

О МАКРОКИНЕТИКЕ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ

А. П. Ершов

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, ers@hydro.nsc.ru

Рассматриваются различные формы макрокинетики химических реакций, учитывающие возможное ускорение процессов в областях с большими градиентами параметров, в частности в окрестности ударных волн. Оценивается возможность восстановления кинетики по данным динамического эксперимента.

Ключевые слова: кинетика, детонация, взрывчатые вещества, химическая реакция.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на активные исследования в области кинетики химических реакций, в большинстве практически важных случаев приходится ограничиваться упрощениями. Так называемые детальные кинетики, иногда учитывающие многие сотни реакций, применимы лишь для газовых сред и все еще дают довольно приблизительное описание реальных процессов. Естественно, точность моделей ухудшается при переходе к сложным газодинамическим задачам, когда приходится объединять кинетику с быстрыми течениями среды (в особенности это относится к детонационным волнам). Для конденсированных же веществ такие кинетики вообще не употребительны, поскольку пока нет надежно установленных сведений об элементарных реакциях за ударным фронтом (см. [1]). Поэтому, почти без исключения, для описания газодинамических процессов в плотных веществах используется макрокинетический подход. Задавшись видом кинетического уравнения, подбирают его параметры, сравнивая расчет с экспериментом [2–8]. Наиболее удачные модели могут описывать широкий круг явлений, например инициирование, двумерные и трехмерные нестационарные движения, взаимодействие волн с инертными материалами, критические условия распространения и пр.

Используются как скалярные кинетики, так и более сложные, с несколькими кинетическими уравнениями (например, [5]). В большинстве случаев скорость реакции есть функция текущих параметров среды (степени пре-

вращения, давления, плотности, температуры и т. д.). В таких моделях после прохождения ударного фронта степень превращения равна нулю.

Не вызывает сомнения сильная неравновесность среды за фронтом ударной волны [1]. Известны расчетные демонстрации ускорения реакции в окрестности фронта ударной волны из-за неравновесности распределения по энергиям [9, 10]. Результат может быть интерпретирован как скачок степени превращения на ударном фронте. Ранее эта возможность обсуждалась в [11, 12]. Экспериментальная ситуация неоднозначна. Время химической реакции (длительность химпика) в плотных взрывчатых веществах обычно составляет десятки наносекунд, в веществах со значительным избытком углерода — сотни наносекунд (см., например, [1]). Однако в ряде работ при наиболее высокой плотности взрывчатых веществ (пористость около 1 %) не удалось зарегистрировать химпик [13–15], что может означать весьма резкое сужение зоны реакции, с выходом за пределы разрешения методик (около 5 нс), либо качественное изменение кинетики. Напротив, в [16] химпик в тех же условиях наблюдался. Позднее профили без явного химпика были получены и при меньших плотностях [17, 18]. Некоторые несовпадения между результатами [13, 14] и [16, 17] могут указывать на важную роль структуры заряда. Заметим, что в эмпирических кинетиках встречаются начальное энерговыделение в узкой, примыкающей к фронту зоне [2] или скачок на фронте [19, 20].

Возможность ускорения реакции из-за неравновесности стимулирует поиск кинетик, способных описывать такие эффекты, в частности — скачки состава. Одно из обобщений, рассматриваемых уже довольно долгое вре-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00127) и программы Президиума РАН № 22 (проект 18).

мя, — отказ от «алгебраической» формы уравнения реакции. В [21, 22] предложено ввести в кинетическое уравнение, как одну из материальных переменных, дивергенцию скорости течения. Очевидно, что в областях с большими градиентами такая переменная будет существенной. Проводились специальные эксперименты по выявлению указанной зависимости [23, 24], которые, однако, не дали положительного результата. По нашему мнению, это могло быть вызвано неудачным выбором вида искомой зависимости.

В данной работе обсуждаются различные виды кинетики, включающей явную зависимость от производных, и возможности детектирования такой «неклассической» кинетики. Вначале, как отправная точка, рассматривается классическая кинетика. В следующем разделе анализируются два варианта кинетики, включающей зависимость от производных. Далее обсуждаются физические механизмы, которые могли бы производить такие эффекты, приводится пример их влияния на структуру волны и излагаются основные выводы.

КЛАССИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Общепринято в качестве первого этапа при нахождении кинетики рассматривать одномерное нестационарное течение реагирующей среды. Будем также следовать обычным соглашениям о малосущественности вязкости, диффузии и теплопроводности. В этих предположениях динамика течения реагирующей среды в лагранжевых переменных описывается уравнениями

$$\frac{\partial V}{\partial t} - V_0 \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial t} + V_0 \frac{\partial P}{\partial x} = 0. \quad (1)$$

Здесь t — время, x — лагранжева координата, u — скорость течения, V — удельный объем вещества, V_0 — начальный удельный объем (постоянный для однородного образца), P — давление. Уравнение энергии имеет вид

$$\frac{\partial E}{\partial t} + P \frac{\partial V}{\partial t} = 0. \quad (2)$$

Для замыкания системы необходимо уравнение состояния

$$E = E(P, V, \lambda), \quad (3)$$

где параметр λ описывает химические реакции. Ограничимся простейшим вариантом, в котором λ — скалярная переменная, меняющаяся от нуля в исходном состоянии до 1 в конечном равновесном состоянии (степень превращения). Наконец, необходимо еще кинетическое уравнение

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = f(P, V, \lambda). \quad (4)$$

Система (1)–(4) замкнута. Задавшись конкретным видом термодинамики (3) и кинетики (4), можно получить решения, описывающие эволюцию системы (обычно после входа в реагирующий образец ударной волны). Сравнение решений с экспериментом позволяет судить об адекватности принятой модели среды. При необходимости модели (3), (4) корректируются варьированием параметров. В качестве экспериментальных данных используются записи датчиков, размещенных внутри вещества, или информация о скорости движения границы образца.

Описанная процедура логически проста, но присутствующие в ней элементы подбора могут вызывать сомнение. В частности, нет уверенности в однозначности получаемого таким путем набора кинетических и термодинамических констант. Поэтому представляют интерес подходы, позволяющие извлекать кинетику из экспериментальных данных более регулярным образом.

Один из таких подходов предложен в работах [23–27]. Анализ [25] подразумевает, что поля динамических переменных определяются системой датчиков и расчетом (например, поле u измеряется лагранжевыми датчиками массовой скорости, поля V и P рассчитываются из уравнений (1)). Можно также измерять давление манганиновыми датчиками, а V и u вычислять, или измерять деформации, а вычислять P и u . Поле E находится из (2) с учетом условия Гюгонио на ударной волне. Далее будем считать все указанные поля известными.

Термодинамика и кинетика восстанавливаются следующим образом. С учетом (3) уравнение (2) можно записать в виде [23, 28]

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{c^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial t} + \beta \frac{\partial \lambda}{\partial t} = 0, \quad (5)$$

где

$$\beta = \frac{\partial E / \partial \lambda}{\partial E / \partial P}, \quad c^2 = V^2 \frac{\partial E / \partial V + P}{\partial E / \partial P}. \quad (6)$$

В (6) производные по каждой из переменных P , V , λ берутся при условии постоянства двух остальных. Нетрудно показать, что c — обычная «замороженная» скорость звука:

$$c^2 = -V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S, \lambda}.$$

Например, в простейшем случае, когда среда описывается уравнением идеального газа

$$E = \frac{PV}{\gamma - 1} - \lambda Q \quad (7)$$

с постоянными показателем адиабаты γ и тепловым эффектом Q , выполняются соотношения

$$c^2 = \gamma PV, \quad \beta = -\frac{(\gamma - 1)Q}{V}.$$

Далее, вместо формальной скорости реакции $\partial \lambda / \partial t$ вводится $\dot{P} = -\beta \partial \lambda / \partial t$. Из (5)

$$\dot{P} = \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{c^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial t}. \quad (8)$$

Величина \dot{P} , введенная в [29] как мера скорости реакции, в [23] названа обобщенной кинетической характеристикой (ОКХ). Пример ее восстановления по экспериментальным данным приведен в [23, 24]. (В [22, 25, 26] выделялась кинетическая составляющая \dot{V} скорости изменения объема $\partial V / \partial t$, что не вносит принципиальных изменений). Для извлечения \dot{P} из уравнения (8) требуется еще знать скорость звука c . В [23, 24] она определялась из наблюдений за волнами разрежения (т. е. из тех же записей датчиков).

Выделение ОКХ как искомой величины отчасти снимает проблему формального характера кинетик вида (4), в которых неоднозначно само понятие «химической» переменной. Например, с тем же успехом вместо степени превращения λ можно использовать любую монотонную ее функцию. Величина же \dot{P} от таких преобразований не зависит. Кинетическая характеристика и скорость звука в простейшем варианте подбираются по известным полям P, V, E в виде функций

$$\dot{P} = \dot{P}(P, V, E), \quad c = c(P, V, E). \quad (9)$$

После того как получены выражения (9), можно рассчитывать любые задачи, используя

уравнения (1), (2), (8). При этом роль кинетического уравнения играет (2), т. е. переменная состава заменяется на внутреннюю энергию.

Указанная процедура предполагает, что ОКХ, определенная при одних условиях опыта, будет пригодна и при других. Это верно при скалярной кинетике типа (4), (9), но не обязательно для кинетики более общего вида. Однако эта проблема — общая для большинства подходов; очевидно, что скалярная кинетика есть приближение, применимость которого должна проверяться экспериментом. На сегодняшний день скалярные кинетики преобладают; поэтому их эффективность можно принять как эмпирический факт. Заметим, что если «векторная» кинетика достигает более точного описания введением нескольких кинетических переменных, то скалярную можно регулировать, увеличивая число подбираемых параметров.

КИНЕТИКА, ЗАВИСЯЩАЯ ОТ ПРОИЗВОДНЫХ

Подход, предложенный В. С. Трофимовым, состоит в расширении списка аргументов \dot{P} в (9) с внесением в него производных: $\operatorname{div} u$ (в одномерном случае $\partial u / \partial x$) [22] или $\partial V / \partial t$ [23–26]. В силу (1) эти производные пропорциональны, и можно использовать любую из них. Ниже мы рассмотрим последствия учета возможной зависимости кинетики от скорости изменения объема $\partial V / \partial t$.

Для проведения последующего анализа использование ОКХ есть преобразование, в некоторых отношениях удобное, но принципиально не меняющее результата. Поэтому будем использовать более стандартный подход, изложенный в начале предыдущего параграфа. Рассмотрим простейший вариант неклассической кинетики, чтобы наиболее ясно представить ее свойства. Пусть вместо уравнения (4) выполняется

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = f(V, P, \lambda) - A \frac{\partial V}{\partial t}. \quad (10)$$

Здесь A — коэффициент, который может зависеть от P, V, E или P, V, λ ; его положительный знак соответствует ускорению реакции при сжатии (в частности, конечному превращению при прохождении ударного фронта). Поскольку скорость звука в (5) также определяется из эксперимента, найдем скорость распространения возмущений для системы (1), (5),

(10). Вводя малые возмущения неизвестных P' , V' , u' , λ' , пропорциональные $\exp(ikx - i\omega t)$, и линеаризуя уравнения для коротковолнового случая, получаем

$$\begin{aligned} -i\omega V' - ikV_0 u' &= 0, & -i\omega u' + ikV_0 P' &= 0, \\ \frac{c^2}{V^2} V' + P' + \beta \lambda' &= 0, & \lambda' &= -AV'. \end{aligned} \quad (11)$$

Вводя $c_L = \omega/k$ и следуя стандартной процедуре, имеем

$$c_L^2 = \frac{V_0^2}{V^2} (c^2 - \beta AV^2). \quad (12)$$

Величина c_L есть лагранжева скорость распространения малых возмущений, отличающаяся от наблюдаемой эйлеровой скорости волн c_E деформационным множителем:

$$c_L^2 = c_E^2 \frac{V_0^2}{V^2}, \quad c_E^2 = c^2 - \beta AV^2. \quad (13)$$

Поскольку $\beta < 0$, то $c_E > c$, и только при отсутствии линейного по производной $\partial V/\partial t$ вклада в кинетику (при $A = 0$) волны малой амплитуды будут распространяться относительно вещества с термодинамической «замороженной» скоростью звука c .

Возможность различия скоростей обсуждалась в литературе, но вначале [21, 22, 25, 26] принималось, что измеряемой величиной является c . В [27] определенно указывается на отличие скоростей, т. е. несовпадение (при заметной роли производной $\partial V/\partial t$) измеряемой скорости с термодинамической. Отмечается, что многие выводы следует в этой связи пересмотреть, и анонсируются новые способы обработки эксперимента, которые предполагалось вскоре опубликовать. Однако последующих публикаций на эту тему найти не удалось.

Попытка выявления зависимости кинетики от производных [24] не дала определенного результата. Для течения за ударной волной указанная зависимость не обнаружена. В области же ударного скачка разрешение экспериментов было недостаточным. Покажем, что серьезное влияние могла оказать неудачная форма поиска зависимости. Именно, искали кинетику в виде

$$\dot{P} = F\left(P, V, E, \frac{\partial V}{\partial t}\right), \quad (14)$$

где разложение правой части по дополнительной переменной $\partial V/\partial t$ полагали начинающимся со второго порядка. В обоснование этого предположения приводили два аргумента:

1) квадратичная зависимость «работает» одинаково и при сжатии вещества, и при расширении;

2) линейная часть кинетики может быть уничтожена подходящим преобразованием переменных и потому несущественна.

Первый аргумент не выглядит убедительным. Существуют резкие физические отличия между ударными волнами и волнами разрежения. Именно в ударной волне вещество теряет устойчивость, возможны неравновесные состояния, возбуждение некоторых степеней свободы и пр. Кроме того, квадратичная кинетика плохо совместима с ударной волной, так как требует неопределенной математической операции интегрирования квадрата дельта-функции. Отметим, что и в традиционных кинетиках очаги реакции в гетерогенных взрывчатых веществах («горячие точки») «включаются» именно при сжатии.

Второй аргумент рассмотрим подробнее. Пусть кинетическое уравнение для λ имеет простейший вид (10). Заменяем переменную состава λ на некоторую функцию $\alpha = \alpha(V, P, \lambda)$. Кинетическое уравнение для новой переменной

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \alpha_V \frac{\partial V}{\partial t} + \alpha_P \frac{\partial P}{\partial t} + \alpha_\lambda \frac{\partial \lambda}{\partial t}.$$

Заменяя $\partial P/\partial t$ и $\partial \lambda/\partial t$ из (5), (10), имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= (\alpha_\lambda - \beta \alpha_P) f + \\ &+ \left[\alpha_V - \left(\frac{c^2}{V^2} - A\beta \right) \alpha_P - A\alpha_\lambda \right] \frac{\partial V}{\partial t}. \end{aligned}$$

Если подобрать преобразование так, что коэффициент при $\partial V/\partial t$ обратится в нуль, получим кинетику без линейного по производной члена (в данном примере — вообще алгебраическую).

Это действительно можно сделать, но ценой некоторых усложнений в других местах. Например, в частном случае постоянства A выберем преобразование в виде

$$\alpha = \lambda + AV.$$

Тогда кинетическое уравнение приобретает очень простой вид:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f.$$

Переменная α , в отличие от λ , не имеет скачка на ударной волне. Однако выражение для энергии, вместо (7), будет выглядеть так:

$$E = \frac{PV}{\gamma - 1} + AVQ - \alpha Q. \quad (15)$$

Заметим, что (7) может представлять вполне физическую зависимость, которая не противоречит никаким фундаментальным запретам (хотя на практике это и будет довольно грубым приближением). Напротив, преобразования ведут к явно нефизической дополнительной зависимости энергии от объема (которая компенсируется вхождением нефизического же параметра состава α). Разумеется, все расчеты с использованием (15) дадут те же результаты, что следуют из исходной формы (7). В частности, в выражении (15) сохраняется «след» линейного слагаемого — коэффициент A из исходной кинетики (10).

Уравнение (5) при учете (10) преобразуется к виду

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \left(\frac{c^2}{V^2} - \beta A \right) \frac{\partial V}{\partial t} + \beta f = 0$$

или

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{c_E^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial t} + \beta f = 0. \quad (16)$$

Уравнение (16) по виду совпадает с (5) для случая алгебраической кинетики (4), но вместо c фигурирует c_E . Заметим, что (16) получается из (5) отнесением слагаемого $-\beta A \partial V / \partial t$ ко второму члену, вместо последнего. Аналогично вместо (8)

$$\dot{P}_{(\alpha)} \equiv -\beta f = \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{c_E^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial t}, \quad (17)$$

где $\dot{P}_{(\alpha)}$ — «новая» ОКХ; ее можно понимать как скорость роста давления за счет изменения нового параметра состава α , подобранного так, чтобы исключить скорость деформации из кинетического уравнения. Видно, что в результате преобразования ситуация формально сводится к случаю алгебраической кинетики, не зависящей от производных. При этом вместо термодинамической («замороженной» по параметру λ) скорости звука c в уравнения входит

замороженная по параметру α скорость c_E (которая и измеряется в динамическом эксперименте). Если игнорировать различие c и c_E , то линейная по производной составляющая кинетики становится ненаблюдаемой.

Для сравнения рассмотрим квадратичную по производной $\partial V / \partial t$ кинетику:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = f(V, P, \lambda) + B \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)^2. \quad (18)$$

Линеаризованная система для малых возмущений отличается от (11) только последним (кинетическим) уравнением:

$$\lambda' = 2B \frac{\partial V}{\partial t} V'.$$

Вместо (12) находим

$$c_L^2 = \frac{V_0^2}{V^2} \left(c^2 + 2\beta B V^2 \frac{\partial V}{\partial t} \right).$$

Соответственно изменяется наблюдаемая коротковолновая скорость звука:

$$c_E^2 = c^2 + 2\beta B V^2 \frac{\partial V}{\partial t}. \quad (19)$$

Вместо (16) получаем

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{c_E^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial t} + \beta \left(f - B \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)^2 \right) = 0. \quad (20)$$

Видно, что замена c на c_E здесь не маскирует дифференциального вклада в определяемую кинетику (хотя и меняет его знак). Таким образом, при квадратичной кинетике, предполагавшейся в [23, 24], зависимость от $\partial V / \partial t$ была бы замечена, будь она существенной.

Если же записать уравнение с формальным выделением алгебраической кинетики,

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{c_*^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial t} + \beta f = 0,$$

то во втором члене приходится использовать не термодинамическую и не коротковолновую «замороженную», а некую промежуточную «скорость звука»

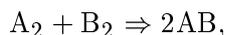
$$c_*^2 = c^2 + \beta B V^2 \frac{\partial V}{\partial t}.$$

Эта скорость не имеет прямого физического смысла и не является измеряемой в эксперименте величиной.

ПРОЦЕССЫ, ПОРОЖДАЮЩИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНУЮ КИНЕТИКУ

Нетрудно привести примеры процессов, в которых дифференциальный вклад проявляется вполне очевидным образом. Предварительное рассмотрение возможных механизмов проводилось в [30].

Рассмотрим реакцию в газе



в которой лимитирующая стадия — распад устойчивых молекул A_2 и B_2 . Тогда скорость реакции содержит множитель $\exp(-\varepsilon/k_B T)$, где ε — энергия активации (для простоты одинаковая для обоих исходных реагентов), k_B — постоянная Больцмана. Сжатие такой реагирующей среды, т. е. отрицательное значение $\partial V/\partial t$, означает сближение соударяющихся молекул с дополнительной скоростью δu порядка $-l\partial u/\partial x = -(l/V_0)\partial V/\partial t$, где l — длина свободного пробега. Скорость δu накладывается на хаотические скорости молекул. Увеличение кинетической энергии в системе центра масс можно оценить как $mv_T\delta u$, где m — приведенная масса соударяющейся пары, v_T — характерная хаотическая (тепловая) скорость. Это равносильно снижению энергии активации, что модифицирует активационный фактор: вместо $\exp(-\varepsilon/k_B T)$ получится $\exp(-\varepsilon/k_B T) \exp(mv_T\delta u/k_B T)$. При разумных значениях параметров показатель второй экспоненты невелик, так что относительная добавка скорости реакции порядка

$$\frac{mv_T\delta u}{k_B T} \simeq \frac{\delta u}{v_T} \simeq -\frac{l}{v_T} \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial t}. \quad (21)$$

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

Некоторые поправки может внести учет детального механизма реакции, обычно достаточно сложного. Однако можно представить себе еще более простую модель, в которой столкновение двух молекул реагентов приводит сразу к образованию двух молекул продуктов, при условии, что энергия соударения превышает заданный порог. Продукты разлетаются с соблюдением законов сохранения энергии и импульса. Прочие варианты столкновений происходят без реакции. Такая модель, хотя на практике она и не осуществляется, вполне непротиворечива, представляя собой некий гибрид

молекулярной динамики и модели клеточных автоматов. Для такой системы как линейно-дифференциальная кинетика, так и простейшая термодинамика в виде (7) будут выполняться практически точно.

Поправка типа (21) носит в основном иллюстративный характер. Хотя она имеет ясный физический смысл, в газах ее роль существенна лишь в ближайшей окрестности фронта ударной волны, где, по крайней мере, не менее важны отклонения от равновесного распределения по энергиям (см. [10]). Подобный эффект возможен и в конденсированном веществе.

Сходные явления, но на более крупном масштабе должны сопровождать детонацию неоднородных (например, прессованных) конденсированных ВВ. За фронтом волны происходит закрытие пор, образование микрокумулятивных струй и тому подобные процессы, которые можно рассматривать как соударение микрообъемов вещества, приводящее к возникновению очагов реакции. Если эти соударения происходят на фоне общего сжатия или расширения среды, то следует ожидать эффектов, совершенно подобных рассмотренным выше молекулярным, с той разницей, что вместо длины свободного пробега будет фигурировать характерный размер неоднородности вещества a , а тепловая скорость молекул сменится характерной скоростью v_P пульсаций течения на этом масштабе:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial t} \right)_0 \left(1 - \frac{a}{v_P V_0} \frac{\partial V}{\partial t} \right). \quad (22)$$

Аналогичная зависимость возникает и при распространении реакции из «горячих точек» [30]. 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.

Рассмотрим простейшую одномерную модель единичного очага горения. Распространение волны опишем уравнением теплопроводности с реакцией:

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

Здесь T — температура, ρ — плотность вещества, C — теплоемкость, χ — температуропроводность, x — «микроскопическая» эйлера координата в пределах очага, u — скорость

течения, W — скорость реакции. Переходя к микроскопической лагранжевой координате z : $\rho dx = \rho_0 dz$, получим

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C} \frac{\partial}{\partial z} \left(C \chi \frac{V_0^2}{V^2} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{Q}{C} W(T). \quad (23)$$

Здесь $V_0 = 1/\rho_0$ — начальный удельный объем, а частная производная по времени — лагранжева (вычисленная при постоянной координате z). Деформационный множитель V_0/V зависит от времени, что эквивалентно эффективной температуропроводности, меняющейся по закону $\chi_{eff} = \chi(V_0/V)^2$.

В [30] уравнение (23) решалось численно при условиях, соответствующих волне горения с тонкой зоной реакции. При отсутствии деформации волна быстро выходила на стационарный режим, характеризуемый скоростью волны w_0 . При принудительном сжатии или расширении лагранжева объема вида $V = V_0(1 - \nu t)$ с постоянным значением коэффициента ν скорость волны постепенно менялась со временем. Степень деформации была одинаковой для исходного вещества и для продуктов горения. Для сравнения была выбрана средняя скорость перемещения на заданное лагранжево расстояние, соответствующая выгоранию единичного очага. В расчетах получена практически линейная зависимость от скорости деформации:

$$\langle w \rangle = w_0(1 - \theta \nu \tau), \quad (24)$$

где τ — время полного выгорания (макроскопическое время реакции), а коэффициент θ порядка 1. Согласно теории Зельдовича — Франк-Каменецкого [31] скорость волны при прочих равных условиях пропорциональна корню из температуропроводности. Расчеты [30] хорошо согласуются с зависимостью $w \propto \sqrt{\chi_{eff}}$, если под χ_{eff} понимать среднее значение за время выгорания τ .

Ориентация горячей ячейки может быть произвольной, а ее одномерность не принципиальна, если размеры очага достаточно малы. Макроскопически в присутствии «внешнего поля» деформации те же по порядку величины эффекты будут наблюдаться как средние. Полученный результат (24) можно представить в виде

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial t} \right)_0 \left(1 - \frac{\theta \tau}{V_0} \frac{\partial V}{\partial t} \right). \quad (25)$$

Достоин внимания, что меняющаяся в зависимости от внешних условий скорость горения

макроскопически порождает в кинетике явную линейную зависимость от производной $\partial V/\partial t$.

В рассмотренной задаче деформация задавалась 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 экстремальном случае горения при более низких давлениях, 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.

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. [1]). Соответственно можно ожидать поправок типа (22), (25), в которых длина a или время τ будут определяться масштабами таких процессов. Следует отметить, что при этом не обязательно необходим учет турбулентного 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.

ПРИМЕР ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ОБЪЕМНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА КИНЕТИКУ

Для иллюстрации эффекта дифференциальной кинетики рассмотрим наиболее простой случай, когда термодинамика среды описывается уравнением (7). Тогда скорость стационарной детонации и конечное состояние Чепмена — Жуге легко находятся аналитически. Это позволяет выделить интересующие нас особенности, не вдаваясь в частности описания энергетических материалов.

Кинетику выберем в виде

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{1 - \lambda}{\tau} - b \frac{1 - \lambda}{V_0} \frac{\partial V}{\partial t}, \quad (26)$$

где τ — характерное время реакции. В (26) использованная ранее величина A принята рав-

ной $A = b(1 - \lambda)/V_0$. Вклад дифференциальной кинетики регулируется безразмерным коэффициентом b . При такой зависимости после окончания реакции ($\lambda = 1$) обращается в нуль не только алгебраическое слагаемое, но и вклад производной. Этим на феноменологическом уровне учитывается, что обсуждавшиеся механизмы влияния дифференциального слагаемого могут быть действительны только в существенно неравновесной среде. В равновесной зоне, по достижении $\lambda = 1$, исчезает и различие s и s_E , что позволяет пользоваться условием Чепмена — Жуге в стандартном виде.

Рассмотрим стационарную одномерную детонацию. Перейдем в систему отсчета, где фронт волны неподвижен, и выберем начало координат $x = 0$ совпадающим с ударным фронтом. Вещество втекает в волну слева со скоростью детонации D , а при $x > 0$ располагается зона реакции. Структура волны описывается уравнениями

$$\frac{dV}{dx} = \frac{(\gamma - 1)QV_0}{\gamma PV + (\gamma - 1)QbV(1 - \lambda)/V_0 - D^2V^2/V_0^2} \times \frac{1 - \lambda}{D\tau}, \quad (27)$$

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{V_0}{V} \frac{1 - \lambda}{D\tau} - b \frac{1 - \lambda}{V_0} \frac{dV}{dx}, \quad \frac{dP}{dx} = - \frac{D^2}{V_0^2} \frac{dV}{dx}.$$

Координата x связана с временем реакции в лагранжевой частице соотношением $dt = V_0 dx / VD$.

Начальные значения при $x = 0$ находятся из условий на ударном фронте. На плоскости P – V начальные давление и объем соответствуют точке пересечения прямой Рэлея — Михельсона и адиабаты (вообще говоря, с частичным превращением):

$$P = P_0 + \frac{D^2}{V_0^2}(V_0 - V), \quad (28)$$

$$\frac{PV}{\gamma - 1} - \lambda Q - \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} = \frac{P + P_0}{2}(V_0 - V).$$

Для замыкания этой системы нужно дополнительное условие на начальную степень превращения λ . Примем простейшее предположение, что кинетика (26) справедлива не только в зоне плавного течения за фронтом волны, но и в пределах фронта (который, по существу, представляет собой участок наиболее резкой объемной деформации). Представим фронт

как весьма узкую, но конечную область сжатия и проинтегрируем по этой области уравнение кинетики (26), разделив переменные λ и V ; при этом вкладом алгебраического слагаемого можно пренебречь:

$$\ln \left(\frac{1}{1 - \lambda} \right) = b \frac{V_0 - V}{V_0}.$$

Тогда начальные значения P_S и V_S определяются пересечением линии Рэлея — Михельсона (первое из уравнений (28)) и модифицированной ударной адиабаты, на которой степень превращения $\lambda = 1 - \exp(-b(1 - V/V_0))$:

$$P = [2(\gamma - 1)Q(1 - \exp(-b(1 - V/V_0))) + P_0((\gamma + 1)V_0 - (\gamma - 1)V)] / [(\gamma + 1)V - (\gamma - 1)V_0]. \quad (29)$$

Скорость детонации, соответствующая касанию линии Рэлея — Михельсона и равновесной детонационной адиабаты, равна

$$D = \sqrt{\frac{(\gamma^2 - 1)Q}{2} + \gamma P_0 V_0} + \sqrt{\frac{(\gamma^2 - 1)Q}{2}}.$$

Для расчета выбраны значения $P_0 = 1$ ГПа, $V_0 = 1$ см³/г, $\gamma = 2.7$, $Q = 4$ кДж/г. При таком выборе основные параметры волны по порядку величины близки к реальным для конденсированных взрывчатых веществ: скорость детонации $D = 7.456$ км/с, давление Чепмена — Жуге $P_J = 15.294$ ГПа, удельный объем в состоянии Жуге $V_J = 0.7429$ см³/г.

На рис. 1 изображены «замороженная» ударная адиабата S_0 , равновесная детонационная адиабата H и касательная к ней линия Рэлея R , а также две ударные адиабаты с конечным превращением, определяемые уравнением (29): S_3 при $b = 3$ и S_7 при $b = 7$. Пересечение S_b и R соответствует состоянию после ударного фронта, далее изображающая точка спускается по прямой R в точку ее касания с H . Адиабаты S_b начинаются в точке (P_0, V_0) ; при малых b они близки к «замороженной» адиабате S_0 (на фронте почти не происходят превращения), а при больших значениях b весьма быстро приближаются к H . Поскольку при любом значении b кривая S лежит ниже H и выше S_0 , пересечение S с линией R , касательной к H , при $V < V_J$ заведомо имеется. В точке пересечения при учете реакции во фронте максимальное давление всегда меньше, чем в «замороженном» случае. Наклон адиабат S_3, S_7 в

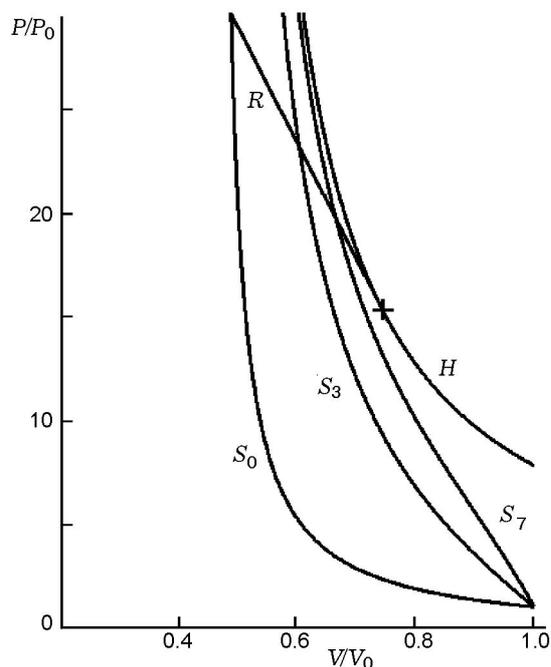


Рис. 1. P - V -диаграмма детонационной волны: знаком + отмечено состояние Чепмена — Жуге

начальной точке больше наклона S_0 . Это отражает тот факт, что физическая скорость звука в начальном состоянии больше термодинамической (которая определяет начальный наклон S_0).

На рис. 2 сравниваются структуры волн при классической кинетике ($b = 0$) и при заметном вкладе дифференциального слагаемого ($b = 3$ и 7). Профили получены интегрированием системы (27) с начальными условиями на фронте ударной волны, следующими из численного решения уравнений (28), (29).

Видно, что учет быстрой реакции во фронте уменьшает максимальное давление в химпике. Превышение давления на фронте над P_1 при $b = 3$ примерно вдвое меньше по сравнению с классическим вариантом $b = 0$, а при $b = 7$ — в 3.3 раза меньше. При этом степени превращения сразу за фронтом составляют 70 и 90 % соответственно. Дальнейшее увеличение b приведет к дальнейшему снижению контраста давлений в химпике, вплоть до полного исчезновения последнего (реакция пройдет до конца уже в ударном фронте). Отметим, что для выбранной кинетики (при постоянном значении τ) зона догорания за фронтом не сужается, а только уменьшается начальное отклонение от равновесного состояния.

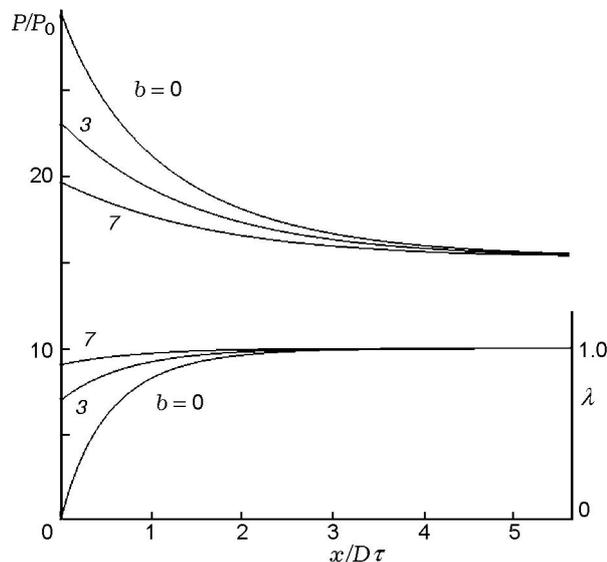


Рис. 2. Структуры детонационной волны при различных вкладах дифференциального слагаемого:

верхние кривые — профили давления при $b = 0, 3$ и 7 , нижние — профили степени превращения при тех же значениях b

ОБСУЖДЕНИЕ

Профили параметров при заметном вкладе дифференциального слагаемого изменяются на более плавные (скачок в ударной волне ослабевает, а в зоне химпика уменьшается градиент, в пределе — вплоть до прямоугольного профиля, когда сразу за ударной волной достигается конечное состояние). Таким образом, модель качественно описывает экспериментальные данные работ [13–15, 17, 18]. Отсутствие выраженного химпика в этих работах можно объяснить реакцией в ударном фронте. В рамках изложенной модели превращение во фронте происходит мгновенно благодаря присутствию в кинетическом уравнении производной $\partial V/\partial t$. Реальная толщина фронта волны, который можно определить как зону, где существенны пульсации в сжатом веществе, определяется характерным размером исходных неоднородностей (см., например, [17, 18]), и существенное превращение в пределах фронта возможно при конечной, но достаточно высокой скорости реакции. Выше рассмотрен ряд механизмов, способных резко активизировать реакцию в пределах области сжатия. Слагаемое, содержащее $\partial V/\partial t$, описывает такое ускорение реакции во фронте феноменологически.

При линейной по производной кинетике (10) преобразование от (2) к (16) носит общий характер, т. е. не зависит от размерности задачи, конкретного вида коэффициента A и функции f . Следовательно, технически система с такой кинетикой полностью аналогична системе с алгебраической кинетикой при некоторой модификации термодинамики (перенормируются скорость звука от c к c_E и внутренняя энергия).

Эта «ненаблюдаемость» линейно-дифференциальной кинетики не означает, однако, что вопрос о вкладе производной не имеет смысла. Внутренняя энергия — это вполне определенная, хотя и плохо известная на данный момент функция состояния, а неоднозначность является кажущейся и обусловлена ограниченностью информации, получаемой в динамическом эксперименте (измеряются только механические параметры). Практическая же полезность динамических данных связана с ограниченностью области их применения, исключающей внешний приток тепла. Это можно проиллюстрировать на простейшем примере не реагирующей среды. Как известно, динамически определяется зависимость $E(P, V)$, т. е. внутренняя энергия выражается не через «свои» переменные. Такое описание является термодинамически неполным [32]; аналогом ситуации для классической «бытовой» термодинамики было бы условие пользоваться только данными измерений адиабатической сжимаемости при запрете на измерения теплоемкости. Естественно, что в неравновесной реагирующей среде положение только усложняется.

Таким образом, ликвидация линейного по производной члена в кинетике вовсе не является малосущественным для обработки данных преобразованием. Тем более это преобразование нельзя считать «естественным», дающим какие-то важные преимущества в записи уравнений. Скорее, ликвидация линейного члена приводит к затруднениям. Именно из-за такого ограничения могла быть «потеряна» зависимость от производной в [23, 24] в области за ударной волной. Можно заключить, что дифференциальное слагаемое кинетики в этих работах, если оно вообще было важным, могло быть только линейным.

ВЫВОДЫ

Линейные выражения типа (22), (25) естественно вытекают из вполне обычных предпо-

ложений о микроскопических механизмах реакции. Поэтому перспективно искать «дифференциальную» кинетику в простейшем линейном приближении (4). При этом необходима дополнительная информация, позволяющая различать величины c и c_E . Линейно-дифференциальная кинетика хорошо согласуется с ударной волной, где обеспечивает конечный скачок энерговыделения. Если вклад процессов такого рода существен, то следует ожидать, что явный учет дифференциального члена позволит упростить используемые сейчас законы горения, снизив число подгоночных параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tarver C. M., Manaa M. R.** Chemistry of detonation waves in condensed phase explosives // Chemistry at Extreme Conditions / M. R. Manaa (Ed). — Elsevier B. V., 2005. — Ch. 17. — P. 495–516.
2. **Lee E. L., Tarver C. M.** Phenomenological model of shock initiation in heterogeneous explosives // Phys. Fluids. — 1980. — V. 23. — P. 2362–2371.
3. **Лобанов В. Ф.** Моделирование детонационных волн в гетерогенном конденсированном ВВ // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 6. — С. 113–116.
4. **Sheffield S. A., Bloomquist D. D., Tarver C. M.** Subnanosecond measurements of detonation fronts in solid high explosives // J. Chem. Phys. — 1984. — V. 80, N 8. — P. 3831–3844.
5. **Johnson J. N., Tang P. K., Forest C. A.** Shock-wave initiation of heterogeneous reactive solids // J. Appl. Phys. — 1985. — V. 57, N 9. — P. 4323–4334.
6. **Seitz W. L., Stacy J., Wackerle H. L.** Detonation reaction zone studies on TATB explosives // Proc. of 8th Symp. (Intern.) on Detonation, Albuquerque, NM, 1985. — Naval Surface Weapons Center. — P. 123–132.
7. **Уткин А. В., Канель Г. И., Фортгов В. Е.** Эмпирическая макрокинетика разложения флегматизированного гексогена в ударных и детонационных волнах // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 25, № 5. — С. 115–122.
8. **Аминов Ю. А., Еськов Н. С., Никитенко Ю. Р., Рыкованов Г. Н.** Расчет структуры зоны реакции гетерогенных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 2. — С. 125–128.
9. **Клименко В. Ю., Дремин А. Н.** О кинетике реакций распада во фронте ударной волны // Детонация: материалы VI Всесоюз. симпози. по горению и взрыву. — Черноголовка, 1980. — С. 69–73.

10. **Dremin A. N., Klimenko V. Yu., Davidova O. N., Zoludeva T. A.** Multiprocess detonation model // Proc. 9th Symp. (Intern.) on Detonation. — Portland, OR, 1989. — P. 725–728.
11. **Дремин А. Н.** Современные проблемы исследования детонации в конденсированных средах // Институт механики МГУ: научные труды. — М.: МГУ, 1973. — С. 150–157.
12. **Dremin A. N.** On condensed explosives detonation decomposition mechanism // Symp. on High Dynamic Pressures. — Paris, 1978. — P. 175–182.
13. **Ашаев В. К., Доронин Г. С., Левин А. Д.** О структуре детонационного фронта в конденсированных ВВ // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 1. — С. 95–99.
14. **Лобойко Б. Г., Любятинский С. Н.** Зоны реакции детонирующих твердых взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 6. — С. 45–64.
15. **Tarver C. M., Breithaupt R. D., Kury J. W.** Detonation waves in pentaerythritol tetranitrate // J. Appl. Phys. — 1997. — V. 81, N 11. — P. 7193–7202.
16. **Fedorov A. V.** Detonation wave structure in liquid homogeneous, solid heterogeneous and agitated HE // Proc. of 12th Intern. Detonation Symp., San Diego, CA, 2005. — Office of Naval Research, Arlington, VA. — P. 230–233.
17. **Уткин А. В., Колесников С. А., Першин С. В.** Влияние начальной плотности на структуру детонационных волн в гетерогенных взрывчатых веществах // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 5. — С. 111–118.
18. **Мочалова В. М., Уткин А. В., Ананьин А. В.** Влияние дисперсности на структуру детонационной волны в прессованном ТНЕТВ // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 90–95.
19. **Klimenko V. Yu.** Multiprocess model of detonation (version 3) // Shock Compression of Condensed Matter — 1995 / S.C. Schmidt, W. C. Tao (Eds). — AIP, 1996. — Pt 2. — P. 361–364. (AIP Conf. Proc.; V. 370).
20. **Карпенко И. И., Корепова Н. В.** Численное моделирование критического диаметра стационарной детонации конденсированных взрывчатых веществ // Хим. физика. — 2005. — Т. 24, № 10. — С. 31–37.
21. **Трофимов В. С.** О возможности ускорения реакции и диффузии в ударном фронте детонации // Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. — Черногоровка: Отд-ние Ин-та химической физики, 1978. — С. 11–16.
22. **Трофимов В. С., Трофимова Г. П.** О возможности разложения литого ТНТ в ударном скачке // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 2. — С. 92–99.
23. **Воробьев А. А., Трофимов В. С., Михайлюк К. М., Королев А. Н., Брауэр Г. Б.** Исследование инициирования детонации в литом тротиле динамическим методом. I. Постановка задачи и методика эксперимента // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 2. — С. 106–116.
24. **Воробьев А. А., Трофимов В. С., Михайлюк К. М., Королев А. Н., Жиранская О. Н.** Исследование инициирования детонации в литом тротиле динамическим методом. II. Определение скорости звука и обобщенной кинетической характеристики // Физика горения и взрыва. — 1987. — Т. 23, № 1. — С. 14–22.
25. **Трофимов В. С.** Динамический метод исследования релаксационных процессов // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 5. — С. 93–101.
26. **Трофимов В. С., Трофимова Г. П.** Простые доказательства зависимости скорости реакции от скорости деформации вещества в ДВ // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 1. — С. 136–142.
27. **Трофимов В. С., Трофимова Г. П.** Скорость слабого разрыва в реагирующей среде // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 6. — С. 146–147.
28. **Engelke R., Sheffield S. A.** Initiation and propagation of detonation in condensed-phase high explosives // High-Pressure Shock Compression of Solids III / L. Davison, M. Shahinpoor (Eds). — N. Y.: Springer, 1998. — P. 171–239.
29. **Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К.** Детонационные волны в конденсированных средах. — М.: Наука, 1970.
30. **Ершов А. П., Медведев Д. А.** О кинетике химических реакций при детонации // Письма в ЖТФ. — 2009. — Т. 35, № 3. — С. 60–66.
31. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.** Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
32. **Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш.** Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — 2-е изд. — Новосибирск: Изд-во НГУ, 2000.

*Поступила в редакцию 20/IX 2009 г.,
в окончательном варианте — 12/IV 2010 г.*