

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ИЗ «ГОРЯЧИХ ТОЧЕК» В ДЕТОНИРУЮЩЕМ ТАТБ

К. Ф. Гребенкин, А. Л. Жеребцов, М. В. Тараник

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

На основе экспериментальной информации о кинетике роста электропроводности ударно-сжатого ТАТБ предложена модель его электронной теплопроводности. Показано, что электронная теплопроводность может быть основным механизмом передачи энергии из горячих точек в детонирующем взрывчатом веществе.

Ключевые слова: ТАТБ, горячие точки, волна горения, электронная теплопроводность.

Хорошо известно, что при ударно-волновом инициировании 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 неоднородности ВВ. Объемная доля микроочагов мала, поэтому реагирование основной массы ВВ происходит в процессе распространения волны горения из микроочагов, и ее скорость определяет макрокинетику разложения ВВ и выделения энергии (см., например, [1]).

Наблюдаемое на макроуровне время выделения химической энергии в детонирующем гетерогенном ВВ можно оценить как $\Delta\tau \approx \delta/D$, где D — скорость распространения волны горения из горячих точек, δ — среднее расстояние между горячими точками (порядка размера микроразделов ВВ). При характерных значениях $\delta \approx 10$ мкм и $\Delta\tau \approx 0.1 \div 1$ мкс для скорости распространения волны горения из горячих точек получаем оценку $D \approx 10 \div 100$ м/с. Однако расчетное значение скорости волны горения в сжатом и нагретом ударной волной триаминотринитробензоле (ТАТБ) оказалось намного меньше — порядка $D \approx 0.1 \div 1$ м/с [2], что указывает на необходимость более детального анализа физических процессов, определяющих скорость распространения волны горения в ударно-сжатом ВВ.

В связи с этим следует отметить, что параметры расчетной модели [2] подбирались так, чтобы описать результаты измерений времен зажигания ВВ при сравнительно низких температурах на границе (до 700 К) и давле-

ниях (до 1.5 ГПа). Корректность распространения этой модели на область значительно более высоких давлений и температур ($10 \div 20$ ГПа, $2000 \div 3000$ К), характерных для ударного инициирования ТАТБ, вызывает сомнения, поскольку известно, что кинетика химических реакций сильно зависит от температуры и давления.

Другой возможный источник неточности расчетов горения ВВ, сжатого ударной волной, — это большая неопределенность при моделировании теплопередачи из горячих точек в кристаллическое ВВ. Экспериментальные данные по теплопроводности ВВ в условиях ударного сжатия отсутствуют. Более того, остается открытым вопрос о том, какой механизм теплопроводности работает в данном случае. В модели [2] рассматривалась только решеточная (фононная) теплопроводность ВВ. Однако фононная теплопроводность — довольно медленный процесс, который характеризуется временем релаксации порядка 100 пс (см., например, [3]). Таким образом, возможно, что фононный механизм передачи энергии из горячих точек будет неэффективен при временах пикосекундного масштаба, характерных для реакции ВВ в волне горения [4].

В данной работе представлены результаты расчетов распространения волны горения из горячих точек, выполненных в предположении [4–6], что передача энергии из горячих точек происходит посредством электронной теплопроводности.

Для проверки этого предположения была измерена проводимость ТАТБ при ударно-волновом воздействии [7]. Обнаружено, что при вхождении ударной волны с давлением на

фронте около $15 \div 18$ ГПа в образец взрывчатого состава на основе ТАТБ электропроводность образца начинает возрастать и через ≈ 0.2 мкс после начала ударного воздействия достигает значений порядка 1 (Ом·м) $^{-1}$.

Опираясь на результаты эксперимента [7], оценим кинетику роста проводимости ударно-сжатого кристаллического ТАТБ:

$$\frac{d\sigma}{dt} = B \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где ε_a — энергия активации электронов проводимости, R — универсальная газовая постоянная, T — температура ВВ, B — эмпирический коэффициент, который подбирался так, чтобы описать результаты измерений проводимости ударно-сжатого непрореагировавшего ТАТБ [7]. Здесь предполагается, что в условиях волны горения концентрация электронов проводимости мала по сравнению с концентрацией электронов в валентной зоне и рекомбинационными процессами можно пренебречь. Эти предположения справедливы в области не очень высоких давлений (ориентировочно — до 20 ГПа), поскольку при таких давлениях экспериментальное значение проводимости ударно-сжатого ВВ мало по сравнению с проводимостью металлов и наблюдался ее рост вплоть до момента прихода волны разгрузки на образец [7].

Расчеты скорости распространения волны горения из микроочагов выполнялись в следующей постановке. За начало отсчета времени принимался момент прихода ударной волны. Предполагалось, что в этот момент образуются горячая точка, представляющая собой область повышенной до 2500 К температуры диаметром 0.2 мкм. В горячей точке происходит быстрое выгорание ВВ и возникает сферическая волна горения, которая распространяется из центра, вовлекая в реакцию сжатое и нагретое ударной волной кристаллическое ВВ. Скорость волны горения в расчетах быстро достигала стационарного значения.

Время электрон-фононной релаксации в полупроводниковых кристаллах порядка $0.01 \div 0.1$ пс [8], поэтому можно ограничиться одно-температурным приближением и рассматривать систему, в которую помимо нелинейного уравнения теплопроводности

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

и модельного уравнения для кинетики химической реакции ВВ

$$\frac{1}{W} \frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{1}{\tau(T)}$$

входит также уравнение (1), определяющее кинетику электропроводности (и, следовательно, электронной теплопроводности) ВВ. Здесь $c_v(T)$ — удельная теплоемкость среды, $\lambda(T)$ — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность, q — удельная теплота реакции, W — массовая концентрация ВВ. Значения $c_v(T)$ и $\lambda(T)$ в смеси «ВВ — продукты взрыва» вычислялись по интерполяционным формулам [2]

$$c_v(T) = c_{v,ВВ}(T)W + c_{v,ПВ}(T)(1 - W),$$

$$\lambda(T) = \lambda_{ВВ}(T)W + \lambda_{ПВ}(T)(1 - W)$$

(индексом ПВ обозначены параметры продуктов взрыва). В последнем уравнении $\lambda_{ВВ}(T)$ — электронная теплопроводность кристаллического ВВ, связанная с электропроводностью соотношением Видемана — Франца [9]

$$\lambda_{ВВ} = LT\sigma,$$

где $L = 1.5 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К 2 — число Лоренца.

Зависимость эффективного времени реакции от температуры представлена в виде интерполяционной формулы

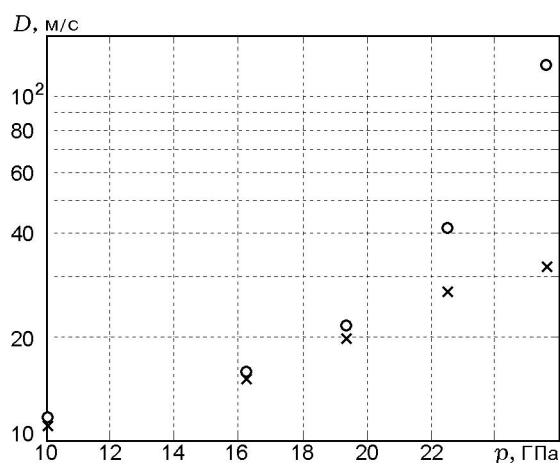
$$\tau(T) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) + \tau_0.$$

Первое слагаемое доминирует в области относительно низких температур и описывает результаты экспериментов по определению времени теплового взрыва ТАТБ, значения параметров $Z = 3.18 \cdot 10^{19}$ с $^{-1}$ и $E_a = 59.9$ ккал/моль взяты из [10]. Второе слагаемое существенно в области высоких температур, и его значение $\tau_0 = 10^{-11}$ с выбрано так, чтобы воспроизвести результаты молекулярно-динамических расчетов времени реакции ТАТБ при температурах $2000 \div 3000$ К [4].

Начальное значение электропроводности ВВ, окружающего горячую точку, задавалась следующим образом:

$$\sigma = B t_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{RT_1(p)}\right),$$

где $T_1(p)$ — температура ВВ, сжатого ударной волной с давлением p на фронте, t_1 — время после прохождения ударной волны.



Расчетная зависимость скорости волны горения от давления на фронте ударной волны через 1 мкс после прохождения ударной волны: кружки — расчет без учета рекомбинации электронов, крестики — с учетом рекомбинации

Расчеты проводились для следующих значений параметров: $\rho = 2.5 \text{ г/см}^3$ (характерное значение плотности ТАТБ после прохождения инициирующей ударной волны), $q = 700 \text{ кал/г}$ [10] и $\varepsilon_a = 1.75 \text{ эВ}$ [5]. Зависимость температуры ударно-сжатого ТАТБ от давления на фронте ударной волны оценивалась по соотношению $T_1 \approx 180 + 32p$, полученному в [11] для начальной плотности ВВ, равной 1.91 г/см^3 . Значение параметра $B = 2 \cdot 10^{19} (\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{с})^{-1}$ выбрано так, чтобы описать результаты измерений проводимости [7].

Полученная в расчетах зависимость скорости волны горения D от давления на фронте ударной волны представлена на рисунке. Расчеты с учетом электронной теплопроводности дают значения $D \approx 10 \div 100 \text{ м/с}$, что согласуется с оценками, приведенными выше. Наблюдается сильная зависимость скорости волны горения от давления на фронте ударной волны, следовательно, в расчетах этой скорости качественно воспроизводится наблюдаемый в экспериментах эффект сильной зависимости задержки инициирования детонации от давления на фронте ударной волны.

На рисунке представлены также результаты оценок скорости волны горения с учетом процесса рекомбинации электронов. При проведении оценок уравнение кинетики электропроводности модифицировалось: в правую часть добавлялся член $-\frac{\alpha \sigma^2}{\mu e}$, где e — заряд электро-

Ширина запрещенной зоны и энергия активации проводимости молекулярных кристаллов полиаценов [13, 14] и ТАТБ [15–17]

Вещество	ε_g , эВ	ε_a , эВ
Нафталин	5.0	2.4
Антрацен	3.9	1.9
Тетрацен	2.8	1.7
Пентацен	2.2	1.5
ТАТБ	3	1.75 (оценка)

на, μ и α — подвижность электронов и коэффициент рекомбинации в молекулярном кристалле ТАТБ. Информация о значениях этих параметров отсутствует, при проведении оценок принимались ориентировочные значения $\mu = 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $\alpha = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$. Как видно из рисунка, оценки указывают на то, что рекомбинация влияет на скорость волны горения при $p > 20 \text{ ГПа}$, т. е. в условиях быстрого инициирования детонации.

Представленные выше результаты носят качественный характер, и их следует рассматривать как предварительные оценки, указывающие на принципиальную возможность электронного механизма передачи энергии из горячих точек. Для уточнения этих оценок необходимы экспериментальные данные о микроскопических параметрах, определяющих кинетику возбуждения и рекомбинации электронов проводимости, их подвижности, а также о временах релаксации фононов и электронов в молекулярных кристаллах ВВ в условиях ударно-волнового воздействия.

Наиболее важным параметром расчетной модели является энергия активации проводимости кристаллического ТАТБ ε_a . Известно, что, в отличие от обычных атомных полупроводников, энергия активации проводимости молекулярных полупроводников может быть значительно меньше ширины запрещенной зоны ε_g , что объясняется процессом межмолекулярного туннелирования локализованных электронов, характерным для прыжкового механизма проводимости молекулярных кристаллов [12]. В качестве иллюстрации в таблице приведены экспериментальные данные для полиаценов, которые, как и ТАТБ, образуют молекулярные кристаллы с графитоподобной слоистой структурой [13].

Ширина запрещенной зоны молекулярного

кристалла ТАТБ при нормальных условиях составляет ≈ 3 эВ [15–17]. Согласно экспериментальным данным, представленным в таблице, энергия активации проводимости может быть в $1.5 \div 2$ раза меньше, чем ε_g , поэтому принятая в данной работе оценка для ТАТБ $\varepsilon_a = 1.75$ эВ представляется вполне реалистичной.

Актуальной задачей является экспериментальная проверка этой оценки, что можно сделать путем измерения температурной зависимости проводимости ТАТБ в статических условиях при нагреве до $200 \div 300$ °С. Большой интерес представляют подобные измерения и для других ВВ, например, октогена.

Таким образом, в данной работе на основе экспериментальной информации о кинетике роста электропроводности ударно-сжатого ТАТБ предложена модель его электронной теплопроводности. Показано, что уровень электронной теплопроводности, соответствующий наблюдаемым в экспериментах значениям предвзрывной проводимости ТАТБ, достаточен для того, чтобы получить в расчетах разумные значения скорости распространения волны горения из горячих точек. Это означает, что электронная теплопроводность может быть основным механизмом передачи энергии из горячих точек. Предложены эксперименты по изучению процессов переноса и релаксации электронов в молекулярных кристаллах взрывчатых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Канель Г. И., Разоренов С. В., Уткин А. В., Фортгов В. Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996.
2. 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 Symp. (Intern.) on Detonation. 1998. P. 599–605.
3. Shen S., Hong X., Hill J. R., Dlott D. D. Ultrafast energy transfer in high explosives: Vibration cooling // J. Phys. Chem. 1995. V. 99, N 13. P. 4525–4530.
4. Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. Л., Кутепов А. Л., Попова В. В. О возможности экспериментальной проверки полупроводниковой модели детонации // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72, № 11. С. 114–116.
5. Гребенкин К. Ф. Физическая модель ударно-волнового инициирования детонации в прессованных мелкокристаллических взрывчатых веществах // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24, № 20. С. 1–5.
6. Гребенкин К. Ф. Полупроводниковая модель инициирования детонации ТАТБ // Труды Междунар. конф. «V Забабахинские научные чтения», 21–25 сентября 1998. Снежинск, 1999. С. 189–194.
7. Горшков М. М., Гребенкин К. Ф., Заикин В. Т. и др. Предвзрывная проводимость взрывчатого состава на основе триаминотринитробензола // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30, вып. 15. С. 25–29.
8. Ахманов С. А., Емельянов В. И., Коротев Н. И., Семиногов В. Н. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика // Успехи физ. наук. 1985. Т. 147, вып. 4. С. 675–745.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
10. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. М.: Мир, 1985.
11. Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. Л. Расчетное моделирование ударно-волнового нагрева ТАТБ // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 2. С. 94–99.
12. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. Т. 1.
13. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988.
14. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970.
15. 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.
16. Wu C. J., Yang L. H., Fried L. E., et al. On the role of pressure induced metallization in energetic materials: electronic structure of solid ТАТБ under uniaxial compression // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 235101–235107.
17. Manaa R. Shear-induced metallization of triaminotrinitrobenzene crystals // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 83, N 7. P. 1352–1354.

Поступила в редакцию 9/IX 2004 г.