

Недавно появившаяся работа Г. Н. Микишева и Н. Я. Дорожкина [3] содержит результаты экспериментального исследования свободных колебаний различных жидкостей, позволяющие проверить предлагаемый способ определения коэффициента затухания. При сравнении расчетных результатов с экспериментальными нужно учесть, что в работе [3] логарифмическим декрементом затухания названа величина  $nT$ , вместо обычно применяемой  $1/\rho T$ .

Сравнение расчетных коэффициентов затухания с опытными для жидкостей, не образующих поверхностной пленки, показывает достаточно хорошее совпадение их значений. Так, при радиусе цилиндра  $a = 10 \text{ см}$  расчетное значение коэффициента затухания колебаний первой формы для ацетона ( $\nu = 0.6$ ) на 21% ниже опытного, для скпицидара ( $\nu = 1.80$ ) — на 12% ниже опытного. Для воды же с небольшой примесью глицерина из-за неучтенного влияния поверхностной пленки экспериментальное значение коэффициента затухания втрое превосходит расчетное.

Поступила 10 X 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

- О х о ц и м с к и й Д. Е. К теории движения тела с полостями, частично заполненными жидкостью. ПММ, 1956, т. 20, вып. 1.
- Л е в и ч В. Г. К теории поверхностных явлений. Советская наука, 1941.
- М и к и ш е в Г. Н., Д о р о ж к и н Н. Я. Экспериментальное исследование свободных колебаний жидкости в сосудах. Изв. АН СССР, ОТН, Механика и машиностроение, 1961, № 4.

### О МЕХАНИЗМЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ДЕТОНАЦИИ СПЛОШНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

*А. Я. Апин, Л. Н. Стесик*

(Москва)

Известно, что в жидких взрывчатых веществах (ВВ) детонационный фронт неоднороден. Реакция возникает не по всему сечению, а в отдельных очагах, образованных столкновением косых ударных волн [1,2].

В работе [3] изучалось влияние порошков некоторых неорганических соединений ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{HgO}$  и др.) на переход малой скорости детонации в большую в желатин-динамите, который представляет собой сплошное однородное ВВ. Оказалось, что наличие неоднородностей в заряде — частиц порошкообразной добавки — существенно облегчает переход малой скорости в большую, если удельный вес частиц превышает  $2.8 \text{ г / см}^3$ . Этому явлению было дано следующее объяснение. На частицах добавки происходит отражение ударного фронта детонационной волны. В местах столкновения волн, отраженных от соседних частиц, происходит подъем давления и температуры, что вызывает быстрое разложение вещества в этих точках, распространяющееся затем на прилегающий объем ВВ.

В данной работе исследовалось влияние порошкообразных добавок на величину критического диаметра детонации твердого, сплошного, однородного, с макроскопической точки зрения, ВВ. В качестве таких ВВ были выбраны баллиститные пороха марок НБ и Н, представляющие пластифицированные нитрополимеры. Порох НБ содержит в своем составе 40% нитроглицерина, порох Н — 28% нитроглицерина и 11% динитротолуола.

Для создания неоднородностей в порохе использовались порошкообразные неорганические вещества, для которых приводим удельный вес  $\rho[\text{г см}^{-3}]$  и размеры частиц  $\delta [\text{см}]$ :

	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{HgO}$	W
$\rho, \text{ г см}^{-3} =$	2.71	3.2—3.7	8.2—8.9	8.0—9.5	11.14	19.3
$\delta, \text{ см} =$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Наиболее надежно определен размер частиц мела, которые измерялись двумя способами: фильтрацией газа через порошок и измерением под микроскопом. Оба метода дали хорошо совпадающие результаты.

Заряды ВВ представляли собой цилиндрические стержни длиной 25—30 см. Инициирование детонаций в исследуемых зарядах производилось дополнительным детонатором из литого ТГ 50/50. Регистрация прохождения детонации производилась фоторегистратором СФР, при этом одновременно измерялась скорость детонации. С целью получения более четкого следа детонации на фотопленке заряды обвертывались одним слоем целлофана.

В работе были использованы составы, изготовленные из двух различных партий пороха НБ. В табл. 1 представлены результаты опытов, проведенных с составами, изготовленными из первой партии пороха (НБ-1).

В табл. 2 приведены данные, полученные на составах из второй партии пороха НБ (НБ-2) и на составах, основанных на порохе Н. В табл. 1, 2 помещены значения плотностей зарядов  $\rho_1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , а также плотностей пороха  $\rho_2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , соответствующих данным плотностям зарядов. Кроме того, в них указаны концентрации частиц добавки в порохе  $n \text{ см}^{-3}$  и скорости детонации  $D \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Величины скоростей детонации усреднены по зарядам разных диаметров.

Такое усреднение вполне возможно в связи с тем, что скорость детонации баллиститных порохов не зависит от диаметра заряда [1].

В зарядах баллиститных порохов даже при диаметре, меньшем критического  $d^*$ , детонация распространяется без изменения скорости, но, пройдя некоторое рас-

Таблица 1

НБ-1 + добавка	$\rho_1, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\rho_2, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$n, \text{см}^{-3}$	$d_*, \text{мм}$		$D, \text{м/сек}$
				$d_*^+$	$d_*^-$	
0%	1.630	1.630	—	10.5	10.0	7420
1% PbO	1.660	1.647	—	4.0	—	7420
1% HgO	1.654	1.640	—	4.0	—	7420
1% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.654	1.641	—	4.0	—	7450
1% MgO	1.657	1.648	—	9.0	8.0	4740
0.2% CaCO <sub>3</sub>	1.644	1.642	$0.86 \cdot 10^8$	8.2	7.1	7490
0.5% CaCO <sub>3</sub>	1.652	1.648	$2.16 \cdot 10^8$	6.2	5.0	7490
1% CaCO <sub>3</sub>	1.657	1.646	$4.32 \cdot 10^8$	5.1	4.5	7440
2% CaCO <sub>3</sub>	1.660	1.636	$8.66 \cdot 10^8$	3.7	3.2	7450
5% CaCO <sub>3</sub>	1.680	1.634	$21.9 \cdot 10^8$	3.2	2.0	7440
1% W	1.651	1.636	$1.64 \cdot 10^6$	8.9	7.6	7450
7% W	1.725	1.604	$1.20 \cdot 10^7$	7.0	6.1	7460

Таблица 2

НБ-2 и Н + +добавка	$\rho_1, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\rho_2, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$n, \text{см}^{-3}$	$d_*, \text{мм}$		$D, \text{м/сек}$
				$d_*^+$	$d_*^-$	
НБ-2 + 0%	1.621	1.621	—	8.85	8.50	7580
0.02% CaCO <sub>3</sub>	1.620	1.620	$0.085 \cdot 10^8$	8.50	8.15	7570
0.05% CaCO <sub>3</sub>	—	—	$0.211 \cdot 10^8$	8.10	7.70	7580
0.1% CaCO <sub>3</sub>	—	—	$0.422 \cdot 10^8$	6.90	6.60	7560
0.2% CaCO <sub>3</sub>	1.610	1.608	$0.844 \cdot 10^8$	6.10	5.50	7550
0.5% CaCO <sub>3</sub>	—	—	$2.11 \cdot 10^8$	4.04	—	
1% CaCO <sub>3</sub>	—	—	$4.22 \cdot 10^8$	3.60	3.00	
H + 0%	1.590	1.590	—	28.0	27.0	
0.5% CaCO <sub>3</sub>	—	—	$2.08 \cdot 10^8$	11.6	11.3	
1% CaCO <sub>3</sub>	—	—	$4.15 \cdot 10^8$	8.2	7.7	
2% CaCO <sub>3</sub>	—	—	$8.30 \cdot 10^8$	7.0	6.4	
5% CaCO <sub>3</sub>	—	—	$20.75 \cdot 10^8$	5.6	5.2	

стояние, она резко обрывается. Участка плавного замедления скорости не наблюдается<sup>1</sup>. Средняя арифметическая ошибка измерения скорости детонации равна  $\pm 0.5\%$ .

В табл. 1, 2 приведены два значения диаметра заряда: диаметр  $d_*^+$ , при котором во всех опытах детонация распространялась устойчиво (три опыта), и диаметр  $d_*^-$ , при котором детонация во всех опытах затухала (два-три опыта). На фигуре нанесены средние значения для  $d_*^+$  и  $d_*^-$ .

Как видно из табл. 1, 2, введение в порох неорганических добавок существенным образом уменьшает величину критического диаметра  $d_*$ . Наиболее сильно снижают

<sup>1</sup> Наблюденные факты представляют большой теоретический интерес. Давление в детонационной волне на оси заряда, очевидно, остается неизменным вплоть до затухания детонации. Резкость затухания, вероятно, связана с особенностями механизма протекания детонации в сплошных ВВ, в которых равномерно распределены неоднородности.

критический диаметр  $PbO$ ,  $HgO$  и  $Bi_2O_3$ . Опыты с добавкой мела показали, что величина  $d_*$  уменьшается с увеличением концентрации частиц добавки в порохе. Первоначальная обработка результатов первой серии опытов с порохом НБ-1 показала, что величина  $d_*$  линейно зависит от среднего расстояния между частицами добавки в порохе. Этот факт дает основание предположить следующий механизм протекания химической реакции в детонационной волне, распространяющейся по заряду пороха с добавками. В детонационной волне химическая реакция возникает в отдельных очагах, концентрация которых в первом приближении пропорциональна концентрации частиц добавки. Затем реакция распространяется на прилегающие слои пороха. В соответствии с этим время реакции складывается из двух частей: времени развития реакции в очаге (время задержки  $t_0$ ) и времени распространения реакции из очагов на прилегающие слои пороха (время «горения»  $t_p$ )

$$t = t_0 + t_p = t_0 + \frac{r - \delta}{2u} \quad (1)$$

Здесь  $r$  — среднее расстояние между очагами реакции,  $\delta$  — размер очага;  $u$  — средняя скорость распространения реакции в порохе. Величину  $r$  можно выразить через концентрацию очагов реакции

$$r = N^{-1/3} \quad (2)$$

Если считать, что величина  $d_*$  пропорциональна времени химической реакции, то можно записать

$$d_* = B + C(r - \delta) = B + C(N^{-1/3} - \delta) \quad (3)$$

Однако формула (3) не применима при очень малом содержании добавки в порохе, если величину  $N$  отождествлять с концентрацией частиц добавки. В связи с этим представляло интерес измерение величины  $d_*$  при малых концентрациях частиц добавки. В этом случае вид зависимости величины  $d_*$  от  $N$  должен в некоторой степени определяться механизмом протекания химической реакции при детонации чистого пороха.

Если в чистом порохе реакция протекает гомогенно (одновременно во всем сжатом ударной волной слое пороха), то внесение неоднородностей в заряд принципиально изменяет механизм химической реакции. Появляется гетерогенная реакция, конкурирующая с гомогенной. Влияние гетерогенной реакции на величину  $d_*$  начнетказываться тогда, когда время ее протекания станет меньше времени гомогенной реакции, т. е. когда расстояние между очагами станет меньше некоторой определенной величины. Зависимость  $d_*$  от среднего расстояния между частицами в этом случае будет линейной.

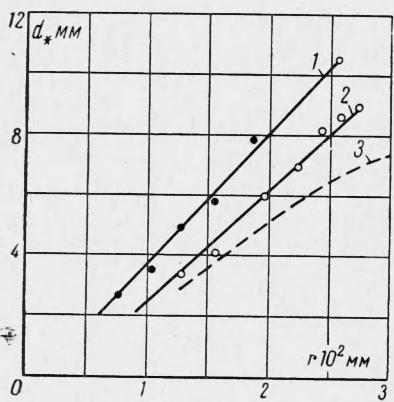
Если же и в чистом порохе реакция протекает гетерогенно, что означает наличие в нем очагов реакции с некоторой концентрацией  $n_0$ , то введение добавки не меняет механизма реакции; изменяется только концентрация очагов реакции в порохе. В этом случае концентрация очагов будет равна сумме концентрации первоначальных очагов  $n_0$  и концентрации частиц добавки  $n$

$$N = n_0 + n$$

Величина  $d_*$  в этом случае должна быть линейной функцией от величины  $(n_0 + n)^{-1/3}$ ; однако значение  $n_0$  может иметь относительно малую величину и сказываться только при малом содержании добавки. В связи с этим нами были проведены опыты со второй партией пороха (НБ-2), количество мела в которой изменялось от 0.02% до 1%.

Детальная обработка полученных результатов показала, что линейная зависимость  $d_*$  от среднего расстояния между очагами имеет место лишь в том случае, если предположить наличие очагов реакции в чистом порохе. В результате обработки результатов экспериментов были вычислены значения концентрации первоначальных очагов  $n_0$  в трех партиях пороха:  $6.0 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$  — для НБ-1,  $5.0 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$  — для НБ-2 и  $1.2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$  — для Н. На фигуре изображена зависимость  $d_*$  от среднего расстояния между очагами реакции с учетом первоначальных очагов; кривая 1 для НБ-1, кривая 2 — для НБ-2. Результаты опытов хорошо описываются линейной зависимостью. На этой же фигуре пунктирной линией показана зависимость  $d_*$  от среднего расстояния между частицами мела для образцов из второй партии пороха НБ. В этом случае зависимость заметно отклоняется от линейной.

Таким образом, полученные результаты дают нам определенное основание утверждать, что в чистом баллиститном порохе существуют неоднородности, являющиеся центрами возникновения реакции при прохождении детонационной волны.



Развивающиеся представления об очаговом механизме возникновения химической реакции при детонации порохов вполне могут быть распространены и на детонацию любых других индивидуальных или смесевых ВВ (сплошных, литых, запрессованных, порошкообразных).

Формула, описывающая зависимость  $d_*$  от концентрации частиц добавки, примет вид

$$d_* = B + C[(n_0 + n)^{-1/3} - \delta] \quad (4)$$

Если пренебречь временем задержки  $t_0$  и размерами очага  $\delta$ , то формула (4) примет более простой вид

$$d_*^3 N = \text{const} \quad (5)$$

На основании установленной кубической закономерности каждое ВВ может быть охарактеризовано своей константой. Величина минимального инициирующего импульса, необходимого для возбуждения устойчивой детонации, в заряде ВВ вблизи  $d_*$ , очевидно, будет пропорциональна критическому объему  $V_* = d_*^3$ . Чем больше  $V_*$ , тем менее чувствительным должно быть ВВ к возбуждению детонации от инициирующего импульса; поэтому обратная величина критического объема может служить мерой детонационной чувствительности, которая зависит от химических свойств и физической однородности вещества

$$V_*^{-1} = AN \quad (6)$$

Согласно принятой модели, величина  $d_*$  определяется концентрацией центров реакции и скоростью распространения реакции по веществу. Последняя зависит от химической природы вещества. Сравнивая результаты опытов с порохами II и НБ, видим, что величина  $n_0$  у пороха Н в несколько раз меньше, чем у пороха НБ. С другой стороны, при содержании мела в порохе, равном 5%, когда можно пренебречь величиной  $n_0$ , величина  $d_*$  у пороха Н примерно вдвое больше, чем у пороха НБ. Следовательно, скорость распространения реакции из очагов в порохе Н примерно вдвое меньше. Меньшее значение величины  $n_0$  и скорости распространения реакции определяют высокую величину критического диаметра у пороха Н.

Заряды из разных партий пороха НБ имеют различные значения  $d_*$ . Основной причиной этого является, по-видимому, различное отклонение состава пороха от номинала, что подтверждается различной величиной скорости детонации. Порох НБ-2 детонирует с большей скоростью, что может быть вызвано либо большим содержанием нитроглицерина, либо использованием нитроклетчатки с большим содержанием азота.

Относительно природы центров реакции в чистом порохе можно предположить, что это — микроскопические пузырьки воздуха или включения нитроглицерина и пиroxилина, существующие благодаря неполной желатинизации. Если природа этих неоднородностей такова, то можно изменять их концентрацию, изменения технологию переработки пороховой массы, и тем самым изменять детонационную способность баллиститных порохов.

Влияние температуры и кинетики химической реакции на  $d_*$  рассматривается в работах [5–7]. В случае гетерогенной реакции изменение начальной температуры окажет влияние на время развития реакции в очаге, на скорость распространения реакции из очага в прилегающие слои ВВ и на вероятность возникновения новых начальных очагов.

В заключение авторы приносят благодарность И. Д. Костину и В. В. Леденеву за помощь в работе.

Поступила 31 I 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

- Дремин А. Н., Агадуров Г. А., Розанов Г. А., Розанов О. К. О детонации нитрометана вблизи предела. Докл. АН СССР, 1960, т. 133, № 6.
- Дремин А. Н. Механизм детонации жидкого ВВ. Взрывное дело. Гостехиздат, 1963, сб. 52/9.
- Dempster P. B. The effects of inert components in detonation of gelatinous explosives. Disc. Faraday Soc., 1956, vol. 22.
- Апин А. Я., Костин И. Д., Стесик Л. Н. Детонация баллиститных порохов. Докл. АН СССР, 1961, т. 137, № 3.
- Campbell A. W., Malin M. E., Holland T. E. Temperature effects in the liquid explosive, nitromethane. J. Appl. Phys., 1956, vol. 27.
- Пшежецкий С. Я., Каменецкая С. А., Грибова Е. И., Панкратов А. В., Морозов Н. М., Пospelова И. Н., Апин А. Я., Сиротина В. Н., Славинская Н. А., Чередниченко В. М. Кинетика разложения и взрыв озона. Проблемы физической химии. Гостехиздат, 1959, вып. 2.
- Беляев А. Ф., Курбангалиев Р. Х. Влияние начальной температуры на величину критического диаметра нитроглицерина и тротила. Ж. физ. химии, 1960, т. 34, вып. 3.