множитель постоянным и подставляя (3) в (2), получим уравнение

$$\frac{dn_c}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2RT}\right), \quad (4)$$

где  $A$  — константа.

Электропроводность кристаллов пропорциональна концентрации электронов в зоне проводимости [11]. Предполагая слабую зависимость коэффициента пропорциональности от температуры, перейдем от концентрации  $n_c$  в (4) к уравнению для  $\sigma$ :

$$\frac{d\sigma}{dt} = B \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2RT}\right) \quad (5)$$

Если считать, что температура на фронте ударной волны мгновенно повышается от начальной температуры ВВ  $T_0$  до  $T_1(P)$ , то уравнение (5) с учетом  $\sigma(T_0) = 0$  имеет простое решение:

$$\sigma(t) = B \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2RT_1(P)}\right) \quad (6)$$

где  $P$  — давление на фронте ударной волны.

Связь коэффициента электронной теплопроводности  $\lambda$  с электропроводностью  $\sigma$  дается законом Видемана–Франца [11]:

$$\lambda = LT\sigma, \quad (7)$$

где  $L$  — число Лоренца.

#### 4. Модель распространения волны горения из горячих точек

Расчеты распространения волны горения из микроочагов проводились в следующей постановке. За начало отсчета времени принимался момент образования в ТАТБ горячей точки, представляющей собой область повышенной температуры (2500 К) диаметром 2 мкм. В горячей точке происходило быстрое (за времена порядка  $10^{-11}$  с) выгорание ВВ и возникала сферическая волна горения, которая распространялась из центра, вовлекая в реакцию сжатое и нагретое ударной волной ВВ.

Решалась система из трех дифференциальных уравнений в частных производных, в которую, помимо уравнения теплопроводности

$$-r^{-2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r} + \rho C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\rho q W}{\tau(T)} \quad (8)$$

и уравнения для скорости химической реакции

$$\frac{1}{W} \cdot \frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{1}{\tau(T)}, \quad (9)$$

входило также уравнение (5), определяющее кинетику электропроводности (и теплопроводности) ВВ.

В этих уравнениях  $C(T)$  — удельная теплоемкость среды,  $\lambda(T)$  — коэффициент теплопроводности,  $\rho$  — плотность,  $q$  — удельная теплота реакции,  $W$  — массовая концентрация ВВ,  $\tau(T)$  — характерное время реакции. Коэффициенты  $C(T)$  и  $\lambda(T)$  вычислялись по интерполяционным формулам:

$$C(T) = C_{BB}(T)W + C_{ПВ}(T)(1 - W); \quad (10)$$

$$\lambda(T) = \lambda_{BB}(T)W + \lambda_{ПВ}(T)(1 - W). \quad (11)$$

В последнем уравнении  $\lambda_{BB}(T)$  — электронная теплопроводность ВВ, вычисляемая по формуле (7).

Выражение для эффективного времени реакции  $\tau(T)$  было представлено в виде

$$\tau(T) = \tau^* + \left[ Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right]^{-1}, \quad (12)$$

что позволяет описать предельный случай сравнительно низких температур, характерных для экспериментов по определению времени теплового взрыва [12] и обеспечивает выход на асимптотическое значение  $\tau^*$ , полученное в расчетах молекулярной динамики.

Расчеты проводились со следующими значениями параметров:  $\rho = 2.5 \text{ г/см}^3$  (характерное значение плотности ТАТБ при давлениях  $10 \div 20 \text{ ГПа}$ );  $C_{BB}(T)$ ,  $C_{ПВ}(T)$  и  $\lambda_{ПВ}(T)$  были взяты из [1];  $q = 1000 \text{ кал/г}$  [14];  $T_{Г.Т.} = 2500 \text{ К}$  (начальная температура ВВ внутри горячей точки);  $T_1 = 180 + 32 \cdot P$  [15] (связь давления и температуры ВВ на фронте ударной волны);  $Z = 3.18 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$  и  $E_a = 59.9 \text{ ккал/моль}$  [12];  $\tau^* = 10$  либо  $30 \text{ пс}$ ;  $L = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом/К}$  [11];  $\varepsilon_g = 2,5 \text{ эВ}$  — оценка данной работы с учетом результатов расчетов [16];  $B = 9,46 \cdot 10^{14} \text{ (Ом} \cdot \text{см} \cdot \text{с)}^{-1}$  (это значение получается при подстановке в (6)  $\varepsilon_g = 2,5 \text{ эВ}$  и экспериментальных  $\sigma = 3 \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$ ,  $T_1 = 600 \text{ К}$  и  $t = 1 \text{ мкс}$ ).

## 5. Результаты расчетов

На рис. 1 и 2 показаны профили температуры  $T$ , концентрации  $W$  ВВ и теплопроводности  $\lambda$ , рассчитанные для различных моментов времени  $t$ . Показана начальная стадия ( $t_0 = t$ ) распространения волны горения (движущейся слева направо), возникающей после сгорания ВВ в горячей точке. Видно, что характер распространения волны горения заметно меняется с течением времени. На малых временах ( $< 10^{-7} \text{ с}$ ), когда теплопроводность ВВ еще слишком мала (см. (6), (7)), движение волны в основном обусловлено чрезвычайно резким (на несколько порядков) скачком теплопроводности ВВ в зоне реакции. При этом сама волна имеет характерный для случая нелинейной теплопроводности крутой фронт (см. рис. 1). По мере дальнейшего продвижения волны горения постепенно возрастает теплопроводность ВВ, увеличивается ширина зоны реакции и возрастает скорость распространения волны горения (см. рис. 2).

На рис. 3 и 4 приведены результаты расчетов скорости  $D$  распространения волны горения, полученные для разных  $T_1$ ,  $t$  и  $\tau^*$ . Как видно, среднее значение  $D$  существенно зависит от температуры ВВ  $T_1$ , что согласуется с наблюдаемым в экспериментах эффектом сильной зависимости ударноволновой чувствительности ТАТБ от его начальной температуры. Стоит отметить, что те расчеты, в которых учитывалась только решеточная теплопроводность ТАТБ, показали слабую (почти линейную) зависимость  $D$  от  $T_1$ .

Расчеты по предложенной модели дают значения скорости порядка  $10 \div 100 \text{ м/с}$ , что согласуется с оценками, приведенными выше.

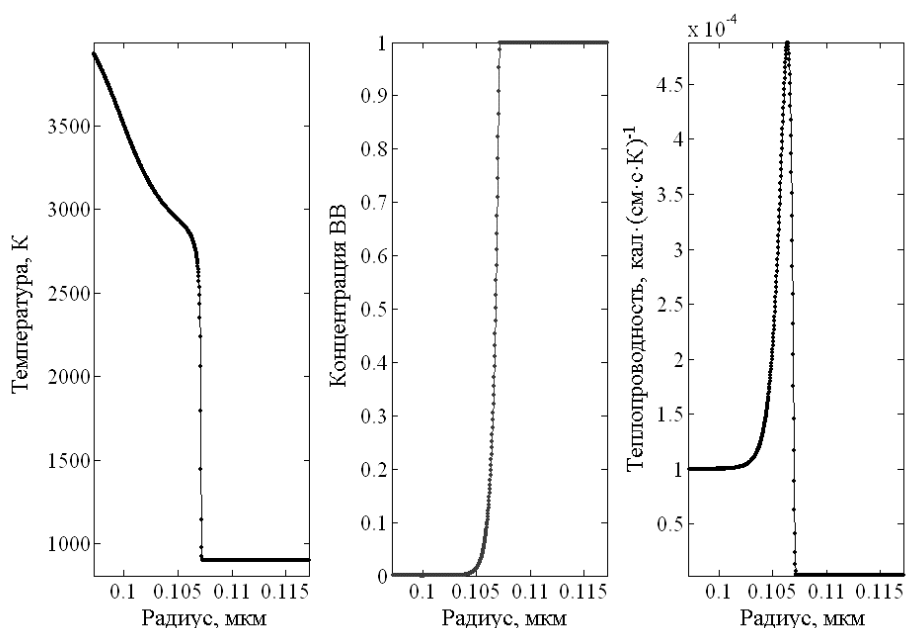


Рис. 1. Структура волны горения в ТАТБ.  $T_1 = 900$  К;  $\tau^* = 30$  пс;  $t = 10^{-8}$  с. Расчетная скорость волны  $D = 16,0$  м/с

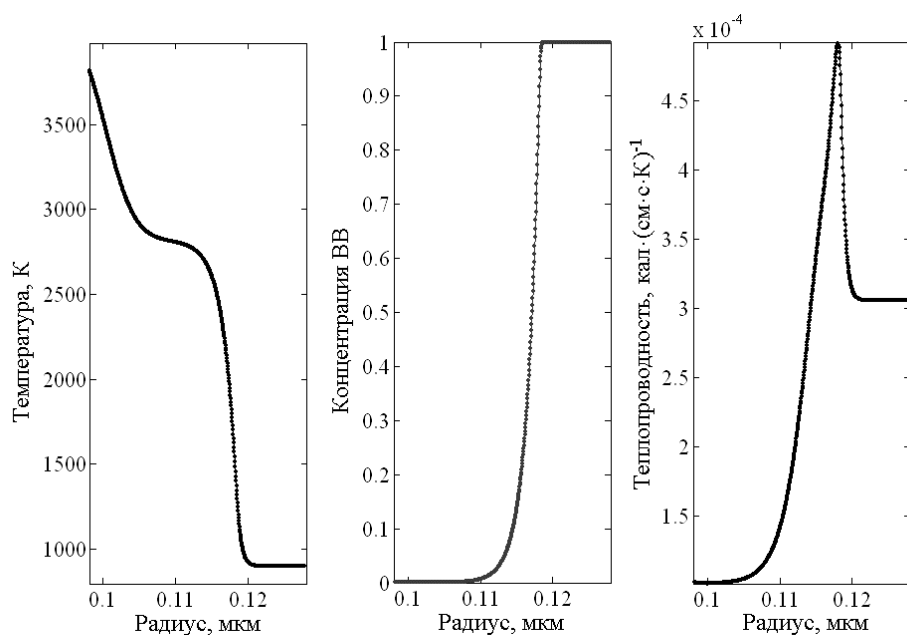


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но  $t = 10^{-6}$  с,  $D = 54,0$  м/с

При вариации значений параметров модели, указанные особенности распространения волны горения не меняются. Например, увеличение скорости реакции ТАТБ в три раза приводит к снижению скорости  $D$  распространения волны горения в 1.5 раза, и эффект зависимости  $D$  от температуры  $T_1$  ВВ при этом сохраняется. Аналогичная вариация коэффициента теплопроводности также не приводит к каким-либо качественным изменениям полученных результатов.

Наиболее важным параметром модели является ширина запрещенной зоны ТАТБ. Как показывают расчеты, если предположить, что имеет место зависимость величины  $\varepsilon_g$  от давления на фронте инициирующей ударной волны, то это приведет к значительному усилению зависимости скорости распространения волны горения от температуры ВВ.

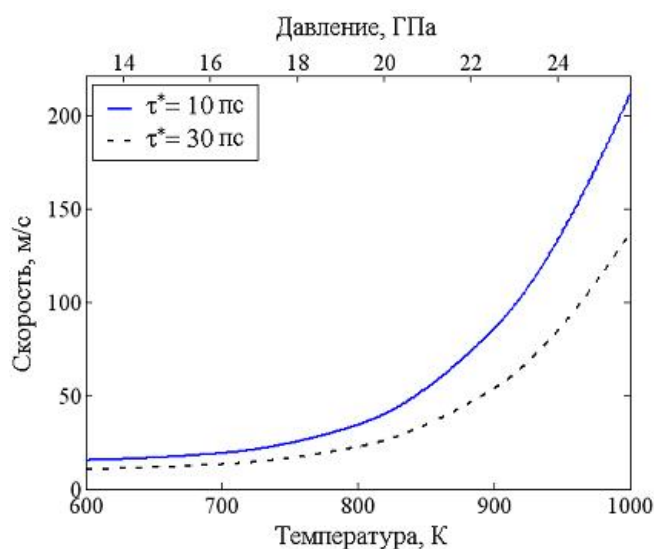


Рис. 3. Скорость волны горения через 1 мкс после начала ее распространения в зависимости от температуры ВВ (или от давления на фронте ударной волны)

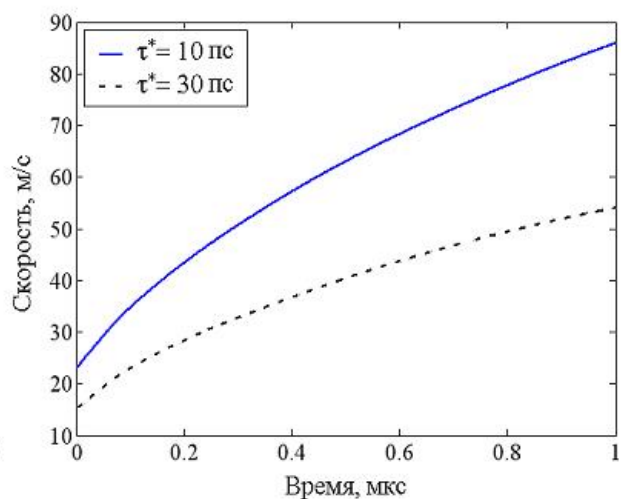


Рис. 4. Скорость волны горения в зависимости от времени после возникновения очага ( $T_1 = 900$  К)

## Ссылки

1. Tarver C.M., Nichols A.L. Hot Spot Growth in a Thermal–Chemical–Mechanical Reactive Flow Model For Shock Initiation of Solid Explosives // Proc. Eleventh Symposium (International) on Detonation. — 1998. — P. 599—605.
2. Tokmakoff A., Fayer M.D., Dlott D.D. // J.Phys.Chem. — 1993, 97. — P. 1901—1913.
3. TINKER Software Tools for Molecular Design, 1997.
4. Mayo S., Olafson B., Goddard W. // J.Phys.Chem. — 1990, 94. — P. 8897—8909.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. // J.Comput.Chem. — 1993, 14. — P. 1347—1363.
6. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
7. Wu C.J., Fried L.E. First–Principles Study of High Explosive Decomposition Energetics. // Proc. Eleventh Symposium (International) on Detonation. — 1998. — P. 490—497.
8. Гребенкин К.Ф. // Письма в ЖТФ. — 1998. — Т. 24. — № 20. — С. 1.
9. Гребенкин К.Ф. Полупроводниковая модель инициирования детонации ТАТБ. // Труды V Забабахинских научных чтений, 21—25 сентября 1998 г., Снежинск, 1999. — С. 189.

10. Гребенкин К.Ф., Жеребцов А.Л., Кутепов А.Л., Попова В.В. // ЖТФ. — 2002. — Т. 72. — № 11. — С. 114—116.
11. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.
12. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. — М.: Мир, 1985.
13. Tarver C.M., Chidester S.K., Nichols A.L. // J. Phys.Chem. — 1996, 100, 5794–5799.
14. Гребенкин К.Ф., Жеребцов А.Л. Расчетное моделирование температуры ударно-сжатого ТАТБ и продуктов его взрыва. // Труды V Забабахинских научных чтений, 21—25 сентября 1998г., Снежинск. — 1999. — С. 200.
15. Гребенкин К.Ф., Жеребцов А.Л. // ФГВ. — 2000. — Т. 36. — № 2. — С. 94.
16. Гребенкин К.Ф., Кутепов А.Л. // Физика и техника полупроводников. — 2000. — Т. 34. — № 10.