

УДК 534.222.2:541.124

Асланов С. К.

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
Кафедры теоретической механики*

К теории детонации конденсированных взрывчатых веществ.

Произведен анализ современной концепции детонационных процессов, происходящих в конденсированных системах. С позиций построенного ранее теоретического объяснения процессов, лежащих в основе нетермических взрывных твердофазных превращений под высоким давлением, удаётся установить глубокую аналогию последних с процессами в активационной стадии детонационной волны, происходящими непосредственно внутри ее переднего ударного фронта.

Ставшая классической теория Зельдовича-Неймана-Дёринга [1 – 3] (так называемая ЗНД) хорошо описывает самоподдерживающийся режим распространения детонации в газовых смесях. Детонационная волна (ДВ) моделируется стационарным комплексом, начинающимся с ударного фронта (УФ), за которым следует период индукции (задержка воспламенения). Этот промежуток представляет собой подготовительную (активационную) стадию процесса превращения исходной взрывчатой смеси посредством ее термической диссоциации, вызванной сильным ударным сжатием. Он занимает основную часть протяженности указанного процесса превращения (ширины химпика), завершающегося быстрым самовоспламенением активированной смеси. Энергия химреакции, выделившаяся в этой дефлаграционной зоне, подпитывает головную ударную волну (УВ) и разгоняет образующиеся продукты сгорания, пока они не достигнут скорости звука по отношению к плоскости Жугэ, которой заканчивается стационарный детонационный комплекс. Примыкающая к нему волна разрежения носит нестационарный характер, оставаясь всегда позади этого комплекса.

Однако, применение теории ЗНД к описанию детонационного процесса в конденсированных взрывчатых веществах (КВВ) наталкивается на принципиальные затруднения, которые не позволяют объяснить целый ряд результатов экспериментальных наблюдений и прямых молекулярно-динамических расчетов. Так, период индукции при детонации пока не наблюдался ни у одного из исследованных ВВ. Обычно регистрируется очень резкое падение давления внутри химпика, что соответствует максимальной скорости энерговыделения непосредственно за УФ ДВ, т. е. развитие реакции обусловлено активационной стадией внутри УФ [4].

Результаты опытов с нитрометаном свидетельствуют, что химреакция начиналась либо непосредственно во фронте УВ, либо совсем близко от него и приводила к быстрому возникновению детонации. Эта степень реагирования больше, чем таковая при термически равновесном процессе. Эксперименты демонстрируют возможность ускорения УФ без последующего взрыва, т. е. за счет энергии, выделенной во фронте волны [5].

Экспериментами над образцами ароматических соединений подтверждена возможность деструкции сложных многоатомных молекул внутри достаточно мощного УФ при нагреве всего в 100-200° С за счет сжатия, что нельзя считать достаточным для термического разложения материала. Сильно неравновесный процесс обнаруженной исключительно быстрой (за $10^{-13} - 10^{-12} c$) диссоциации при детонации КВВ очень слабо зависит от исходного физического состояния заряда (различный тип твердого вещества, жидкость), определяясь его молекулярными свойствами. Причиной служит колоссальная скорость динамического нагружения материала в ударно- фронтальной зоне детонации (протяженностью в десятки ангстрем и масштаб времени $10^{-13} - 10^{-12} c$), которая приводит к его деформации на молекулярном уровне, интенсифицируя подвижность атомов в молекулах.

Чрезвычайно высокая кинетическая энергия, связанная с передачей импульса во фронте УВ, оказывается достаточной, чтобы произошел интенсивный механический разрыв ковалентных связей в молекулах ВВ непосредственно в УФ или близко от него и прежде всего вблизи открытых поверхностей взрывчатого материала. Таким образом, большинство молекул ВВ оказываются диссоциированными механически на индивидуальные атомы, радикалы, ионы, молекулярные фрагменты (дополнительно к термически активированным молекулам). Это подтверждается расчетами сил ударно-волнового взаимодействия для связей (С - N, N - O, С - С) органических ВВ.

Эти частицы затем могут реагировать за времена $10^{-13} - 10^{-12} c$, т. е. практически там же, где они появились при разложении молекул, выделяя энергию, способную поддерживать как сам УФ, так и ДВ в целом. Эксперименты с идеальными гомогенными ВВ показали, что все ковалентные связи оказываются разорванными при детонации. Результаты молекулярно-динамических расчетов с использованием многочастичных межатомных потенциалов, приближающим их к реальным системам, свидетельствуют о том, что ковалентные связи разрушаются механически в очень узких УФ, в непосредственной близости от которых протекают реакции образующихся свободных радикалов [5].

Масштаб скоростей распространения ДВ в КВВ обладает порядком $\frac{км}{с} = \frac{А}{с^{-13}}$, который согласуется с диапазоном средних относительных колебательных скоростей пар атомов в веществах типа СНОН. Это создает возможность разрушительного воздействия на ковалентные связи энергии основного приблизительно одномерного движения в пределах УФ, коль скоро временная ширина последнего оказывается соизмеримой с величиной периода молекулярных колебаний ВВ. С другой стороны, близость значений скорости детонации в

различных КВВ связана с тем, что скорости колебательных движений, которые, главным образом, переносят энергию, идущую на активационный разрыв связей, медленно возрастают до умеренных максимальных величин даже при очень высоких температурах [5].

Теория Уокера-Уосли (УУ) [6,7,5], построенная для описания распространения УВ в КВВ, основана на новом принципе так называемой физической кинетики, что позволяет объяснить реальность таких детонационных процессов на микроскопическом (молекулярном) уровне. С позиции этой модели удается преодолеть указанные выше затруднения: на первое место ставится внутрифронтальная стадия УВ, где очень быстрая диссоциация молекул ВВ достигается в основном механическим путем за счет передачи импульса от следующего за УФ сжатого (ускоренного) материала. В результате разложение ВВ осуществляется, главным образом, в пределах УФ по типу механического разрыва ковалентных связей, определяя тем самым ведущие закономерности активационной стадии процесса, которая начинается сразу же вместе с возникновением ударного нагружения во фронте УВ. Разрушаются прежде всего наиболее слабые ковалентные связи, что становится возможным, поскольку время пребывания молекул ВВ внутри УФ согласуется с периодом внутримолекулярных атомных колебаний. Кинетическая концепция УУ обеспечивает физическое объяснение приблизительного постоянства скоростей детонации КВВ, базируясь на определении скоростей реакции через неравновесные процессы, связанные с относительными скоростями колебательных движений атомных пар (групп) и на их слабом увеличении с ростом температуры.

Попытка теоретического описания нетермических взрывных твердофазных превращений, происходящих в телах (таблетках) со свободной боковой поверхностью в условиях сильного одноосного сжатия (десятки килобар) с деформацией сдвига (или без нее), была предпринята нами [8] с позиций предложенного молекулярно-кинетического подхода. Поскольку этот так называемый эффект Бриджмена (ЭБ) [9] наблюдается для широкого класса веществ, в его основе должен лежать достаточно универсальный механизм. Вблизи открытой поверхности образца (таблетки), где достигаются наиболее значительные пластические деформации, становится возможной флюидизация атомно-молекулярной структуры твердого тела с утратой дальнего порядка, т. е. переход в жидкоподобное состояние. Весьма большое статическое нагружение исходного химически инертного материала приводит к его взрывному механическому разрушению вплоть до молекулярного разложения за времена ($10^{-5} - 10^{-7} c$) в результате развивающейся активации атомарных степеней свободы. Порожденный таким взрывным процессом скоростной ($\sim 1000 M/c$) выброс в окружающее пространство со свободной поверхности атомов, диссоциированных молекул, электронов, микродиспергированного вещества, образующихся в приповерхностном слое, сопровождается излучением звука и света [10, 11].

Это явление регулярного сверхбыстрого удаления с открытой боковой поверхности прилежащего к ней флюидирующегося слоя было названо нами «физическим взрывом освобождения поверхности», который устремляется к

оси симметрии таблетки. Внутренняя энергия образца, накачанная за счет его статического механического нагружения, освобождается затем в виде работы разрушения вещества на микроуровне и кинетической энергии потока образующихся частиц, выбрасываемых в результате разгрузки в окружающую среду, как только параметры нагружения достигнут определенных критических значений. Последнее связано с потерей устойчивости физического состояния образца, когда силы межмолекулярного взаимодействия в нем приблизятся в условиях большого давления к силам внутримолекулярного взаимодействия (или превзойдут их). В пользу позитивного влияния приповерхностной флюидизации вещества на молекулярном уровне свидетельствует снижение указанных критических величин при наличии увлажнения образца. Значительный реактивный импульс, возникающий в результате скоростного выброса из образца массы образующихся при ЭБ частиц и оказывающий соответствующее дополнительное давление на его флюидизирующийся поверхностный слой, усиливая эту флюидизацию, способствует поддержке критических условий реализации явления.

Предложенный [8] молекулярно-кинетический уровень объяснения ЭБ (с позиций квазиравновесного подхода) базируется на теории работы выхода атомов, молекул со свободной жидкой поверхности в газ, ее связи с микроскопическими критериями устойчивости жидкой фазы и возможности реализации состояний конденсированной системы с отрицательными значениями работы выхода, модуль которой значительно превышает тепловую энергию атомов. Именно подобные состояния могут служить основой нетепловых взрывных процессов в ЭБ, когда изменения свободной энергии при статических сжатиях образца оказываются достаточными, чтобы превысить энергию молекулярных связей, тем самым дестабилизируя их и вызывая диссоциацию молекул. Реализация возможности таких состояний следует из соотношения [12], полученного для работы выхода атомов из однокомпонентной жидкости в вакуум и уравнения ее состояния

$$A = 2 \left(kT - \frac{P}{n} \right)$$

где p – давление в жидкости, n – плотность числа атомов, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Когда создаются соответствующие термодинамические условия, профили самосогласованных потенциалов взаимодействия вблизи открытой жидкой поверхности становятся «выталкивающими», так что частицы спонтанно выбрасываются из флюидизированного поверхностного слоя исключительно за счет сил молекулярного взаимодействия.

Конкретные расчетные оценки согласно теории работы выхода были произведены [8] на примере пятиводного кристаллогидрата сульфата меди, для которого из-за слабых внутренних сил, связывающих молекулы воды, оказывается, достаточно подвергнуть образец одному умеренному сжатию (15 килобар). Это уже приводит для молекул исходного сульфата к величине $A \approx -3.3 \text{ эВ}$, а для диссоциированных молекул воды $A \approx -0.5 \text{ эВ}$. Значительная величина ско-

ростей их вылета из флюидизированного поверхностного слоя твердой таблетки ($\sim 1000 \text{M/c}$), найденных на основе полученных оценок, целиком обусловлена молекулярными силами взаимодействия, оставаясь в пределах физического механизма реализации нетепловых взрывных твердофазных превращений. Развиваемое при этом реактивное давление на регулярно освобождающуюся боковую поверхность таблетки может превосходить давление инициирования ЭБ, способствуя сохранению необходимых критических условий взрыва.

Имеет смысл сопоставить теперь этот физический механизм, положенный нами в основу теоретического объяснения взрывных твердофазных превращений, и физическую кинетику, на которой базируется описанная выше теоретическая концепция УУ распространения детонации в КВВ. Такое сравнение позволяет установить аналогию между процессами, которые реализуются в подготовительной активационной стадии внутри плоского УФ ДВ, распространяющейся в конденсированной системе, и процессами, которыми сопровождается фронтальное распространение взрывного превращения ЭБ внутрь таблетки. Их различие заключается лишь в характере осуществления энергетической накачки материала, взрывающегося в дальнейшем.

ЭБ достигается посредством предварительного статического нагружения (одноосного сжатия) всего объема образца, пока давление в нем не превзойдет определенное критическое значение, т. е. скорость нагружения весьма мала. В случае детонации КВВ, напротив, нагружение носит сугубо динамический характер ударного сжатия (опять-таки в основном одноосного), будучи значительным по величине (сотни килобар) и осуществляясь с громадной скоростью с самого начала очень узкого УФ ДВ. Столь высокое давление сразу же порождает в случае твердого ВВ, как и при ЭБ, его местную флюидизацию на молекулярном уровне (с утратой дальнего порядка). Этим, вероятно, объясняется, что экспериментально обнаруживаемая, быстрая ($10^{-13} - 10^{-12} \text{c}$) диссоциация при детонации КВВ очень слабо зависит от исходного физического состояния заряда (жидкого, или твердого), определяясь его молекулярными свойствами.

Энергия во фронт УВ накачивается за счет последующих быстрых экзотермических реакций активированного в нем ВВ. Она освобождается в виде работы механического разрыва ковалентных связей и кинетической энергии потока образующихся продуктов молекулярной деструкции (индивидуальные атомы, радикалы, ионы, фрагменты молекул), которые обладают очень высокой химической активностью. Поэтому к указанному разложению ВВ сразу присоединяется процесс детонационного реагирования, который завершается за 10^{-10}c [4]. Все это происходит в узком слое в непосредственной близости от открытой поверхности детонирующего материала, за которой следуют окончательные продукты реакции. Физический механизм интенсивного разрыва ковалентных связей при детонации КВВ выступает в качестве совершенно подобного быстрому механическому разрушению внутримолекулярных связей испытываемого материала при взрывном твердофазном превращении ЭБ. Отличие последнего состоит в том, что требуется извне (отдельно) организовать предварительную подготовку необходимых критических условий молекулярных разложения для

реализации такого «холодного» взрыва с помощью достаточно сильного статического сдавливания таблетки исходного материала между наковальнями Бриджмена и их одновременного относительного поворота. В случае стационарного распространения ДВ в КВВ осуществляется внутренняя самоорганизация детонационного процесса за счет бурной экзотермической реакции. Быстро выделившаяся в ней энергия рождает впереди мощную УВ, в узком фронте которой как раз происходит предварительная активационная подготовка в виде разрыва ковалентных связей исходного ВВ и сразу же запускается химическая реакция, энергетически обеспечивающая весь детонационный процесс в целом.

Чтобы создалась возможность эффективного разрушительного механического воздействия на внутримолекулярные связи взрывающегося материала (то есть на микроуровне), необходимы: соответствующий уровень кинетической энергии на макроуровне развития процесса и соответствующий временной промежуток взаимодействия между этими двумя уровнями. А именно: величина скоростей при распространении взрывного процесса должна согласоваться с диапазоном средних относительных скоростей колебательного движения атомов (их групп), а интервал времени указанного взаимодействия должен быть соизмерим с периодом молекулярных колебаний исследуемого типа материала.

Количественные оценки, приведенные для масштаба скоростей ($\sim \text{км}/\text{с}$) распространения ДВ в КВВ и временной ширины промежутка взаимодействия ($\sim 10^{-13} \text{ с}$) внутри переднего УФ вполне удовлетворяют сформулированным требованиям. Количественная оценка масштаба средних скоростей при фронтальном (радиальном) распространении ЭБ может быть получена исходя из заданного диаметра испытываемой таблетки (13 мм) и среднего времени завершения процесса взрывного превращения [10] ($\sim 10^{-6} \text{ с}$), а именно: $\sim \frac{\text{мм}}{10^{-6} \text{ с}} = \frac{\text{км}}{\text{с}}$. Временную продолжительность механического взаимодействия макро и микропроцессов можно оценить при помощи полученного масштаба средней скорости и найденной [8] толщины приповерхностного слоя интенсивного молекулярного разложения $\delta \sim \text{нм}$, т. е. в виде $\sim \frac{\text{нм}}{(\text{км}/\text{с})} = 10^{-12} \text{ с}$, что

опять-таки соответствует требуемым условиям.

Таким образом, непосредственное сравнение приведенных количественных оценок для процессов, протекающих в подготовительной активационной стадии в пределах УФ при детонации КВВ и при нетермических взрывных твердофазных превращениях ЭБ, определенно свидетельствует в пользу обнаруженной глубокой аналогии этих процессов

Литература:

1. Зельдович Я. Б. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1940. – Т. 10. №5. – С. 542.
2. Von Neuman I. // Report on “Theory of Detonation Waves” (OD-02) Committee of the office of Scientific Research and Development. – 1942. – Division B. Section B-1. Serial №5. P.421.

3. *Doring W.* // Ann Phys. – 1943. – V. 43, №5. – P. 421.
4. *Дремин А. Н.* К теории детонации // Химическая физика. – 1995. – Т.14, №12. – С.22.
5. *Уокер Ф. Е.* Сравнение классической и современной теории детонации // Химическая физика. – 1995. – Т. 14, №12. – С. 47.
6. *Walker F. E., Wasley R. J.* // Combustion and Flame. – 1970. – V. 15. – P. 233
7. *Walker F. E., Wasley R. J.* // Combustion and Flame. – 1974. – V. 22. – P. 53
8. *Асланов С. К., Каум Я. С. Каум С. Д.* О механизме взрывного образования наночастиц // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2007. – Т. 5, №3. – С. 811-831.
9. *Бриджмен П. В.* Исследования больших пластических деформаций и разрыва. – М.: ИЛ. – 1954. – 444с.
10. *Ениколопов Н. С., Мхитарян А. А., Карагезян А. С.* Сверхбыстрые реакции разложения в твердых телах под давлением // Доклады АН СССР. – 1986. – Т. 288, №3. – С. 657 – 660.
11. *Ениколопов Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. Хзарджян А.А.* Критические явления при взрыве твердых веществ под высоким давлением // Доклады АН СССР. – 1987. – Т. 292, №4. – С. 887 – 890.
12. *Каум Я.С., Каум С.Д.* // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2006. – Т. 4, №3. – С. 537.

Асланов С. К.

Щодо теорії детонації конденсованих вибухових речовин

АНОТАЦІЯ

Виконано аналіз сучасної концепції детонаційних процесів, що виникають у конденсованих системах. З позицій побудованого раніше теоретичного тлумачення процесів, що лежать в основі нетермічних вибухових твердо фазних перетворень під високим тиском, вдається встановити глибоку аналогію останніх із процесами в активній стадії детонаційної хвилі, що відбуваються безпосередньо усередині її переднього ударного фронту.

Aslanov S. K.

On detonation theory for condensed explosive matters

SUMMARY

Modern conception analysis for detonation processes of condensed system was carried out. On the base of the previously constructed theoretical explanation for the processes of non-thermic explosive solid-phase transformations under high pressure the deep analogy with wave interior leading shock front was established.