

03

## О кинетике химических реакций при детонации

© А.П. Ершов, Д.А. Медведев

Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск  
E-mail: ers@hydro.nsc.ru

Поступило в Редакцию 23 июня 2008 г.

Рассматриваются физические механизмы, приводящие к ускорению химических реакций в областях с большими градиентами параметров, в частности в детонационных волнах. Показана возможность кинетики, в которой скорость реакции зависит от производной удельного объема вещества по времени.

PACS: 47.40.Rs, 47.70.Pq, 82.33.Vx

Согласно классической модели Зельдовича–Неймана–Деринга, детонационная волна есть комплекс из ударной волны, примыкающей к ней зоны химической реакции и области разлета продуктов взрыва [1]. В ударной волне давление и массовая скорость выше, чем в точке Жуге, где реакция завершается. Эта конфигурация носит название химического пика (химпик). Время химической реакции в плотных взрывчатых веществах (ВВ) обычно порядка 100 ns. Однако в ряде работ при высокой плотности ВВ (пористость около 1%) не удалось зарегистрировать химпик [2–5], что может означать либо узкую зону реакции, за пределами разрешения методик (единицы ns), либо качественное изменение кинетики. Позднее такая необычная структура наблюдалась и при низких плотностях [6].

Детальная кинетика реакций при детонации плотных конденсированных веществ недоступна, и для расчетов используется упрощенный макрокинетический подход. Обычно скорость реакции задается как функция текущих параметров среды: степени превращения  $\lambda$ , растущей в ходе реакции от 0 до 1, давления, плотности. . . В таких моделях после прохождения ударного фронта  $\lambda = 0$ . А.Н. Дреминым и другими обсуждалась возможность реагирования заметной доли вещества на ударном фронте (см. [7] и цитированную там литературу). В.С. Трофимов [8] предложил ввести в кинетическое уравнение, как одну из материальных переменных, скорость объемной деформации вещества. Очевидно, что в

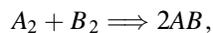
областях с большими градиентами такая переменная будет существенной и может, в частности, дать скачок энерговыделения на ударной волне. Эксперименты по выявлению указанной зависимости, однако, не дали определенного результата [9]. В данной работе обсуждаются различные физические механизмы, которые могут приводить к явной зависимости кинетики от производных параметров течения.

Простейший вариант „дифференциальной“ кинетики может иметь вид

$$\frac{d\lambda}{dt} = f(P, V, \lambda) - A \frac{dV}{dt}. \quad (1)$$

Здесь  $t$  — время, производная  $d/dt$  — лагранжева,  $V$  — удельный объем вещества,  $P$  — давление,  $A > 0$  — коэффициент, который может зависеть от  $P, V, \lambda$ ; знак его соответствует ускорению реакции при сжатии (в частности, конечному превращению при прохождении ударного фронта). Заметим, что линейная форма (1) отвергается в [8] и последующих работах, по нашему мнению, без достаточных оснований.

Представим модели, в которых присутствие дифференциального слагаемого проявляется явно. Рассмотрим реакцию в газе



в которой лимитирующая стадия — распад устойчивых молекул  $A_2$  и  $B_2$ . Скорость реакции пропорциональна  $\exp(-E/kT)$ , где  $E$  — энергия активации (для простоты одинаковая для обоих исходных реагентов). Сжатие среды, т. е. отрицательное значение  $dV/dt$ , означает сближение соударяющихся молекул с дополнительной к хаотическим скоростям молекул  $v_T$  скоростью  $\delta u \cong -l\partial u/\partial x = -(l/V)dV/dt$ , где  $l$  — длина свободного пробега,  $u$  — скорость течения,  $x$  — координата вдоль направления распространения волны. Увеличение кинетической энергии в системе центра масс можно оценить как  $mv_T\delta u$ , где  $m$  — приведенная масса соударяющейся пары. Это равносильно снижению энергии активации: вместо  $\exp(-E/kT)$  получится  $\exp(-E/kT) \exp(mv_T\delta u/kT)$ . При  $\delta u \ll v_T$  показатель второй экспоненты невелик, так что относительная добавка скорости реакции порядка

$$\frac{mv_T\delta u}{kT} \cong \frac{\delta u}{v_T} \cong \frac{l}{v_T} \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}. \quad (2)$$

Как видно, действительно возникает линейно-дифференциальный вклад в кинетику. При сжатии скорость реакции растет, при расширении — падает.

Хотя газокинетическая оценка (2) имеет ясный физический смысл, из-за малости  $l$  ее роль существенна в ближайшей окрестности фронта ударной волны, где по крайней мере не менее важны отклонения от равновесного распределения по энергиям [10]. Подобные эффекты, способные дать скачок энерговыделения на фронте, возможны и в конденсированном веществе, хотя оценить их вклад значительно сложнее. Все они учитываются в молекулярно-динамических расчетах, однако этот вид моделирования пока носит иллюстративный характер. При настоящем уровне понимания хода реакции в плотных веществах использование кинетики типа (1) с эмпирически подобранным коэффициентом  $A$  может быть приемлемым компромиссом, позволяя учесть в первом приближении ускорение реакции в ударном фронте. При этом будут отражены и мезоскопические явления: компактирование с дроблением кристаллов и кумулятивными процессами, эффект которого во многом подобен рассмотренному выше молекулярно-кинетическому ускорению реакции. Заметим, что конечное энерговыделение на фронте или в узкой, примыкающей к фронту зоне встречается в эмпирических кинетиках [3,10].

Рассмотрим следующий фактор, характерным масштабом которого является размер неоднородности вещества. Согласно большинству моделей, реакция за фронтом ударной волны начинается в так называемых горячих точках — местах концентрации энергии, например, схлопнувшихся порах. Нетрудно понять влияние деформации на такое очаговое горение. Пусть по материалу распространяется волна горения со скоростью  $w$ . Если вещество подвергается сжатию, градиент температуры в волне со временем возрастает, что увеличивает скорость горения. При растяжении, наоборот, скорость горения уменьшается.

Для более аккуратной оценки влияния деформации на скорость горения рассмотрим простую одномерную модель единичного очага горения. Распространение волны опишем уравнением теплопроводности с реакцией

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{P}{\rho C} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{\rho C} \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho C \chi \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{Q}{C} W(T, \lambda).$$

Здесь  $T$  — температура,  $\rho$  — плотность вещества,  $C$  — теплоемкость,  $\chi$  — температуропроводность,  $x$  — „микроскопическая“ координата в пределах очага,  $u$  — скорость течения,  $P$  — давление,  $W = d\lambda/dt$  —

скорость реакции. Перейдем к микроскопической лагранжевой координате  $z$ :  $\rho dx = \rho_0 dz$ . Пренебрегая работой сил давления, получим

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C} \frac{\partial}{\partial z} \left( C \chi \frac{V_0^2}{V^2} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{Q}{C} W. \quad (3)$$

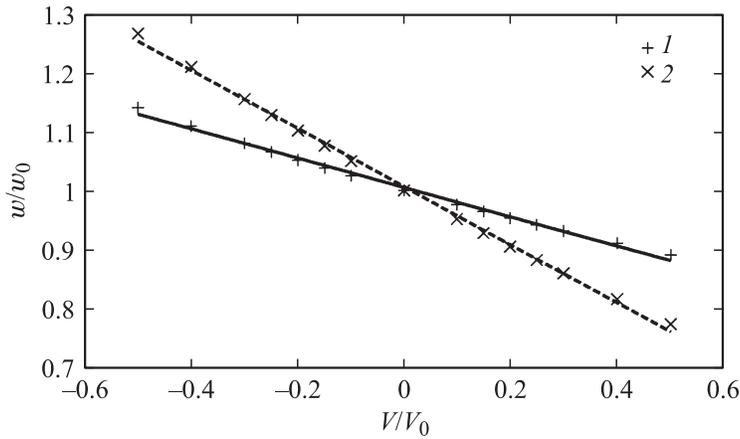
Здесь  $V_0 = 1/\rho_0$  — начальный удельный объем. Деформационный множитель  $V_0/V$  зависит от времени, что эквивалентно эффективной теплопроводности:  $\chi_{eff} = \chi_0 (V_0/V)^2$ .

Уравнение (3) решалось численно. Скорость реакции задавалась в виде  $W = (1 - \lambda) \exp(-E/T)/\tau$ , а значения параметров:  $Q = C = 1$ ,  $E = 4$ ,  $\tau = 10$ . Вначале на небольшом интервале оси  $z$  задавалась достаточная для инициирования волны горения температура. В базовом варианте (отсутствие деформации,  $V_0/V = 1$ ,  $\chi = \chi_0 = 0.4$ ) быстро формировалась волна, распространяющаяся по веществу с постоянной скоростью  $w_0$ . В расчетах с деформацией вещества, которая задавалась в виде  $V = V_0(1 + \beta t)$ , скорость волны медленно менялась со временем. Поэтому для сравнения с  $w_0$  была выбрана средняя скорость волны  $w$  за время  $t_b$  достижения фиксированного лагранжева расстояния (выгорания единичного очага). Зависимость отношения  $w/w_0$  от относительной конечной деформации  $\Delta V/V_0 = \beta t_b$  показана на рисунке. Рассмотрены два варианта: постоянный коэффициент теплопроводности  $\chi = \chi_0$  и меняющийся по закону  $\chi = \chi_0 V/V_0$ . Действительно, наблюдается ускорение волны горения при сжатии вещества ( $\beta < 0$ ) и замедление при расширении ( $\beta > 0$ ). Величина эффекта хорошо согласуется с зависимостью  $w \propto \sqrt{\chi_{eff}}$ , следующей для нашего случая из формулы Зельдовича–Франк-Каменецкого [11]. Возможно и отсутствие эффекта, например, при  $\chi = \chi_0 (V/V_0)^2$  и постоянных  $Q, C$ , но как маловероятный частный случай.

Ориентация горячей ячейки может быть произвольной, а ее одномерность не принципиальна, если размеры очага достаточно малы: в поле деформации те же по порядку величины эффекты будут наблюдаться как средние. Например, при  $\chi = \chi_0$  (кривая 2 на рисунке)

$$\frac{d\lambda}{dt} \approx W_0 \left( 1 - 0.5 \frac{t_b}{V_0} \frac{dV}{dt} \right). \quad (4)$$

Замечательно, что переменная в силу изменения условий скорость горения макроскопически порождает в кинетике явное вхождение производной.



Зависимость относительной скорости горения от деформации: 1 —  $\chi = \chi_0 V/V_0$ ; 2 —  $\chi = \chi_0$ .

В нашей модели деформация задана одинаковой по всей ячейке. Это приближение разумно именно при детонации плотных ВВ, когда продукты горения не столь существенно отличаются по сжимаемости от исходного вещества. В менее экзотическом случае горения, когда плотность газообразных продуктов в десятки или сотни раз меньше плотности конденсированной фазы, деформация горящего объема практически полностью будет обеспечена газовой фазой и заметного ускорения тепловой волны в твердом веществе не произойдет. Вероятно, поэтому столь очевидный эффект ранее не учитывался.

„Тепловой“ механизм влияния деформации, в отличие от рассмотренного выше „молекулярного“, эффективен в основном в пределах химпика, вне ударного фронта (поскольку время сжатия во фронте мало). Таким образом, две рассмотренные модели работают каждая в своей области, но их объединение способно дать кинетику вида (1).

Среди других процессов, которые могут давать вклад в дифференциальную кинетику, можно упомянуть турбулентность, вызванную неоднородностью вещества и/или неустойчивостью плоского фронта; возбуждение в активной среде растущих мелкомасштабных волн, которым приписывается перенос химической энергии к фронту (см. [12]). Соответственно можно ожидать поправок типа (4). При этом не

обязательно необходим учет дополнительного переноса макроскопических энергии и импульса; турбулентность следует учитывать только в наиболее чувствительном к ней месте — в законе скорости реакции, где она приводит к переносу возбуждения.

В [8] показано, что линейный по производной член в кинетике может быть исключен преобразованием переменной состава  $\lambda$ . На этом основании, а также исходя из требования ускорения реакции при деформациях, в [9] при восстановлении кинетики ожидалась, по видимому, квадратичная зависимость. Однако преобразование типа [8] затрагивает также и термодинамику, что влияет на обработку данных, но в [9] не учитывалось. В специальной работе мы предполагаем показать, что дифференциальное слагаемое кинетики в [9], если оно вообще было важным, могло быть только линейным.

Профили параметров при заметном вкладе дифференциального слагаемого изменяются на более плавные (скачок в ударной волне уменьшается, а в зоне химической реакции уменьшается градиент, в пределе — вплоть до прямоугольного профиля, когда сразу за ударной волной достигается конечное состояние). Подобные профили получены в [2–6].

Линейно-дифференциальная форма кинетики хорошо согласуется с ударной волной, где обеспечивает конечный скачок энерговыделения. Если вклад обсуждаемых процессов существен, то следует ожидать, что явный учет дифференциального члена позволит упростить используемые сейчас законы горения, снизив число подгоночных параметров (которых, например, в кинетике [3] имеется 15), и лучше понять физику процесса.

## Список литературы

- [1] Зельдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. М.: ГИТТЛ, 1955. 268 с.
- [2] Ашаев В.К., Доронин Г.С., Левин А.Д. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 1. С. 95–99.
- [3] Tarver C.M., Breithaupt R.D., Kury J.W. // Journal of Applied Physics. 1997. V. 81. N 11. P. 7193–7202.
- [4] Лобойко Б.Г., Любятинский С.Н. // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36. № 6. С. 45–64.
- [5] Уткин А.В., Колесников С.А., Першин С.В. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 111–118.

- [6] *Utkin A.V., Kolesnikov S.A., Pershin S.V., Fortov V.E.* // Proc. 12<sup>th</sup> Symposium (International) on Detonation. San Diego, CA, 2005. P. 175–182.
- [7] *Дремин А.Н.* // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36. № 6. С. 31–44.
- [8] *Трофимов В.С.* // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 5.
- [9] *Воробьев А.А., Трофимов В.С., Михайлюк К.М.* и др. // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23. № 1. С. 14–22.
- [10] *Dremin A.N., Klimenko V.Yu.* et al. // Proc. 9<sup>th</sup> Symposium (International) on Detonation. Portland, OR, 1989. P. 725–728.
- [11] *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
- [12] *Tarver C.M., Manaa M.R.* Chemistry of detonation waves in condensed phase explosives / Chemistry at extreme conditions. Ed. M.R. Manaa, B.V. Elsevier. 2005. P. 495.