

## ГИПОТЕЗА АКТИВАЦИОННОГО ПРОЦЕССА РАСПАДА МОЛЕКУЛ ПРИ ДЕТОНАЦИИ

Д.В. Мильченко, В.М. Бельский

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Молекулярный механизм химических превращений при стационарной детонации конденсированных ВВ остается предметом споров на протяжении ряда десятилетий, ввиду трудности получения прямых экспериментальных данных по этому вопросу. Широко распространены взгляды, согласно которым начальная стадия распада молекул (например, отщепление нитрогруппы с разрывом связи С-N, О-N или N-N) происходит за время того же порядка, что и период молекулярных колебаний, т.е. за  $< 10^{-12}$  с. Каждое молекулярное колебание приводит к разрыву химической связи, и таким образом химическая реакция разложения ВВ как таковая завершается за пикосекундные времена. Затем начинается рекомбинация образующихся фрагментов с выделением энергии, которая занимает всю остальную продолжительность зоны химической реакции. Понятия активационного барьера и температурной зависимости скорости реакции не рассматриваются. В качестве примера последовательного применения такого подхода можно отметить работу [1]. В ней была предложена методика расчета скорости детонации исходя только из данных о молекулярной структуре, плотности ВВ и частотах молекулярных колебаний. Было показано, что для индивидуальных нитросоединений точность расчета значений  $D$  предложенным методом не уступает таковой по уравнению КВW. Таким образом, возможность корректного расчета  $D$  говорит в пользу постулата об одновременном распаде всех молекул при детонации.

С другой стороны, некоторые исследователи придерживаются мнения, что активационные процессы «аррениусовского» типа продолжают работать в реакциях разложения при высоких температурах и давлениях вплоть до детонационных. Здесь можно сослаться на работу [2], авторы которой обобщили большой массив данных по термическому разложению октогена при температурах до  $\approx 500$  до  $\approx 3000$  К и пришли к выводу, что они удовлетворительно описываются общей зависимостью аррениусовского типа  $k \sim A \exp(-E_a/RT)$ , где  $k$  – константа скорости реакции,  $E_a$  – энергия активации,  $A$  – предэкспоненциальный множитель (который для реакций разложения полагается рядом авторов близким или равным частоте колебаний разрывающейся при реакции химической связи). При этом вычисленное авторами [2] значение  $E_a$  составило  $\approx 150$  кДж/моль, т.е. оно находится в пределах характерных значений для реакций разложения ВВ из класса нитросоединений.

Мы хотели бы обратить внимание читателя на некоторые известные экспериментальные факты, подтверждающие мнение о необходимости учета активационных процессов при детонации. В первую очередь наше мнение основано на существовании зависимостей такого показателя детонационной способности, как критический диаметр детонации ВВ, от различных внешних факторов.

Основываясь на анализе схемы течения продуктов реакции с учетом кривизны детонационного фронта, рядом авторов был сделан вывод [3], [4], что критический диаметр детонации конденсированных ВВ тесно связан с величиной начальной скорости их разложения:

$$d_{кр} = \frac{4UC^2 \cos \varphi_{cm}}{Q_{pv} \Gamma W} \quad (1),$$

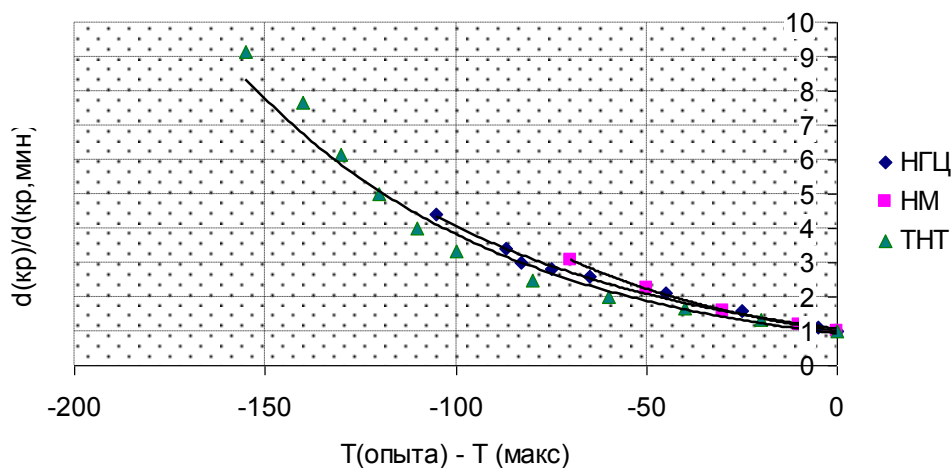
где  $U$  – массовая скорость во фронте детонационной волны,  $C$  – скорость звука в ударно-сжатом ВВ,  $Q_{pv}$  – тепловой эффект разложения ВВ при постоянных давлении и объёме,  $\Gamma$  – параметр Грюнайзена,  $W$  – начальная скорость разложения ВВ,  $\varphi_{cm}$  – угол наклона детонационного фронта к плоскости заряда, обеспечивающий стационарность ударного фронта.

Хорошо известны случаи, когда показатели критического диаметра  $d_{кр}$  сильно различаются для ряда образцов ВВ одинаковой химической природы, но различной структуры. Например, в зависимости от технологии получения зарядов из ТНТ величины критического диаметра их детонации могут меняться более чем на порядок, с  $\sim 2$  мм до  $> 38$  мм [5]. В этом, как и в других подобных случаях, прослеживаются корреляции между количеством дефектов в кристаллической структуре ВВ (пор, межзеренных границ и т.д.) и величиной  $d_{кр}$  - чем больше структурных дефектов, тем меньше критический диаметр. Таким образом очагами разложения ВВ, определяющими его начальную скорость, являются структурные неоднородности. Но по сути дела влияние последних на какие-либо параметры, связанные с распространением установившегося детонационного процесса, находится в прямом и неустранимом противоречии с постулатом об одновременном разложении молекул ВВ за времена порядка  $< 10^{-12}$  с. Таким временам реакции соответствовало бы продвижение детонационного фронта на расстояние порядка 6-9 нм, что на несколько порядков меньше размеров всех типов возможных структурных неоднородностей в конденсированном ВВ. Соответственно за время прохождения фронта через структурный дефект размером  $\approx 1$  мкм, которое составит порядка  $> 10^{-10}$  с, все молекулы, образующие конденсированную фазу ВВ, заведомо должны были бы распастись и конденсированная фаза вещества как таковая перестала бы существовать. Понятно, что в таком случае никакие поры, плоскости скольжения и прочие структурные неоднородности в частицах ВВ не могли бы оказать влияния на  $d_{кр}$  .. Но в действительности они это влияние оказывают, и следовательно, тезис об одновременной синхронной деструкции всех молекул не выполняется.

Другой наглядный пример предоставляют давно полученные, но не очень часто упоминаемые в литературе зависимости критического диаметра детонации жидких ВВ от температуры проведения взрывного эксперимента. В литературе описаны такие зависимости для нитроглицерина, нитрометана и расплавленного ТНТ [6], [7], и во всех случаях эти зависимости весьма резкие. Так, для нитроглицерина и нитрометана при изменении начальной температуры опыта от  $-80^{\circ}\text{C}$  до  $+20^{\circ}\text{C}$  критический диаметр уменьшается в  $\approx 4$  раза. Для расплавленного ТНТ при повышении начальной температуры от  $90^{\circ}\text{C}$  до  $240^{\circ}\text{C}$  критический диаметр уменьшается в  $\approx 9$  раз, с 60 до 7 мм. С учетом (1) необходимо отметить, что существенное ускорение реакции с ростом температуры является общепризнанным признаком активационного процесса. Для дальнейшего рассмотрения преобразуем имеющиеся зависимости  $d_{кр}$  от  $T_{нач}$  следующим образом.

- по оси абсцисс отложим разность температур между текущим значением и максимальной температурой в данной серии опытов,  $(T - T_{макс})$ ;
- по оси ординат отложим отношение текущего наблюдаемого в серии опытов значения  $d_{кр}$  к минимальному в серии опытов,  $d_{кр} / d_{кр, мин}$ .

Таким образом, получаем серию кривых, описывающих относительное изменение критического диаметра детонации при изменении температуры. Эти кривые показаны на рис.1



**Рисунок 1.** Нормированные зависимости критического диаметра детонации жидких ВВ от температуры

Приведенные графики, как видим, почти совпадают между собой, что указывает на единый механизм влияния какого-то внешнего фактора. Увеличение количества газовых пузырьков в жидкости с ростом температуры - что должно приводить к росту числа «горячих точек» и снижению  $d_{\text{кр}}$  - нельзя полностью исключить в качестве возможной причины, но, на наш взгляд, синхронное изменение этого параметра для разных по химической природе жидкостей и в разном температурном интервале довольно маловероятно. Поэтому можно предположить, что изменение реакционной способности жидкого ВВ от температуры описывается кинетикой Аррениусовского типа.

В этом связи стоит отметить, что одним из ведущих аргументов против возможности активационной кинетики при детонации выдвигается высокая температура процесса. В [1] это сформулировано следующим образом: «при  $T$ , стремящейся к  $\infty$ ,  $\exp(-E/RT) \approx 1$  и, таким образом, константа скорости реакции  $k$  равна предэкспоненте  $A$ ». Легко видеть, что данное допущение некорректно. Подставив достаточно характерное для реакций термического разложения ВВ значение энергии активации  $E_{\text{акт}} = 150$  кДж/моль и температуру детонации  $T = 4000$  К, получим  $\exp(-E/RT) \approx 0,01$ , что безусловно  $\ll 1$  (хотя и намного больше, чем при умеренных температурах). Иными словами, температуры в зоне установившейся детонации оказываются существенно меньшими, чем это требовалось бы для формального «вырождения» аррениусовской кинетики. Если же разложение молекул начинается на ранней стадии ударного сжатия, т.е. при более низкой температуре, то и значение экспоненциального множителя будет еще меньшим. Поэтому, исходя из приведенных экспериментальных данных, предположение об участии активационных процессов в иницировании детонации может быть допущено к дальнейшему рассмотрению.

Значение эффективной энергии активации при детонации жидких ВВ можно в первом приближении оценить из данных работы [8], в которой приведены экспериментальные данные по температурам начала реакции в этих ВВ при ударном сжатии. Они составили: для нитрометана 1100 К, для жидкого тротила 1000 К, для нитроглицерина 760 К. Если придерживаться справедливости уравнения (1), из данных, приведенных на рис. 1, находим температурный коэффициент ускорения реакции и далее стандартным методом рассчитываем энергию активации  $E_{\text{акт}}$ . Она составит, соответственно: для нитрометана 155 кДж/моль, для жидкого тротила 135 кДж/моль и для нитроглицерина 120 кДж/моль. При очевидно невысокой точности таких оценок следует отметить, что они находятся в зоне характерных значений для реакций термического разложения нитросоединений, причем для относительно термически нестабильного нитроглицерина получено наименьшее значение  $E_{\text{акт}}$ .

Существенным отличием природы активационных процессов при детонации от реакций более медленного термического разложения ВВ, по-видимому, будет являться то, что активация молекул должна в основном происходить не за счет равновесных процессов теплового движения, а непосредственно вследствие ударного сжатия по определенным колебательным степеням свободы молекул. «Ударно-сжатая» молекула может оказаться на одном из верхних колебательных уровней, расположенных выше энергетического барьера соответствующей «потенциальной ямы», и в этом случае гарантированно распадется в течение полупериода колебания.

Для твердых индивидуальных ВВ характерна намного более слабая зависимость  $d_{кр}$  от  $T_{нач}$ , чем для жидких. Хотя качественный ее характер остается тем же, т.е.  $d_{кр}$  увеличивается при охлаждении. Например, для таких ВВ, как ТНТ (порошкообразный) и ТАТБ (прессованный с  $\approx 10\%$  термопластичного связующего)  $d_{кр}$  возрастает примерно в 1,5 раза при охлаждении на  $\approx 100^\circ\text{C}$ . Важно отметить также, что для ТНТ и сплавов ТГ наблюдалось скачкообразное, в 2-4 раза, увеличение критического диаметра при нагревании до точки плавления ТНТ [9].

Такая ситуация может быть связана с тем, что в твердых ВВ преобладающим механизмом инициирования становится разогрев структурных неоднородностей, «горячих точек», не требующий ударно-волновой активации молекул. Влияние «аррениусовской» кинетики продолжает все же сказываться, но в существенно меньшей степени. При плавлении ВВ гетерогенные дефекты исчезают, и суммарная скорость начальной стадии распада ВВ значительно падает. Соответственно в точке плавления должен резко возрастать критический диаметр, что и наблюдается в эксперименте [9]. Более точные количественные оценки энергии активации процесса детонации, вероятно, могут быть сделаны в будущем на основании экспериментов по определению при разных температурах  $d_{кр}$  твердых ВВ одной химической природы, но разной структуры (менее дефектные образцы должны давать более сильную температурную зависимость  $d_{кр}$ ), и жидких ВВ с заранее известным небольшим количеством гетерогенных добавок (с ростом доли добавок температурная зависимость  $d_{кр}$  должна ослабевать).

### Список литературы

1. А.В.Поздняков. Вычисление скорости детонации // Физика горения и взрыва, 2002, т.38, №3 – с. 96-105.
2. В.F.Henson, В.W.Asay, L.B.Smilowitz and P.M.Dickson // Shock Compression of Condensed Matter (2001) – American Institute of Physics, 2002, - p. 1069-1072.
3. И.Ф.Кобылкин, В.В.Селиванов, В.С.Соловьёв, Н.Н.Сысоев. Ударные и детонационные волны. Методы исследования. М. Физматлит, 2004, 376 с. □
4. И.Ф.Кобылкин, В.В.Селиванов. Возбуждение и распространение взрывных превращений в зарядах взрывчатых веществ. М. Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2015, 354 с
5. D.Price. Shock sensitivity, a property of many aspects. 5<sup>th</sup> Sympos. (Internate) on Detonation. Pasadena, California. 18-21 August 1970, p. 128-139.
6. А.Ф.Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных взрывчатых систем. М.: Наука, 1968 – 258 с
7. К.Юхансон, П.Персон Детонация взрывчатых веществ. – М.: Мир, 1973 – 352 с.
8. И.М.Воскобойников, В.М.Богомолов, А.Я. Апин. Расчет давление инициирования взрыва гомогенных взрывчатых веществ ударной волной // Физика горения и взрыва, 1968, т.4, № 1 – с.45-49.
9. В.С.Соловьёв. Некоторые особенности ударно-волнового инициирования взрывчатых веществ. // Физика горения и взрыва, 2000, т.36, №6 – с. 65-76.